

オーステナイト系ステンレス鋼の
照射損傷初期過程の研究

堀木 幹夫

目 次

第1章 研究の背景・目的・本論文の構成	1
1.1 原子力材料としてのオーステナイト系ステンレス鋼	1
1.2 照射損傷基礎過程	1
1.2.1 弾き出しの基礎過程	1
1.2.2 弾き出し原子の数密度	2
1.2.3 照射によって導入される格子欠陥	3
1.2.3.1 積層欠陥四面体	3
1.2.3.2 転位ループ	4
1.2.3.3 ボイド	4
1.3 オーステナイト系ステンレス鋼、それらのモデル合金および ニッケルの照射損傷に関する過去の研究	5
1.3.1 照射量の効果	5
1.3.2 照射温度の効果	5
1.3.3 材料の組成の効果	6
1.3.4 中性子スペクトルの効果	6
1.3.5 機械的性質	6
1.3.6 点欠陥の基本的性質	7
1.4 本研究の目的と構成	7
1.4.1 目的	7
1.4.2 構成	8
参考文献	8
Table および Figure	12
第2章 実験方法	17
2.1 試料	17
2.2 照射	18
2.2.1 材料試験炉での中性子照射	18
2.2.2 改良型制御による照射	19
2.2.3 多段多分割制御照射	19
2.2.4 その他の照射	19
2.3 欠陥構造の測定および分析	20
2.3.1 透過型電子顕微鏡観察	20
2.3.1.1 明視野像および暗視野像	20

2.3.1.2	暗視野弱ビーム法	21
2.3.1.3	点欠陥集合体の数密度の測定	21
2.3.1.4	ステレオ観察	22
2.3.2	微小点欠陥集合体の同定のための電子線照射	23
2.3.3	陽電子消滅寿命測定	23
	参考文献	24
	Table および Figure	25

第3章 中性子照射された Fe-15Cr-16Ni 中の微小点欠陥集合体の電子線照射

	による型判定	33
3.1	序	33
3.2	実験方法	34
3.2.1	中性子照射試料	34
3.2.2	電子線照射と観察	35
3.3	結果と考察	35
3.3.1	薄膜試料中の点欠陥集合体の型判定	35
3.3.1.1	電子線照射その場観察	35
3.3.1.2	電子線照射の点欠陥反応におよぼす表面シンの影響	36
3.3.1.3	試料厚さによる損傷構造の変化	36
3.3.2	バルク試料に中性子照射により導入された点欠陥集合体の型判定	37
3.3.2.1	低温で導入された点欠陥集合体の型判定	37
3.3.2.2	高温で導入された点欠陥集合体の型判定	38
3.3.3	透過型電子顕微鏡像からの点欠陥集合体の型判定	38
	参考文献	39
	Table および Figure	41

第4章 中性子照射下の Fe-15Cr-16Ni の欠陥蓄積過程と照射温度依存

4.1	序	57
4.2	実験方法	57
4.3	結果	58
4.3.1	薄膜照射試料の損傷構造	58
4.3.2	バルク照射試料の損傷構造	59
4.3.3	薄膜試料とバルク試料の損傷構造の比較	60
4.3.4	欠陥蓄積過程の照射量依存	60

4.3.5	点欠陥集合体の熱的安定性	61
4.3.5.1	点欠陥集合体の TEM 内等時焼鈍による回復	61
4.3.5.2	点欠陥集合体のバルク試料中の等温焼鈍による回復	62
4.4	考察	63
4.4.1	カスケードから直接生成する点欠陥集合体	63
4.4.2	カスケードから直接生成する原子空孔型点欠陥集合体の核生成の 温度依存	64
4.4.3	Fe-15Cr-16Ni の照射損傷構造	65
4.4.4	点欠陥集合体の核生成の活性化エネルギー	67
	参考文献	68
	Table および Figure	70

第5章 Fe-15Cr-16Ni、ニッケル、チタン添加改良ステンレス鋼の

	中性子照射損傷構造の比較	91
5.1	序	91
5.2	実験方法	91
5.3	結果	92
5.3.1	バルク試料における損傷構造の比較	92
5.3.2	薄膜試料における損傷構造の比較	93
5.4	考察	93
5.4.1	格子間原子型転位ループの挙動	94
5.4.2	原子空孔型点欠陥集合体の挙動	95
	参考文献	96
	Table および Figure	99

第6章 オーステナイト系ステンレス鋼およびそのモデル合金の

	欠陥蓄積過程	107
6.1	序	107
6.2	実験方法	107
6.3	結果	107
6.3.1	電子線照射による欠陥蓄積過程	107
6.3.2	中性子照射による欠陥蓄積過程	109
6.3.2.1	KUR 照射および BR-2 照射	109
6.3.2.2	JOYO および FFTF/MOTA 照射	110
6.3.2.3	RTNS-II 照射	111

6.4 考察	112
参考文献	113
Figure	115
第7章 結論	130
発表論文リスト	133
謝辞	134

第1章 研究の背景・目的・本論文の構成

1.1 原子力材料としてのオーステナイト系ステンレス鋼

我が国のエネルギー需要は国内総生産に連動して増加してきた。またこの傾向は世界中でも同じである。従ってエネルギー源の開発は人類にとって非常に重要な課題である。石油、石炭および天然ガスはエネルギー源として重要な位置をこれまで占めてきたが、化石燃料の限界予想により、核分裂反応を用いたエネルギーの供給が世界の多くの国で1960年代の後半から拡大してきた。我が国においても2つのタイプの軽水炉、即ち沸騰水型および加圧水型原子炉が運転され、2010年の時点で日本における電力量の約23%を担っていた。原子力発電は二酸化炭素排出量が少なく、運転経費が安く、燃料の供給が安定しているなどの利点をもっている。

原子力材料とは原子炉、核融合炉、加速器などの本体を形成するために使われる材料である。広い意味では原子力施設を作るのに使われる全ての材料を意味し、例えば鉄筋コンクリートの鉄骨やコンクリートも含まれる。しかし一般的には、放射線の照射による放射化や経年変化が問題になる材料を指すことが多い。原子力材料の照射損傷による経年変化では原子炉圧力容器鋼や燃料の被覆管などが特に重要である。沸騰水型および加圧水型原子炉では原子炉容器の冷却水温度は573 K程度で、70~150気圧の圧力を受け、使用期間中に $10^{23}\sim 10^{24}$ n/m²の中性子を受ける。原子炉容器の材料としてはボイラー用の低合金鋼が用いられるが、高温水中の耐食性が良くないので、オーステナイト系ステンレス鋼が内張りされる。これはオーステナイト系ステンレス鋼が不動態を形成し、耐食性に優れていること、高温で機械的強度に優れていることに起因している。

Table1-1 に軽水炉に用いられている主なオーステナイト系ステンレス鋼の組成を示す [1]。高温強度に優れている SUS316 は高速増殖炉の燃料被覆管としても有望である。ステンレス鋼は応力腐食割れなどの問題もあるが、それらを克服するために組成の調整も研究されている。高速増殖炉の燃料の最高温度は873~973 K、全使用期間中に $2\sim 3 \times 10^{27}$ n/m²程度の高速度中性子の照射を受ける。ステンレス鋼の燃料被覆管に照射損傷によりスウェリングが発生すると、燃料被覆管が膨張し、冷却水流路の閉塞や極端な場合には燃料被覆管の破壊等が発生する可能性があるため、その抑制は極めて重要な課題である。

1.2 照射損傷基礎過程

1.2.1 弾き出しの基礎過程

1.1節で述べたように、原子力材料の必要条件は多様であるが、それらの中でも照射損傷への抵抗性は重要な問題の1つである。照射損傷の基本的な過程をこの節で簡潔に述べる。原子力材料の殆どは金属であるので、本節での議論は結晶性の金属に焦点を絞る。

高エネルギー粒子が金属に照射されると、照射粒子のエネルギーが高いときは核反応により、低くなると主として固体内電子の励起、原子のイオン化および固体内原子へのエネルギー付与として失われる。以下、核反応の起きない場合に限定する。

まず入射原子と標的原子の間の2体衝突を考える。衝突ではエネルギー E_p が標的原子に移ると

仮定する。下付き p は入射原子が固体内原子に最初に衝突し、エネルギーを付与することを意味する。標的原子はあるしきいエネルギーで結晶格子と結合している。 $E_p > E_d$ の場合に標的原子が格子点から弾き出されると仮定する。ここで、 E_d は「弾き出しのしきいエネルギー」と呼ばれる。また弾き出された原子は、「Primary knock-on atom」と呼ばれ、しばしば「PKA」と短縮される。この過程で E_p が E_d より遥かに大きい場合は、弾き出された PKA は入射原子と同様に振る舞い、他の格子原子との衝突によって第 2 次、さらに多くの弾き出し原子を生じる。これらの過程は「カスケード衝突」と呼ばれる。初期イベントの議論では、次の事項が重要である。

- (1) どれだけの PKA 原子が生成するのか?
- (2) PKA のエネルギー・スペクトルはどうか?
- (3) どれだけの弾き出し原子がエネルギー E_p の PKA から生成するか?

1.2.2 弾き出し原子の数密度

衝突カスケードによって引き起こされる弾き出し原子の数密度を評価するために、多くのモデルが提案されている。Kinchin *et al.* [2] は弾き出し原子 N_d および PKA のエネルギー (E_p) の間の関係を以下のように提案した (Kinchin-Peace モデル)。

$$N_d = \begin{cases} 0 & 0 < E_p < E_d \\ 1 & E_d < E_p < 2E_d \\ E_p/2E_d & 2E_d < E_p < E_I \\ E_I/2E_d & E_I < E_p \end{cases} \quad (1.1)$$

ここで、 E_I は電子励起またはイオン化のしきいエネルギーである。PKA のエネルギーが E_d 以下である場合、弾き出しは生じない。また、 E_d と $2E_d$ の間にある場合、1 個の弾き出しが生じる。PKA のエネルギーが $2E_d$ と E_I の間にある場合は、弾き出しの数は $E_p/2E_d$ になり、 E_p が E_I を超えると、エネルギーは電子の励起によって失われる。電子励起により、 N_d が一定になることは現在では否定されている。

Kinchin-Peace による非常に単純なモデル以降その改良が重ねられてきた。中でも、Norgett *et al.* [3] の損傷量の評価は標準的な手法となっている。これは散乱の異方性や核的効果を取り入れた 1 次弾き出しエネルギー (スペクトル) の精密評価、カスケード衝突連鎖における弾き出し以外のエネルギー消費、2 体間ポテンシャルの検討や結晶性の効果を取り入れている。これは NRT モデルとして知られているものであり、カスケード領域のフレンケル・ペアの数密度は以下のように記述される。

$$N_d = \kappa \frac{E_D}{2E_d} \quad (1.2)$$

ここで、 E_D は損傷エネルギーと呼ばれ E_p の関数、 κ は損傷効率であり、鉄鋼材料に対して 0.8 が推奨されている。Fig.1-1 は、Kinchin-Peace モデルおよび NRT モデルの両方によって計算した N_d を示す。

照射試験は様々なエネルギー・スペクトルをもつ各種の粒子により行なわれるので、異なる照

射条件によって引き起こされる照射特性の比較を可能にする標準単位が必要である。この目的のために照射による固体内原子の全弾き出しの数、displacement per atom (dpa) が広く使用されている [4]。弾き出し速度、dpa/s は以下の式で与えられる。

$$dpa / s = \int_0^{\infty} \sigma_d(E) \phi(E, t) dE \quad (1.3)$$

ここで、 $\sigma_d(E)$ は弾き出し断面積、 $\phi(E, t)dE$ はそのエネルギーが E および $E + dE$ の間にある中性子量である。従って dpa は、

$$dpa = \phi_{tot} t_r \int_0^{\infty} \sigma_d(E) \phi(E) dE = \phi_{tot} t_r \bar{\sigma}_d \quad (1.4)$$

で表現される。ここで、 $\phi_{tot} t_r$ は全中性子量、 $\phi(E)$ は全エネルギーを 1 に規格化した中性子スペクトル、 $\bar{\sigma}_d$ は平均の弾き出し断面積である。実際の計算では、(1.4)の積分は以下の式で行う。

$$\int_0^{\infty} \sigma_d(E) \phi(E) dE = \sum_{j=1}^N (\sigma_d)_j \phi_j \Delta E_j \quad (1.5)$$

Table1-2 は、核融合実験炉 (FER) 、実験用増殖炉-II (EBR-II)、高中性子束炉 (HFIR) で照射された鉄、クロム、ニッケルおよびステンレス鋼の平均弾き出し断面積および弾き出し速度を示す [5]。ステンレス鋼については、高速増殖炉や核融合炉では約 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の dpa/s の弾き出し速度になる。

1.2.3 照射によって導入される格子欠陥

核分裂または核融合中性子のような高エネルギー粒子が固体に入射し、固体内原子と衝突する場合、1.2.1 節に述べたように、多くの弾き出し過程が生じる。また高密度の格子欠陥が固体に導入される。 E_d 以上のエネルギーを受け取った原子は格子位置から弾き出され、「格子間原子」に、また残った空隙位置は「原子空孔」と呼ばれる格子欠陥になる。これらは点欠陥と呼ばれる。殆どの点欠陥は結晶中で移動し、シンク、例えば表面、結晶粒界、転位で消滅するが、それらのうちの幾らかはシンクへ到着する前に、同種の点欠陥同士が出会うことにより集合する。これらの欠陥は「2 次欠陥」と呼ばれる。この節では高エネルギー粒子の照射でオーステナイト系ステンレス鋼に導入される典型的な 2 次欠陥について記述する。

1.2.3.1 積層欠陥四面体

Fig.1-2 は照射によって金属中に形成される様々な 2 次欠陥の模式図を示す。Fig.1-3 は、本研究で調べた主要材料であるオーステナイト系ステンレス鋼モデル合金 (Fe-15Cr-16Ni) 中で観察された点欠陥集合体の典型的な透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。積層欠陥四面体 (SFT) (Fig.1-2(a)) は以下のように説明できる。第 1 に、FCC 金属の 4 個の {111} 面で囲まれる四面体を切りとる。次に、切り取った四面体より 1 原子層小さな四面体を、切り取った四面体空間に挿入する [6]。SFT のそれぞれの稜は $(a/6)\langle 110 \rangle$ のバーガース・ベクトルのステアロッド転位である。(110)方向から観察した SFT の典型的な TEM 像を Fig.1-3(a)に示す。2 つの相対する方向を持った

3 角形が観察される。

1.2.3.2 転位ループ

原子空孔または格子間原子が Fig.1-2(b)に示されるようなディスク状に集合する場合、転位ループが形成される。原子空孔あるいは格子間原子が FCC 金属の{111} 面上に集合し、原子空孔の場合には{111} 面に垂直に潰れ、格子間原子の場合には膨らみ、ディスクの周囲に刃状転位を持ち、ディスクの内部に積層欠陥を持つ転位ループが形成される。この転位ループは「フランク・ループ」と呼ばれる。またこのループが積層欠陥を持っているという理由から「不動転位ループ」とも呼ばれる [7, 8]。本研究では以後、この転位ループについて「フランク・ループ」と呼ぶ。フランク・ループがショックレーの半転位と反応すると、それらは完全転位ループ [9]に変化する。

$$(a/3)[111] + (a/6)[\bar{1}\bar{2}1] = (a/2)[101] \quad (1.6)$$

フランク・ループおよび完全転位ループは原子空孔または格子間原子の集合によって形成される。これらは、「原子空孔型 (V 型) 転位ループ」および「格子間原子型 (I 型) 転位ループ」とそれぞれ呼ばれる。中性子照射された Fe-15Cr-16Ni 中に生成した典型的な格子間原子型転位ループ (I-loop) の TEM 像を Fig.1-3(b)に示す。中性子照射したオーステナイト系ステンレス鋼で観察される転位ループは主に I 型である。

1.2.3.3 ボイド

照射により形成されたボイドは、最初に、高温において重照射された金属で Cawthorne *et al.* [10] によって見つけられた。高温から急冷した金属にもボイドが観察されている [11]。Fig.1-3(c)は、中性子照射された Fe-15Cr-16Ni 中に生成したボイドの TEM 像を示す。ボイドは照射温度範囲 0.3 ~ 0.55 T_m (T_m は絶対温度単位の試料の融点) で重照射された金属と合金で通常観察される。ボイドにガスが含まれたものを気泡と呼び、ボイドと気泡を総称してキャビティと呼ぶことがあるが、それらの生成条件等はまだ分からないことが多い。ボイドの生成は材料が膨張することにより材料劣化を引き起こすので、核分裂炉または核融合炉の材料の実際的で重要な問題である。

多くの種類の 2 次欠陥が照射により導入されるが、点欠陥集合体の中に含まれる点欠陥の数密度もまた点欠陥集合体の数密度と同様に重要な因子となる。各 2 次欠陥中に含まれる点欠陥の数を計算する。SFT 中の点欠陥の数は底面上に含まれるそれと同じであるので、陵の長さが a である SFT 中に保持される原子空孔数 N は以下の式で計算される。

$$N = \frac{\sqrt{3}a}{4\pi r^2} P \quad (1.7)$$

ここで、 r は固体内原子の半径、 P は原子のすきまの割合である。直径 a の転位ループの場合には、以下のように計算される。

$$N = \frac{a^2}{4r^2} P \quad (1.8)$$

八面体の陵の長さが a のボイド中の点欠陥の数は以下の式で計算される。

$$N = \frac{\sqrt{2}a^3}{3} P / \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \quad (1.9)$$

本研究で調べたオーステナイト系ステンレス鋼について、 $r = 0.125 \text{ nm}$ および $P = 0.52$ (SFT およびループの場合)、 0.46 (ボイドの場合) を使用して、行った計算の結果を Table1-3 に示す。

1.3 オーステナイト系ステンレス鋼、それらのモデル合金およびニッケルの照射損傷に関する過去の研究

原子力材料は 1.1 節に述べたような環境、高温環境に加えて非常に高い中性子による照射を含んだ種々の過酷な条件に曝されるので、原子炉等の安全な運転のための重要な課題の 1 つは原子力材料の健全性の確立である。原子力材料の中でオーステナイト系ステンレス鋼は非常に高い位置を占める。この節ではオーステナイト系ステンレス鋼、それらのモデル合金およびニッケルの照射損傷に関する過去の研究を概略する。構造材料の照射損傷構造を決定する主要な因子は照射量、照射温度、材料の組成および中性子スペクトル等である。以下の節でこれらの因子を説明する。

1.3.1 照射量の効果

全照射量は損傷構造に影響する最も本質的な要因のうちの 1 つである。損傷構造の照射量依存のレビューが Zinkle [12] によって行なれている。損傷構造の発達は 3 つの主要なステージに分類することができる。①点欠陥過飽和、②転位ループ、ボイドおよび析出物のような点欠陥集合体の微視的な核形成、③ボイドスウェリング生成と力学的性質の変化のような巨視的な損傷の発生である。欠陥密度が飽和に接近するために必要とされる照射量は②の領域で約 1 dpa である [13]。一般的に、10 dpa 以上の照射量が飽和あるいは「準定常的」微細構造に達するために必要とされる [14-18]。機械的性質の変化は高温で照射された金属中で現れるが、そのための欠陥生成に必要な損傷量は典型的な SUS316 などのステンレス鋼で 50 dpa を超える損傷レベルであり、スウェリングに抵抗性を持っている鋼材では 100 dpa を超える [19, 20]。

ニッケルの生成欠陥におよぼす照射量依存が Zinkle *et al.* [21]により、290~435 K の温度範囲で調べられた。 $10^{-4} \sim 6 \times 10^{-3}$ dpa の範囲では点欠陥集合体が照射量の 1 乗に比例し、 $6 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ dpa の範囲では照射量の 1/2 乗に比例して、蓄積されることが報告された。

損傷構造の照射量依存が日本原子力研究開発機構の材料試験炉 (JMTR) において、試料を指定した時間に照射場外へ引き抜くようデザインされ調べられた [22, 23]。これらの照射試験によって、初期の欠陥蓄積過程を点欠陥反応の観点から、定量的に解析することが可能となった。

1.3.2 照射温度の効果

点欠陥集合体形成過程は熱的活性化過程であるので、照射温度は本質的に損傷構造に影響をおよぼす。照射温度の影響は Maziasz [24]、Zinkle [12] および Rowcliffe [25] によってレビューされている。473 K 以下では、照射損傷は直径 1~2 nm の微小な点欠陥集合体の形で現れる。523 K 以上

では点欠陥集合体の数密度は急速に減少し、直径 10~20 nm の積層欠陥を持ったフランク・ループの形成が支配的となる。酸素またはヘリウムによって安定化された微小なキャビティが 573 K 付近で検知される。より高温度ではキャビティの数密度は大きく減少する。また積層欠陥を持った転位ループの数密度はさらに急速に減少する。

Kiritani *et al.* [26] は照射法を改良した JMTR により、ニッケルを 0.08~0.29 dpa で照射し、照射温度依存を調べた。573 K では I-loop とボイドが混在しており、673 K では転位とボイドが混在している損傷構造を観察した。

1.3.3 材料の組成の効果

ボイドスウェリングを抑制して、かつ照射下での機械的性質を改善するために、Fe-Cr-Ni 3 元系合金の組成の調整あるいは微量元素の添加の効果は広範囲に研究されている。電子線照射の実験から、スウェリングに対するニッケル添加の影響はよく知られている。高純度 3 元系モデル合金のボイドスウェリングはニッケル含有量を 30 wt% に増加させることにより減少する [27]。格子間原子である炭素やシリコンはボイドスウェリングを抑制する [28, 29]。Fe-Cr-Ni 3 元系合金への少量のリン、チタンおよび両者の添加によるボイドスウェリングの抑制が研究された [30-34]。リン、チタンの添加に加えて、ホウ素をさらに添加することの効果は報告されている [35]。

残留ガス（酸素）と核反応による生成ガス原子（水素、ヘリウム）が、ボイド生成の核形成に非常に重要な役割を果たすこともよく知られている [36, 37]。

Hamada *et al.* [38] はニッケルヘシリコン、スズ、ゲルマニウム、銅の添加元素を加えて、照射による転位ループの発達への影響を調べた。

1.3.4 中性子スペクトルの効果

多くの照射実験は原子炉によって行なわれているが、14 MeV の照射によって引き起こされる損傷構造も核融合材料開発のために研究された。Muroga *et al.* [39] は、様々な粒子照射によって得られた転位ループの数密度が損傷率の平方根に比例すると結論した。また各種の原子炉、例えば高速増殖炉常陽 (JOYO)、Fast Flux Test Facility (FFTF/MOTA)、High Flux Isotope Reactor (HFIR) などによって得られた結果も比較された [34, 40-41]。

Kiritani *et al.* [42] は JMTR の照射技術を改良し、回転ターゲット中性子源 (RTNS-II) による 14 MeV の照射結果と比較し、核分裂—核融合相関の検討を行った。

1.3.5 機械的性質

照射によって引き起こされる機械的性質の変化は、原子力材料にとって非常に重要である。原子力材料の機械的性質としては、引張り特性（降伏応力）、衝撃特性、クリープ特性、疲労特性等があるが、本節では特に引張り特性の研究について概説する。オーステナイト系ステンレス鋼の照射による結果は Lucas [20] および Rowcliffe [25] によってまとめられている。種々の原子炉により、International Tokamak Experimental Reactor (ITER) の使用条件である 373~523 K の温度で照

射された SUS304、SUS316 等の機械的性質が調べられた。照射量の増加により微小点欠陥集合体、SFT およびフランク・ループが降伏応力（YS）の急速な増加をもたらし、1 dpa 付近の照射量で飽和に近づく。更に高い照射量では一定の値を保つ。ITER の使用条件のより高い照射量では、微細構造の粗大化、降伏応力の再度の減少の兆候がみられた [20]。EBR-II 照射の SUS316 やチタン添加改良 SUS316 の降伏応力の温度依存性が調べられた。凡そ 473 K 迄、降伏応力は照射温度に殆ど依存しないが、573~603 K 付近で最大値をとり、より高い温度では減少していく。これらの降伏応力の変化はフランク・ループおよび微小なキャビティの数密度により説明される。

1.3.6 点欠陥の基本的性質

実際の原子炉環境の下での照射損傷の研究は重要であるが、損傷構造発達の点欠陥過程の観点からの理解もまた非常に重要である。照射により導入された点欠陥の集合によって各種の 2 次欠陥が形成され、結果として機械的性質の変化を引き起す。

ステンレス鋼やそのモデル合金中の原子空孔および格子間原子の移動エネルギーは各種の方法によって測定された。O. Dimitrov *et al.* [43] は中性子照射された Fe-16Cr-20(25)Ni の電気抵抗の回復から、原子空孔と格子間原子の移動の活性化エネルギー値をそれぞれ 1.32 eV および 0.9 eV と得た。Kuramoto *et al.* [44] は電子線照射した SUS316、Japan Primary Candidate Alloy (JPCA) の陽電子消滅寿命測定により、原子空孔の移動エネルギーを 1.36 eV とし、Watanabe *et al.* [45] は超高電圧電子顕微鏡（HVEM）中の電子線照射下での I-loop の数密度の時間依存性から、格子間原子の移動エネルギーを 0.9 eV と求めた。

Young [46] は種々の金属の低温電子線照射の回復ステージを検討し、ニッケル等については格子間原子が I_D と I_E ステージで移動し、その活性化エネルギーについて 0.15 eV と確定した。ニッケル中の原子空孔の移動の活性化エネルギーについては、1.28 eV と求められている [47]。

1.4 本研究の目的と構成

1.4.1 目的

1.3 節に述べたように、オーステナイト系ステンレス鋼の損傷構造に関する多くの結果が報告されているが、それらの大多数は原子炉の燃料被覆管や炉内構造物の経年変化あるいは核融合炉材料開発を目的とした重照射による損傷研究に集中している。照射損傷の基本的な機構が理解されたとは言い難い。

照射損傷の基本的な機構を理解するためには、点欠陥反応の観点に立ち欠陥蓄積過程を研究することが必要である。Kiritani [48] は高エネルギー粒子照射による損傷構造発達過程の統一的な理解に必要な研究の枠組みを Fig.1-4 のように提案した。その構成要素の第 1 は単純な組成の試料と制御された照射を含む制御された実験である。第 2 はデータ収集のための適切な手段の確立である。第 3 は点欠陥、即ち原子空孔および格子間原子およびそれらの集合体の性質の基礎的な知識である。例えば点欠陥の移動エネルギーあるいはそれらの相互作用である。最後は理論解析のための方法である。Kiritani は非常に複雑な現象であってもこれらの 4 つの構成要素の統合によって

理解すべきであることを提案した。本研究の目的は、Kiritani の提案した枠組みに基づき、原子力材料の主要合金であるオーステナイト系ステンレス鋼中に中性子照射で導入される損傷構造を基本的な点欠陥過程の観点から実験的に解明することにある。

即ちオーステナイト系ステンレス鋼の基本である 3 元系合金の損傷構造を調べ、それらの結果に基づいて FCC 構造であり格子定数もほぼ等しい合金要素であるニッケル、次に複雑な添加元素を持つ商用ステンレス鋼およびそのモデル合金の損傷構造を調べた。また改良された中性子照射および 2.2.3 節で述べるようなデザインされた照射を JMTR で行った。点欠陥集合体の観察およびそれらの解析については、照射損傷や固体に関する研究における強力な手法の 1 つである TEM を用いて、点欠陥集合体を直接観察した。また TEM の分解能以下の点欠陥集合体を検出できる陽電子消滅寿命測定 (PAS) も同時に用いた。

1.4.2 構成

第 2 章には実験方法を記述した。研究に用いた試料、中性子照射を含む各種の照射、解析のための方法を詳細に述べた。特に中性子照射した試料中の点欠陥集合体の観察に TEM を使用したので、観察法およびデータの分析の技術を詳細に記述した。

第 3 章では、中性子照射された Fe-15Cr-16Ni 中の微小な点欠陥集合体の性質を、電子線照射下での点欠陥集合体の挙動を利用して同定する方法および幾つかの特性的な点欠陥反応を示す試料 (例えば原子空孔が動けない低温で中性子照射された試料、動ける温度で照射された試料等) での点欠陥集合体の性質およびそれらの数値データを記述した。また重畳電子線照射による点欠陥集合体の型判定と TEM 像での点欠陥集合体の形状およびコントラストによる型判定との関連を議論した。

第 4 章では中性子照射された Fe-15Cr-16Ni 中の欠陥蓄積過程と温度依存に関する結果および考察について記述した。薄膜試料とバルク試料の結果から、衝突カスケードから直接形成される点欠陥集合体の性質および自由移動点欠陥の挙動について議論した。幅広い温度範囲の結果に基づいて、照射により生成する点欠陥集合体の温度依存を検討した。点欠陥集合体の熱的安定性を焼鈍実験によって調べた結果を記述した。

第 5 章では、第 3 章、4 章で詳細に調べたオーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金である Fe-15Cr-16Ni の結果に基づき、ニッケルおよびチタン添加改良ステンレス鋼の欠陥蓄積過程と比較して議論した。合金元素および微量の添加元素の影響をボイド生成の観点から考察した。

第 6 章では、ニッケル、3 元系合金に加えて、種々の添加元素を加えたモデル合金、商用オーステナイト系ステンレス鋼の欠陥蓄積過程を調べた。

第 7 章では本研究の結論をまとめた。

参考文献

- [1] 福谷耕司、西岡弘雅、藤井克彦、ステンレス鋼の軽水炉照射挙動 (原子力安全システム研究

- 所、2009) 7.
- [2] G.H. Kinchin, R.S. Peace, Rep. Progr. Phys. 18 (1955) 1.
- [3] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des. 33 (1975) 50.
- [4] Standard Practice for Characterizing Neutron Exposure in Ferritic Steels in Terms of Displacements per Atom (DPA), E693-79, 1985 Annual Book of ASTM Standards, ASTM 12, 02 (1985) 390.
- [5] 井形直弘編、核融合炉材料 (培風館、1986) p.52.
- [6] N. Thompson, Proc. Phys. Soc. B66 (1953) 421.
- [7] F.C. Frank, Carnegie Institute of Technology Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids, Office of Naval Research (1950) 89.
- [8] F.C. Frank, Phil. Mag. 42 (1951) 809.
- [9] P.B. Hirsch, J. Silcox, R.E. Smallman, K.H. Weastmacott, Phil. Mag. 3 (1958) 897.
- [10] C. Cawthorne, E.J. Fulton, Nature 216 (1967) 575.
- [11] S. Yoshida, M. Kiritani, Y. Shimomura, J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 628.
- [12] S.J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 266.
- [13] P.J. Maziasz, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 701.
- [14] H. Brager, F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 108&109 (1982) 347.
- [15] P.J. Maziasz, J. Nucl. Mater. 122&123 (1984) 472.
- [16] F.A. Garner, H. Brager, Effects of Radiation on Materials, Vol. I, eds. F.A. Garner and J.S. Perrin, ASTM-STP 870 (1985) 187.
- [17] P. J. Maziasz, C.J. McHargue, int. Mater. Rev. 32 (1987) 190.
- [18] R.E. Stoller, J. Nucl. Mater. 174 (1990) 289.
- [19] R.E. Stoller, G.R. Odette, Radiation-induced Changes in Microstructure (part I), eds. F.A. Garner, N.H. Packen, A.S. Kumar, ASTM-STP 955 (1987) 371.
- [20] G.E. Lucas, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 287.
- [21] S.J. Zinkle, L.L. Snead, J. Nucl. Mater. 225 (1995) 123.
- [22] Q. Xu, N. Yoshida, T. Yoshiie, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1730.
- [23] H. Watanabe, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 271&272 (1999) 381.
- [24] P.J. Maziasz, J. Nucl. Mater. 205 (1993) 118.

- [25] A.F. Rowcliffe, *J. Nucl. Mater.* 258-263 (1998) 183.
- [26] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Satoh, K. Hamada, *J. Nucl. Mater.* 174 (1990) 327.
- [27] O.R. Harris, *Proc. of Consult. Symp. on Physics of Irradiation Produced Voids*, AERE-R 7934 (1974) 287.
- [28] J.S. Watkin, *Irradiation Effects on Structural Materials*, ASTM-STP 611 (1976) 270.
- [29] J.F. Bates, *Properties of Reactor Structural Alloys after Neutron or Particle Irradiation*, ASTM-STP 570, (1974) 525.
- [30] E.A. Bloom, *Scripta Met.* 10 (1976) 303.
- [31] H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 815.
- [32] T. Muroga, K. Araki, Y. Miyamoto, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 1118.
- [33] H. Watanabe, A. Aoki, T. Muroga, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 529.
- [34] N. Sekimura, S. Ishino, *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 542.
- [35] T. Muroga, H. Watanabe, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 482.
- [36] L. K. Mansur, W.A. Coghlan, *J. Nucl. Mater.* 119 (1983) 1.
- [37] R.E. Stoller, G. R. Odette, *Radiation-Induced Changes on Materials*, eds F.A. Garner and J.S. Perrin, ASTM-STP 955 (1987) 358.
- [38] K. Hamada, S. Kojima, Y. Ogasawara, T. Yoshiie, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 270.
- [39] T. Muroga, Y. Miyamoto, H. Watanabe, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 810.
- [40] H. Kawanishi, S. Ishino, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 806.
- [41] S. Hamada, M. Suzuki, P.J. Maziasz, A. Hishinuma, *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 515.
- [42] M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 220.
- [43] O. Dimitrov, C. Dimitrov, *J. Nucl. Mater.* 105 (1982) 39.
- [44] E. Kuramoto, N. Tsukuda, Y. Aono, M. Takaenaka, Y. Takano, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1985) 561.
- [45] H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 815.
- [46] F.W. Young, *J. Nucl. Mater.* 69&70 (1978) 310.
- [47] 主に、*Proceedings of International Conference on Properties of Atomic Defects in Metals*, eds. N.L. Peterson, R.W. Segel, *J. Nucl. Mater.* 69&70 (1978).

[48] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 216 (1994) 220.

Table 1-1 Chemical compositions of main austenitic stainless steels for light water nuclear reactor [1]. Unit is wt%.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Note
SUS304	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	8.00 ~10.5	18.00 ~20.00	-	-	-
SUS304L	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	9.00 ~13.5	18.00 ~20.0	-	-	-
SUS316	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	10.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	-	-
SUS316L	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	12.00 ~15.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	-	-
Atomic Application SUS316	≤0.02	≤0.75	≤2.00	≤0.040	≤0.030	10.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	≤0.12	C+N ≤0.13

Table 1-2 Displacement cross sections and displacement rate in stainless steel and its component metals [5].

	Fusion Reactor (FER)		Experimental Breeder Reactor (EBR-II)		High Flux Isotope Reactor (HFIR)	
	Cross section (10^{27} m^2)	Displacement rate (dpa/s)	Cross section (10^{27} m^2)	Displacement rate (dpa/s)	Cross section (10^{27} m^2)	Displacement rate (dpa/s)
Fe	975	3.6×10^{-7}	494	1.2×10^{-6}	774	1.1×10^{-6}
Cr	1117	4.2×10^{-7}	529	1.3×10^{-6}	754	1.1×10^{-6}
Ni	1129	4.2×10^{-7}	613	1.5×10^{-6}	866	1.2×10^{-6}
Stainless Steel	1019	3.9×10^{-7}	515	1.2×10^{-6}	783	1.1×10^{-6}

Table 1-3 The number of point defects retained in various kinds of defect clusters.

Size of defect clusters (nm)	Number of point defects			Size of defect clusters (nm)	Number of point defects		
	SFT	loop	void		SFT	loop	void
0.5	1	2	7	10	459	832	2651
1	5	8	27	11	555	1007	3208
1.5	10	19	60	12	661	1198	3818
2	18	33	106	13	776	1406	4481
2.5	29	52	166	14	899	1631	5197
3	41	75	239	15	1033	1872	5966
3.5	56	102	325	16	1175	2130	6788
4	73	133	424	17	1326	2404	7663
4.5	93	168	537	18	1487	2696	8591
5	115	208	663	19	1657	3004	9572
5.5	139	252	802	20	1836	3328	10606
6	165	300	955	30	4130	7488	23863
6.5	194	352	1120	40	7343	13312	42424
7	225	408	1299	50	11473	20800	66287
7.5	258	468	1491	60	16521	29952	95453
8	294	532	1697	70	22487	40768	129922
8.5	332	601	1916	80	29371	53248	169694
9	372	674	2148	90	37173	67392	214769
9.5	414	751	2393	100	45892	83200	265148

Sizes of defect clusters were determined from the length of one side of SFT, and the diameter of loop and void.

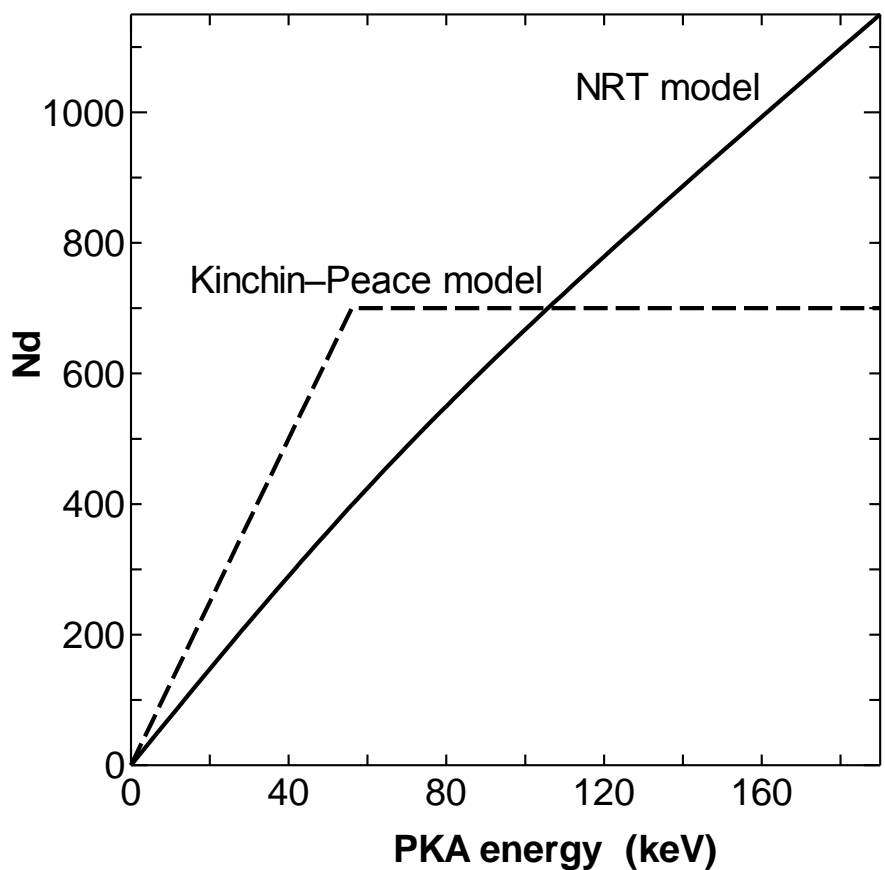


Figure 1-1 Relation between PKA energy and atomic displaced number N_d ($E_d = 40$ eV and $E_I = 56$ keV).

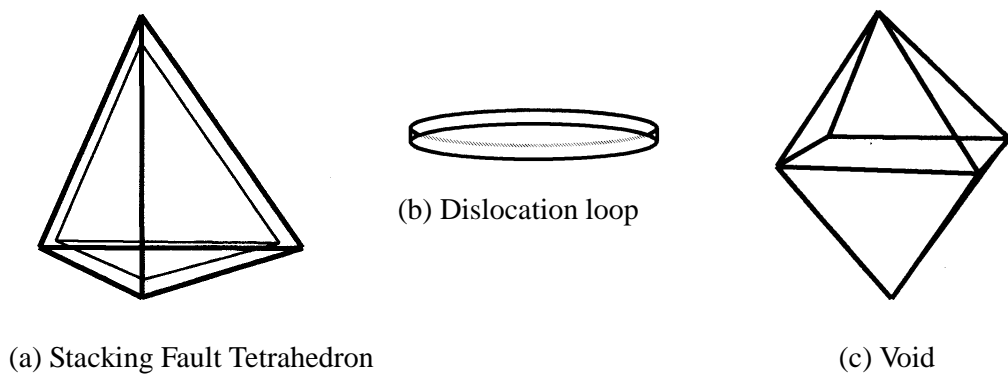


Figure 1-2 Secondary defects introduced by irradiation in FCC metals.

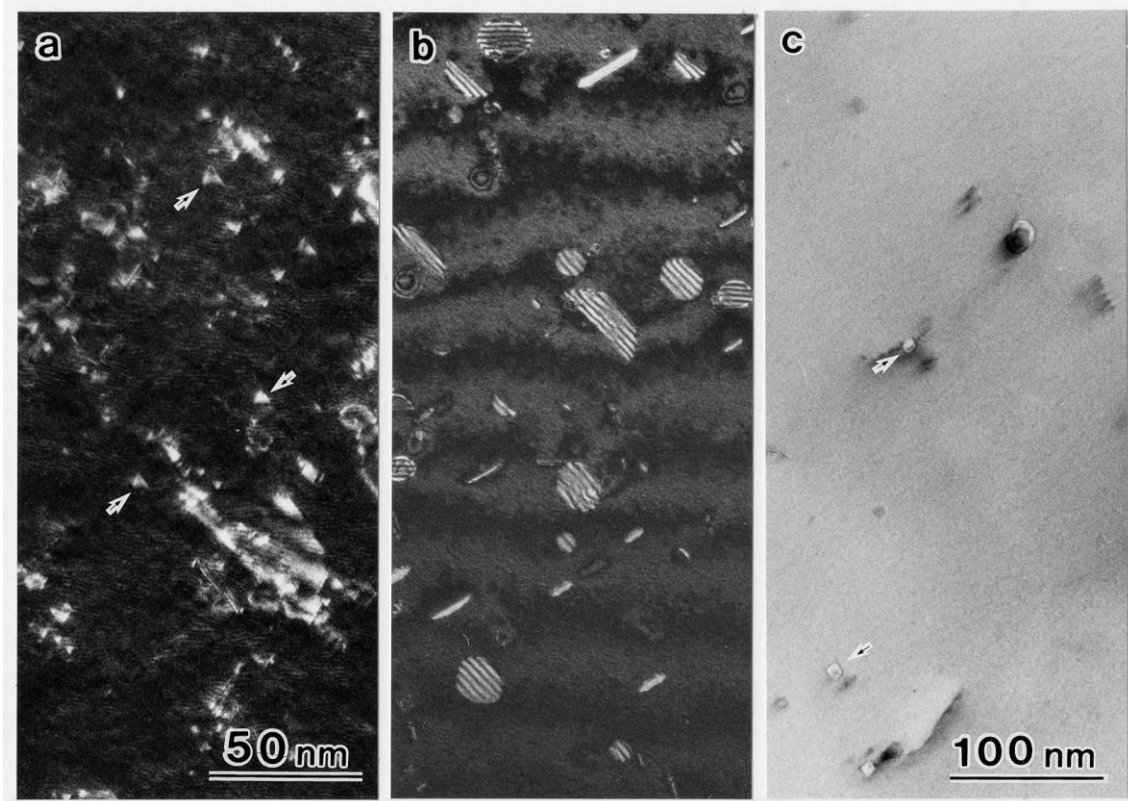


Figure 1-3 Typical secondary defects in Fe-15Cr-16Ni introduced by neutron irradiation. (a) Stacking fault tetrahedra, (b) interstitial type dislocation loops and (c) voids. Electron micrographs of (b) and (c) have the same magnification. In (a) and (c), typical defect clusters are indicated by arrows.

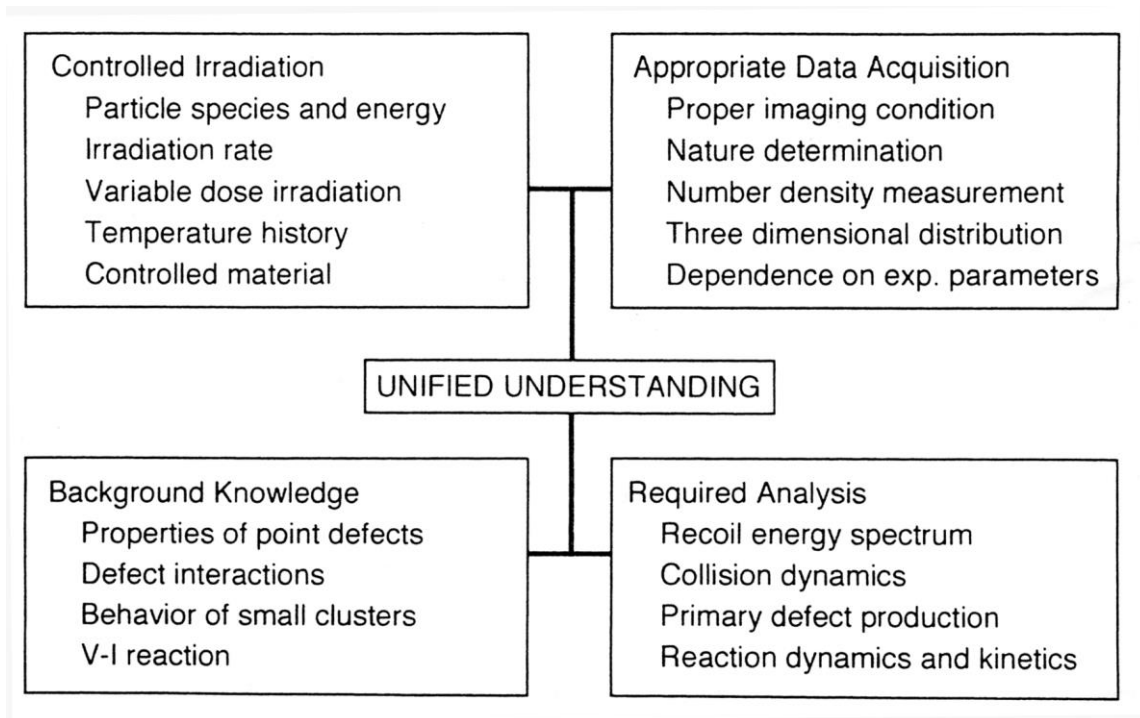


Figure 1-4 Framework for research progress towards the unified understandings of the microstructural evolution by high-energy-particle irradiation [48].

第2章 実験方法

2.1 試料

本研究では以下の試料を用いた。1 番目のカテゴリーは純ニッケルである。ニッケルは結晶構造がオーステナイト系ステンレス鋼と同じ FCC 構造であり、融点も類似している最も単純な合金要素である。2 番目のカテゴリーは単純な 3 元系モデル合金で、Fe-15Cr-16Ni および Fe-16.08Cr-16.64Ni の 2 種類の 3 元系合金を用いた。3 番目のカテゴリーは 3 元系合金に種々の添加元素を加えたモデル合金である。4 番目のカテゴリーは商業用のステンレス鋼である。

ニッケル試料は Johnson-Matthey Chemicals Co. Ltd 製の 99.999% を使用した。モデル合金はプラズマジェット炉により、高純度金属の直接の融解により作成した。出発物質の純度はニッケル、クロム、鉄についてはそれぞれ Johnson-Matthey Chemicals Co. Ltd 製の、99.999%、99.998%、99.99% であった。マンガン、モリブデン、シリコン、チタンについては、それぞれ 99.95% 以上の純度のものを用いた。用いた全試料の化学組成を Table2-1 に示す。

試料を厚さ 0.1 mm に圧延し、その後直径 3 mm のディスクに打ち抜いた。圧延による歪みを除去しかつ希望の組織を得るために、ディスク試料は次の条件によって熱処理した。ニッケルは真空中、1273 K で 1 h 焼鈍し、徐冷した。合金は析出物が生成しないように、真空下で 1 h、1323 K で焼鈍し速やかに冷却した。結晶粒度は約 20 ~ 30 μm であった。

本研究におけるデータ収集には主として透過電子顕微鏡法 (TEM) と陽電子寿命測定法 (PAS) を用いた。TEM によるディスク試料の観察に対しては、くさび形の薄膜試料の作成が必要である。ディスク試料の薄膜化は最初にジェット研磨を行い、最終的に仕上げ研磨を行った。Table2-2 に両者の電解研磨のための条件を示す。

本研究では中性子照射に 2 つのタイプの直径 3 mm のディスクを使用した。1 つは上で述べた焼鈍後のディスク試料である。今後、この試料を「バルク試料」あるいは「バルク」と呼ぶ。それらは中性子照射の後に電解研磨し、TEM で観察あるいは陽電子消滅寿命を測定した。もう 1 つは照射の前に TEM で観察可能な薄膜状態にしたものであり、照射後そのまま観察した。この試料を「薄膜試料」あるいは「薄膜」と呼ぶ。バルク試料と薄膜試料の違いは中性子照射で導入される点欠陥 (原子空孔および格子間原子) に対するシンク強度の違いである。Fig.2-1 は照射下でのバルク試料および薄膜試料中の点欠陥の挙動を模式的に示す。TEM 観察用の典型的な薄膜試料は約 100 nm 以下の厚さなので、観察部に照射で導入された点欠陥のかなりの量は照射中に表面シンクへ逃散し消滅する。一方バルク試料の場合には、照射後研磨するので、観察部では導入された殆ど全ての点欠陥は表面シンクへ逃散せずに、試料内部において点欠陥反応で消滅する。

中性子照射下のバルク試料および薄膜試料での原子空孔および格子間原子の挙動を定量的に考察する。立方晶の場合、各点欠陥の拡散係数は以下のように表現される。

$$D = \frac{12a_0^2}{6} v_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (2.1)$$

ここで、 a_0 は 1 回のジャンプ距離、 v_0 は格子振動数、指数関数項はジャンプの確率、 E_m は各点欠

陥の移動の活性化エネルギー、 k はボルツマンの定数および T は絶対温度である。Table2-3は、本研究で調べた Fe-15Cr-16Ni の様々な温度での原子空孔と格子間原子の拡散係数の値を示す。用いた原子空孔と格子間原子の移動エネルギーはそれぞれ 1.3 eV および 0.9 eV [1, 2]である。次に、照射により導入された原子空孔および格子間原子の、厚さ 10 nm の薄膜試料における挙動を考える。373 K で、試料の厚さ方向の中心部にある原子空孔と格子間原子が表面シンクへ到着するために必要な時間はそれぞれ 4.4×10^5 s および 1.8 s であり、573 K でのそれはそれぞれ 0.3 s および 1.4×10^4 s である。JMTR の 1 サイクル (25 日 = 2.16×10^6 s) の時間を考慮すると、373 K では原子空孔は殆ど表面シンクへ逃げることはできないのに対して、格子間原子は容易に逃散でき、573 K では両方の点欠陥が表面シンクへ逃散できることを意味している。照射下での薄膜試料中の損傷構造の解析から格子間原子および原子空孔の寄与を分離することが可能となり、点欠陥集合体生成の機構を分析することができる。

2.2 照射

2.2.1 材料試験炉での中性子照射

一般的な原子炉や核融合炉材料は、炉の全寿命の間に $10^{26} \sim 10^{28}$ n/m² の高速中性子の照射を受ける。原子力材料の照射損傷研究において重要な課題は、原子力材料が照射を受ける全期間中の定量的な照射量依存を把握することである。例えば Fast Flux Test Facility (FFTF/MOTA) や High Flux Isotope Reactor (HFIR) 等の原子炉で高い照射量の照射実験は行われているが、一貫した照射場での照射量依存の確立は不十分である。原子力材料の長期間の耐久性、安全性を模擬する実験は様々な粒子による照射 (例えば核分裂中性子、重イオン、軽イオン、電子) で行なわれている。Table2-4 は様々な照射設備での様々な粒子で導入される損傷構造の特徴を示す。これらの中で強い照射は電子またはイオンによって得ることができる。電子、イオンあるいは中性子による損傷構造の違いを理解するためには、定量的な解析に耐える照射実験を実施し、導入される基本的な損傷構造の研究を行うことが重要である。本研究では核分裂中性子により導入される基本的な損傷構造を日本原子力研究所 (現日本原子力研究開発機構) の材料試験炉 (JMTR) を使用して調べた。JMTR は日本における材料試験のための原子炉で、その出力は 50 MW の軽水炉である。本研究で調べたキャプセル照射 (通常、照射試験にはキャプセルと呼ばれる円筒状の容器に試料を納めて行う) での中性子強度は熱中性子で $0.1 \sim 3 \times 10^{18}$ n/m²·s、高速中性子で 2×10^{18} n/m²·s であった。Table2-5 は、JMTR [3] でのキャプセル照射施設の主な仕様を示す。

材料中の損傷構造の理解の上で、照射量は最も重要な要因のうちの1つである。Table2-6はJMTR [3] における 1.0×10^{17} n/m²·s の中性子強度による幾つかの材料の弾き出し速度を示す。本研究で調べた主な試料である Fe-15Cr-16Ni を、25 日 (JMTR の通常の 1 サイクル) 間、上記の中性子強度で照射した場合、dpa の合計値は約 0.15 になる。しかし中性子強度は原子炉の位置により異なる。Fig.2-2 と 2-3 は原子炉心の配置および炉芯からの距離による中性子強度分布をそれぞれ示す [3]。

2.2.2 改良型制御による照射

JMTR には Table2-5 に示されるような照射性能があるが、Kiritani は照射施設としての原子炉の本質的な欠陥を強く指摘し[4]、定量的データを得るために JMTR 中の照射方法を改良した[5, 6]。この節では、照射方法の改良の詳細について記述する。

原子炉の従来の照射方式では照射中の試料温度は核反応による加熱と照射リグ中を流れる冷却材による冷却のバランスによって制御される。炉の定格出力時には試料温度は適当な照射リグによって希望の温度に維持・制御されるが、炉の起動時および停止時にそれより低い温度での中性子照射を避けることができない。低い温度での中性子照射により損傷構造が著しく変化することが、Kiritani *et al.* [4]によって指摘された。希望温度と異なる温度での中性子の照射を回避する単純な方法は、核反応による加熱の助けなく希望温度に試料を加熱する強力なヒーターにより試料温度を維持することである。Fig.2-4 は改良型温度制御を行うために設計され、構築された炉芯照射装置の鉛直断面図を示す。Fig.2-5 は改良型の温度制御および従来型の温度制御の照射中の温度の比較を示す。炉の起動時および停止時の低温での中性子照射が改良型温度制御により回避された。

2.2.3 多段多分割制御照射

より高い照射量の損傷構造解明のため損傷構造の照射量依存は非常に重要である。電子またはイオン照射の場合には、照射時間及び温度の制御は研究者が望むように自由に行うことができる。一方原子炉照射の場合には1サイクルの実験によって得られるデータの数は通常僅か1つであった。照射量依存のデータの蓄積は実験を何度も繰り返すことにより可能であるが、定量的な分析は照射条件のわずかな違いによっても困難となる。Kiritani は、1照射サイクルの任意の時点で同じ中性子強度の場所に装填された多数のキャプセルの1本を照射場外へ引き抜く、多分割照射装置を設計した[7]。また1本の照射リグに制御温度が異なる部分を作り（多段照射）、1回の実験で最大3種類の温度条件の照射を可能にし、1度に多くのデータを得ることを可能にした。Narui *et al.*はこの照射を「多段多分割照射」と名付けた[8]。このように照射温度および照射時間を自由に変更できる照射実験が2.2.2節に述べられた温度を精密に制御する照射との組み合わせによって可能になった。これらの改良により JMTR は研究者が望むように照射温度と照射時間を自由に変えられる核分裂中性子照射施設になった。

2.2.4 その他の照射

本研究では JMTR による中性子照射の他に、京都大学原子炉 (KUR)、ベルギー原子力研究センターの Belgian Reactor-2 (BR-2)、高速増殖炉常陽 (JOYO)、FFTF/MOTA、回転ターゲット中性子源 (RTNS-II) により中性子照射を行った。

KUR はスイミングプールタンク型の原子炉で、物理学、化学、生物学、工学、農学、医学等広く実験研究に使用されている。炉心は低濃縮ウランの板状燃料要素と黒鉛反射体要素とからなり、軽水を減速・冷却材とした熱出力 5,000 kW、平均熱中性子強度 $3.2 \times 10^{16} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ の原子炉である。

KUR 運転の制御はホウ素入りステンレス鋼製の粗調整棒 4 本とステンレス鋼製の微調整棒 1 本で行われる。KUR 本体は直径 2 m、深さ 8 m、厚さ 0.012 m のアルミニウム製タンクに水を張り、その底部に炉心が設けられている。

BR-2 はベルギーの Mol サイトにある Research Center for the Application of Nuclear Energy (SCK/CEN) が管理する高フラックス材料試験炉である。水プール式で最大熱出力 125 MW で通常は 50~80 MW で運転されている。水の炉心タンク入り口の温度は 313 K、出口は 328 K である。照射温度は熱ギャップ中のガス圧力によって制御されている。

JOYO はナトリウム冷却型高速増殖炉であり、今回データを取得した MK-II 炉心は熱出力 100 MW、炉心温度は 773 K である。炉内最大中性子強度は $4.9 \times 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ 、高速中性子強度 (>0.1 MeV 以上) は $3.2 \times 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ である。

FFTF/MOTA は米国ワシントン州ハンフォードのエネルギー省管理区域に建設された高速実験炉施設である。熱出力 400 MW の高速増殖炉 Fast Test Reactor (FTR) があり、1982 年に運転を開始した。主な目的は液体金属高速炉 (LMR) 及び核融合炉の燃料・材料開発である。FTR 炉心中央における高速中性子強度は $4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ (> 0.1 MeV)、炉入口のナトリウム冷却材温度は 430 K、炉出口は 776 K である。

RTNS-II は米国ローレンス・リバモア国立研究所にある 14 MeV 中性子源であり、トリチウムのチタン化合物に重水素を衝突させ、核融合中性子を発生させる装置である。

電子線照射は京都大学原子炉実験所電子線型加速器 (ライナック) で行った。電子線型加速器は 2 本の進行波型加速管を持つ L バンドの電子線を加速する装置である。熱陰極より得られた電子を加速管内に打ち込み、同時に強力なマイクロ波を注入して電子を加速する。最高電子エネルギーは 46 MeV、ビーム電流約 5 A (短パルス) 及び 0.5 A (長パルス)、パルス繰り返し数約 400 Hz の性能を持つ。

2.3 欠陥構造の測定および分析

本研究ではニッケルおよびオーステナイト系ステンレス鋼の中性子および電子線による損傷構造を TEM および陽電子消滅寿命測定 (PAS) によって調べ解析した。この節では TEM の観察技術、関連する解析法および PAS の技術を記述する。また、超高压電子顕微鏡による電子線照射によって中性子照射によって導入された微小な点欠陥集合体の同定をおこなったので、その方法についても記述する。

2.3.1 透過型電子顕微鏡観察

2.3.1.1 明視野像および暗視野像

通常 TEM の回折コントラスト像は光軸上に絞りを挿入して、透過した電子波によってのみ形成される。このようにして得られた像はブラッグ反射により回折した部分が暗くなり「明視野像」と呼ばれる。一方絞りを希望の回折スポットに移動させ、回折した電子線によって得られた像は回折した部分が明るくなり、「暗視野像」と呼ばれる。暗視野像は照射系を機械的に傾けたり、偏

向コイルにより入射電子線を傾けることにより得られる。

2.3.1.2 暗視野弱ビーム法

薄膜金属中の欠陥構造は通常ブラッグ条件の下で観察される。しかしこの方法では点欠陥集合体の格子歪みによる像は幅広くなり、それらの正確な位置を得ることができない。転位の幅は消衰距離の4分の1あるいは5分の1である。消衰距離とは、それだけの距離入射波が透過すると入射波の振幅が0となり反射波の振幅が最大となる距離を意味する。消衰距離 ξ_g は以下の式で表わされる。

$$\xi_g = \frac{\xi_{g0}}{(1 + (s\xi_{g0})^2)^{1/2}} \quad (2.2)$$

ここで、 s はブラッグ条件からのずれのパラメーター、 ξ_{g0} は $s=0$ における消衰距離である。転位の像はブラッグ条件からのずれを増加させることで鋭くなる。従ってブラッグ条件からの大きなずれで鋭くコントラストの高い像が得られる。しかし回折されたビームの強さは s^2 につれて弱くなるので像は暗くなる。これは暗視野弱ビーム (DFWB) 法と呼ばれる。結晶中の欠陥を観察するDFWB法がCockane *et al.* [9]により確立された後、非常に広い分野（例えば転位位置の正確な決定あるいは非常に微小な点欠陥集合体の観察）へ急速に利用されるようになった。DFWB法は非常に強力な方法で、微小な格子間原子型転位ループ (I-loop) あるいは積層欠陥四面体 (SFT) の観察に有用である。本研究ではDFWB法を広く使用した。

2.3.1.3 点欠陥集合体の数密度の測定

照射によって生成した点欠陥集合体の数密度およびサイズ分布はTEM像から得られる最も重要なデータの1つである。それはできるだけ正確に測定しなければならない。単位体積中の点欠陥集合体の数密度はある厚さでの欠陥集合体数をその体積で割ることにより評価することができる。しかしこの場合幾つかの注意が必要である。

第1の注意点は電子線照射された試料の場合である。この場合、表面シンクの影響により点欠陥集合体が生成しないデヌーデッドゾーンと呼ばれる領域が発生するので、そのデヌーデッドゾーンの回避により正確な点欠陥集合体の数密度を評価しなければならない。次の注意点は、特に非常に微小な点欠陥集合体の場合には、それらの背景と同等のコントラストによって隠された観察できない点欠陥集合体が存在することである。Satoh *et al.* [10] は背景の像強度がSFTの強度と同じであるコントラスト条件があることを示している。回折におけるブラッグ条件からのずれパラメーター s を大きくとることによって、簡単に認識できる白いコントラストとして殆ど全てのSFTが現われることを示唆している。その場合でもSFTが隠れる可能性がまだ残るが、それは10%未満である。

数密度の評価において薄膜試料の厚さの決定は重要な要因である。試料のエッジからの等厚干渉縞の数から厚さを評価するのは非常に簡単であり、また正確である。 $s=0$ の時、明視野像では、

白い縞が消衰距離の整数倍の厚さの所に現れ、同様に暗視野像では、それが消衰距離の半分の整数倍である所に現れる。 $s=0$ の条件で撮影した写真および消衰距離から、試料厚さとエッジからの距離の関係を得ることができる。

次に Fe-15Cr-16Ni の消衰距離を計算する。消衰距離、 ξ_g は Hirsch *et al.* [11] によって与えられた次の式によって計算できる。

$$\xi_g = \frac{\pi V \cos \theta}{\lambda f} \quad (2.3)$$

ここで、 V は単位格子の体積、 θ はブラッグの角度、 λ は入射ビームの波長、 f は電子波による単位セルの散乱因子である。複数の原子で構成される材料の原子散乱因子は式(2.4)によって計算される。

$$f = 2.38 \times 10^{-10} \sum_i (Z_i - f_{xi}) (10^8 \lambda / \sin \theta) \quad (2.4)$$

ここで、 Z_i は i 番目の元素の原子番号、 f_{xi} は文献 [12] から得ることができる i 番目の原子の X 線に対する原子散乱因子である。上の式によって、200 kV の加速電圧の場合の Fe-15Cr-16Ni の典型的な消衰距離を(111)、(200)、(220)の各反射につき、それぞれ 40.9 nm、48.6 nm および 66.2 nm と求めた。

測定を正確にするために、本研究中の数密度は厚さの変化による面数密度の勾配から決定した。この流れを Fig.2-6 に示す。この方法では面数密度は異なる厚さのいくつかの部分で測定し、データをプロットし、勾配から点欠陥集合体の数密度を決定する。

2.3.1.4 ステレオ観察

本研究では、薄膜試料とバルク試料中の中性子照射下での原子空孔および格子間原子の挙動の違いを利用して点欠陥集合体の性質を解析した。その解析では薄膜試料中の点欠陥集合体の深さ分布は非常に重要な情報になる。この節では点欠陥集合体の深さのプロファイルを調べる立体観察について記述する。

2つの僅かに異なる方向から同一の視野の TEM 写真を撮ることによって、点欠陥集合体の3次元的な分布が立体観察装置により得られる。良いステレオ写真を得るためにはブラッグ条件からのずれが同じ左右2枚の TEM 写真を撮ることが重要である。2つの写真間の適切な傾きの角度は観察の倍率および試料の厚さに依存するが、約 $8 \sim 10^\circ$ が適切である。相対的な深さ位置 Z 、傾き角 θ と写真の最終拡大率 M の関係は、以下の式で与えられる。

$$Z = \frac{P}{2M \sin(\theta/2)} \quad (2.5)$$

ここで P は視差で、2つの TEM 写真間の点欠陥集合体の相対ずれと等しい。約 5 mm の視差は快適に観察し、測定するための極大値である。従って 200 nm の試料厚さ中の点欠陥集合体の深さ分布を 10 万倍の最終倍率で測定すると、 14° まで角度を傾けることができる。

3次元分布の効率的な測定のためパソコン、デジタイザおよび歪みゲージによって構成された

システムを開発した。このシステムでは点欠陥集合体の (x, y) 座標、および TEM 写真上の 2 つの点欠陥集合体の視差をデジタイザと歪みゲージの使用によりパソコンにそれぞれ読み込むことができる。試料のエッジまたは転位に垂直な断面上の位置を入力データにより計算する。Fig.2-7 にステレオ組写真の一例を示す。それらの深さ分布はステレオ観察により、3 章、Fig.3-10(a)のごとく求められる。1 組のステレオ写真を写すときに、TEM の傾斜ステージの傾き角、 \mathbf{g} ベクトルの方向を知り、更に左右反対に TEM 写真を置く誤りを犯さないように菊池バンドの位置を示す図を書き留めておくことが必要である。

2.3.2 微小点欠陥集合体の同定のための電子線照射

中性子照射によって導入された微小点欠陥集合体の同定のために、超高压電子顕微鏡 (HVEM) によって電子線照射を行い、中性子照射によって導入された点欠陥集合体の電子との反応による成長、縮小、消滅の反応から、格子間原子型か原子空孔型であるかの型判定を行った。電子線照射は名古屋大学の H-1250ST で行った。最高加速電圧は 1.25 MeV であり、照射強度は $3 \sim 5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2 \cdot \text{s}$ ($1.8 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ dpa}$) である。透過型電子顕微鏡の最高倍率は 10 万倍で分解能は 0.14 nm 以下である。名古屋大学の H-1250ST は放射性の試料を観察できる日本で数少ない TEM である。

2.3.3 陽電子消滅寿命測定

電子と同じ質量と反対の電荷を持つ陽電子は電子の反粒子である。陽電子が固体や液体に入射すると、材料中で動き回り短時間 (10^{-12} s) のうちに運動エネルギーを失う。その結果材料中の電子との反応によって消滅し、約 511 keV のエネルギーの 2 つの γ 線を殆ど反対方向に放射する。 ^{22}Na の使用による陽電子消滅寿命測定の方法を述べる。Fig.2-8 は ^{22}Na の崩壊図を示す。 ^{22}Na が β 崩壊し陽電子を放射するとき、 ^{22}Ne の励起状態である $^{22}\text{Ne}^*$ になる。更に $^{22}\text{Ne}^*$ は安定原子核 ^{22}Ne に変わり、1.28 MeV のエネルギーを持つ γ 線を即発的 ($3 \times 10^{-13} \text{ s}$ 以内) に放射する。最初の 1.28 MeV の γ 線および陽電子消滅の消滅によって放射される第 2 番目の約 511 KeV の γ 線の間の時間を測定することによって、陽電子消滅寿命を得ることができる。Fig.2-9 に本研究で用いた陽電子寿命測定装置を示す。陽電子消滅寿命の測定は、低い電子密度を持つ原子空孔型(V 型)の点欠陥集合体、あるいは刃状転位を含む固体を調べる有力な方法である。

陽電子消滅寿命測定は 190 ps の時間分解能 (最大値の半値幅) で通常の fast-fast スペクトロメータを用いて室温で行った。それぞれのスペクトルは全部で 1×10^6 カウント蓄積した。陽電子消滅寿命スペクトルは PALSFIT プログラムで解析した [13]。寿命は可能な場合 2 ~ 3 成分に分解できる。そうでない場合は、単に平均の寿命として求めた。オーステナイト系ステンレス鋼の 1 つのモデル合金である Fe-14Cr-13Ni の陽電子寿命は Monte-Carlo 密度-関数理論と局在密度近似を用いて第 1 原理で計算されている [14]。その寿命はマトリックスと原子空孔につき、それぞれ 106 ps と 183 ps であった [15]。これらの値はニッケルとほぼ同じであるので [14, 16, 17]、本研究ではオーステナイト系ステンレス鋼におけるボイドや SFT のような V 型点欠陥集合体のサイズの同定と評価にニッケルの寿命値を用いた。Fig.2-10 に以上の計算に基づいた陽電子消滅寿命と V 型点

欠陥集合体に含まれる原子空孔数の関係を示す。

参考文献

- [1] O. Dimitrov, J. Phys. F. 14 (1984) 793.
- [2] H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 155-157 (1982) 815.
- [3] 日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部、JMTR 照射ハンドブック (1987) p.80.
- [4] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 160 (1988) 135.
- [5] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Satoh, K. Hamada, J. Nucl. Mater. 174 (1990) 327.
- [6] M. Narui, T. Sagawa, Y. Endoh, T. Uramoato, T. Shikama, H. Kayano, M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1645.
- [7] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 156.
- [8] M. Narui, T. Sagawa, T. Shikama, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 372.
- [9] D.I.H. Cockane, I.L.F. Ray, M.L. Whelan, 4th European Regional Conference on Electron Microscopy (Rome, 1968) p 129 ; Phil. Mag. 20 (1969) 1265.
- [10] Y. Satoh, H. Taoka, S. Kojima, T. Yoshiie, M. Kiritani, Phil. Mag. A70 (1994) 869.
- [11] P.B. Hirsch, A. Howie, M.J. Whelan, Phil. Trans. Roy. Soc. A252 (1960) 449.
- [12] International Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. 1 (1955) 2.
- [13] P. Kirkegaard, J.V. Olsen, M. Eldrup, N.J. Pedersen, Riso DTU, February 2009, 44 pp.ISBN 978-87-550-3691-8< <http://palsfit.dk/>.
- [14] B.L. Shivachev, T.Troev, T. Yoshiie, J. Nucl. Mater. 306 (2002) 105.
- [15] T. Yoshiie, X.Z. Cao, K. Sato, Q. Xu, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 968.
- [16] E. Kuramoto, T. Tsutsumi, K. Ueno, M. Ohmura, Y. Kamimura, Comp. Mater. Sci. 14 (1999) 28.
- [17] H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara, M. Kiritani, Mater. Sci. Eng. A350 (2003) 95.

Table2-1 Chemical compositions of specimens.

Specimen Code	Composition
H	Fe-15Cr-16Ni
A	Fe-16.08Cr-16.64Ni
B	Fe-15.35Cr-15.88Ni-1.89Mn-2.67Mo
C	Fe-15.39Cr-15.8Ni-1.88Mn-2.66Mo-0.53Si
D	Fe-15.39Cr-15.92-1.89Mn-2.68Mo-0.53Si-0.24Ti
E	SUS316L Fe-17.35Cr-12.05Ni-0.85Mn-2.08Mo-0.47Si-0.019C-0.027P-0.001S
F	SUS316 Fe-19.22Cr-12.58Ni-1.82Mn- 2.26Mo-0.39Si-0.05C-0.019P-0.004S
J	Ti added modified SUS316 Fe-15.27Cr-15.8Ni-1.88Mn-2.66Mo-0.53Si-0.24Ti-0.055C-0.024P
G	SUS 304 Fe-18.12Cr-9.08Ni-0.85Mn-0.48Si-0.05C-0.027P-0.0025S
Ni	Pure nickel (purity 99.999%)

Table 2-2 Conditions for electro-polishing of disk specimens.

	Electrolyte	Voltage (V)	Note
Jet polishing	Acetic acid (19) : Perchloric acid (1)	50~70	below 15°C.
Final polishing	20 g Chromic acid 30 ml Water 160 ml Phosphoric acid	20	about 5°C.
	Acetic acid (19) : Perchloric acid (1)	50~70	about 5°C.

Table 2-3 Diffusion coefficients of vacancies and interstitials in Fe-15Cr-16Ni at various temperatures.

Temperature (K)	Diffusion coefficient (nm ² /s)	
	Vacancies	Interstitials
373	1.4×10^{-5}	3.5
473	0.07	1300
573	19	6.2×10^4
673	940	9.2×10^5

The values of a_0 and v_0 are 0.25 nm and 10^{13} /sec, respectively.

Table 2-4 The mode of irradiation damage with various particles.

	Particles	Energy (MeV)	Mass of particles (amu)	Cross section of collision	Mode of irradiation damage	Irradiation facility
Electron	e	1 ~ 3	1/1840	Large	Frenkel pair	HVEM*
		46				KUR Linac
Light ion	H or He	0.5 ~ 150	1 ~ 2		Frenkel pair and Cascade damage	Accelerator
Heavy ion	Ti ~ Au	5 ~ 50	20 ~ 80	Large	Cascade damage	Accelerator
Neutron	n	>0.1	1	Small	Cascade damage	Fission reactor
	n	14	1	Small	Cascade damage	RTNS-II**

*High Voltage Electron Microscope

** Rotating Target Neutron Source-II (Lawrence Livermore National Laboratory)

Table 2-5 Specification of the capsule irradiation facility in the JMTR [3].

Facility name	Capsule
Cycle of irradiation time	25 days
Flux of thermal neutrons	$0.1 \sim 3 \times 10^{18} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$
Flux of fast neutrons	$0.1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$
Nuclear heating rate	$0.5 \sim 10 \text{ W/g}$
Coolant	Light water
Temperature of coolant	$\sim 323 \text{ K}$
Pressure of coolant	$140000 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{G}$
Maximum heat generation	100 kW

Table 2-6 Displacement rates of various materials irradiated by the JMTR [3].

Material	Displacement energy (eV)	Displacement rate ($\times 10^{-8} \text{ dpa/s}$)				
		Fuel region	1st Be reflector region	2nd Be reflector region	Al reflector region	OGL-1*
Fe	40	1.44	1.47	1.55	1.59	-
Ni	40	1.51	1.58	1.73	1.75	-
Cr	40	1.41	1.47	1.59	1.61	-
Mo	62	0.703	0.736	0.827	0.875	-
SUS316	40	1.43	1.46	1.56	1.59	-
SUS304	40	1.44	1.48	1.57	1.60	-
C	47	1.04	1.11	1.30	-	1.37
Nb	60	0.973	0.993	-	-	-
V	43	1.67	1.74	-	-	-

The values correspond to neutron flux of $1.0 \times 10^{17} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s} (>1.0 \text{ MeV})$.
 OGL-1 : Ooarai Gas Loop 1

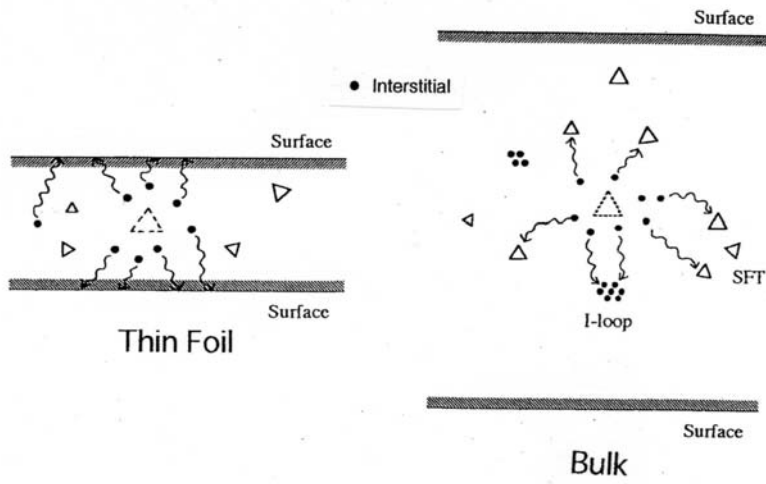


Figure 2-1 Behaviors of point defects in thin foil and bulk specimens under irradiation.

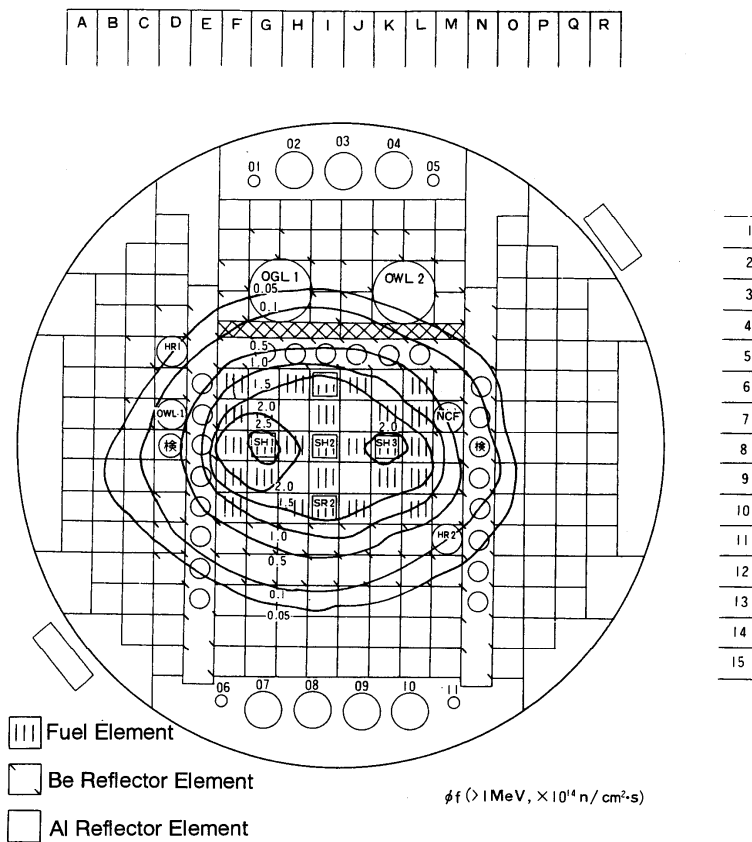


Figure 2-2 Distribution of neutron flux in the core of the JMTR [3].

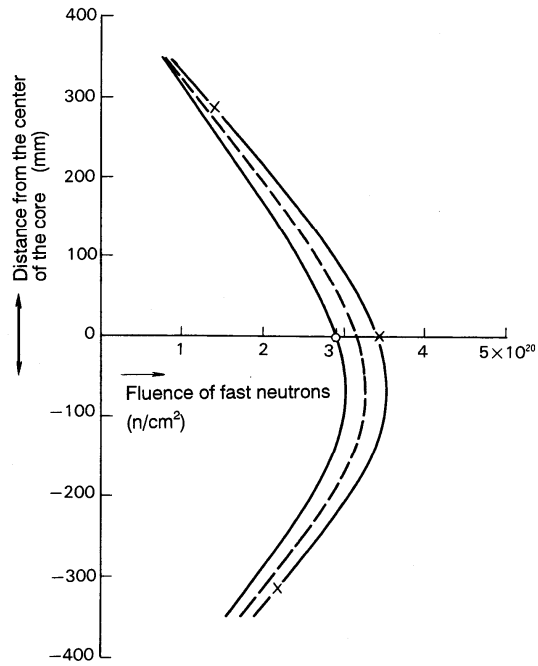


Figure 2-3 Distribution of neutron flux (normal direction) at G8 hall [3].

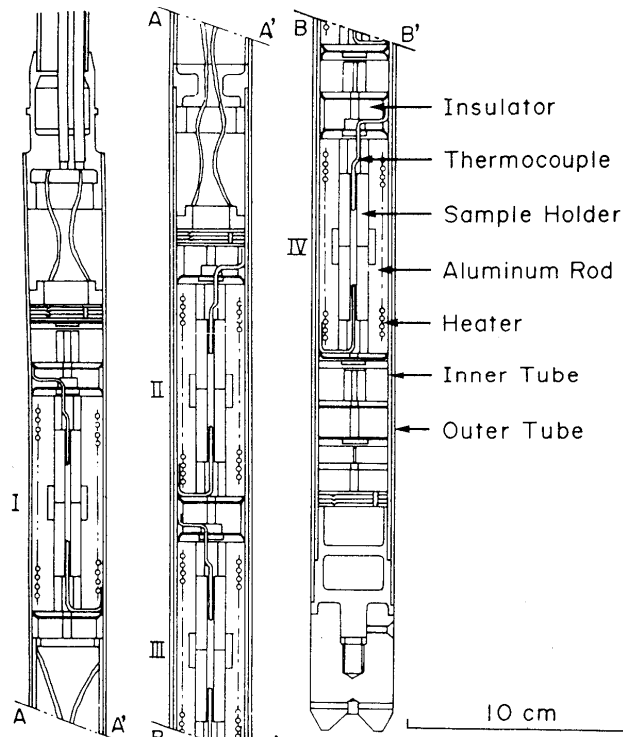


Figure 2-4 Vertical cross-section of the in-core irradiation rig of the JMTR for improved temperature control. Each of the four sections can be controlled independently [5].

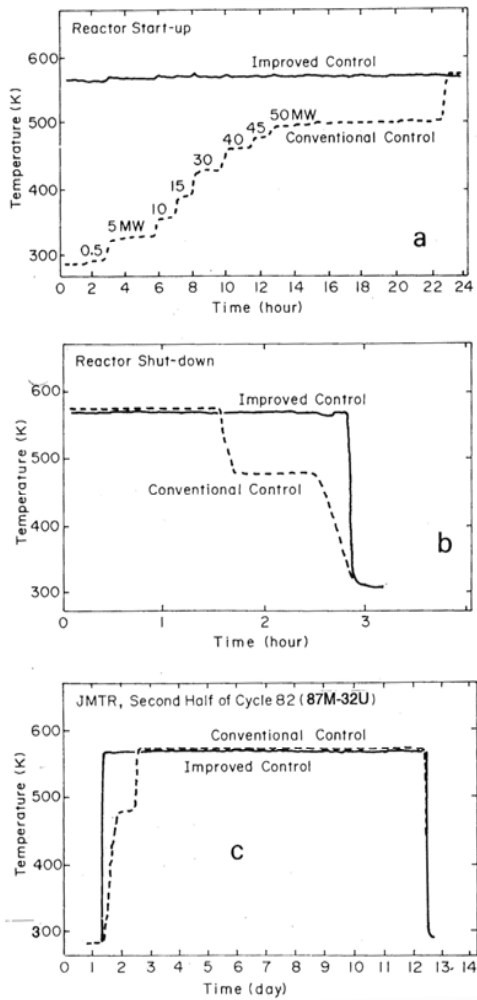


Figure 2-5 Recorded temperatures for the irradiation to compare the conventional and the improved control. The variation of the temperature in the conventional control is observed to reflect the variation of the reactor power [5].

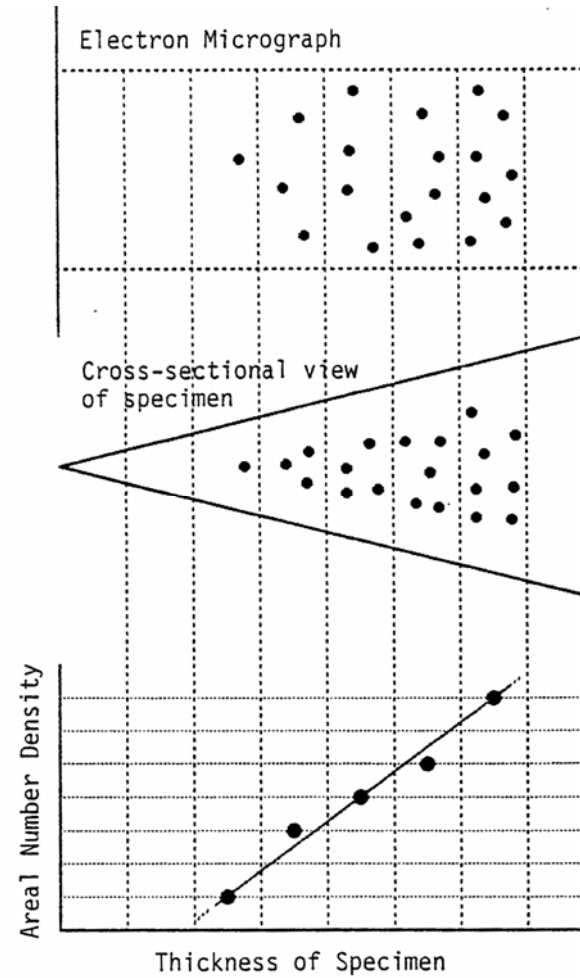


Figure 2-6 Schematic diagram of the acquisition of the defect number density from the gradient of areal number density along a specimen thickness.

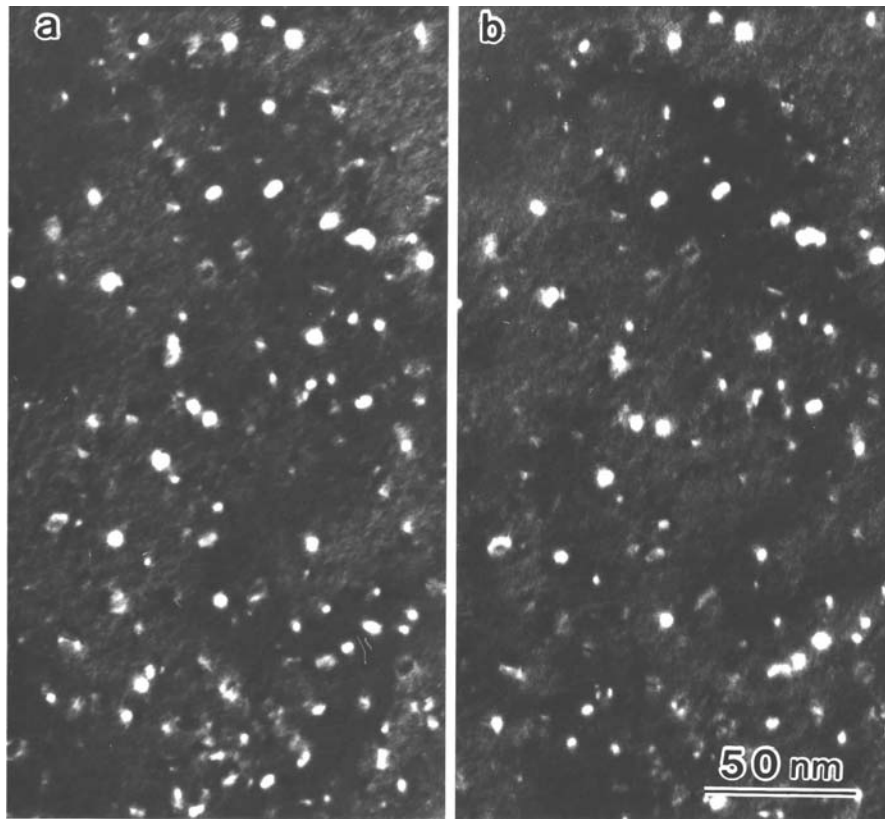


Figure 2-7 An example of stereoscopic pair micrographs. Defect structure in neutron irradiated Fe-15Cr-16Ni to 0.3 dpa at 573 K.

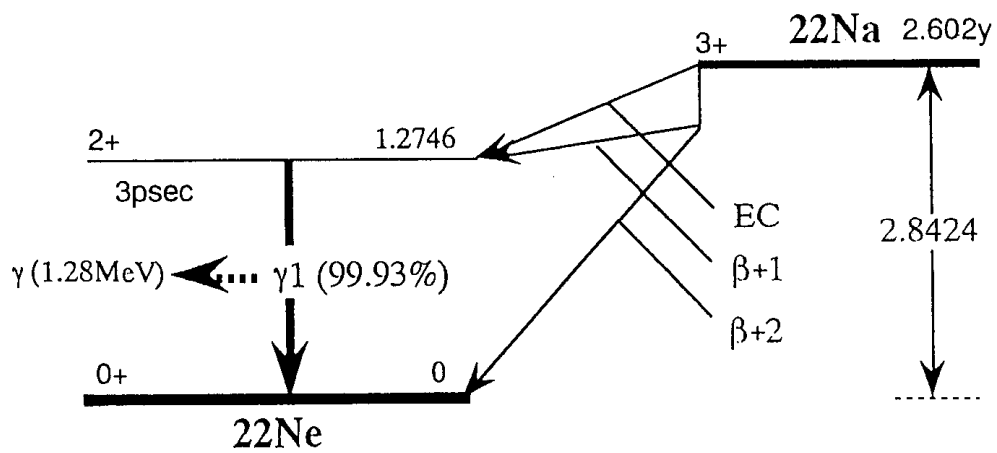


Figure 2-8 Decay diagram of ^{22}Na .

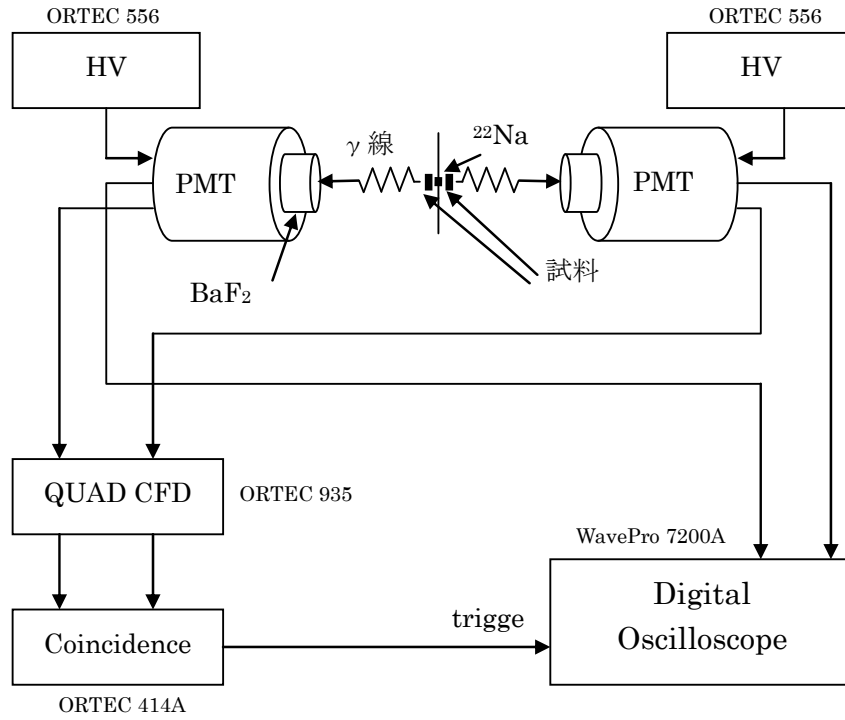


Figure 2-9 The equipment of positron annihilation lifetime measurement.

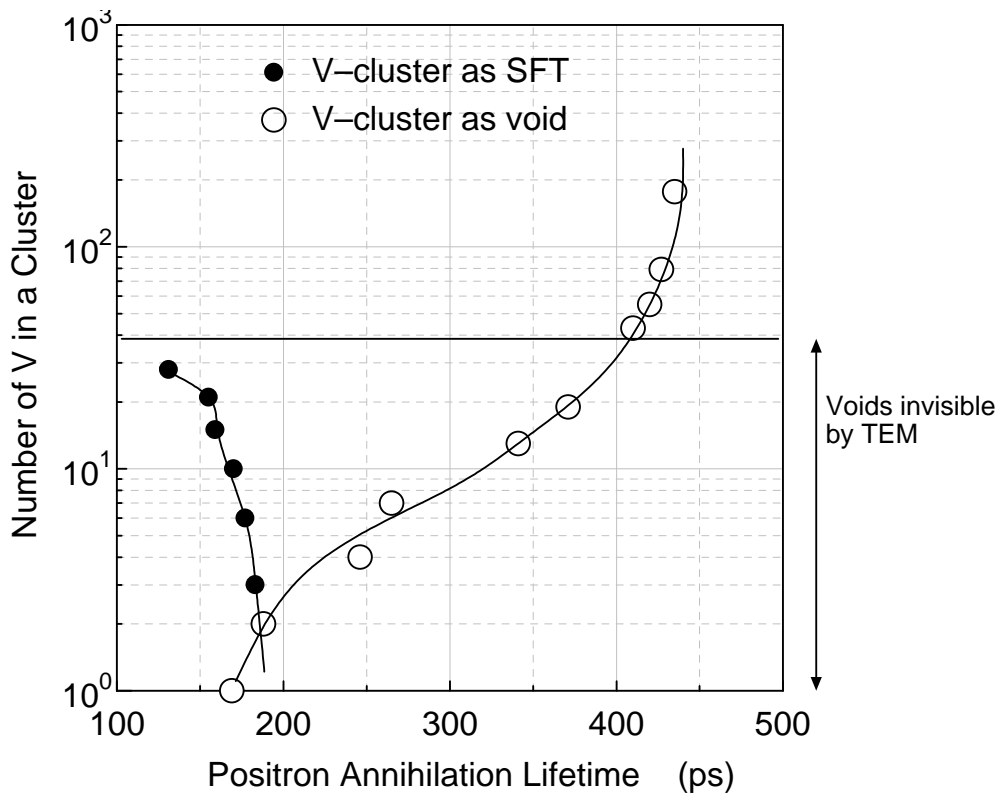


Figure 2-10 The relation between positron annihilation lifetimes and the number of retained vacancies in vacancy type defect cluster (SFT and void) [14, 16, 17].

第 3 章 中性子照射された Fe-15Cr-16Ni 中の微小点欠陥集合体の電子線照射による型判定

3.1 序

オーステナイト系ステンレス鋼は様々なタイプの原子炉の構造材料である。構造材料には多くの特性が要求されるが、重要なものは中性子照射下での寸法安定性および機械的強度である。ボイドスウェリングによる材料の膨張、延性とクリープ強度の低下が中性子照射により導入される欠陥の蓄積により引き起こされる。照射温度が $0.3\sim 0.55T_m$ (T_m は絶対温度の材料の融点) の範囲では原子空孔が 3 次元的に集合し、ボイドが形成されることはよく知られている。その場合転位と格子間原子の相互作用 (転位バイアス) [1] および格子間原子集合体の 1 次元容易運動 (プロダクションバイアス) [2] が重要な働きをする。機械的性質は照射で導入された点欠陥集合体の種類と量およびそれらと転位との相互作用により変化する [3]。従って上記の特性の解明のためには、点欠陥過程の観点からの欠陥蓄積の理解が非常に重要である。更に欠陥蓄積過程の理解のためには点欠陥集合体の性質についての情報、それが格子間原子型 (I 型) であるのか、あるいは原子空孔型 (V 型) であるのか、また V 型であってもそれがボイドであるのか、あるいは積層欠陥四面体 (SFT) であるか等は、非常に重要である。しかし特に低い照射温度では 1.2.3 節に述べたように点欠陥集合体のサイズは非常に小さく、点欠陥集合体の型判定は困難である。

点欠陥集合体の型判定には幾つかの方法がある。例えば転位の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像の回折条件による変化から転位ループの性質を判定する inside-outside 法 [4, 5] は、大きな転位ループでは可能であるが、小さなもの ($< 3\text{ nm}$) には適用できない。Black-white コントラスト法 [6] は小さな点欠陥集合体に適用可能であるが、各点欠陥集合体の深さの正確な測定が必要である。2·1/2D ステレオ法 [7, 8] は SFT のような歪みの小さい点欠陥集合体には適用できない。このような不十分な状況を突破する革新的な方法が必要である。

超高压電子顕微鏡 (HVEM) による電子線照射では、原子空孔 [9] よりも格子間原子優位の環境が生じる。そのような電子線照射下では I 型点欠陥集合体が成長し、V 型点欠陥集合体が縮むかあるいは消滅する。従って中性子照射により導入された点欠陥集合体の電子線照射下での挙動から、点欠陥集合体の性質が I 型か V 型であるかを知ることが出来る。

中性子照射によって導入された点欠陥集合体の電子線照射下での挙動を予測するために HVEM による電子線照射下での点欠陥集合体の欠陥反応過程について述べる [9]。第 1 に、電子線照射の損傷率は中性子照射 [10] のそれより遥かに大きく、例えば、弾き出しのしきいエネルギーを 40 eV として計算 [11] すると、加速エネルギー 1 MeV 、 $10^{23}\sim 10^{24}\text{ e/m}^2\cdot\text{s}$ の電流密度の場合 $6 \times 10^5\sim 10^4\text{ dpa/s}$ の弾き出しが達成される。第 2 に、その照射は TEM 観察に適した薄膜試料で常に行なわれる。薄膜の使用は不可避免的に照射中の点欠陥反応過程へ 2 つの典型的な条件を導入する。1 つは点欠陥の移動度が大きい高温で低い損傷速度で電子線照射を行う場合は表面シンク優位となる条件、もう 1 つは点欠陥の移動度が低い低温で高い損傷

速度で電子線照射を行う場合は内部の反応優位の環境となる条件である。

Fig.3-1 は 2 つの典型的な温度、300 K および 573 K の電子線照射下での Fe-15Cr-16Ni 中の移動効率（点欠陥濃度と移動度の積）の時間変化を示す。用いた損傷速度、原子空孔および格子間原子の移動エネルギー、シンク強度はそれぞれ 10^{-4} /s、1.25 eV、0.9 eV および 10^2 であった。図に示すように、普通の FCC 金属や合金の電子線照射の初期段階では、格子間原子と原子空孔の移動効率は照射時間に比例して増加する。照射が進むとともにより高い移動度を持つ格子間原子は相互に反応し、I 型の点欠陥集合体を生成するため、結果として格子間原子の濃度は減少し始める。しかし、試料が非常に薄いか、高密度の点欠陥集合体を含んでいる場合は、これは本実験の場合であるが、それらの点欠陥集合体を形成する代わりに、格子間原子はこれらのシンクで消滅する。最後に点欠陥の生成と消滅がバランスし、格子間原子と原子空孔の移動効率が等しくなる(擬定常状態)。

電子線照射による本同定法では I 型点欠陥集合体の成長および V 型点欠陥集合体の消滅・収縮が 2 つの異なる照射段階で期待できる。1 つは擬定常状態の前の照射の初期段階である。格子間原子の移動効率はより大きな移動度により原子空孔のそれより大きい。もう 1 つは照射の擬定常状態である。擬定常状態では格子間原子と原子空孔は等しい移動効率を持つが、転位ループ [12]のまわりの歪場のために優先的に格子間原子を吸収することにより、I 型の点欠陥集合体は転位ループとして成長し続ける。両方の場合で I 型の点欠陥集合体は成長し、V 型の点欠陥集合体は縮むか消えることが予想される。一方電子線照射によって導入された原子空孔は高温では点欠陥反応に関与せず表面シンクへ逃散し、低温ではそれ自身の V 型点欠陥集合体を形成する。Fig.3-2 は電子線照射による同定法の模式的な原理図を示す。

上記の原理にもかかわらず、電子線照射の実験では表面、粒界、転位のようなシンク近傍ではシンクへの格子間原子の素早い逃散により逆の反応が起こることはよく知られている。従って点欠陥集合体の性質の識別には特別な注意が必要である。

電子線照射による本同定法には HVEM が必要であるが、放射性同位元素が観察出来る HVEM が殆どないため、TEM 像の点欠陥集合体の形とコントラストからの型判定も必要である。TEM 像を使用する同定法の有効性および限界についても最後に述べる。

3.2 実験方法

3.2.1 中性子照射試料

用いた試料は Fe-15Cr-16Ni である。中性子照射は日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構：JAEA）の材料試験炉（JMTR）で行った。照射は改良された温度制御 [13]で、353 ~ 673 K の間で、また照射量は 0.08 ~ 0.33 dpa の範囲で行った。

代表的な中性子照射試料の損傷構造を調べた。低温および高温の代表的な照射温度として調べた温度はそれぞれ 353 K と 623 K である。353 K は原子空孔が動けない温度、623 K は動ける温度である。さらに 573 K で照射した薄膜試料も調べた。薄膜の非常に薄い部分では、衝突カスケードから放出される自由移動格子間原子は表面へ逃散し、カスケードから直接生

成した点欠陥集合体は保存される。薄膜のより厚い部分およびバルク試料で、これらの自由移動格子間原子は、V型点欠陥集合体との反応やI型点欠陥集合体の成長において、損傷構造の発達に重要な役割を果す。このように、薄膜試料およびバルク試料中で生成した欠陥構造を比較すると、自由移動点欠陥 [14]の役割についての有用な情報が得られる。また、573 Kは衝突カスケードから自由移動の原子空孔が放出され始め、SFTよりボイドが増加するステンレス鋼モデル合金の特徴的な温度である。

3.2.2. 電子線照射と観察

点欠陥集合体の同定のための電子線照射は、名古屋大学のH-1250STを用いて加速エネルギー1 MeVで行った。装置の詳細は実験方法の項を参照されたい。

全ての電子線照射は可能な限り原子空孔がかなりの移動度を持っている温度、あるいは試料が中性子照射された温度で行った。原子空孔が大きな移動度を持っていない温度で中性子照射された試料では、電子線照射は573 Kでの焼鈍後に573 Kで行った。573 Kまでの焼鈍による損傷構造の変化を電子線照射の前に調べ、焼鈍の結果を考慮して電子線照射による点欠陥集合体の同定を行った。

照射中の点欠陥集合体変化のその場観察はH-1250STにより明視野および暗視野弱ビーム(DFWB)像観察の条件で行った。詳細な損傷構造の比較のために、電子線照射の前後に同じ観察条件で加速エネルギー200 keVのTEM(JEM-200CX)により観察した。明視野観察は歪を持った転位ループのような点欠陥集合体、およびDFWB観察はSFTのような微小な点欠陥集合体の観察に適している。ステレオ観察は試料表面からの深さ分布を持った様々な損傷構造の発達を検出する上で不可欠である。この技術は損傷構造が深さ依存を持つ薄膜試料では特に重要である。

3.3 結果と考察

3.3.1. 薄膜試料中の点欠陥集合体の型判定

3.3.1.1. 電子線照射その場観察

Fig.3-3は573 Kで中性子照射した薄膜試料の比較的薄い部分(< 50 nm)の573 Kでの電子線照射中の損傷構造変化の代表例である。電子線照射中に成長した点欠陥集合体、消滅した点欠陥集合体および縮小した点欠陥集合体の例をg、dおよびsの矢印によってそれぞれ図中に示した。電子線照射前の損傷構造ははっきりしたコントラストとぼんやりしたふちを持った比較的大きなサイズの点欠陥集合体から成る。小さいがはっきりしたコントラストの殆ど全ての点欠陥集合体が電子線照射によって縮むか消滅したことが明確に観察された。また明るいコントラストを持った大きい点欠陥集合体は成長した。3.1節に述べた原理から成長した点欠陥集合体はI型であると判断し、縮小あるいは消滅したものはV型であると判断した。

電子線照射による同定の結果の真偽を検証するために、電子線照射によって成長した点欠陥集合体の性質を従来のinside-outside法 [5]で調べた。Fig.3-4(a)および(b)は電子線照射した

領域のステレオ写真の組を示し、転位ループの傾きの情報を得ることができる。Fig.3-4(c)と(d)、(e)と(f)はそれぞれ暗視野と明視野像の組 TEM 像で、像は異なる方向の g ベクトルで同じ s の符号を持つ。Fig.3-4(c)から(f)で、内側あるいは外側にコントラストを持っている典型的な転位ループを I あるいは O によってそれぞれ示した。Fig.3-4 から点欠陥集合体が殆ど全て I 型であると判断でき、電子線照射による本同定法の正しさが証明された。しかし成長した点欠陥集合体の中に非常に僅かであるが V 型の点欠陥集合体が存在した。これらは表面シンクの影響によるものと考えられ、次の節で議論する。

3.3.1.2. 電子線照射の点欠陥反応におよぼす表面シンクの影響

電子線照射による同定の典型的な例を 3.3.1.1 節で説明した。しかし点欠陥集合体が表面のようなシンクに近い場合、電子線照射により導入された格子間原子のシンクへの速やかな逃散により、異なる反応が生じる可能性がある。この節では電子線照射中の点欠陥集合体の反応と表面シンクの関係を検討する。

Fig.3-5(a)および(b)は電子線照射前のステレオ写真を示し、電子線照射後の同じ場所の TEM 像を Fig.3-5(c)に示す。Fig.3-5(a) と(c)を比較すると、電子線照射により縮小したもの、消失したもの、サイズ変化のないものや成長したものが存在することが分かる。またステレオ組写真により深さの情報が得られる。Fig.3-6 は電子線照射による点欠陥集合体の変化の深さ分布を示す。この図には TEM 像の形およびコントラストからの予想に反した点欠陥集合体の反応についても示されている。例えば点欠陥集合体の形およびコントラストで判断した I 型の点欠陥集合体が縮小または消滅した場合 (Disappeared loops)、さらに V 型の点欠陥集合体が成長した場合 (Grown SFTs) である。Fig.3-6 は、それらの異常に振舞った点欠陥集合体が表面の近くにあることを明白に示している。一方試料の中央部では異常に振舞った点欠陥集合体は見出されなかった。従って試料の中央部での電子線照射中の点欠陥集合体の挙動から、点欠陥集合体の型判定が正確にできることが分かる。

Fig.3-7 は薄膜試料の中央部での消滅、縮小、無変化、成長した点欠陥集合体のサイズ分布を示す。V型とみなされる消滅した点欠陥集合体は小さなサイズであり、I型の点欠陥集合体と見なされる成長した点欠陥集合体は大きなサイズである。中性子照射された Fe-15Cr-16Ni では 1.5 nm 未満の殆ど全ての点欠陥集合体が電子線照射によって消滅したため、それらの殆ど全てが V 型とする判断に大きな誤りはない。

表面の近くでの点欠陥集合体の型の同定は他の結果 (点欠陥集合体の形、コントラストおよびサイズ) および薄膜の中央部での電子線照射の結果の助けを借りて注意深く行う必要があることが判明した。

3.3.1.3. 試料厚さによる損傷構造の変化

この節では薄膜試料の比較的厚い部分と薄い部分での中性子照射により導入された損傷構造を比較する。Fig.3-8 は Fig.3-3 および Fig.3-5 で調べた試料の厚い部分の電子線照射前後の

明視野像の写真を示す。Fig.3-3 と同じように成長、消滅、縮小した点欠陥集合体を g、d および s の矢印によって示した。Fig.3-8(a)に示すように電子線照射前の試料には積層欠陥を持った転位ループおよび微小な点欠陥集合体が共存する。

Fig.3-9 は電子線照射によって同定した 3 つの異なる厚さ部分での I 型および V 型の点欠陥集合体のサイズ分布を比較している。それぞれの厚さでの I 型および V 型の点欠陥集合体の数密度は 20 nm で $1.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (I 型 - 23%)、 $3.7 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (V 型 - 77%)、40 nm で $1.6 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (I 型 - 34%)、 $3.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (V 型 - 66%)、120 nm で $1.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (I 型-74%)、 $3.8 \times 10^{21} / \text{m}^3$ (V 型 - 26%) であった。薄膜の厚さが増加するにつれて、V 型点欠陥集合体の割合は減少したが、その一方で I 型および V 型の点欠陥集合体のサイズは増加した。

更に深さ方向に沿った変化をより詳細に検討した。Fig.3-10 は Fig.3-5 および 3-8 に対応する薄膜試料の薄い部分および厚い部分で識別した両方の型の点欠陥集合体の深さ分布をそれぞれ示す。Fig.3-10(a) (厚さは図中左から右で増加する) では I 型の点欠陥集合体の割合は薄い部分において非常に小さく、厚い部分においてより大きくなっている。厚い部分 (Fig.3-10(b))では、点欠陥集合体の数密度は特に深さ方向の中央部で非常に低い。これについてのより詳細な考察は第 4 章で行う。

3.3.2 バルク試料に中性子照射により導入された点欠陥集合体の型判定

3.3.2.1 低温で導入された点欠陥集合体の型判定

電子線照射が中性子照射と同じ温度で行なわれる場合は単純である。もし原子空孔が移動出来ない 353 K 付近の低温で電子線照射を行った場合は、電子線照射によって導入された原子空孔の蓄積は新しい V 型点欠陥集合体の生成を引き起こし、同定を困難にする。原子空孔が移動し始める温度についての多くの報告が 316 タイプのステンレス鋼およびモデル合金についてなされている。4.3.5 節でも考察するように、Kuramoto *et al.* [15]は電子線照射したステンレス鋼の陽電子消滅寿命測定から、523 K で原子空孔が移動し始めることを報告し、O. Dimitrov *et al.* [16]はステンレス鋼モデル合金の電気抵抗率の回復の実験から 400~600 K で原子空孔が移動し始めると報告した。本研究の焼鈍実験 (4.3.5 節) では、Fe-15Cr-16Ni 中の非常に微小な点欠陥集合体は 400 K~500 K で消え始めた。従って 316 タイプのステンレス鋼およびそのモデル合金中の原子空孔の移動は 500 K 付近から始まると結論づけられる。

Fig.3-11 は 353 K の低温で中性子照射したバルク試料の 353 K での電子線照射中の損傷構造変化の例を示す。予め存在する点欠陥集合体の成長あるいは消滅は明白ではない。また新しい点欠陥集合体の生成が長時間の電子線照射後に明瞭に観察された。しかし電子線照射を 573 K の原子空孔が移動できる高温で行う場合は予め存在する点欠陥集合体は電子線照射中の焼鈍によって変化を受け、低温で導入された損傷構造の同定は困難となる。

こうした混乱を回避するために、試料を原子空孔が移動出来る高温 (573 K) まで焼鈍し、その後この温度で電子線照射した。Fig.3-12 は 353 K で中性子照射した試料について、573 K で焼鈍後、573 K で電子線照射を行ったときの損傷構造変化を示す。Fig.3-11 との比較から、

電子線照射によって点欠陥集合体の消滅あるいは成長が円滑に進んでいることが明瞭である。原子空孔が移動できない低温で中性子照射した試料の同定のためには同一視野の損傷構造を焼鈍の前後、電子線照射の後に観察し、焼鈍前の損傷構造の変化を再構築することが必要である。その代表例を Fig.3-13 に示す。Fig.3-13(a)は 353 K で中性子照射した試料の損傷構造を示す。微細な I 型および V 型の点欠陥集合体が共存している。Fig.3-13(b)は 573 K で 30 min の焼鈍後の Fig.3-13(a)と同じ視野を示す。厚さ 40 nm の部分 (Fig.の中央部) で点欠陥集合体の約 40 %が焼鈍によって消滅した。Fig.3-13(c)は焼鈍に続く電子線照射後の損傷構造である。3つの写真における対応する点欠陥集合体の例を A から D の矢印で示す。Fig.3-13(b)~3-13(c)の変化は電子線照射により点欠陥集合体の反応が進行し、同定が可能になったことを示す。

Fig.3-14(a)、(c)は、573 K で焼鈍した試料で同定した I 型および V 型点欠陥集合体のサイズ分布を示す。I 型および V 型点欠陥集合体の割合はそれぞれ 12 %および 88 %であった。各点欠陥集合体の挙動を焼鈍中と電子線照射中に観察した。また焼鈍中に消失した殆ど全ての点欠陥集合体の像のコントラストは、引き続いての電子線照射によって消失したものと類似していることが分かった。従って 573 K での焼鈍によって消失した点欠陥集合体は殆ど全て V 型点欠陥集合体と判定される。Fig.3-14(b)、(d)は焼鈍試料の結果から再構築した照射前の点欠陥集合体のサイズ分布を示す。353 K で照射した試料での I 型および V 型点欠陥集合体の数密度はそれぞれ $3.5 \times 10^{23}/\text{m}^3$ (7 %) および $4.7 \times 10^{24}/\text{m}^3$ (93 %) と得られた。

3.3.2.2 高温で導入された点欠陥集合体の型判定

Fig.3-15(a)、(b) は 623 K で中性子照射されたバルク試料の 573 K での電子線照射による損傷構造の変化を示す。よく発達した転位ループの殆ど全てが電子線照射により成長し、I 型であることを示した。非常に僅かであるが、小さな点欠陥集合体が電子線照射により消滅し、V 型であると判定された。I 型の点欠陥集合体の数密度は $1.4 \times 10^{21}/\text{m}^3$ と得られた。この結果は SFT のような衝突カスケードから直接生成した V 型点欠陥集合体が 623 K では非常に不安定になり、殆ど全ての原子空孔がカスケード領域から放出され自由移動点欠陥 (FMD) として振る舞うことを示している。その結果別の V 型点欠陥集合体、即ちボイドを生成する。

3.3.3 透過型電子顕微鏡像からの点欠陥集合体の型判定

ここまで記述した電子線照射による非常に微小な点欠陥集合体の同定法は原理的には非常に明らかで、単純である。しかしそれは HVEM 施設の利用とその放射性物質の受入の制限のためどこでも利用可能だとは限らない。従って本章で述べた電子線照射法による型判定と TEM 像からの型判定との比較によって、TEM 像から点欠陥集合体の型を同定する方法を確立することは重要である。

Fig.3-16は 473 K で中性子照射したバルク試料の同一視野の明視野像と暗視野像の比較を示す。点欠陥集合体を (200) 反射で観察した。両方の TEM 像の比較によって非常に微小な点欠陥集合体は明視野像では観察できないことが分かる。例えば矢印 A および B によって示し

た点欠陥集合体は両方の TEM 像で観察可能だが、矢印 C で示した点欠陥集合体は暗視野像では見えるが最早明視野像では見えない。従って微小点欠陥集合体の観察および分析は DFEB 法によつてのみ可能である。

Fig.3-17 は、Fig.3-16 に示した様々なサイズの点欠陥集合体を拡大した暗視野像である。上の列は SFT そして下の列は I-loop を示す。暗視野像を観察する場合、2 nm 以上のサイズの点欠陥集合体の型はそれらの形とコントラストから判定することができる。即ち SFT の像は (200) 反射で観察した場合、相対する 2 方向の三角形の形を持っている。一方 I-loop は円または楕円の形を持っている。点欠陥集合体のサイズが約 1 nm より小さくなると同定はそれらの形とコントラストからは困難となる。しかしはっきりした像コントラストを持ったこれらの殆ど全ての微小点欠陥集合体は、電子線照射によつて消滅した。従つてそれらは V 型であると判断される。300 K 未満の温度で中性子照射した Fe-15Cr-16Ni では TEM 像の形とコントラストからの判定が困難な 1 nm 未満の点欠陥集合体の殆ど全ては V 型と判断して大きな誤りはない。

本章の電子線照射法によつて得た各試料の点欠陥集合体の数密度の結果を Table3-1 にまとめて示す。

参考文献

- [1] L.K. Mansur, E.H. Lee, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 105.
- [2] C.H. Woo, B.N. Singh, Phys. Stat. Sol. (b) 159 (1990) 609.
- [3] For example, A. Seeger, 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 6 (1958) p.250.
- [4] G. W. Groves, A. Kelly, Phil. Mag. 6 (1961) 1527.
- [5] D. J. Mazey, R. S. Barnes, A. Howie, Phil. Mag. 7 (1962) 1861.
- [6] M. Wilkens, Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, Vol. 1, eds. S. Amelinkx, R. Gevers and J. Van Landuyt, p.185.
- [7] J. B. Mitchell, W. L. Bell, Acta. Metal. 24 (1976) 147.
- [8] S. Kojima, Y. Satoh, H. Taoka, I. Ishida, T. Yoshiie, M. Kiritani, Phil. Mag. A 59 (1989) 519.
- [9] M. Kiritani, Ultramicroscopy 39 (1991) 135.
- [10] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 169 (1989) 89.
- [11] O.S. Oen, Cross Section for Atomic Displacement in Solid by Fast Electron, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-4897 (1973).

- [12] A. D. Brailsford, R. Bullough, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 302 (1981) 87.
- [13] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Sotoh, K. Hamada, *J. Nucl. Mater.* 174 (1990) 327.
- [14] T. Yoshiie, K. Hamada, S. Kojima, M. Kiritani, *Defect and Diffusion Forum* 95-98 (1993) 243.
- [15] E. Kuramoto, N. Tsukuda, Y. Aono, M. Takenaka, Y. Takano, H. Yoshida, K. Shiraishi, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1985) 561.
- [16] O. Dimitrov, C. Dimitrov, *J. Nucl. Mater.* 105 (1982) 39.

Table 3-1 The results on identification of the nature of defect clusters in neutron irradiated Fe-15Cr-16Ni by electron irradiation.

Irradiation temperature	Shape of specimens	V-type clusters	I-type clusters
353 K	Bulk	$4.0 \times 10^{24} / \text{m}^3$ (93 %)	$3.5 \times 10^{23} / \text{m}^3$ (7 %)
573 K	Thin foil (Thickness = 20 nm)	$3.7 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (77 %)	$1.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (23 %)
	Thin foil (40 nm)	$3.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (65 %)	$1.6 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (35 %)
	Thin foil(120 nm)	$3.8 \times 10^{21} / \text{m}^3$ (25 %)	$1.1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (75 %)
623 K	Bulk	--	$1.4 \times 10^{21} / \text{m}^3$ (~100 %)

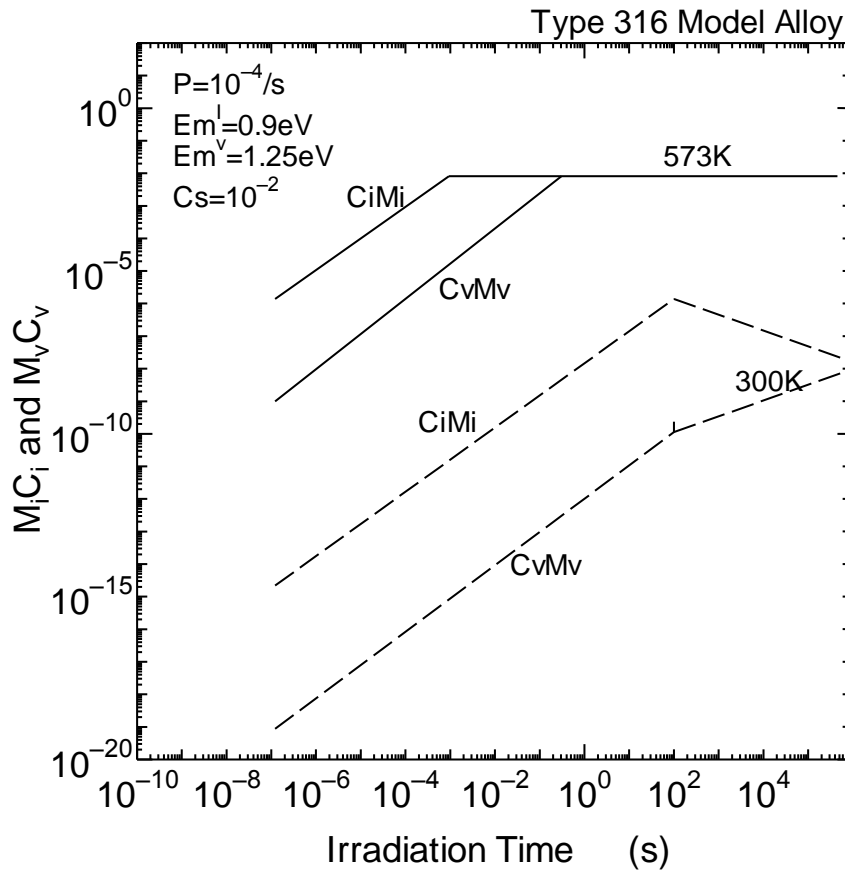


Figure 3-1 Migration efficiency (MC) of vacancies and interstitials in Fe-15Cr-16Ni under electron irradiation at two typical temperatures.

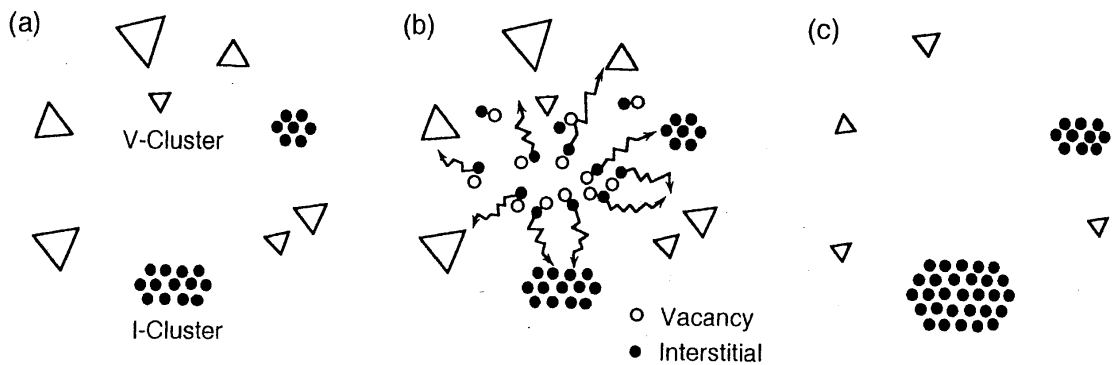


Figure 3-2 Principle of identification of the nature of point defect clusters in neutron irradiated specimen by additional electron irradiation. (a), (b) and (c) are before electron irradiation, during electron irradiation and after electron irradiation, respectively.

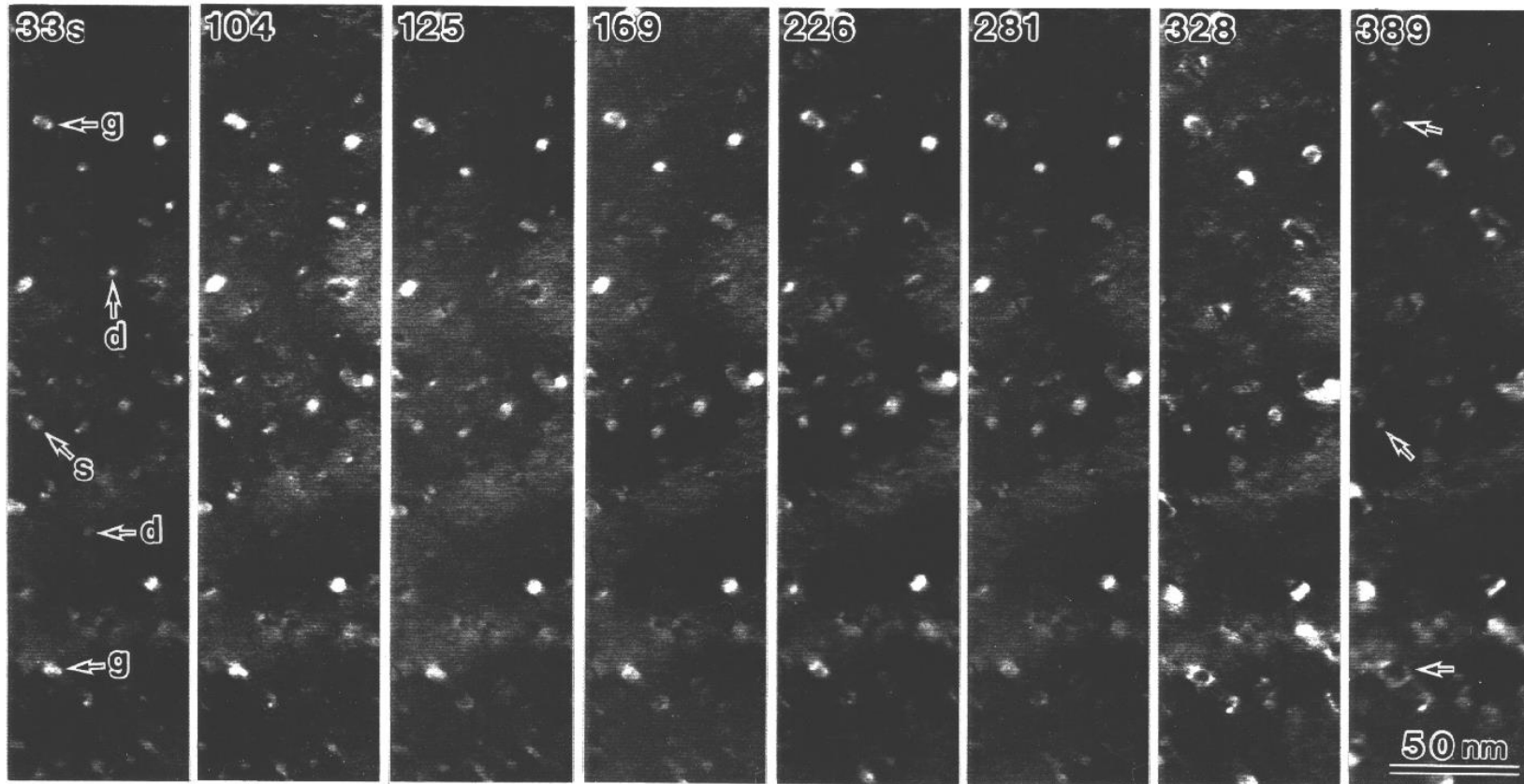


Figure 3-3 Progressive change of defect structures in a thin part of Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated thin foil (0.3 dpa) at 573 K during electron irradiation at 573 K (1 MeV, 5.4×10^{-3} dpa/s). Dark-field image. Arrows g, s and d indicate typical examples of grown, shrunk and disappeared defect clusters, respectively.

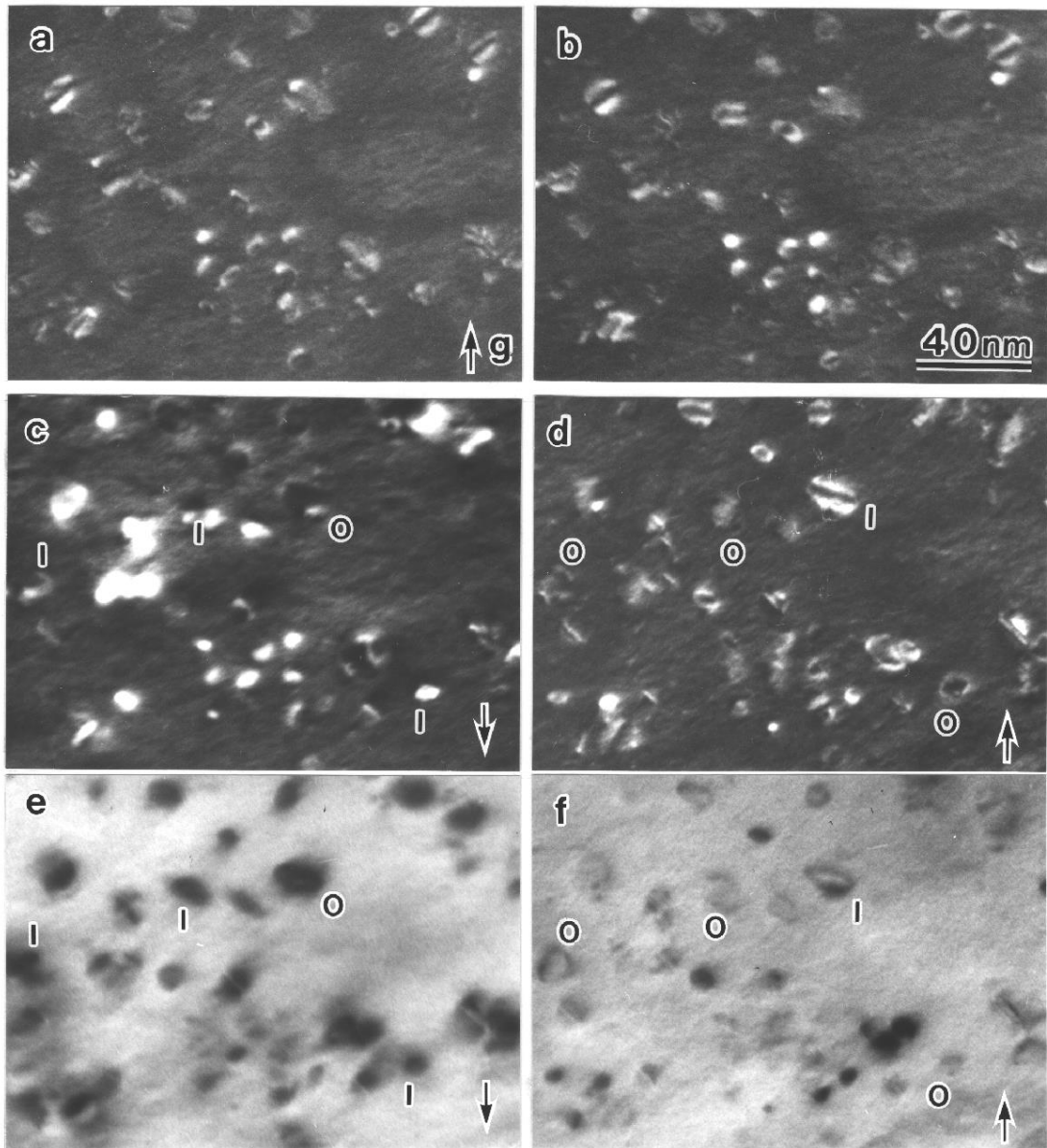


Figure 3-4 The variation of the contrast of defect clusters with the direction of reflecting vector g , the inclination of defect clusters and the nature of defect clusters in neutron irradiated Fe-15Cr-16Ni at 573 K. (a) and (b) are the stereoscopic pair micrographs of electron irradiated part of the specimen neutron irradiated at 573 K to know the inclination of defect clusters. (c) and (d) pair are dark-field images with opposite direction of g vectors, (e) and (f) pair are bright-field images.

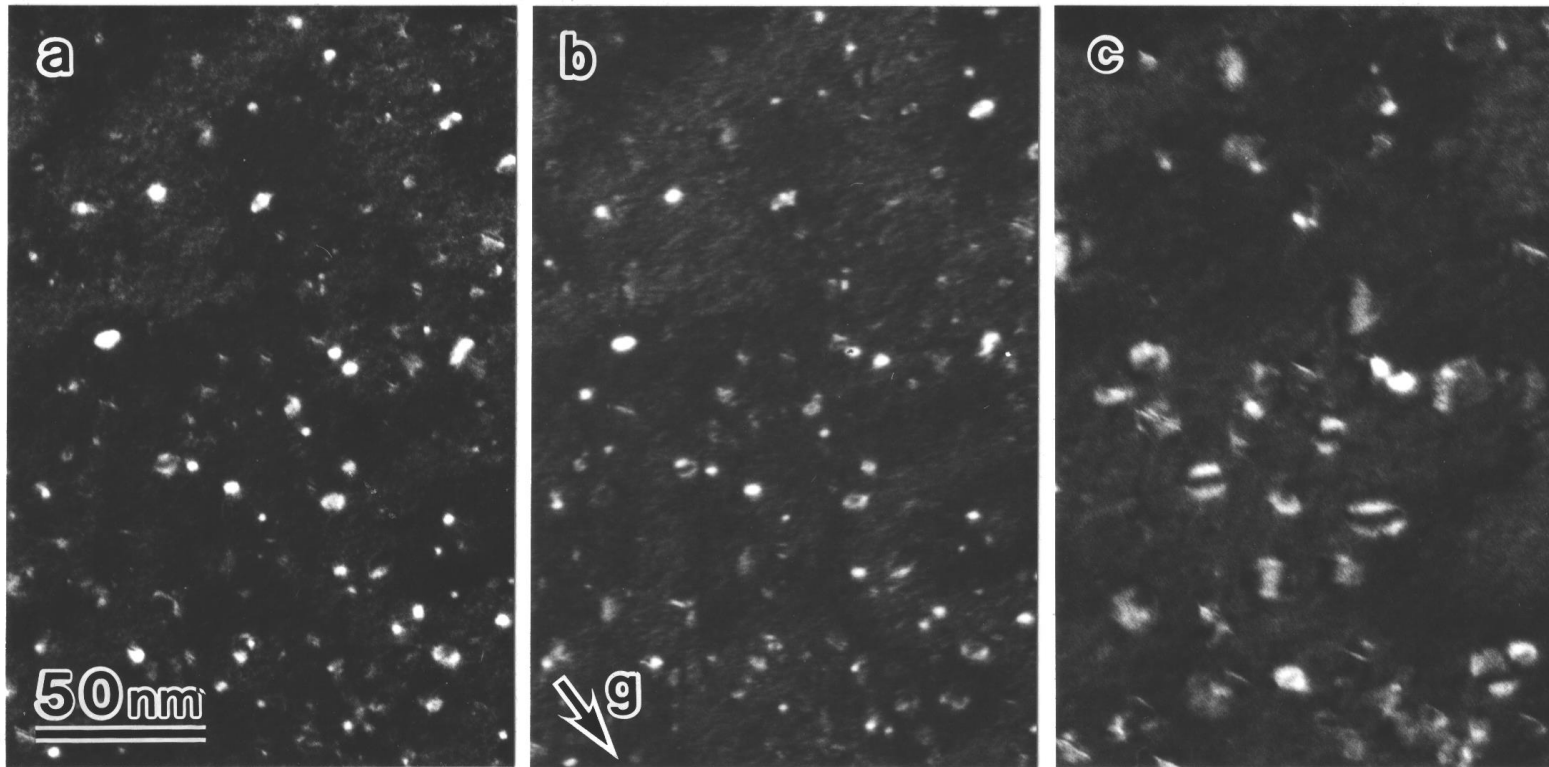


Figure 3-5 (a) and (b) are stereoscopic pair of micrographs of defect structures in a thin part of Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated (0.3 dpa) at 573 K before electron irradiation, and (c) after electron irradiation.

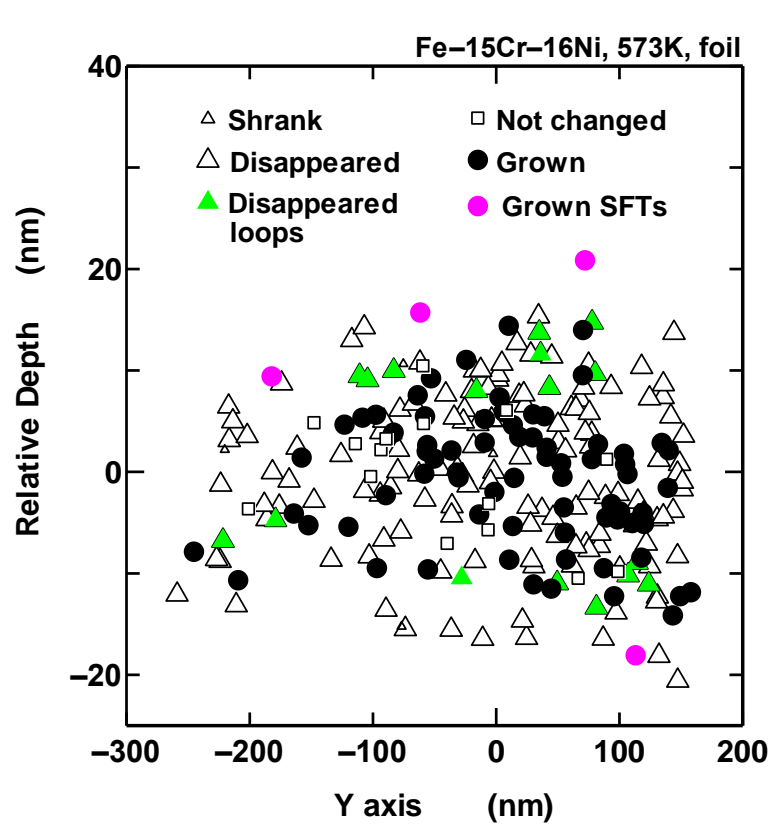


Figure 3-6 Cross sectional distribution of the reaction of defect clusters in a thin part of the specimen during electron irradiation. In this figure, types of clusters were determined by our conventional judgement technique from the shape and contrast of images. Disappeared loops indicate disappeared defect clusters that have the contrast of loops under electron irradiation. Grown SFTs indicate grown defect clusters that have the contrast of SFTs.

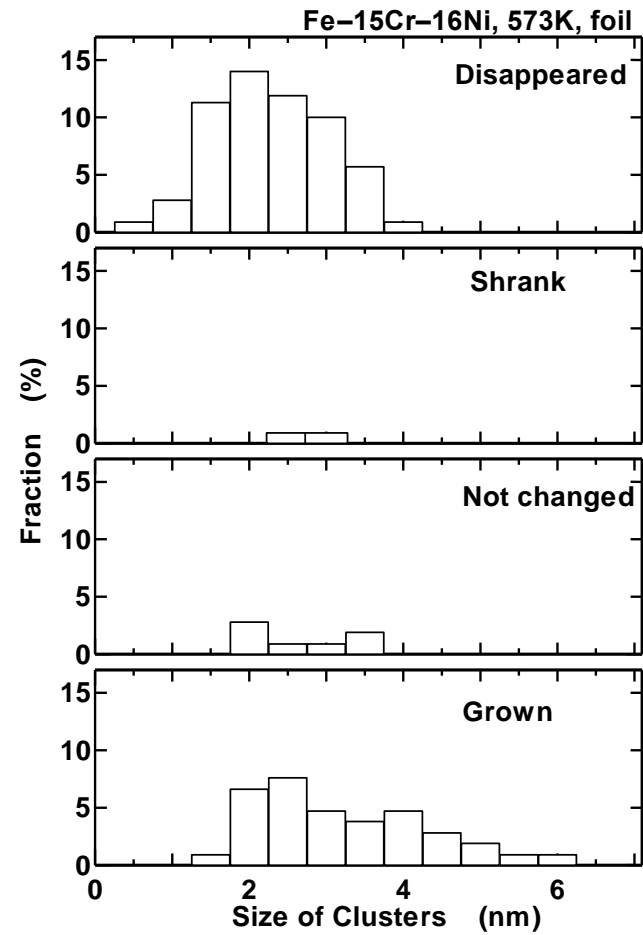


Figure 3-7 Size distribution of defect clusters of four kinds of reaction at the central part of the specimen during electron irradiation.

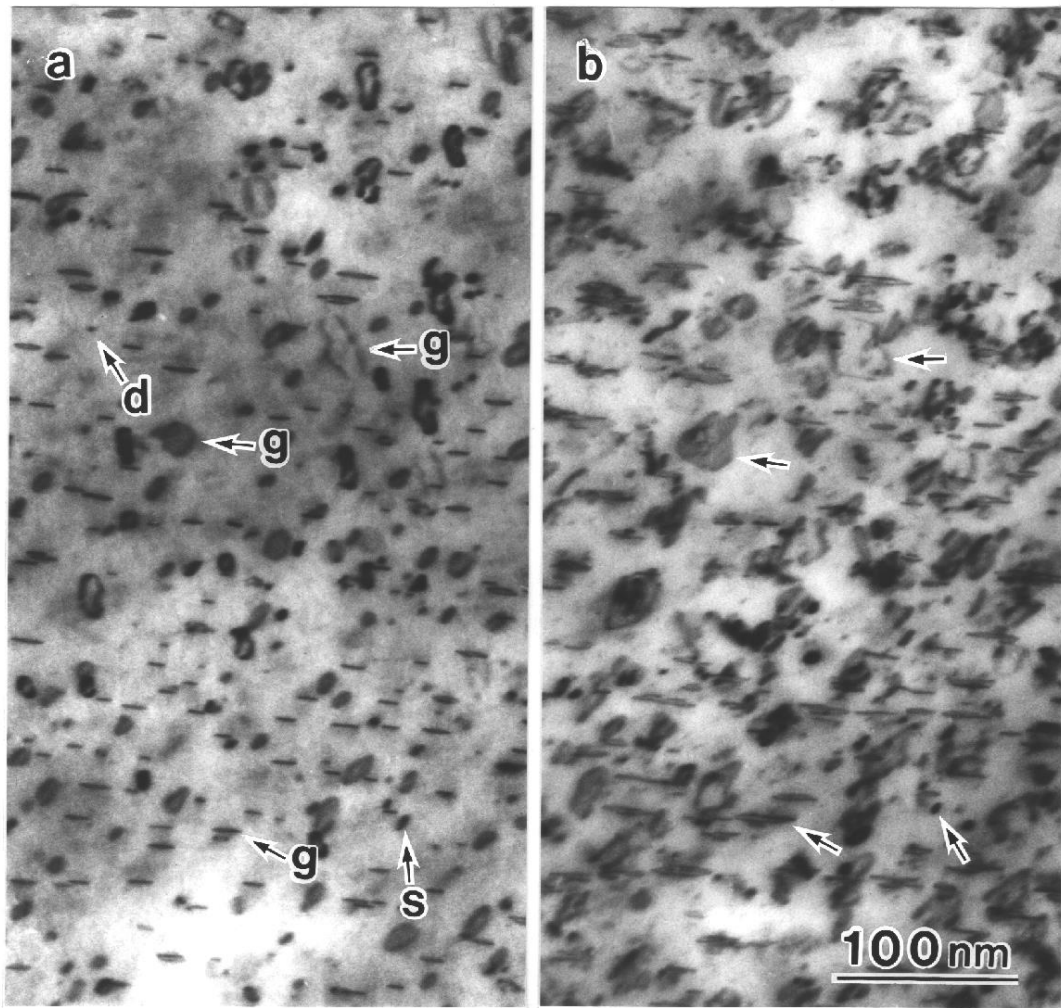


Figure 3-8 Comparison of defect structures in a thick part of Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated as thin foil (0.3 dpa) at 573 K, between (a) before and (b) after electron irradiation (1 MeV, 0.24 dpa) at 573 K. Arrows g, s and d indicate typical examples of grown, shrunk and disappeared defect clusters, respectively.

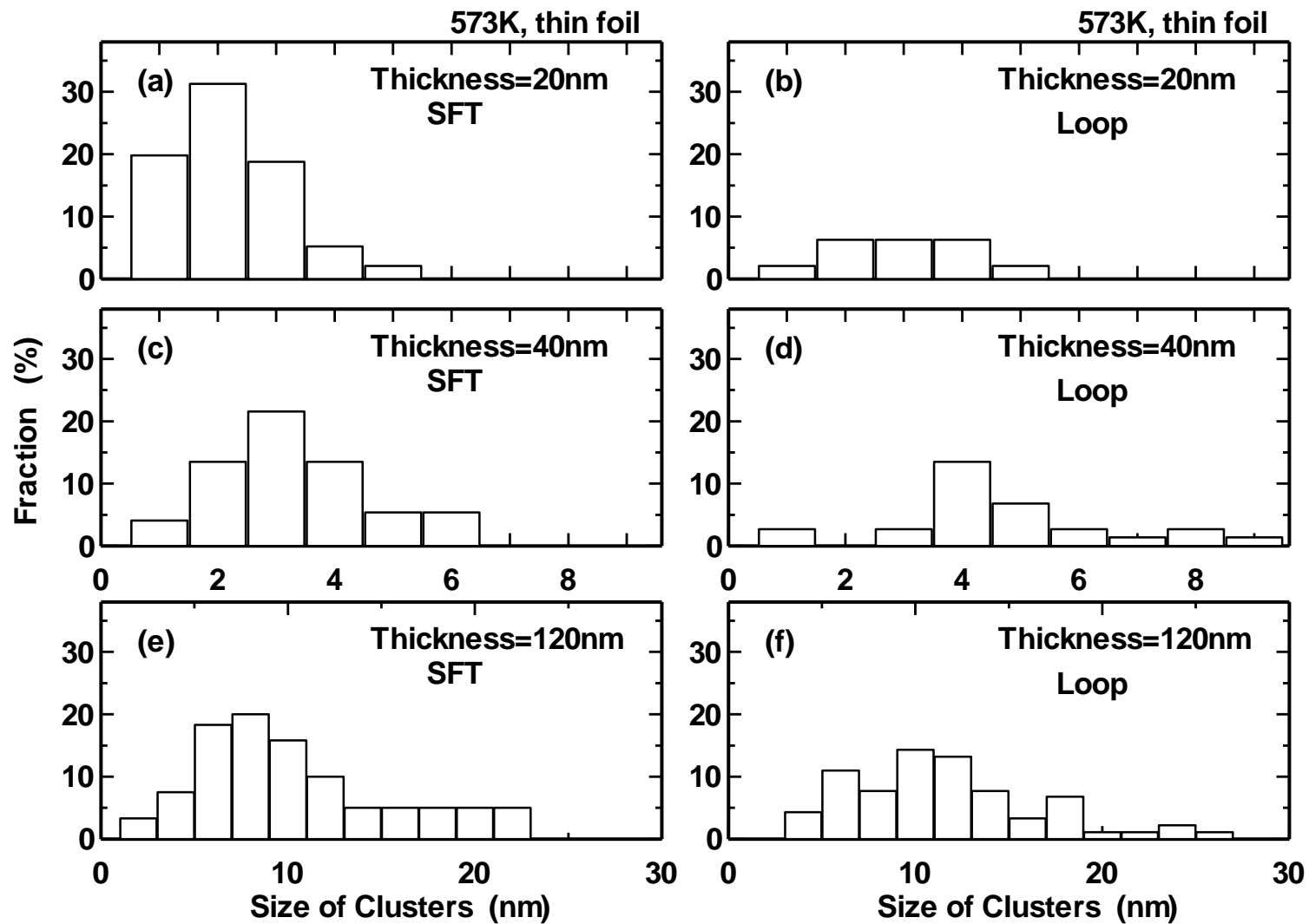


Figure 3-9 Size distribution and fraction of I- and V-type defect clusters identified in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated as thin foil (0.3 dpa) at 573 K by electron irradiation at various thicknesses.

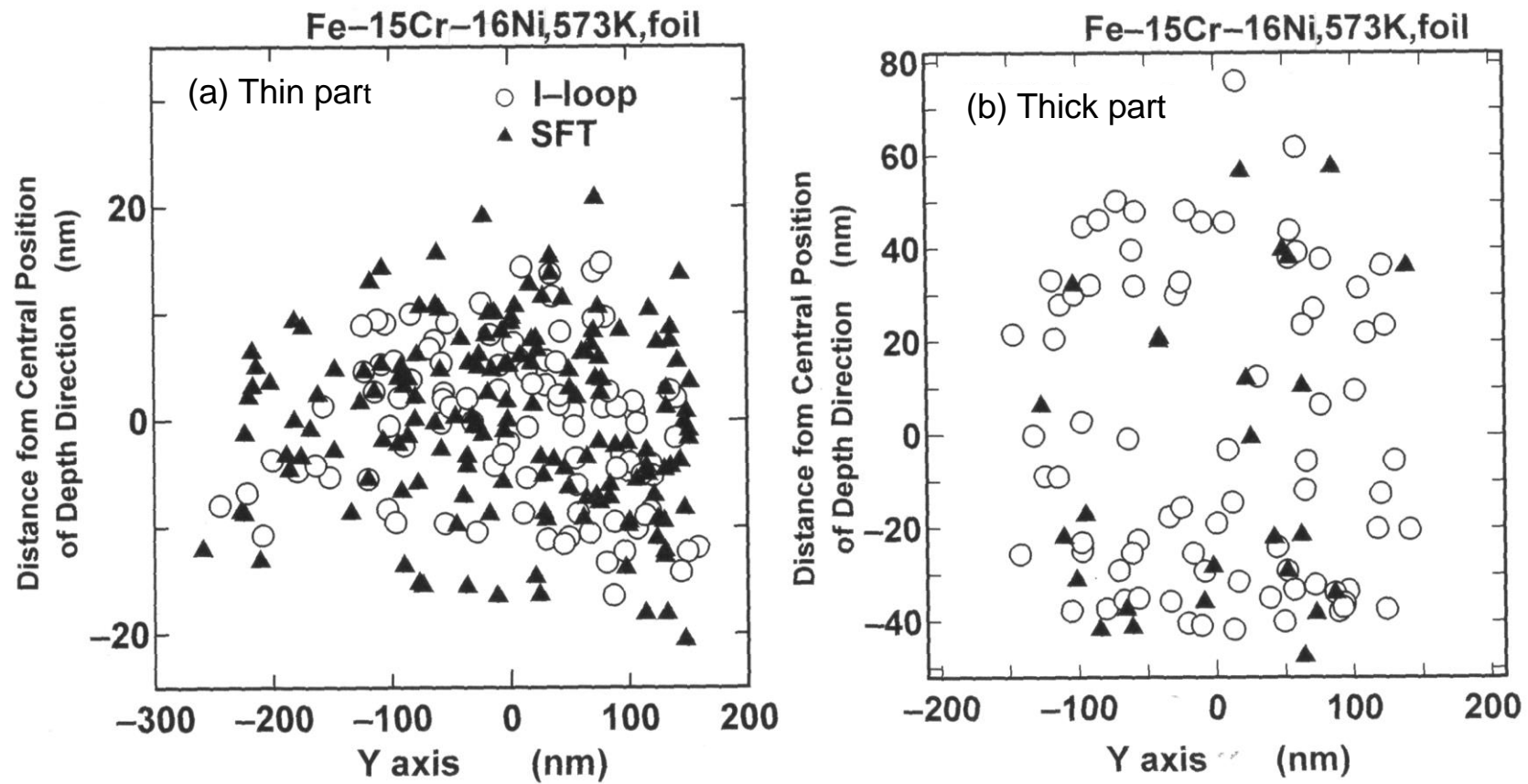


Figure 3-10 Cross sectional distribution of defect clusters in a foil specimen shown in Figure 3-5 and 3-8. (a) thin part and (b) thick part.

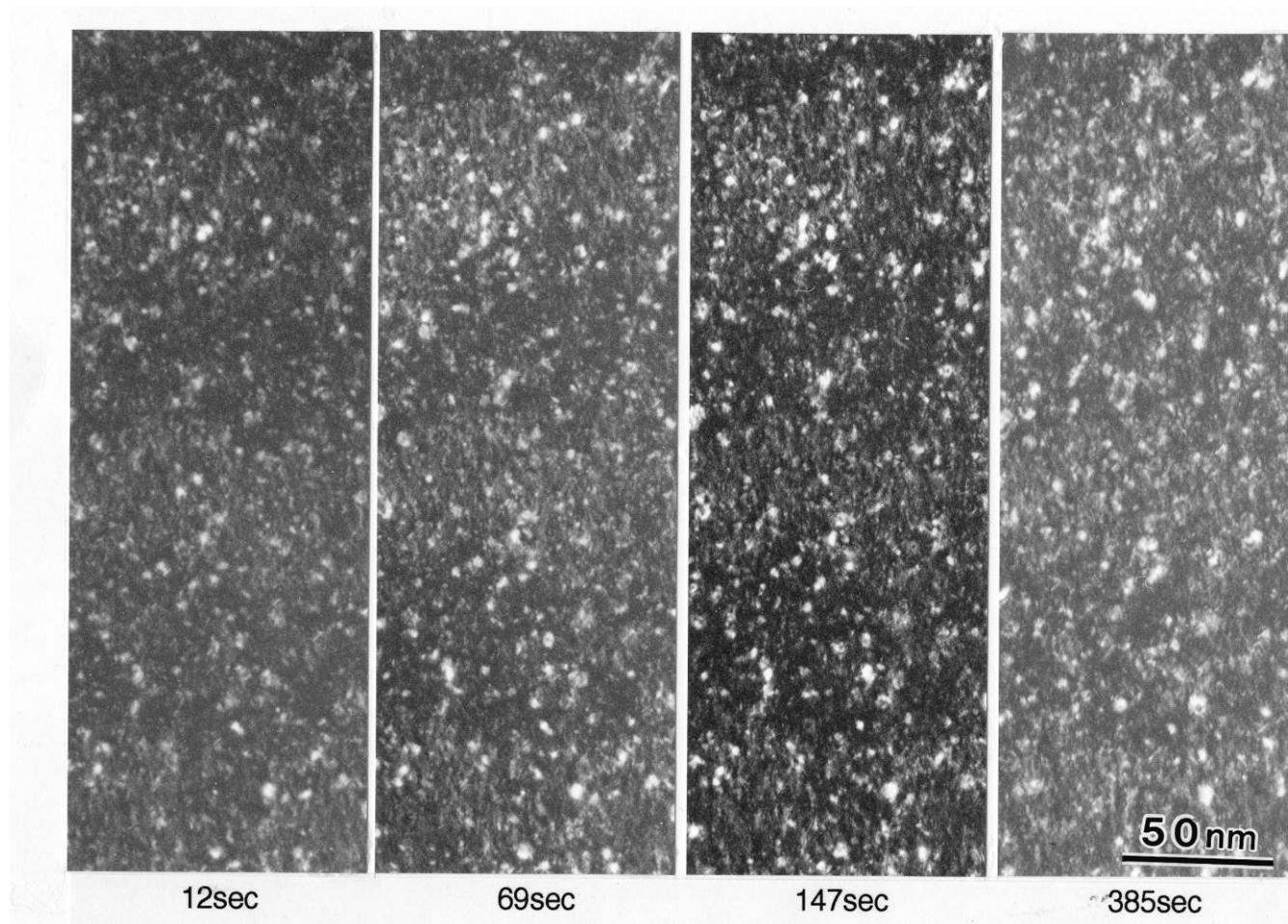


Figure 3-11 Progressive change of defect structures in Fe-15Cr-16Ni (bulk) neutron irradiated (0.33 dpa) at 353 K, during electron irradiation (1 MeV, 1.4×10^{-3} dpa/s) at 353 K.

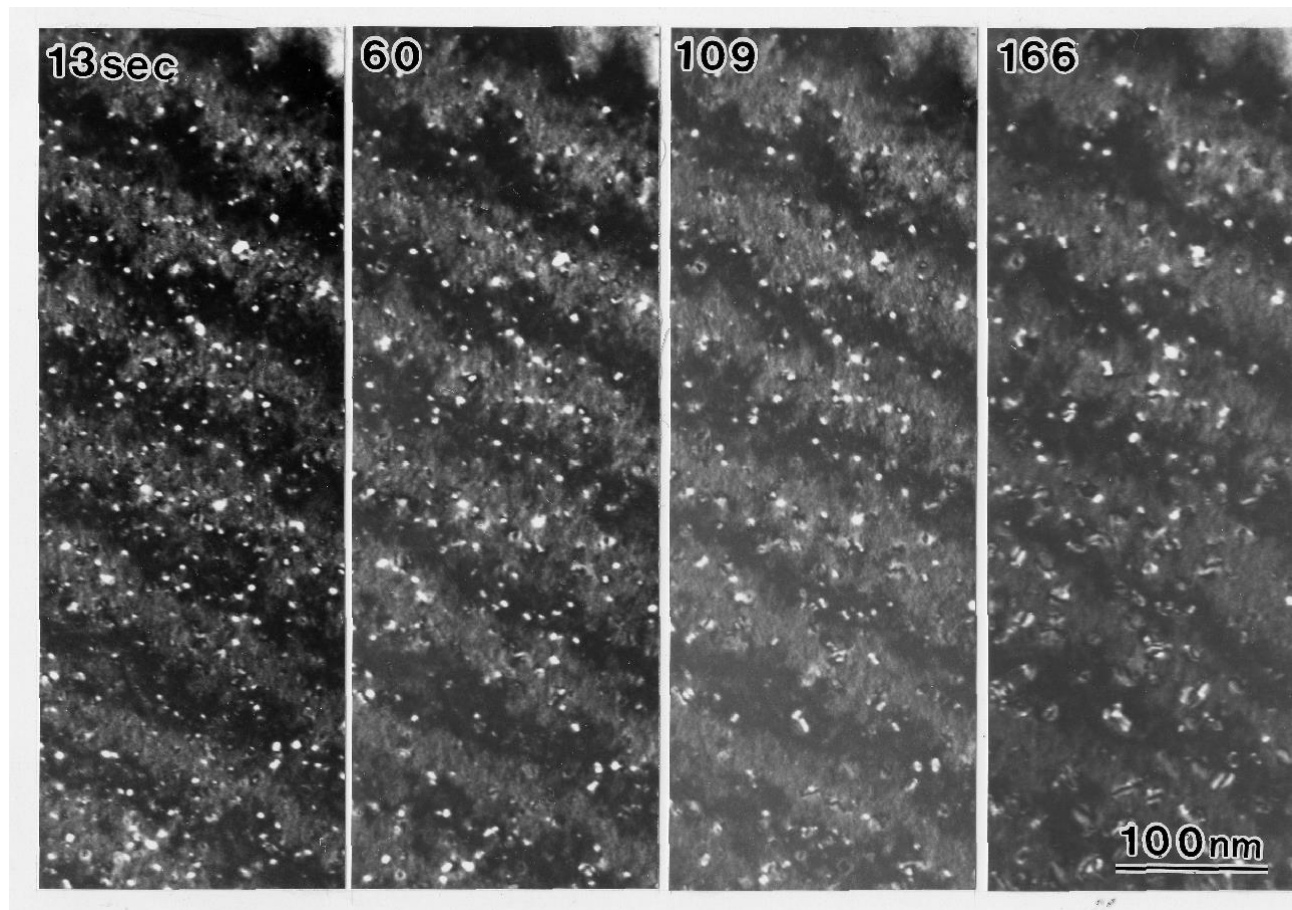


Figure 3-12 Progressive change of defect structures in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 353 K and subsequently annealed at 573 K, during electron irradiation (1 MeV, 1.4×10^{-3} dpa/s) at 573 K.

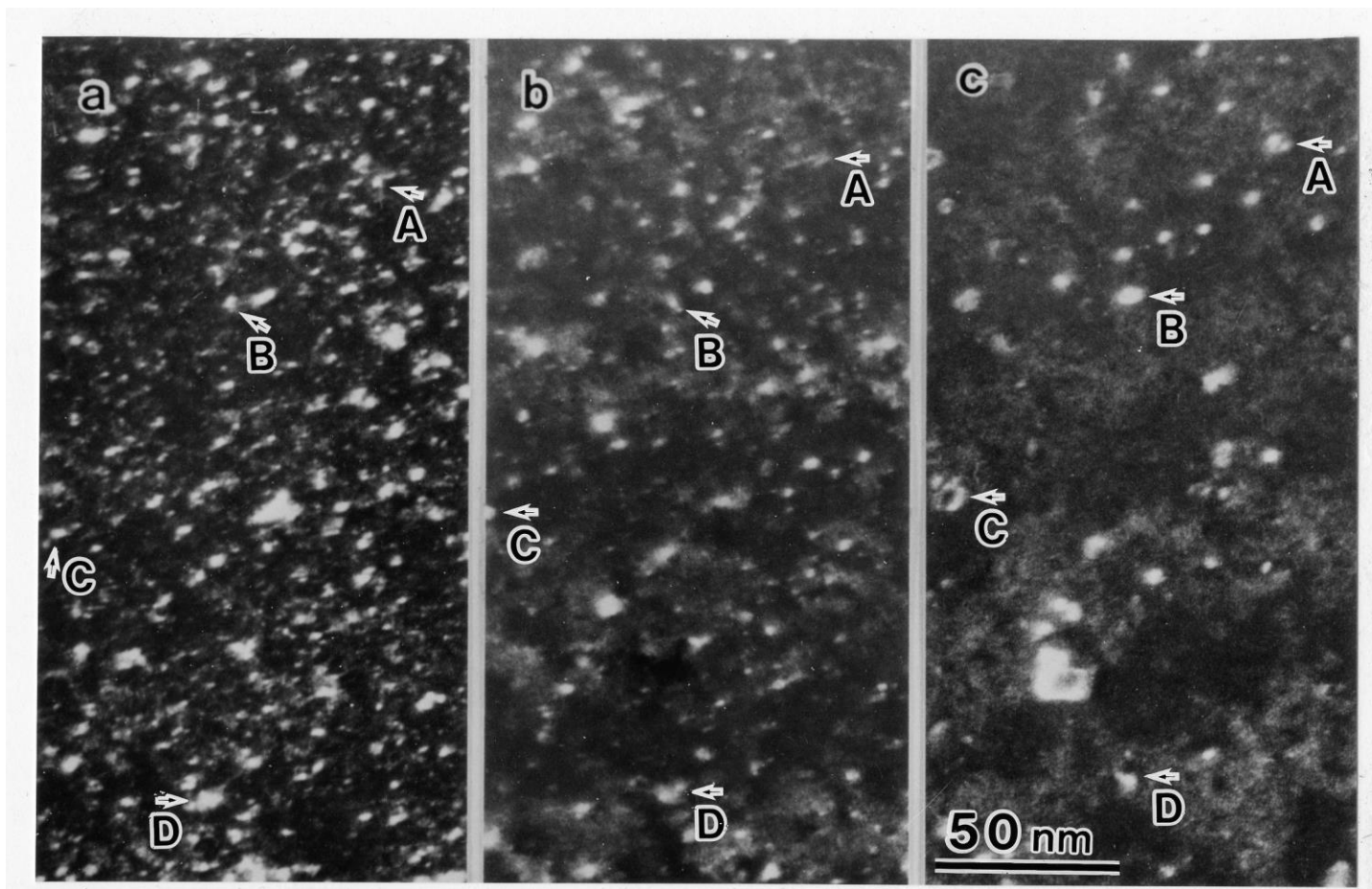


Figure 3-13 Defect structures in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated (0.33 dpa) at 353 K. (a) as irradiated, (b) after annealing at 573 K for 30 min, (c) after subsequent electron irradiation (1 MeV, 0.9 dpa) at 573 K.

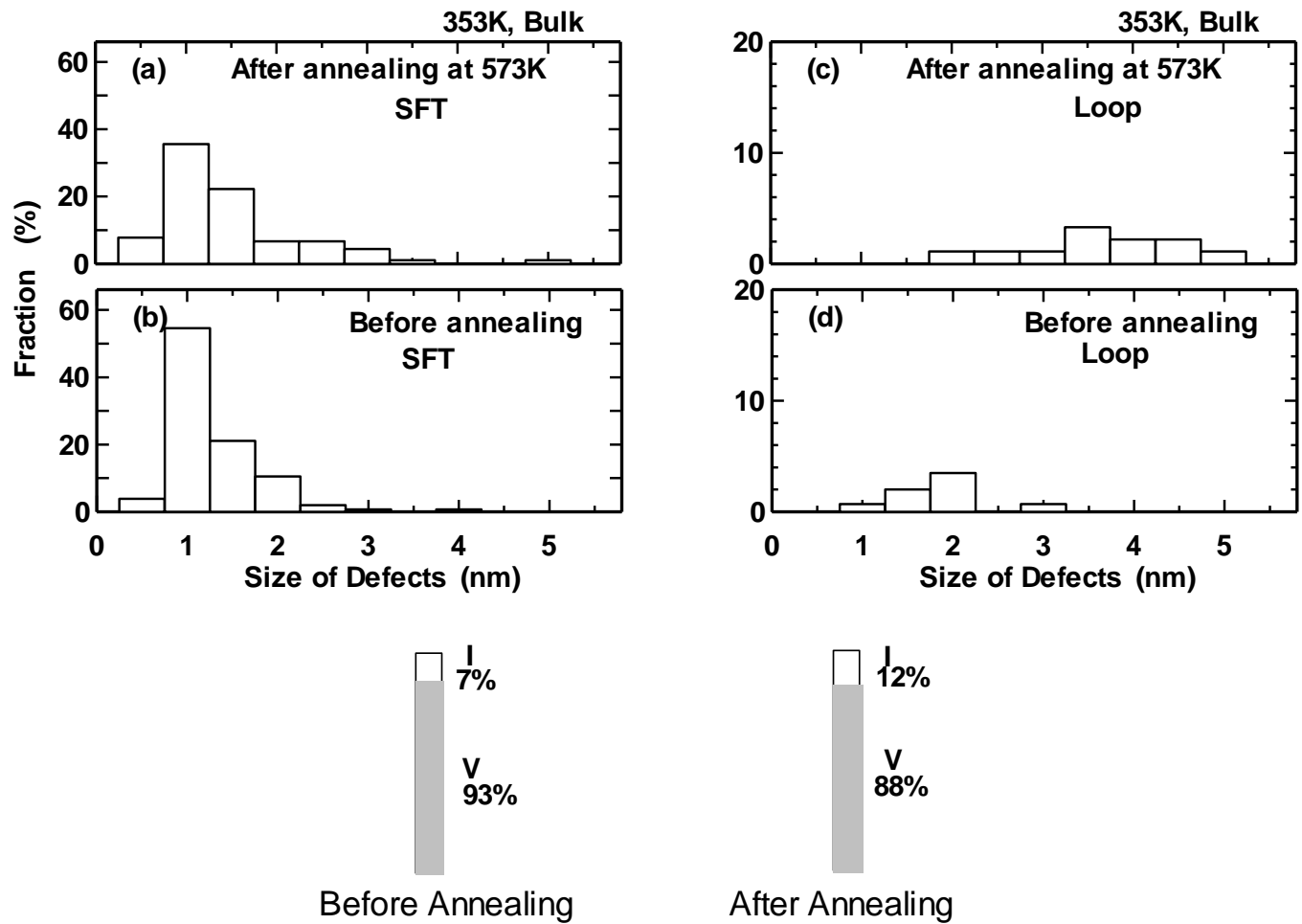


Figure 3-14 Size distribution and fraction of I and V-type defect clusters in Fe-15Cr-16Ni (bulk) neutron irradiated (0.33 dpa) identified by electron irradiation at 573 K, (a) SFT, (b) I-loop after annealing and (c) SFT, (d) I-loop before annealing.

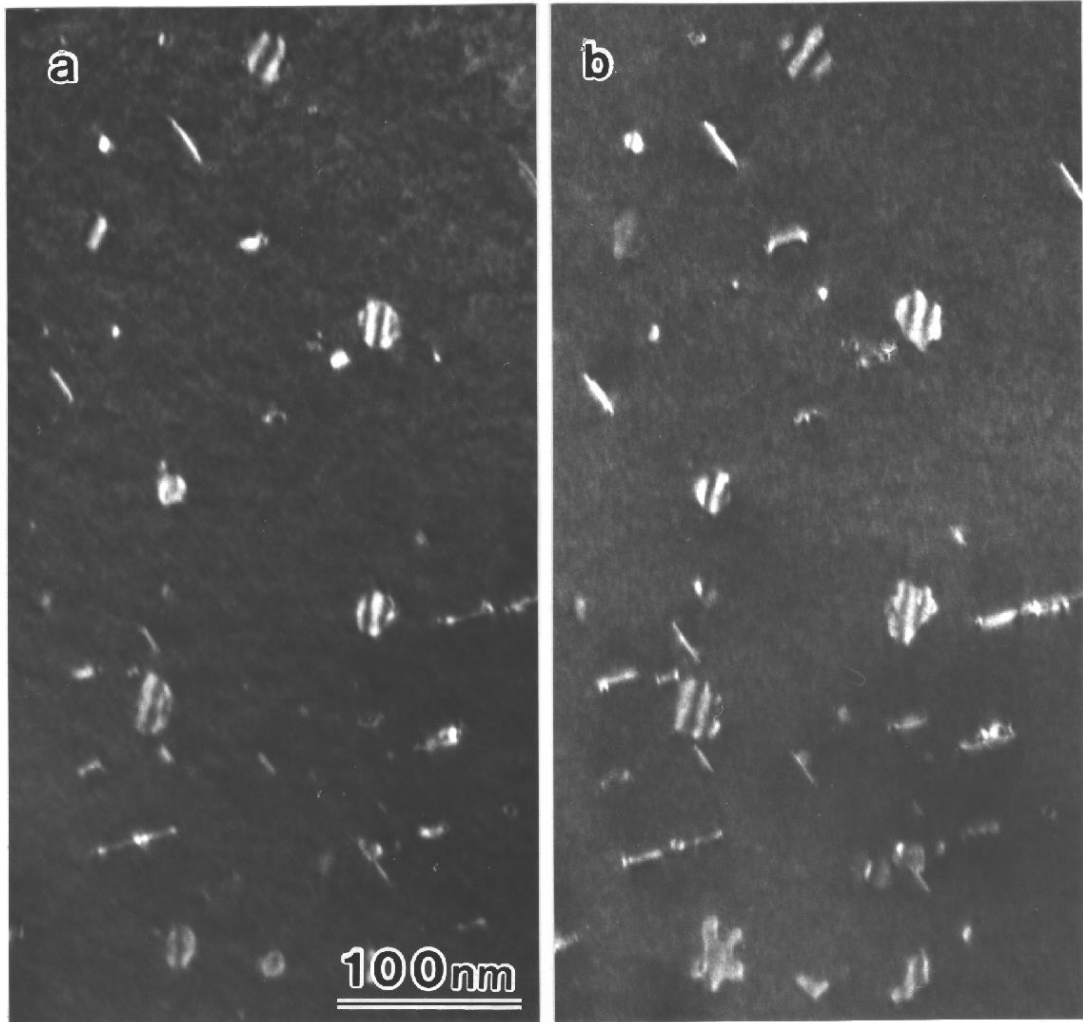


Figure 3-15 Comparison of defect structures in Fe-15Cr-16Ni (bulk) neutron irradiated (0.33 dpa) at 623 K, between (a) before and (b) after electron irradiation (1 MeV, 3.9 dpa) at 573 K.

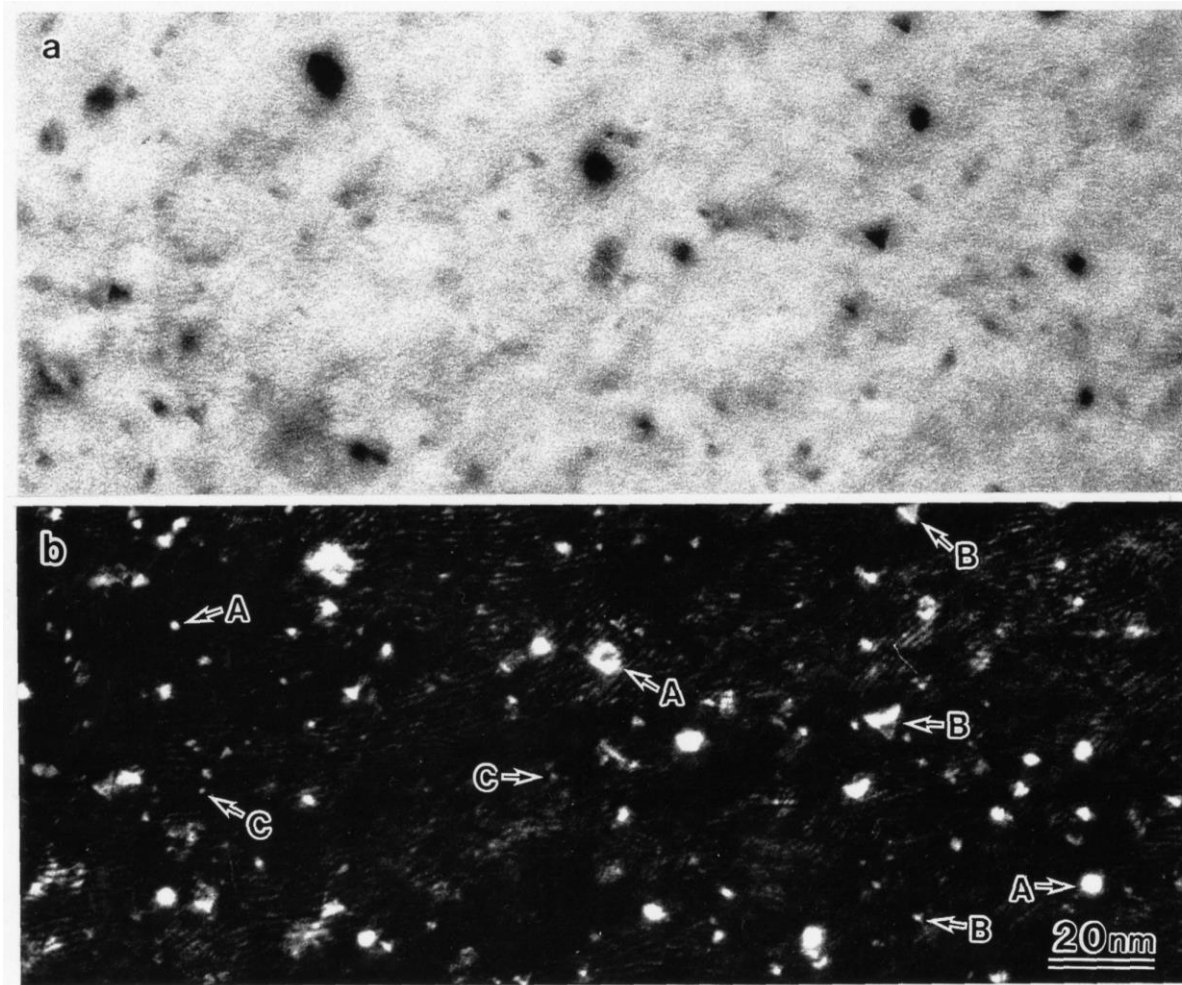


Figure 3-16 Comparison of (a) bright-field and (b) dark-field electron micrographs in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 473 K to 0.3 dpa as bulk.

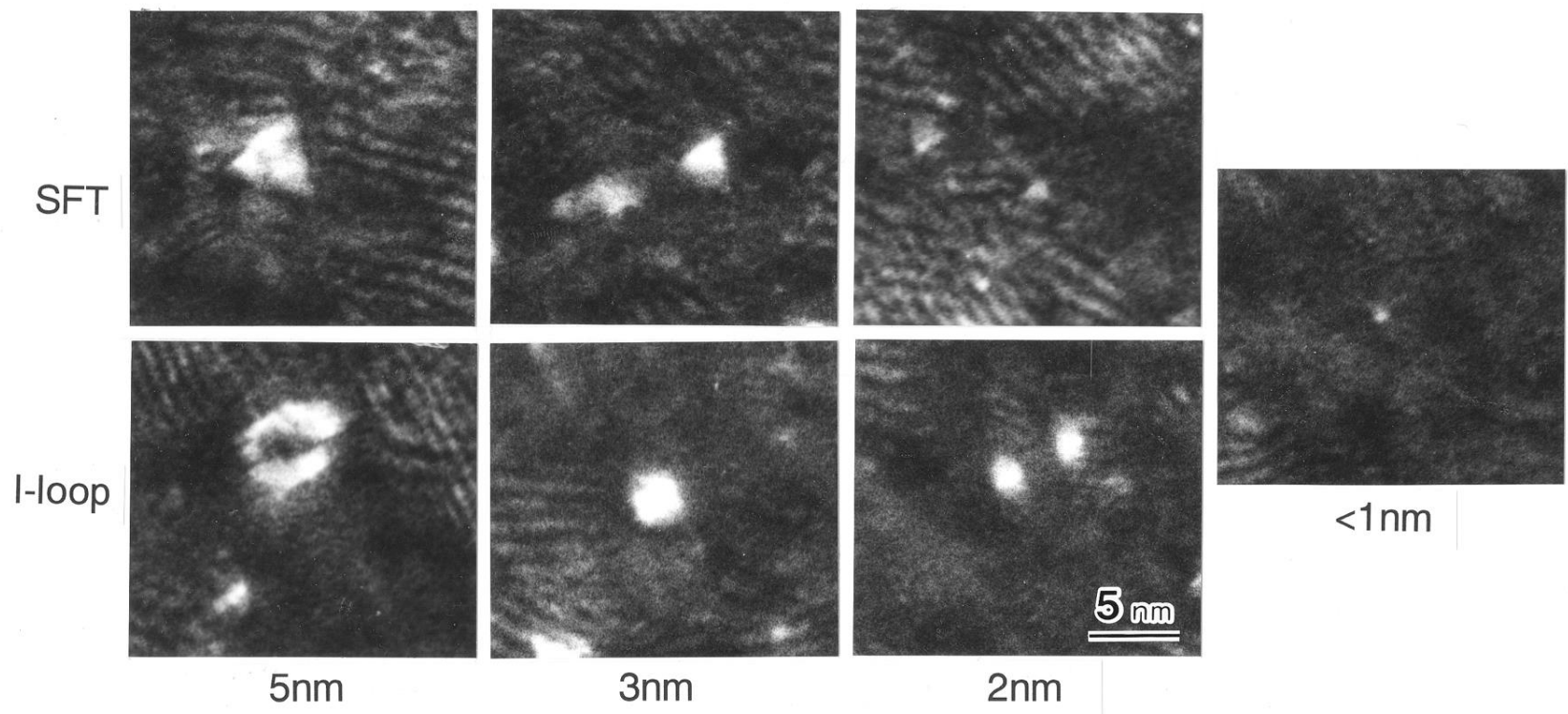


Figure 3-17 Electron micrographs both of V and I-type defect clusters having various size. Upper row shows SFT and bottom I-type dislocation loops.

第4章 中性子照射下の Fe-15Cr-16Ni の欠陥蓄積過程と照射温度依存

4.1 序

1.3 節で述べたように、数多くの研究が中性子により照射されたオーステナイト系ステンレス鋼について報告されているが、大多数の報告の目的は明らかに、核分裂炉および核融合炉の実機への応用に向けられている。その結果それらの力点は高照射量に置かれており、材料の損傷構造発達過程の基本的な機構の解明についてはあまりなされていない。3.1 節の一部で述べたように、核分裂または核融合炉の条件下での非常に複雑な材料の特性の解明のためには、現象の基本的な過程を解明することが重要である。

この章ではオーステナイト系ステンレス鋼の1つのモデル合金である Fe-15Cr-16Ni の中性子照射による欠陥蓄積過程とその温度依存についての結果を記述する。損傷構造発達の温度依存の複雑な現象に含まれる要素の理解を得るために単純化した実験を行い、解析を行った。実験における単純化は3つの要素について行った。照射した材料は高純度の合金を用いた。照射は原子炉の起動、停止時の過渡的な温度変動を含まないように制御した。また照射量は複雑な点欠陥反応が起こらない低照射量に制限した。

4.2 実験方法

試料は Fe-15Cr-16Ni を用い、照射は日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）の材料試験炉（JMTR）で改良型温度制御により行った。これらの詳細は第2章で述べた。照射温度は 373、473、573、623、673、773K で、照射量はそれぞれ 1.1、0.25、0.37、1.1、0.96、 1.1×10^{24} n/m² (>1 MeV)であった。弾き出しのしきいエネルギーを 40 eV と仮定し照射量を dpa に換算すると、それぞれ、0.33、0.08、0.11、0.33、0.29、0.33 dpa である（1 dpa は約 3.3×10^{24} n/m²）。また 2.2.3 節に記述した特別設計の照射リグ [1]の使用により、首尾一貫した照射場の下で欠陥蓄積過程の照射量依存を調べた。照射量は 1.9×10^{17} から 1.3×10^{24} n/m² ($5.7 \times 10^{-3} \sim 0.39$ dpa) の範囲で調べた。

損傷構造は主に加速エネルギー 200 keV の透過型電子顕微鏡（TEM : JEM200CX）で観察した。主として転位ループは通常の明視野像で観察し、より微小な点欠陥集合体、典型的には衝突カスケードから直接生成した微小な積層欠陥四面体（SFT）は暗視野弱ビーム法（DFWB 法）で観察した。

点欠陥集合体の熱的安定性を2種類の焼鈍によって調べた。1つは各温度で 30 min 保持した 50 K の昇温ステップによる等時昇鈍である。試料は TEM ホルダー付属の加熱ステージで 2×10^{-5} Pa の真空の下で加熱した。もう1つは 673 K 及び 723 K での等温昇鈍である。等温焼鈍では表面シンの影響を受けない点欠陥集合体の回復の挙動を検討するために、加熱後 TEM 観察の前に試料の電解研磨を行った。

以下の基本的な欠陥蓄積過程の考察における点欠陥集合体の型判定は、第3章に記述した電子線照射による結果および TEM 像の点欠陥集合体の形およびコントラストによる判定法を用いた。

4.3 結果

4.3.1 薄膜照射試料の損傷構造

2.1 節に述べたように TEM 観察に使用される薄膜試料に中性子照射により導入される損傷構造を調べることによって有益な情報を得る。即ち薄膜の薄い部分では照射により導入された格子間原子が原子空孔より素早く表面シンクへ逃散するので、薄膜の損傷構造から格子間原子と原子空孔の寄与を分離することができる。この節では薄膜の損傷構造からカスケード損傷の生成に対する原子空孔と格子間原子の役割について記述する。

Fig.4-1 は 3 つの温度、373 K、473 K および 573 K で照射した薄膜試料中の損傷構造を DFNB 法で観察した結果を示す。573 K を超す高温での観察は照射中の試料エッジ部分の酸化のために成功しなかった。点欠陥集合体の形およびコントラストから全ての試料で非常に細かい SFT および格子間原子型転位ループ (I-loop) が存在していることが分かった。両方の点欠陥集合体の数密度は照射温度の上昇につれて減少し、またそれらのサイズは増加した。Fig.4-2 は 3 つの異なる温度で照射された薄膜試料の SFT および I-loop の平面数密度の厚さによる変化を示す。それらは膜厚の非常に薄い部分では薄膜の厚さに比例して増加し、全ての照射温度で一定の厚さで飽和した。

Kiritani [2]によれば原子空孔型 (V 型) の点欠陥集合体の密度 N の蓄積速度 dN/dt は、カスケード損傷からの直接の生成割合 P と、存在している V 型点欠陥集合体による自由格子間原子の吸収による消滅との差によって記述される。格子間原子は V 型点欠陥集合体に加えて、転位、結晶粒界および表面のようなシンクで消滅する。格子間原子の行き先は βS および αN の 2 つの消滅に分けられる。ここで、 S はシンクの強度、 α と β はそれぞれ、原子空孔とパーマネントシンクの捕獲断面積である。消滅速度は単純に、以下の式により表わされる。

$$A = \frac{P\alpha N}{(\alpha N + \beta S)} \quad (4.1)$$

V 型点欠陥集合体の蓄積速度は生成と消滅の差で与えられ、

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= P - \frac{P\alpha N}{(\alpha N + \beta S)} \\ &= P \left(\frac{\beta S}{\alpha} \right) / \left(N + \left(\frac{\beta S}{\alpha} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

この式を初期条件 $t=0$ 、 $N=0$ で解くと、 N は

$$N = \left(\frac{\beta S}{\alpha} \right) \left\{ \left(1 + 2 \frac{\alpha P}{\beta S} t \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (4.3)$$

となる。この N の式は S が小さいときは $S^{1/2}$ に比例し、大きくなると一定値に漸近するが、その値は殆ど 0 である。薄膜試料の厚さはシンク強度 S の平方根に逆比例するので、Fig.4-2 に示される SFT の平面数密度の変化は式 (4.3) で記述されるように薄膜の厚さに従って増加する。

前の 3.3.1.3 節では、573 K で照射された薄膜試料の薄い部分での損傷構造が電子線照射によっ

て調べられ、膜厚の薄い所では厚い所と比較して V 型の点欠陥集合体の割合の高いことが示された。本節の結果と合わせて考察するとカスケードから生成した点欠陥集合体が主に SFT であり、自由移動点欠陥 (FMD) には影響されず、保存されることを意味する。V 型の点欠陥集合体の平面数密度は薄膜の非常に薄い部分では薄膜の厚さにつれて増加したが、それはある厚さで飽和した。この結果は V 型の点欠陥集合体が厚い所では格子間原子との反応により、いくらか消滅するものがあることを示唆する。しかしこの挙動は単純ではなく 5 章で再び議論する。薄膜の非常に薄い部分で得られた V 型の点欠陥集合体の平面数密度を厚さの勾配で割ると、衝突カスケードから直接生成する V 型点欠陥集合体の数密度が得られ、それらは 373、473、573 K でそれぞれ $1.5 \times 10^{24} / \text{m}^3$ 、 $2 \times 10^{23} / \text{m}^3$ 、 $3.5 \times 10^{22} / \text{m}^3$ と得られた。

次に、点欠陥集合体サイズの薄膜厚さによる変化を考える。Fig.4-3 は、様々な温度で照射した薄膜試料の種々の厚さにおける V 型および I 型の点欠陥集合体のサイズ分布を示す。より低温である 373 K においては、SFT のサイズは、自由移動格子間原子との反応により厚い部分で小さくなった。I-loop は自由移動格子間原子同士の反応によって厚い部分で大きくなった。より高温の 473 および 573 K では SFT のサイズは厚い部分で最早小さくならなかった。それは 373 K では原子空孔が殆ど動けないが 573 K ではかなり動けるためである。

衝突カスケードから直接形成された点欠陥集合体に関して多くの報告がなされている。例えばある研究者は V 型転位ループ [3, 4] の存在を提案している。更に I 型点欠陥集合体も提案された [5, 6]。一方 Kiritani [7] は衝突カスケードから直接形成された殆どの点欠陥集合体が V 型の SFT であると主張した。本章の結果はカスケード損傷構造形成に関する Kiritani のモデルを支持する。即ち V 型点欠陥集合体として SFT が衝突カスケードから直接形成され、薄膜試料の非常に薄い部分でそれらが生成したままの状態と保存される。一方格子間原子はカスケード領域から放出され FMD として振る舞う。それらの濃度はシンク強度や照射温度に依存し、一部は SFT と反応し一部は I-loop と反応する。

4.3.2 バルク照射試料の損傷構造

4.3.1 節では薄膜中に導入される損傷構造について記述した。薄膜試料では衝突カスケードから直接形成した V 型点欠陥集合体を観察することができるが、高温では照射中に酸化するので低い温度で照射された試料に限られる。それに反して、バルク試料では TEM 観察を照射後の電解研磨後に行うので、観察はまさに幅広い温度範囲で可能である。バルク試料の損傷構造の温度依存をこの節で記述する。しかしバルク試料での損傷構造はそれが生成直後のものではなく、FMD により変化したものであることに注意しなければならない。

Fig.4-4 は、373、473、573、623、673 および 773 K の 6 つの温度で約 0.3 dpa (>1MeV) まで照射されたバルク試料中に導入された損傷構造を示す。373 K および 473 K の損傷構造は高密度の微小な SFT および I-loop の混合であった。573 K ではかなり大きなサイズとなった I-loop と小さな SFT が混合した状態であり、若干の分散したボイドが観察された (Fig.4-7)。Fig.4-5 および Fig.4-6 は SFT および I-loop のサイズ分布の照射温度依存を示す。SFT および I-loop のサイズは温度と

もに増加し、両者の数密度は減少した。I-loop のサイズは特に 623 K 以上で急速に増加した。これは数密度が低下したためである。

Fig.4-7 は様々な温度で導入されたポイドを示す。いくつかの典型的なポイドを各写真中の矢印によって示した。約 0.3 dpa 以下の照射量では 473 K および 773 K で照射したバルク試料では TEM によりポイドは観察されなかった。573 K では SFT とポイドが共存し、623 K を超える温度では殆ど全ての V 型の点欠陥集合体はポイドで存在した。Fig.4-8 に 3 つの温度でのポイドのサイズ分布を示す。ポイドのサイズは照射温度とともに増加しそれらの数密度は減少した。例えば、約 0.3 dpa まで照射した試料でのポイドの平均サイズ、および数密度は 573 K で 4 nm および $1.0 \times 10^{21} / \text{m}^3$ 、そして 673 K で 12 nm および $5.1 \times 10^{19} / \text{m}^3$ であった。V 型の点欠陥集合体は 573 K 以下では SFT として、573 K を超えるとポイドとして存在した。573 K では、SFT とポイドは共存した。I 型点欠陥集合体は調べた全ての温度 (373 ~ 773 K) で I-loop として存在した。

4.3.3 薄膜試料とバルク試料の損傷構造の比較

薄膜中の損傷構造から、衝突カスケードにより直接形成された点欠陥集合体についての情報が得られた。一方バルク試料では損傷構造は FMD との反応により変えられる。薄膜試料とバルク試料の損傷構造を比較することによって、FMD を含むカスケード損傷構造の全体像を描くことができる。

Fig.4-9 は 373、473 および 573 K で照射した薄膜試料とバルク試料の損傷構造の比較を示す。Table 4-1 は薄膜およびバルクとして照射した試料に形成された、V 型および I 型点欠陥集合体の数密度の比較である。薄膜試料のデータは 4.3.1 節の薄膜試料の非常に薄い部分で評価した値を引用した。バルク試料においては SFT および I 型の点欠陥集合体の数密度は単に反対の型の点欠陥との相互消滅により小さくなっている。バルク試料におけるこれらの点欠陥集合体のサイズは、Fig.4-3 に示した薄膜試料の厚い部分で形成されるそれらと同等である。

本試料の中性子損傷構造の全体像については 4.4.3 節で詳細に述べる。

4.3.4 欠陥蓄積過程の照射量依存

欠陥蓄積の照射量依存から、照射により生成する衝突カスケード間の相互作用が解明される。Kiritani [8] は FCC 金属および合金中の損傷構造の半定量的分析から、衝突カスケードを伴った照射中の V 型点欠陥集合体の蓄積の照射量依存のモデルを Fig.4-10 に示すように提案した。低い照射量のステージ I は照射量の 2 乗に比例し、照射中カスケードからの V 型点欠陥集合体の生成は他のカスケードからの衝撃の助けが必要である。ステージ II は、照射量に比例し、カスケードから直接形成される V 型点欠陥集合体は全て顕在化する。I 型点欠陥集合体に吸収されない自由移動の格子間原子により V 型点欠陥集合体が消滅すると、照射量に比例するが、ステージ II よりも蓄積速度が低いステージ II' が現れる。ステージ III は照射量の平方根に比例する。この挙動は典型的な照射効果であり、FMD による点欠陥集合体の形成を意味する。最終段階 (ステージ IV) では V 型点欠陥集合体の数は空間的なカスケードのオーバーラップによりあるレベルで飽和する。

これはカスケード内で V 型点欠陥集合体は形成されるが、そのカスケードから放出される格子間原子により隣接する V 型点欠陥集合体が消滅することによる。

Fig.4-12 および 4-13 は 473 K で照射された薄膜試料およびバルク試料の照射量による損傷構造の変化をそれぞれ示す。この照射では、試料は予定した時間、照射された後に 2.2.3 節に述べた特別な装置により照射場から引き抜かれた。両方の試料には非常に微小な SFT および I-loop が観察された。それらの数密度は照射量につれて増加した。Fig.4-11 は薄膜およびバルク試料の照射量による V 型の点欠陥集合体の数密度の変化を示す。薄膜試料およびバルク試料での V 型点欠陥集合体の数密度の照射量に対するべき乗は殆ど同じで、それぞれ 0.7 と 0.8 であった。これらの値は 1 と 1/2 の間であり、Fig.4-10 に示されるステージ II と III の間の過渡期である。照射量依存のもう 1 つの特徴は薄膜試料とバルク試料で点欠陥集合体の数密度の差が小さいということである。これは他の金属に比べて、ステンレス鋼では格子間原子の移動度 (0.9 eV) が小さいことと、原子空孔の移動度 (1.3 eV) と格子間原子のその差が小さいことに起因している。

Watanabe *et al.* [9] は同様のリグを用いた JMTR 照射で Fe-16Cr-17Ni 中の点欠陥集合体の数密度の照射量依存を調べ約 0.7 の値を得ている。この値は本研究の結果とよく一致している。Fig.4-14 は 573 K で照射したバルク試料での損傷構造の照射量変化を示す。Fig.4-11 には 573 K でバルク照射した V 型の点欠陥集合体の数密度の照射量による変化も示した。点欠陥集合体は 0.06 dpa までは観察されなかった。非常に微小な点欠陥集合体は、0.12 dpa を超える照射量から生成し始め、それらの数密度は照射量につれて増加した。この温度で点欠陥集合体が低い照射量で全く観察されないという事実は非常に興味深い。3.3.2.2 節の議論から 573 K では格子間原子だけでなく原子空孔の多くもカスケード領域から放出されることが示唆された。573 K のより低い照射量では、SFT はカスケードからの衝撃の効果がないため顕在化し難いからである。照射量の増加により点欠陥集合体が増加することについては後の 4.4.2 節で再び議論する。

4.3.5 点欠陥集合体の熱的安定性

この節では照射によって導入された欠陥の焼鈍による熱的安定性について述べる。熱的安定性に関する情報は中性子照射によって一旦生成した欠陥の挙動のみならず、衝突カスケードから直接生成する過程についての理解に必要である。衝突カスケードから直接生成する欠陥の熱的安定性についても後の節で直接議論する。

4.3.5.1 点欠陥集合体の TEM 内等時焼鈍による回復

中性子照射試料での I 型および V 型点欠陥集合体の回復過程を等時焼鈍によって調べた。バルク状態で照射し、その後電解研磨した試料を TEM 内で等時焼鈍し観察した。薄膜試料では不安定な点欠陥集合体から放出された点欠陥が、残存する点欠陥集合体と反応することなく素早く表面シンクへ逃散するため、等時焼鈍実験から点欠陥集合体固有の熱的安定性に関する情報が得られる。

Fig.4-15 は 353 K で中性子照射したバルク試料の等時焼鈍中の損傷構造の変化を示す。焼鈍前の

試料では高密度の非常に微細な SFT と I-loop が観察された。Fig.4-16 は等時焼鈍中の点欠陥集合体の数密度の等時焼鈍温度による変化を示す。点欠陥集合体は約 373 K の低温から消え始め、新しい点欠陥集合体が 500~600 K 付近で現われた。773 K の高温度においてもかなりの数の点欠陥集合体は消滅しなかった。Fig.4-17 は焼鈍温度、373、573 および 773 K での V 型、I 型そして新しく生成した点欠陥集合体のサイズ分布の変化を示す。473~573 K の間で消滅した殆ど全ての点欠陥集合体は V 型と判定され、最終の焼鈍温度、773 K で残存していた多くの点欠陥集合体は形およびコントラストから I 型と判断された。

新しく生成した点欠陥集合体の型の判定は若干難しいが、V 型と思える。Shimomura *et al.* [10] は 14 MeV および核分裂中性子で照射した純金属中での点欠陥集合体の回復挙動を TEM で調べ、ステージ III の温度で V 型の点欠陥集合体の消失および新しい点欠陥集合体の出現を観察した。新しく生成した点欠陥集合体については、それらが μm 以下の V 型であると主張した。O. Dimitrov *et al.* [11] はステンレス鋼モデル合金中の電気抵抗率の回復挙動から、400~600 K の間に回復する点欠陥集合体の移動の活性化エネルギーの値を 1.32 eV と報告した。この値は原子空孔の移動エネルギーのそれと同一である。Kuramoto *et al.* [12] は、高エネルギー電子線照射された Japan Primary Candidate Alloy (JPCA) の陽電子消滅寿命を測定し、523 K 以上の陽電子消滅寿命の変化は原子空孔の移動によることを指摘した。従って、中性子照射した Fe-15Cr-16Ni 中に焼鈍により新しく生成した点欠陥集合体が V 型であるという判断は妥当であると考えられる。

4.3.5.2 点欠陥集合体のバルク試料中の等温焼鈍による回復

4.3.5.1 節で薄膜として等時焼鈍された点欠陥集合体の熱的安定性についての結果を述べた。薄膜では熱的に不安定な点欠陥集合体から放出された点欠陥は速やかに表面シンクへ逃散する。一方表面シンクを持たないバルク試料の場合には、回復挙動は点欠陥集合体から放出された点欠陥と予め存在する点欠陥集合体との反応で変化することが予想される。バルク条件での熱的安定性を調べることには 2 つの目的がある。1 つは実際的な環境下での回復の挙動について情報を得ることである。もう 1 つは核融合炉のような温度変動が起きる照射下での欠陥挙動についての知見を得ることである。

バルク状態での点欠陥集合体の回復特性を調べるためには、表面のようなシンクのない条件を作ることが必要である。そのため試料を各焼鈍後に電解研磨し、表面シンクの影響を受けない部分の TEM 観察を行った。等温焼鈍は 4.3.5.1 節での等時焼鈍の結果に基づき、適当な焼鈍時間でかなりの量の点欠陥集合体の回復が起こる温度で行った。2 つのシリーズの等温焼鈍を行った。353 K で照射したバルク試料の 673 K と、473 K で照射したバルク試料の 723 K での焼鈍である。

Fig.4-18 は 473 K で 0.3 dpa まで中性子照射したバルク試料の 723 K での等温焼鈍中の損傷構造の変化の例を示す。それぞれ焼鈍後電解研磨を行うため、各写真の場所および厚さ勾配は同じではない。各写真の縦方向の中央位置を厚さ 80 nm (Fig.4-18 の左の矢印) にそろえた。Fig.4-19 は 2 つのシリーズでの等温焼鈍時間と点欠陥集合体の数密度の変化を示す。等温焼鈍した 2 つの試料では V 型点欠陥集合体の数密度が焼鈍の初期に僅かに増加し、その後 V 型および I 型の点欠

陥集合体は焼鈍時間とともに減少した。初期の V 型点欠陥集合体の数密度の増加は 4.3.5.1 節でも見られた新しい点欠陥集合体の出現と対応しているが、TEM では観察できないマトリックス中の微小な V 型点欠陥集合体が観察可能な構造になったことによるものである。以後の I 型点欠陥集合体の消滅は V 型の点欠陥集合体から放出された原子空孔との相互作用による消滅である。723 K のより高い焼鈍温度では V 型点欠陥集合体の分解による原子空孔のより速やかな放出により、623 K の等温焼鈍よりも速やかな消滅を引き起す。

Fig.4-20 と 4-21 はそれぞれ 673 および 723 K で等温焼鈍を行った 2 つの試料での SFT と I-loop の焼鈍時間によるサイズ分布の変化を示す。353 K と低い温度で照射された試料では多くの微小 V 型点欠陥集合体は短い時間の焼鈍により消失する。これは欠陥サイズの小さい V 型点欠陥集合体の分解速度がより大きいからである。

4.4 考察

以上述べたように中性子照射により Fe-15Cr-16Ni 中に導入された各点欠陥集合体の型、サイズ、数密度を決定した。更に薄膜試料での各点欠陥集合体の深さ分布も調べた。以後第 3 章の結果および本章の結果を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼の典型的なモデル合金、Fe-15Cr-16Ni における種々の照射条件（照射温度、シンク濃度）でのカスケード損傷構造を、(a) 衝突カスケードから直接形成された点欠陥集合体、(b) V 型点欠陥集合体の核生成過程、(c)カスケード損傷構造の全体像、(d) 両方の型の点欠陥集合体の核生成の活性化エネルギーの観点から考察する。

4.4.1 カスケードから直接生成する点欠陥集合体

中性子照射した薄膜試料の非常に薄い部分では I 型の点欠陥集合体が非常に少ない（第 3 章の Table3-1 の 373 K で照射された試料中の I 型および V 型欠陥集合体の比参照）。これは以下の 2 つの理由による。第 1 はカスケード内では原子空孔が中心部に、格子間原子がその周辺部にできるため格子間原子集合体を作り難いこと。第 2 に I 型点欠陥集合体の核が衝突カスケードで生成したとしても、それらの一次元的に長い距離の拡散 [13] により、表面シンクへ逃散することである。一方衝突カスケードから直接生成した V 型の点欠陥集合体は薄膜の非常に薄い部分では、格子間原子の影響を受けずよく保存される(特に、低い照射温度の場合)。これらの考察に基づいて、衝突カスケードから直接生成した V 型の点欠陥集合体の数密度を薄膜試料の非常に薄い部分の結果から評価することができる。

中性子照射した Fe-15Cr-16Ni 中に観察された V 型点欠陥集合体は全て小さく、また PKA に与えられたエネルギーが広範囲であるにもかかわらず Fig.4-3 に示すように、それらのサイズ分布は極めて狭い。それらは全体として、大きな衝突カスケードではなくサブカスケードから生じていることを強く示唆する。従ってこれらの考察は平均のサブカスケード・エネルギーとして単一の V 型点欠陥集合体生成に割り当てられた平均エネルギーを評価することを可能にする。

Kiritani [14] はサブカスケード・エネルギーを単一の V 型点欠陥集合体に与えられるエネルギーとして、Kinchin-Pease モデルと同様のしきい値タイプの近似を用いて評価した。サブカスケード

ド生成エネルギー E_{SC} を仮定し、もし PKA エネルギーが E_{SC} 未満である場合、サブカスケードは生成しない。PKA エネルギーが E_{SC} より大きく、 $2E_{SC}$ より少ない場合、生成するサブカスケードの数は

$$\int_{E_{SC}}^{2E_{SC}} \sigma(E_p) \phi(E_p) dE_p \quad (4.4)$$

ここで、 $\sigma(E_p)$ は E_p のエネルギーを持つ PKA の衝突の断面積であり、 $\phi(E_p)$ は E_p の PKA エネルギーを持つ中性子スペクトルである。もし PKA エネルギーが $2E_{SC}$ より大きい場合、サブカスケードの数は以下となる。

$$\int_{2E_{SC}}^{\infty} \frac{E_p}{2E_{SC}} \sigma(E_p) \phi(E_p) dE_p \quad (4.5)$$

Fe-15Cr-16Ni についての E_{SC} の算定の手順は以下のとおりである。Shimomura [15] は JMTR で照射された Fe-15Cr-16Ni の PKA エネルギー・スペクトル (断面積と PKA エネルギーの関係) を鉄、ニッケルおよびクロムの PKA スペクトル・データから合成により計算した。Fig.4-22 は計算された Fe-15Cr-16Ni の PKA エネルギー・スペクトルである。373 K で 0.33 dpa (>1 MeV) 迄中性子照射した薄膜試料での V 型点欠陥集合体の数密度、 $1.5 \times 10^{24} / \text{m}^3$ (Table 4-1 を参照) を使用して、 E_{SC} を 135 keV と決定した。この E_{SC} は回転ターゲット中性子源 (RTNS-II) の 14 MeV 中性子で照射された金、銀および銅の値、約 10 keV の値 [14, 16] より遥かに大きい。この大きなサブカスケード・エネルギー値は Fe-15Cr-16Ni の中で観察された衝突カスケードから直接生成した V 型点欠陥集合体の数密度が他の純粋な FCC 金属中のそれと比べて、非常に少ないことを反映している。V 型点欠陥集合体を形成するのに必要なエネルギーは上記の値ほど大きくない。かなりの割合のサブカスケードが TEM で観察可能な点欠陥集合体に至らず、存在している可能性がある。JMTR 照射の場合カスケードから SFT が生成するとき TEM に見えない点欠陥集合体として存在するという理由は、PKA エネルギーが核融合中性子に比べて小さいため 1 つのカスケード内のサブカスケード数が少なく 4.3.4 節で述べた衝撃の効果が少ないことによると考えられる。このように、例えばカスケードがサブカスケードに分割されても、サブカスケードから形成される V 型点欠陥集合体のサイズおよび数は PKA エネルギー・スペクトルに依存する。何故ならばカスケードからの衝撃の効果は PKA エネルギーに関連するからである。

573 K で同じ量照射された試料では、衝突カスケードから直接生成した V 型点欠陥集合体の数密度は Table 4-1 に示されるように $3.5 \times 10^{22} / \text{m}^3$ であった。その値は照射量に若干の違いはあるが、373 K の 1/40 である。より高温での V 型点欠陥集合体の数密度の減少の理由は、SFT の熱的不安定性により原子空孔もカスケード領域から離脱することによると考えられる。

4.4.2 カスケードから直接生成する原子空孔型点欠陥集合体の核形成の温度依存

4.3.1 節および 4.3.5.1 節で、薄膜試料での照射温度による点欠陥集合体の数密度とサイズの変化

および薄膜試料での等時焼鈍中の変化を考察した。Fig.4-23 (a)、(b)はバルク試料として 353 K で照射後と 373 および 573 K での等時焼鈍後、(c)、(d)は等時焼鈍と同じ 2 つの温度で照射した薄膜試料の V 型点欠陥集合体のサイズ分布の変化の比較である。薄膜試料の非常に薄い部分を比較する理由は FMD によって影響を受けずに保存される衝突カスケードから直接生成した損傷構造を考察するためである。Fig.4-23(c)、(d)は大きな点欠陥集合体が高温で生成していることを示す。薄膜で照射されたものと等時焼鈍されたデータを比較すると、より高い照射温度で微小なサイズの点欠陥集合体が減少している原因が衝突カスケードから点欠陥集合体の核が一旦生成し成長する前に消滅したのか、最初から生成しなかったのかを判断することができる。もし微小な V 型点欠陥集合体が一旦生成しその温度で消滅したとすると、より低い温度で照射によって導入された微小な点欠陥集合体は等時焼鈍温度の上昇によって消滅しなければならない。しかし Fig.4-23(a)、(b)が示すように、微小なサイズの点欠陥集合体は必ずしも高温度までの焼鈍によって消滅していない。従って高い照射温度で微小な V 型点欠陥集合体が存在しない理由は一旦生成した集合体の消滅ではなく、最初からカスケード内で生成しなかったことによると結論付けられる。

4.4.3 Fe-15Cr-16Ni の照射損傷構造

4.4.1 節および 4.4.2 節で、衝突カスケードから直接生成した点欠陥集合体について議論した。しかし損傷構造は様々な条件の下で変わる。例えばバルク試料では損傷構造は衝突カスケードから放出される FMD により変化し、高い照射温度では格子間原子のみならず原子空孔もカスケード領域から放出され変化し、結果として異なる損傷構造に変化する。この節では核分裂中性子照射された Fe-15Cr-16Ni の損傷構造の全体像について述べる。

4.3.1 節で述べたように、薄膜試料の非常に薄い部分においては SFT の平面数密度は薄膜厚さに比例して増加し、また 373 K では SFT のサイズが薄膜の厚い部分で減少した。これらの結果は 373 K というかなり低温では SFT が衝突カスケードから直接生成し、薄膜試料の非常に薄い部分ではカスケード直後の状態で保存され、それらが薄膜試料のより厚い部分あるいはバルク試料中では自由に移動する格子間原子との反応によって変化することを示す。一方より高温度の 573 K では、薄膜試料の非常に薄い部分での SFT の数密度は 373 K の場合の 1/40 となり、バルク試料では SFT とボイドが共存した。これらの結果は 573 K では格子間原子に加えて多くの原子空孔がカスケード領域から放出され、それらの一部がボイドの生成に寄与すると解釈出来る。

第 3 章および本章で得られたデータから、様々な照射温度やシンク強度の条件下の点欠陥の挙動について考察する。Fig.4-24 は、Fig.4-2、Fig.4-3 および Table 4-1 に示した点欠陥集合体およびサイズの数密度のデータから、様々な条件（照射温度および試料の形状）下での点欠陥集合体の中に保持された点欠陥の数密度を示す。373 K の照射量は 0.33 dpa であるので、照射により $2.6 \times 10^{28}/\text{m}^3$ の格子間原子および原子空孔が生成し、573 K は 0.11 dpa であるので、 $8.8 \times 10^{27}/\text{m}^3$ の格子間原子と原子空孔が生成する。まず 373 K でのバルク試料と薄膜試料間の損傷構造を比較する。Table 4-1 に示したように、薄膜試料での V 型点欠陥集合体の数密度は $1.5 \times 10^{24}/\text{m}^3$ であり、含まれる原子空孔の数は $1.5 \times 10^{25}/\text{m}^3$ (この値は SFT の平均サイズおよび数密度から Table1-3 を用いて

求めた)であった。弾き出された格子間原子と原子空孔の 99.94 %は衝突直後に相互消滅したことになる。生成した全ての SFT が薄膜試料の非常に薄い部分で保存され、それと同数の格子間原子がカスケード領域から放出され、表面シンクへ逃散するとみなせる。一方同じ照射量のバルク試料での V 型の点欠陥集合体の数密度は、 $4 \times 10^{23} / \text{m}^3$ (原子空孔数 : $3.2 \times 10^{24} / \text{m}^2$ (薄膜試料の非常に薄い部分の 21 %))であった。薄膜試料とバルク試料間の V 型点欠陥集合体の数密度の比較から、衝突カスケードから直接形成された SFT の約 73 % (原子空孔数で約 80 %) はこの温度で FMD との反応により、消滅したことになる。薄膜試料とバルク試料間の SFT 中の原子空孔の数密度の差は、約 $1.2 \times 10^{25} / \text{m}^3$ である。これらは格子間原子との相互作用で消滅したものであり、全ての FMD の 80 %はバルク試料中でこのために消滅したことになる。また、それらの残りの 20 %は I 型の点欠陥集合体の生成に寄与する。

次に高温の 573 K の場合を検討する。この温度での薄膜試料の非常に薄い部分での SFT の数密度は、 $3.5 \times 10^{22} / \text{m}^3$ (原子空孔数 : $6.7 \times 10^{23} / \text{m}^3$) であった。照射量がやや異なるが、373 K のその僅か 4.5%である。残りの原子空孔は、カスケード領域から放出され、表面シンクへ逃げる。バルク試料では、SFT として $2.0 \times 10^{24} / \text{m}^3$ の原子空孔が含まれており、カスケード領域から放出された原子空孔のうち、 $1.3 \times 10^{24} / \text{m}^3$ の原子空孔が SFT に戻り、 $2.7 \times 10^{24} / \text{m}^3$ の原子空孔がボイド生成に寄与し、残った原子空孔は相互消滅に費やされたことになる。一方格子間原子は $1.2 \times 10^{25} / \text{m}^3$ が原子空孔との相互消滅に費やされ、 $1.1 \times 10^{24} / \text{m}^3$ が I-loop の生成に寄与する。より高い照射温度では、カスケード領域から放出された原子空孔は最早 SFT を生成せず、ボイドを生成する。上記の評価では、TEM で見えない点欠陥集合体やバルク試料中でシンクへ逃散する欠陥の量は考慮していない。

Kiritani *et al.* は反跳エネルギー解析からいくつかの FCC 金属中のカスケード損傷構造について以下のように提案した[17]。20,000 K 以上の局所的な温度上昇に相当する数 eV のエネルギーが高エネルギー粒子の衝突過程を通じて固体内原子に与えられる。カスケード領域での局所的な温度上昇の後に、カスケード領域の中央部に SFT が生成し、原子空孔との相互消滅を免れた格子間原子の一部がカスケード領域から放出される。

Averback *et al.* は高エネルギー粒子による衝突の後の冷却過程をシミュレーションにより評価した[18]。低い照射温度の場合には、カスケード領域は比較的速く冷却される。それに反して高い照射温度の場合にはマトリックスが平衡状態に達するのに比較的長い時間がかかる。カスケード領域が長い時間、より高い温度に保持されることによって、SFT は不安定になり解離して原子空孔はカスケード領域から放出される。原子空孔の一部は SFT に戻るが、それらの残りの部分はボイドの生成に寄与する。より高い温度である 623 K では、SFT は最早安定ではない。

次に照射量の影響を検討する。473 K では V 型の点欠陥集合体は殆ど照射量の 1 乗 ($n = 0.8$) に比例して蓄積された。この結果は V 型点欠陥集合体が衝突のイベントの数に比例して生ずること、そして約 0.3 dpa 程度の照射量まではカスケード間の相互作用は生じないことを意味する。カスケード領域から放出される原子空孔の割合は照射温度の上昇につれて増加する。4.3.5 節および 4.4.1 節の結果は微小な V 型点欠陥集合体の核が照射の初期から形成されず、573 K の低い照射量

では点欠陥集合体が形成されないことを示した。

4.4.4 点欠陥集合体の核生成の活性化エネルギー

Yoshida *et al.* [19] および Kiritani *et al.* は速度論を使用し、電子線照射した様々な金属に導入された欠陥の挙動について議論した[20]。定常的な電子線照射下では、導入される格子間原子と原子空孔の濃度は、以下のように表わされる。

$$\frac{dC_I}{dt} = P - Z_{IV}(M_I + M_V)C_V C_I - M_I C_{SI} C_I - Z_{IL} M_I C_{SL} C_I \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_V}{dt} = P - Z_{IV}(M_I + M_V)C_V C_I - M_V C_{SV} C_V - Z_{VL} M_V C_{SL} C_V \quad (4.7)$$

ここで、 P は単位時間に照射により導入される点欠陥の数密度、 Z_{IV} は格子間原子と原子空孔の相互消滅のサイト数、 M_I 、 M_V はそれぞれ格子間原子および原子空孔の移動度、 C_{SI} および C_{SL} は格子間原子および原子空孔に対する表面シンクの強度、 Z_{IL} および Z_{VL} は転位上の 1 原子のまわりの格子間原子および原子空孔に対する捕獲数である。I-loop の安定核が 2 格子間原子であると仮定して式 (4.6) と式(4.7)を解くと、 C_L^∞ の飽和値に対して近似解を以下のように得ることができる。

$$C_L^\infty \propto M_I^{-1/2} = \nu \exp\left(\frac{E_m^I}{2kT}\right) \quad (4.8)$$

この式は、I-loop の核形成の $1/T$ の傾きの 2 倍が格子間原子の移動エネルギーであることを意味する。

同様の手法により点欠陥集合体の生成の機構を考察する。Fig.4-25 は、SFT、I-loop およびボイドの数密度の $1/T$ プロットを示す。通常の $1/T$ プロットは温度の逆数の減少に伴って、Y 軸の値が増加するが、この場合は反対の傾斜を持っている。 $1/T$ の傾きから単純に得られた活性化エネルギーは、I-loop に対しては低温度 (373~573 K) で 0.20 eV、高温 (573~673 K) では 0.92 eV と得られた。また SFT に対しては 0.3 eV、ボイドに対しては 0.92 eV であった。

Fig.4-25 の各点欠陥集合体の活性化エネルギーには 2 つ特徴がある。1 つは高温および低温の間の大きな変化である。活性化エネルギーの変化は点欠陥集合体の生成機構の差から理解される。即ち低温では V 型点欠陥集合体および I 型点欠陥集合体は原子空孔と格子間原子が高密度に存在している衝突カスケードでの核から生成し、高温ではカスケード領域から放出された各点欠陥の拡散過程によって生成する。他の特徴は低温においては I 型点欠陥集合体と SFT の傾きが、高温においては、I 型点欠陥集合体とボイドの傾きが殆ど同様の値を持っていることである。高い温度での I 型点欠陥集合体の生成が各点欠陥の拡散過程によって制御されているように考えられる。しかし実際に低温度および高温で得られた傾きの 2 倍は格子間原子の移動エネルギーの値と一致しない。低温では傾きの 2 倍は 0.4 eV、高温では 1.84 eV となり、それは格子間原子の移動エネルギー 0.9 eV とは異なる。低温および高温での I 型の点欠陥集合体の核生成過程は、電子線照射の 2 格子間原子モデルでは解釈することはできない。

低温度での I 型および V 型点欠陥集合体の活性化エネルギーが比較的低い値であるという事実

は、上に述べたようにカスケード領域での容易な核形成を示唆する [21, 22]。中性子照射と電子線照射の間の I 型の点欠陥集合体の数密度を比較すると、前者は後者の 2 ないし 3 桁大きな値である [15, 16]。これは V 型点欠陥集合体と同様に I 型点欠陥集合体の場合も、カスケード領域での容易な核形成を意味する。

参考文献

- [1] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 156.
- [2] M. Kiritani, Mater. Sci. Forum 15-18 (1987) 1023.
- [3] C.A. English, M.L. Jenkins, Mater. Sci. Forum 16-18 (1987) 1003.
- [4] M.L. Jenkins, M.A. Kirk, W.J. Phythian, J. Nucl. Mater. 205 (1993) 16.
- [5] M.L. Jenkins, J. Nucl. Mater. 216 (1994) 124.
- [6] N. Yoshida, Q. Xu, H. Watanabe, T. Muroga, M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 179-181 (1992) 1114.
- [7] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 160 (1988) 135.
- [8] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 206 (1993) 156.
- [9] H. Watanabe, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 271&272 (1999) 381.
- [10] Y. Shimomura, H. Fukushima, H. Kami, T. Yoshiie, H. Yoshida, M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 846.
- [11] O. Dimitrov, C. Dimitrov, J. Nucl. Mater. 105 (1982) 39.
- [12] E. Kuramoto, N. Tsukuda, Y. Aono, M. Takenaka, Y. Takano, H. Yoshida, K. Shiraishi, J. Nucl. Mater. 133&134 (1985) 561.
- [13] T. Yoshiie, J. Inst. Metals. 73 (2009) 65. In Japanese
- [14] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 113.
- [15] Y. Shimomura, unpublished work.
- [16] M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 81.
- [17] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Satoh, Radiation Effects and Defects in Solids, 113 (1990) 75.
- [18] R.S. Averback, H. Hsieh, T.D. De la Rubia, R. Benedek, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 87.
- [19] N. Yoshida, M. Kiritani, J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 1418.
- [20] M. Kiritani, N. Yoshida, H. Takata, Y. Maehara, J. Phys. Soc. Japan 38 (1975) 1677.
- [21] Q. Xu, N. Yoshida, T. Yoshiie, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1730.

[22] S. Kojima, Doctor thesis (1988), Hokkaido University.

Table 4-1 Comparison of the number density of each defect cluster in Fe-15Cr-16Ni between thin foil and bulk specimens.

		Number density of defect clusters (/m ³)			
		Thin foil		Bulk	
Temperature (K)	Dose (dpa)	SFT	I-loop	SFT	I-loop
373	0.33	1.5×10^{24}	1×10^{23}	4×10^{23}	8×10^{22}
473	0.08	2×10^{23}	1.5×10^{23}	1×10^{23}	1.5×10^{22}
573	0.37	3.5×10^{22}	1.5×10^{22}	2×10^{22}	7×10^{21}

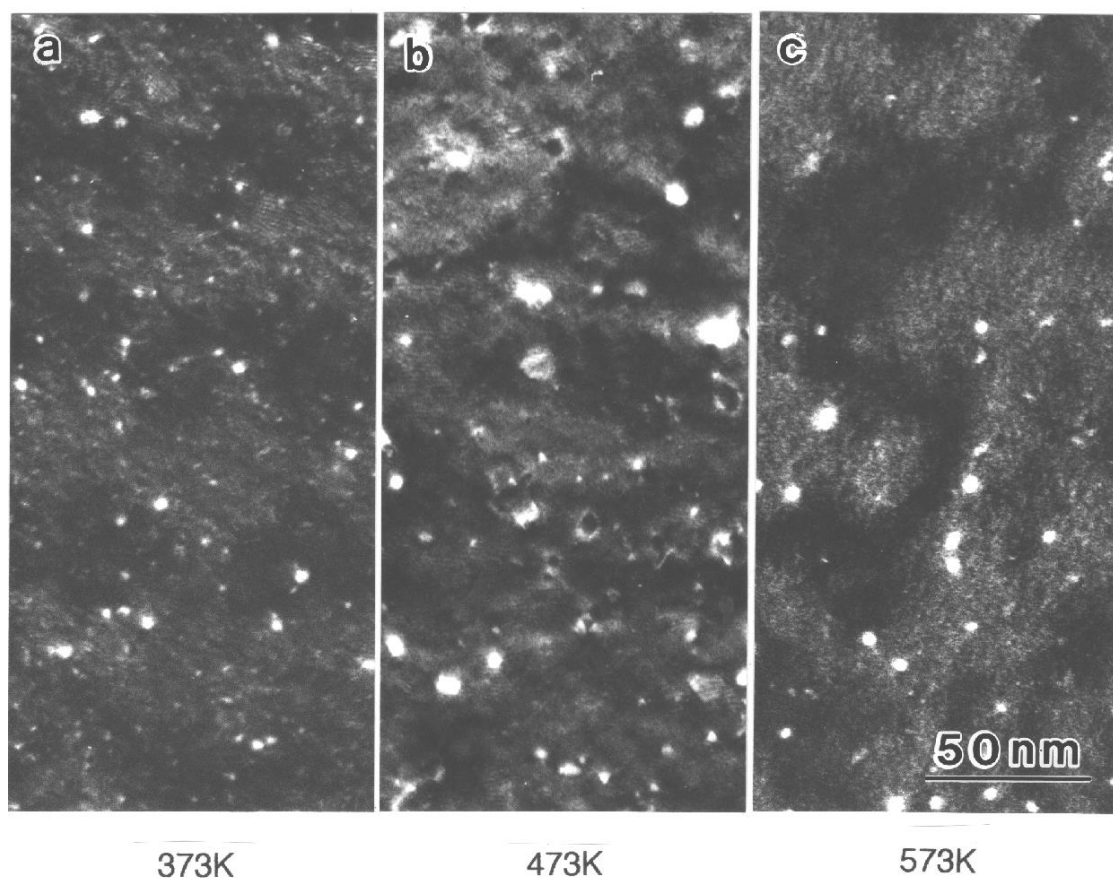


Figure 4-1 Defect structures introduced at a thin part of Fe-15Cr-16Ni (foil) neutron irradiated at 373, 473 and 573 K to doses of 0.33, 0.08 and 0.11 dpa, respectively.

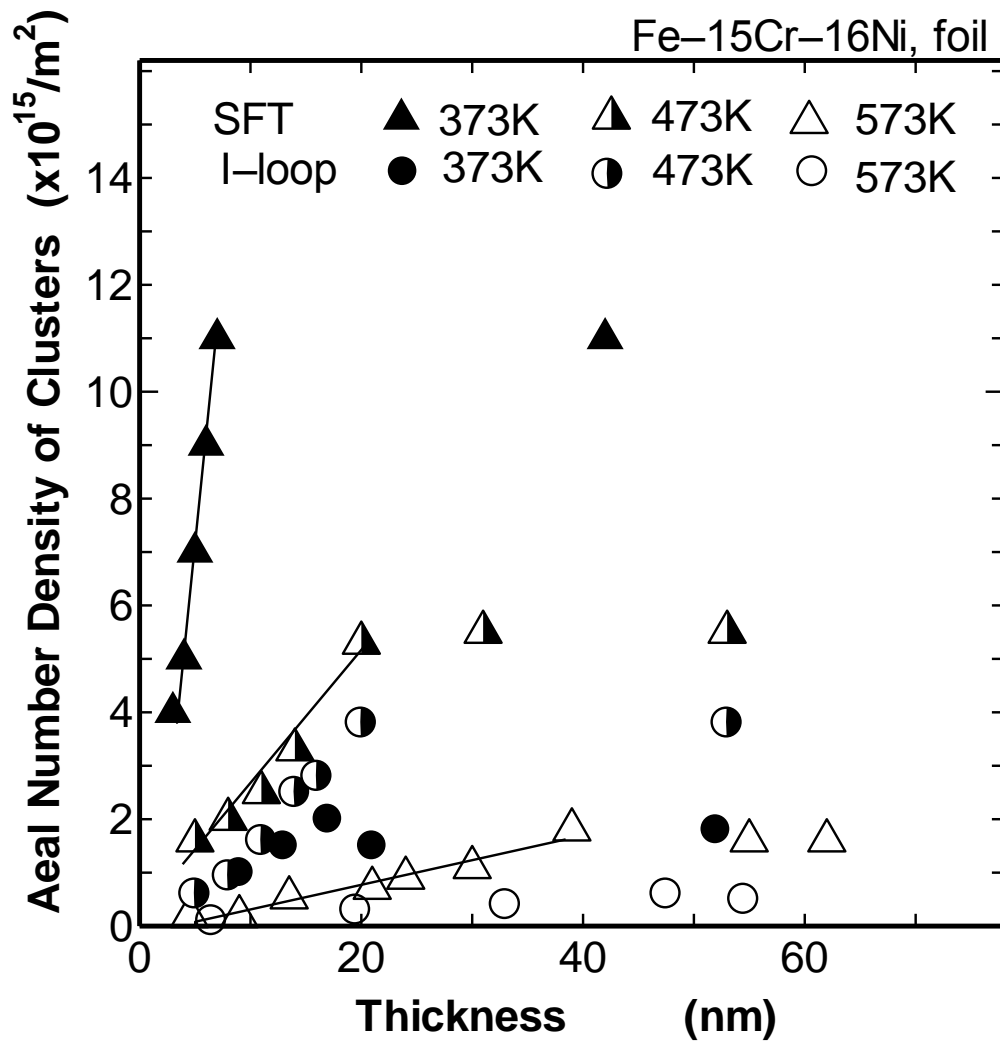


Figure 4-2 Variation of areal number density of I- and V-type defect clusters with foil thickness in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated as thin foil.

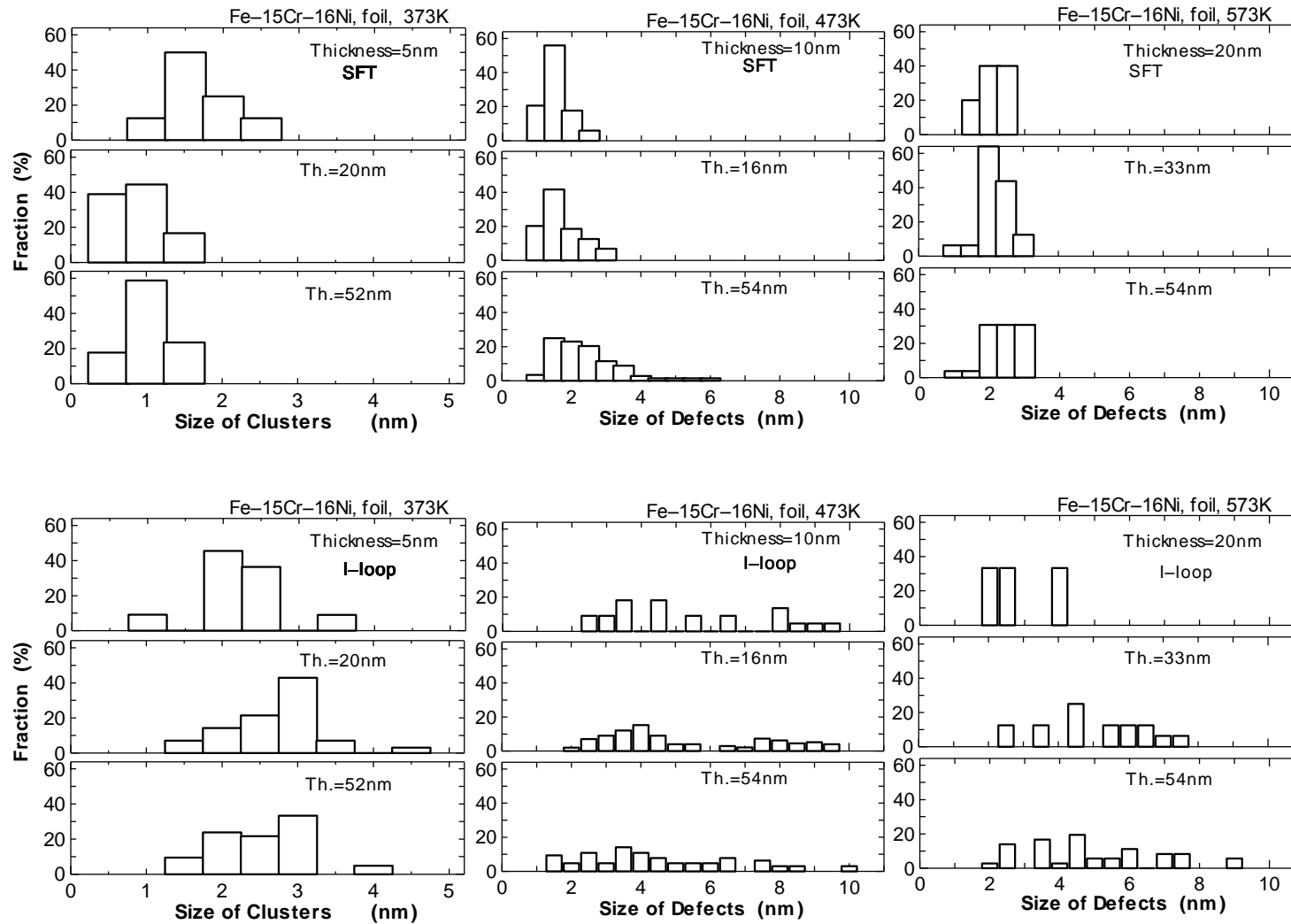


Figure 4-3 Size distribution of defect clusters with the thickness of foil in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 373, 473 and 573 K to doses of 0.33, 0.08 and 0.11 dpa, respectively as thin foil. Upper figures show the size distribution of SFTs and lower figures that of I-loops.

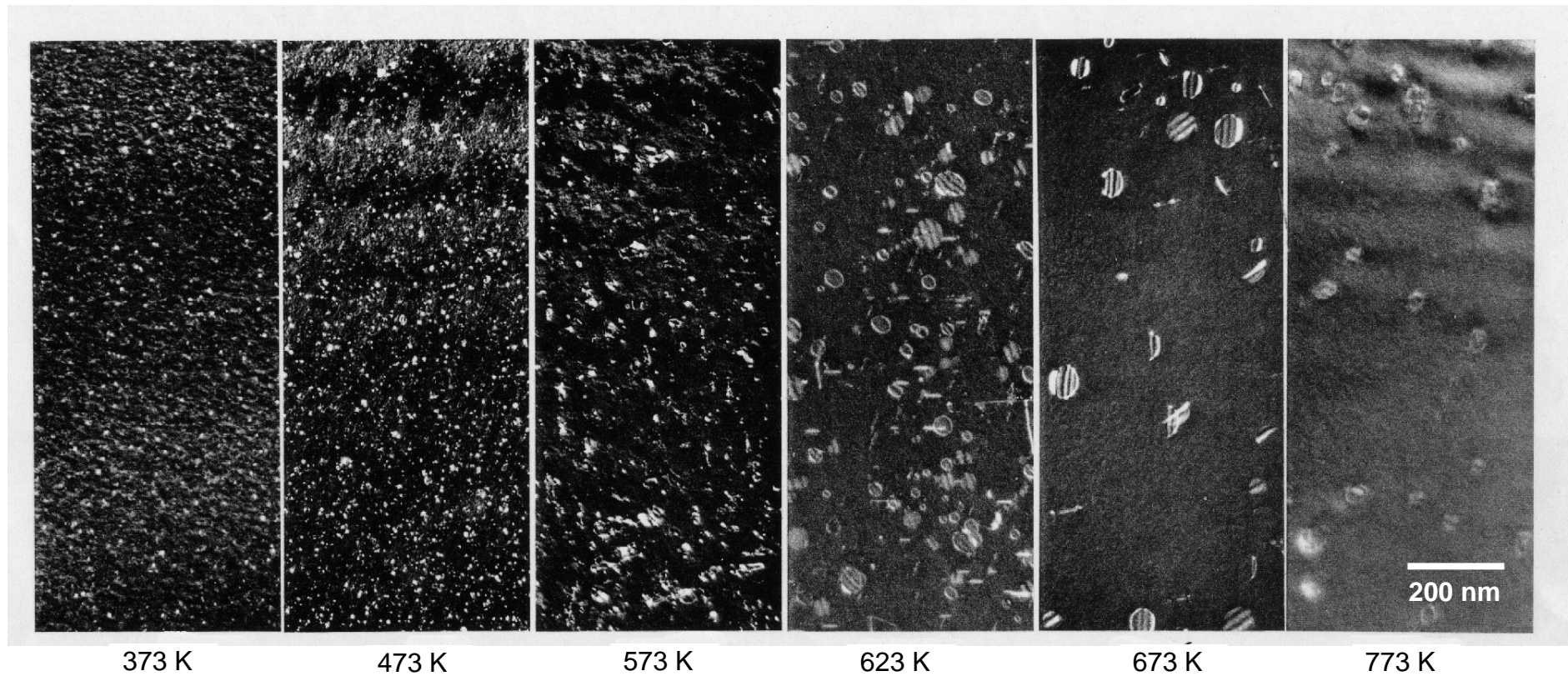


Figure 4-4 Defect structures introduced in Fe-15Cr-16Ni irradiated as bulk at 373, 473, 573, 623, 673 and 773 K to doses of 0.33, 0.08, 0.11, 0.33, 0.29 and 0.33 dpa, respectively. Dark-field weak-beam observation.

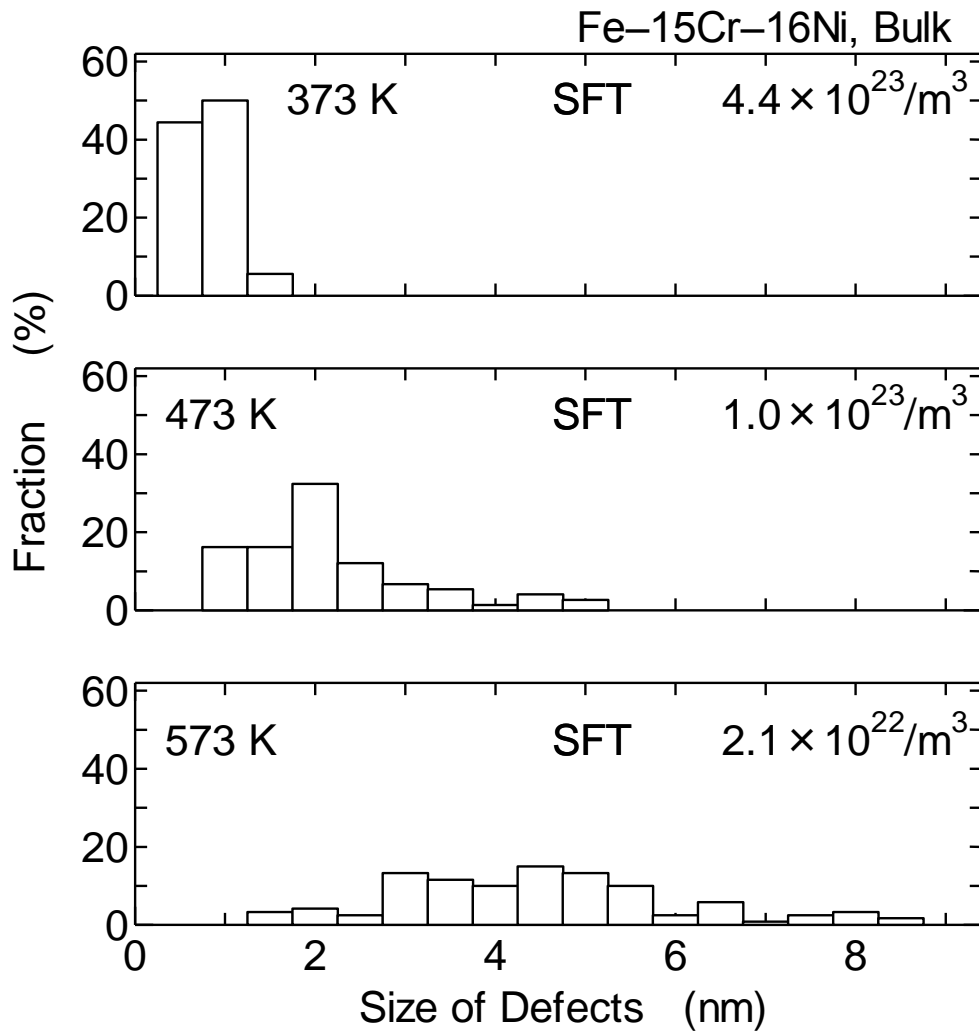


Figure 4-5 Size distribution of SFTs in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated as bulk at various temperatures.

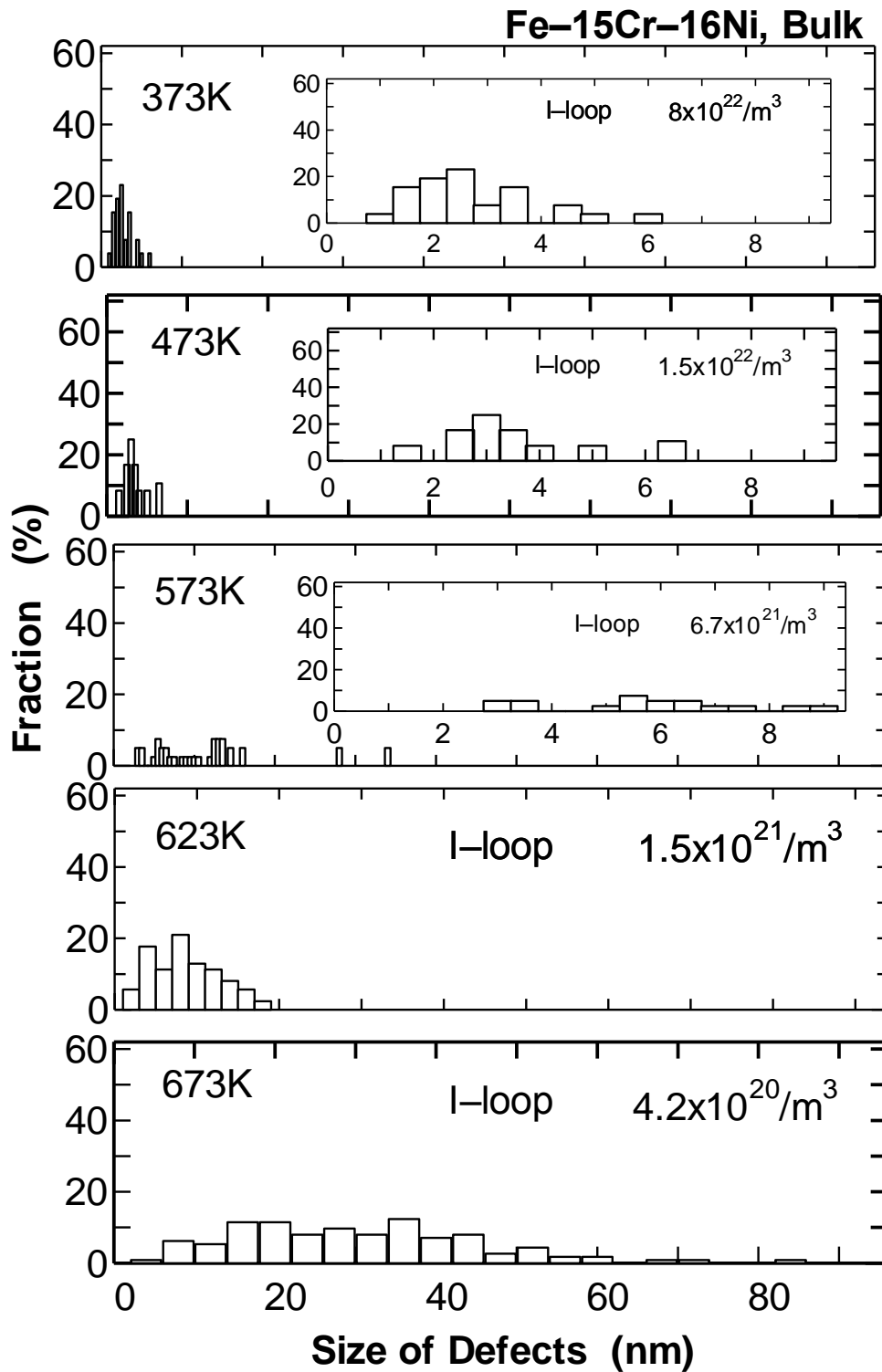


Figure 4-6 Size distribution of I-loops in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated as bulk at various temperatures.

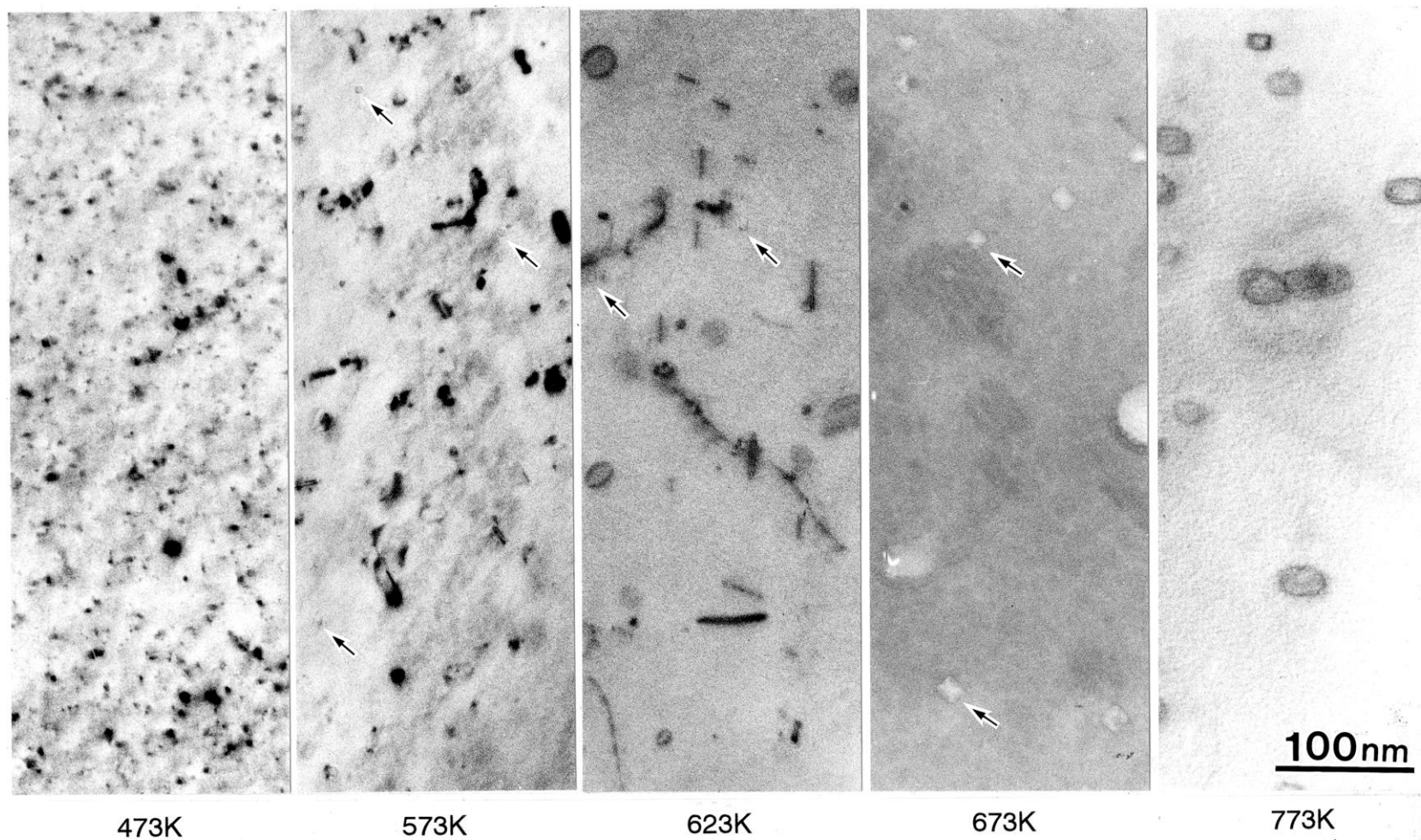


Figure 4-7 Void structures introduced in Fe-15Cr-16Ni irradiated at 473, 573, 623, 673 and 773 K to doses of 0.08, 0.11, 0.33, 0.29 and 0.33 dpa, respectively as bulk. Typical voids are shown by arrows in each micrograph. Voids were not observed in specimens irradiated at 473 K and 773 K.

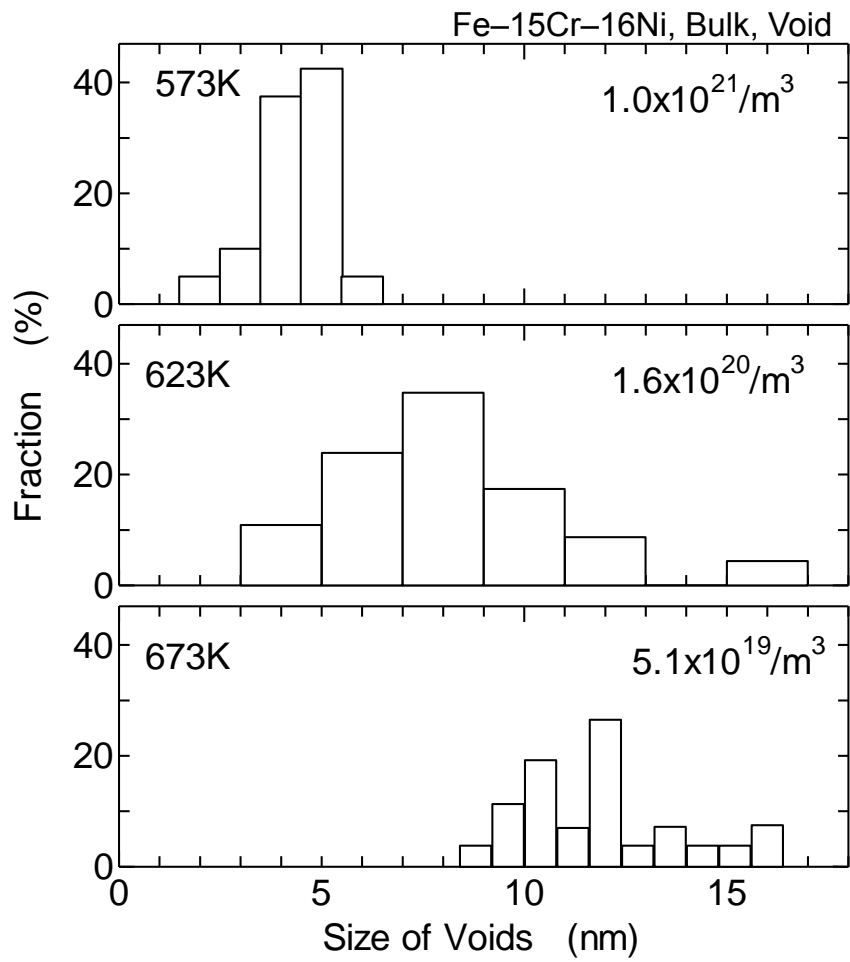


Figure 4-8 Size distribution of voids in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at various temperatures as bulk.

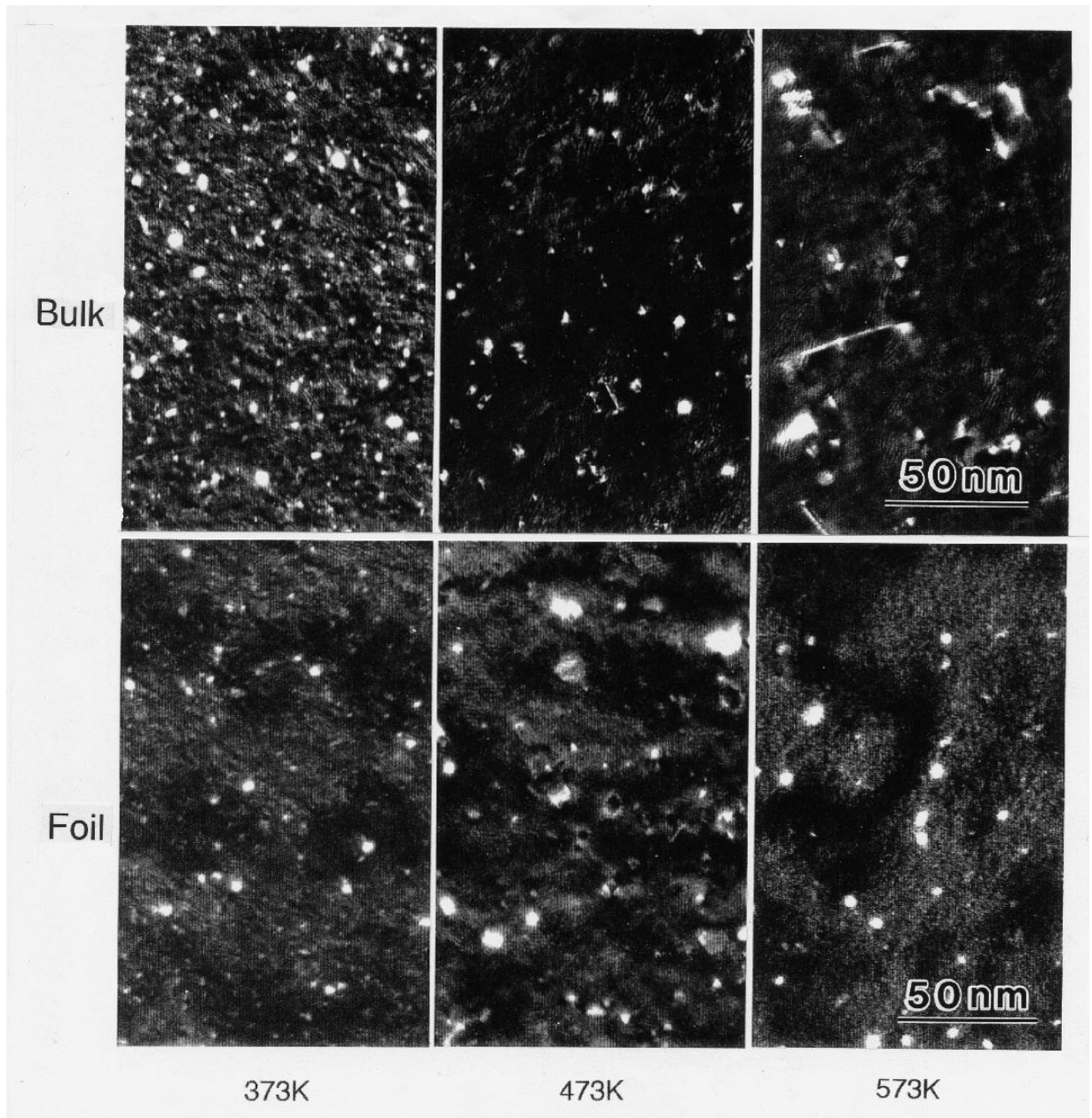


Figure 4-9 Comparison of defect structures in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 373, 473 and 573 K to doses of 0.33, 0.08 and 0.11 dpa, respectively between thin foil (upper row) and bulk (bottom row) specimens.

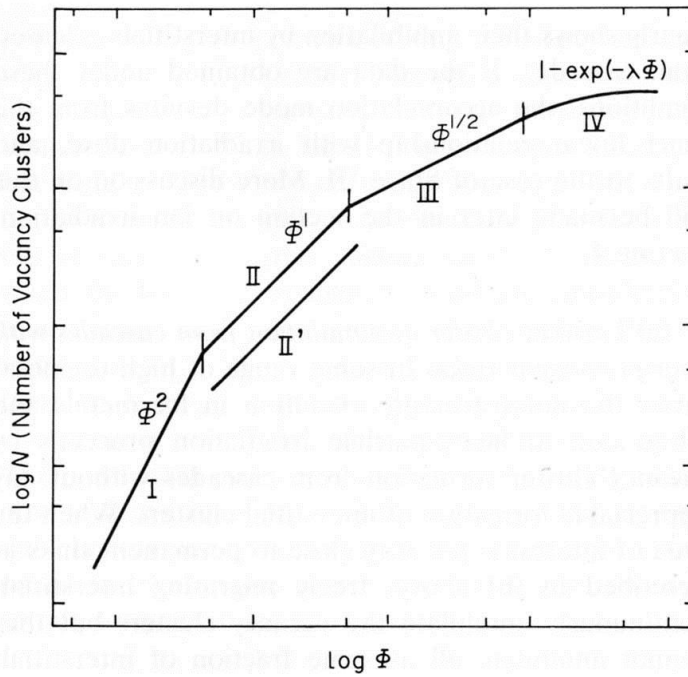


Figure 4-10 Progressive variation of the accumulation of V-type clusters produced by cascades. All the stages from I to IV do not necessarily appear depending on irradiation conditions [3].

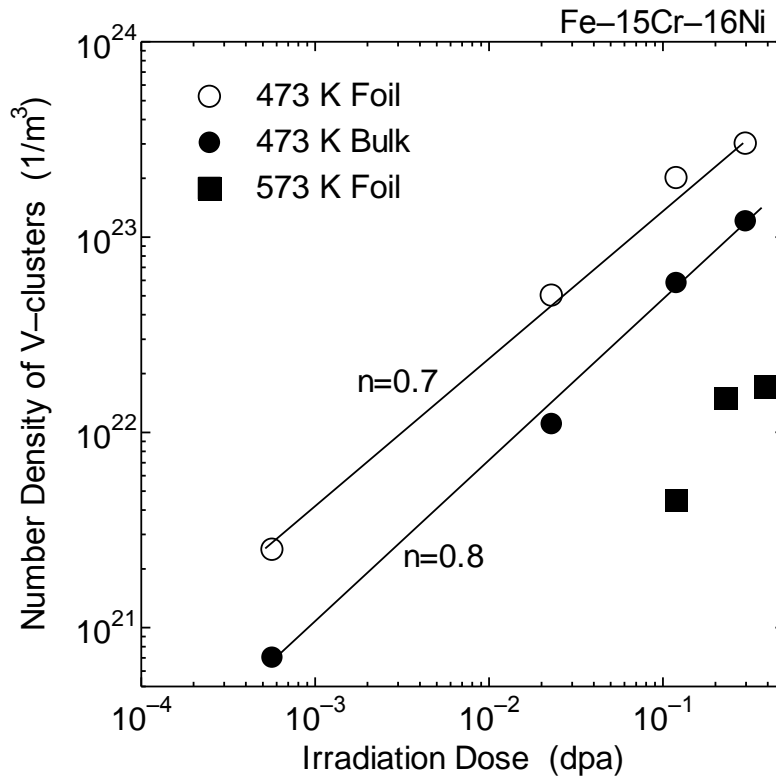


Figure 4-11 Variation of the number density of V-type clusters with irradiation doses in Fe-15Cr-16Ni irradiated at 473 K (foil and bulk) at 573 K (bulk).

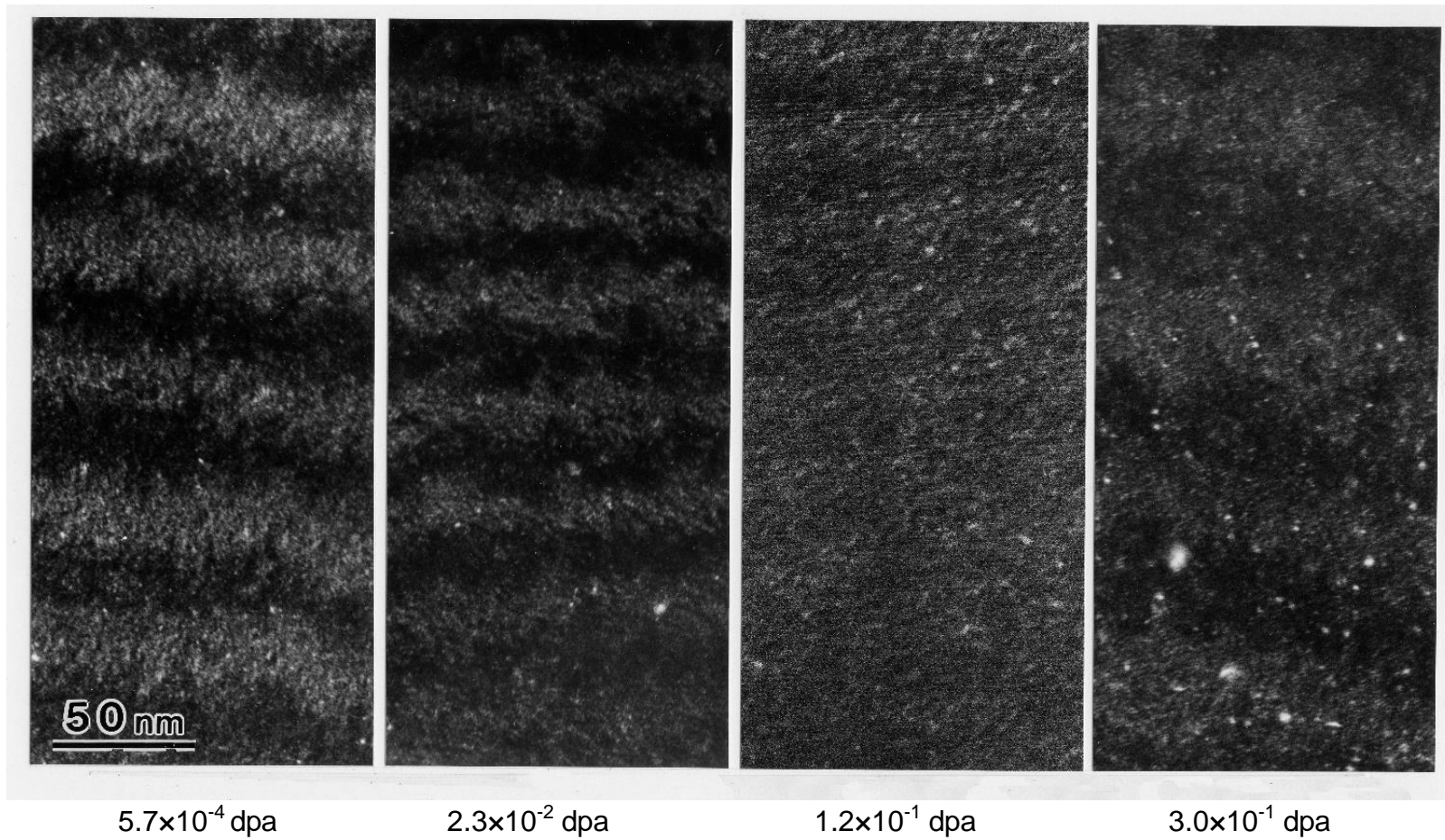


Figure 4-12 Progressive change of defect structures in Fe-15Cr-16Ni (foil) neutron irradiated at 473 K with irradiation dose.

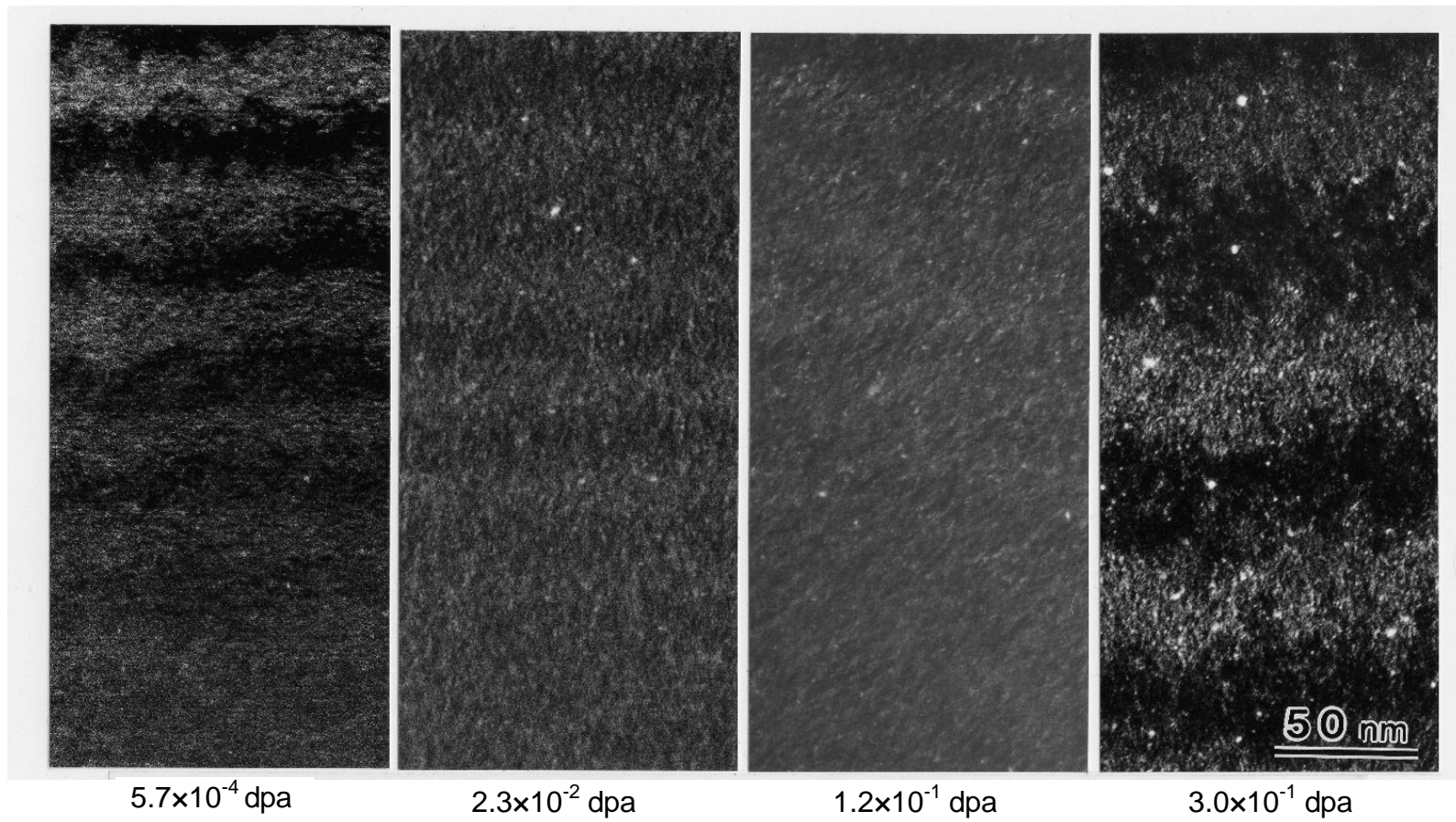


Fig.4-13 Progressive change of defect structures in Fe-15Cr-16Ni (bulk) neutron irradiated at 473 K with irradiation dose .

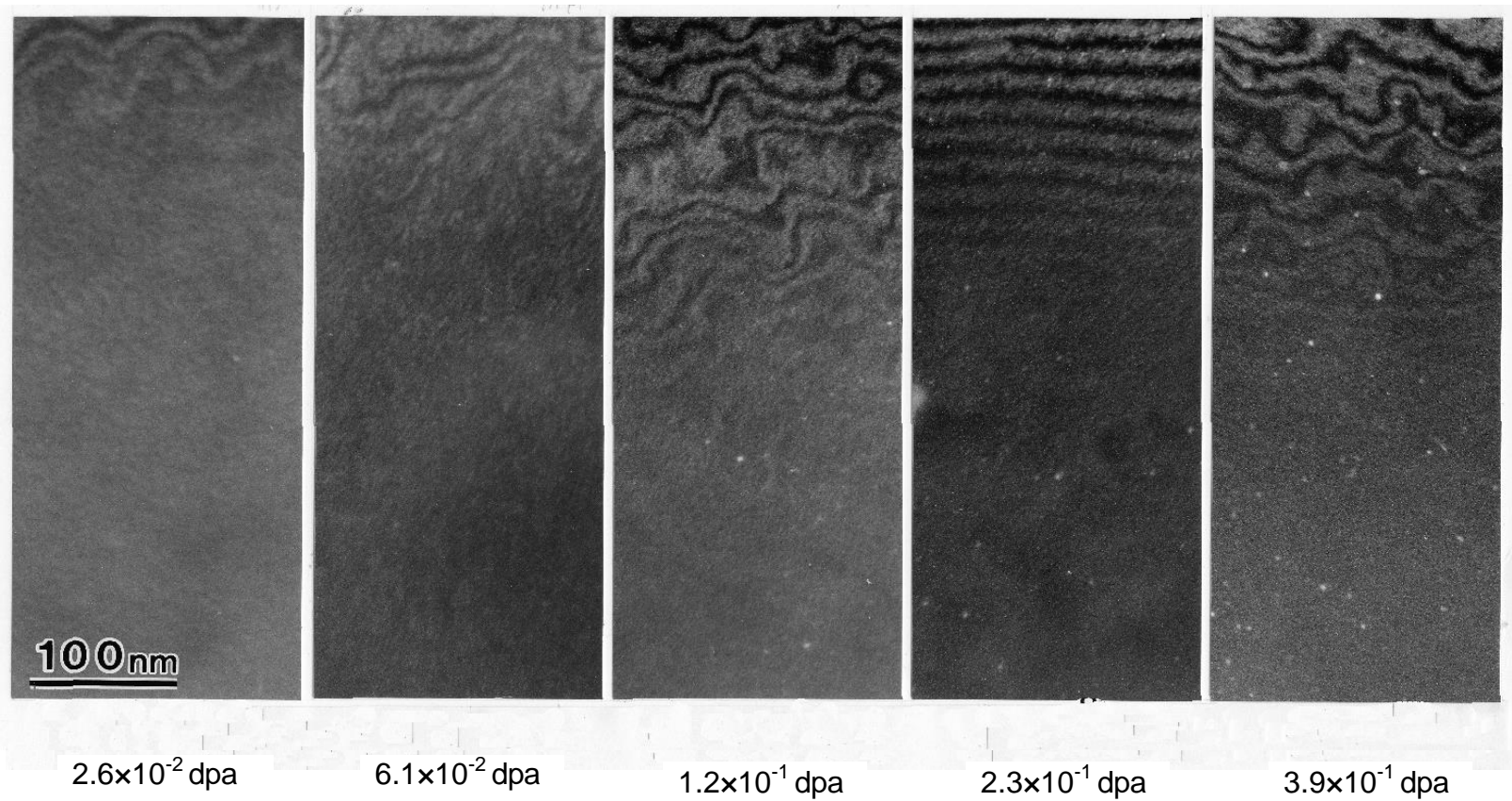


Figure 4-14 Progressive change of defect structures in Fe-15Cr-16Ni (bulk) neutron irradiated at 573 K with irradiation dose.

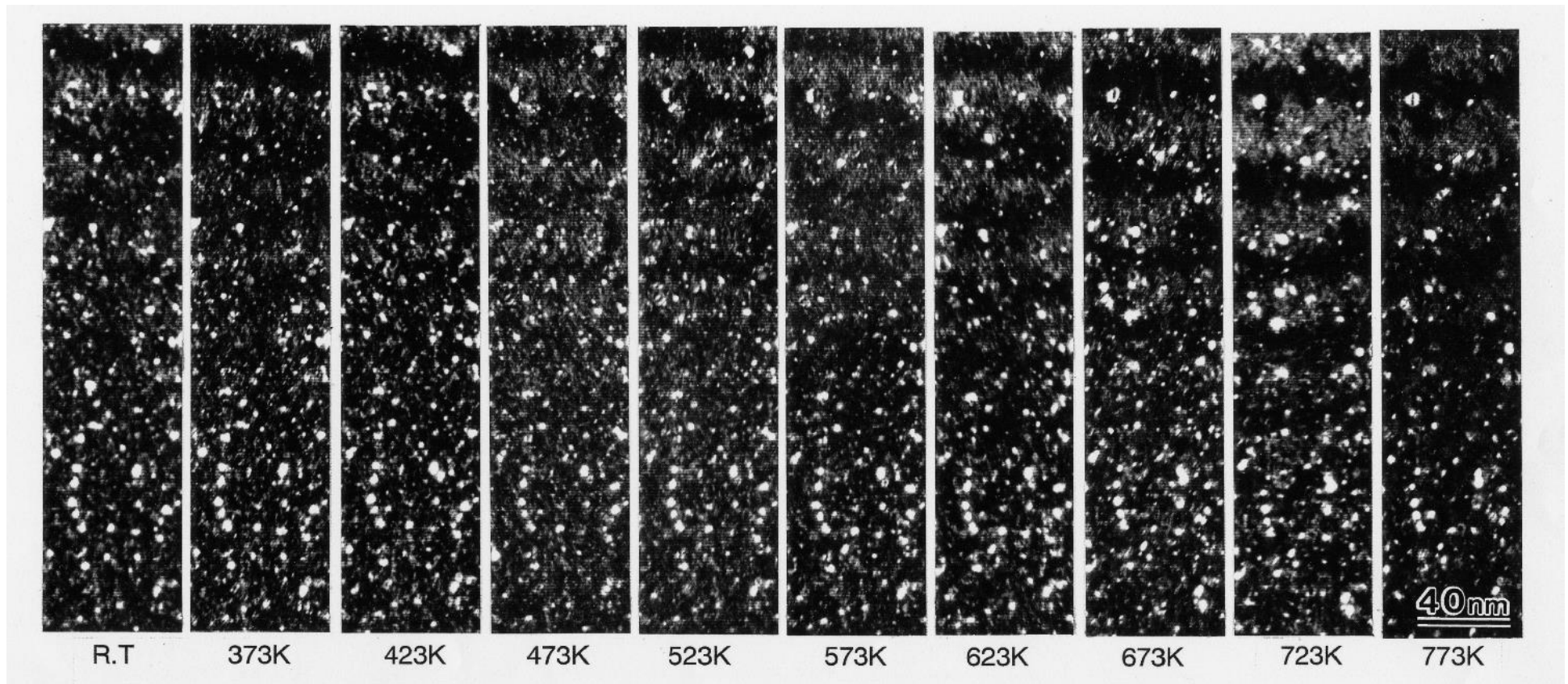


Figure 4-15 Recovery of neutron-induced defect clusters in Fe-15Cr-16Ni, 0.33 dpa at 353 K, during isochronal annealing for 30 min at each temperature.

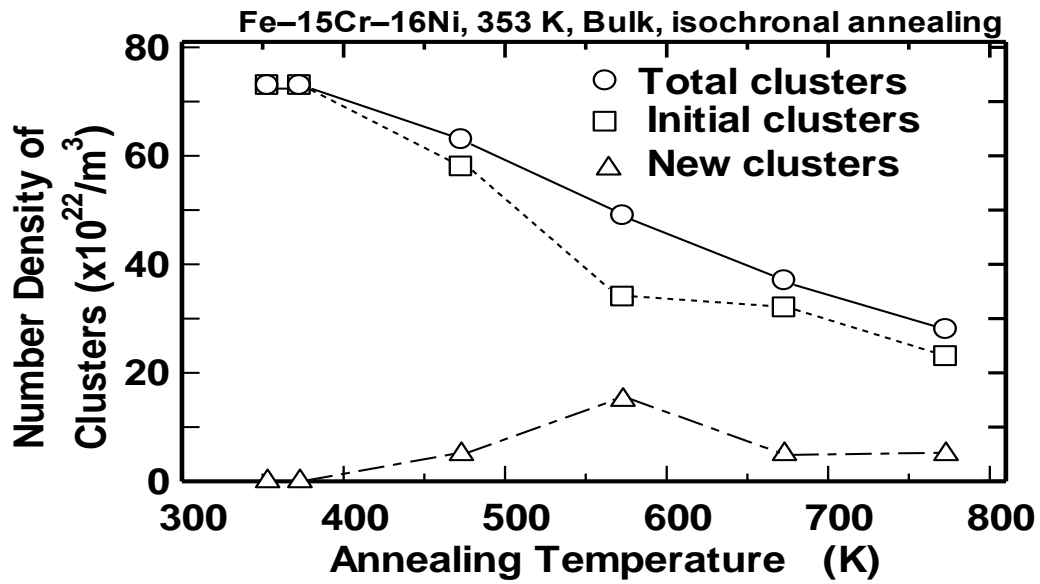


Figure 4-16 Change of the number density of defect clusters in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated up to 0.33 dpa at 353 K during isochronal annealing.

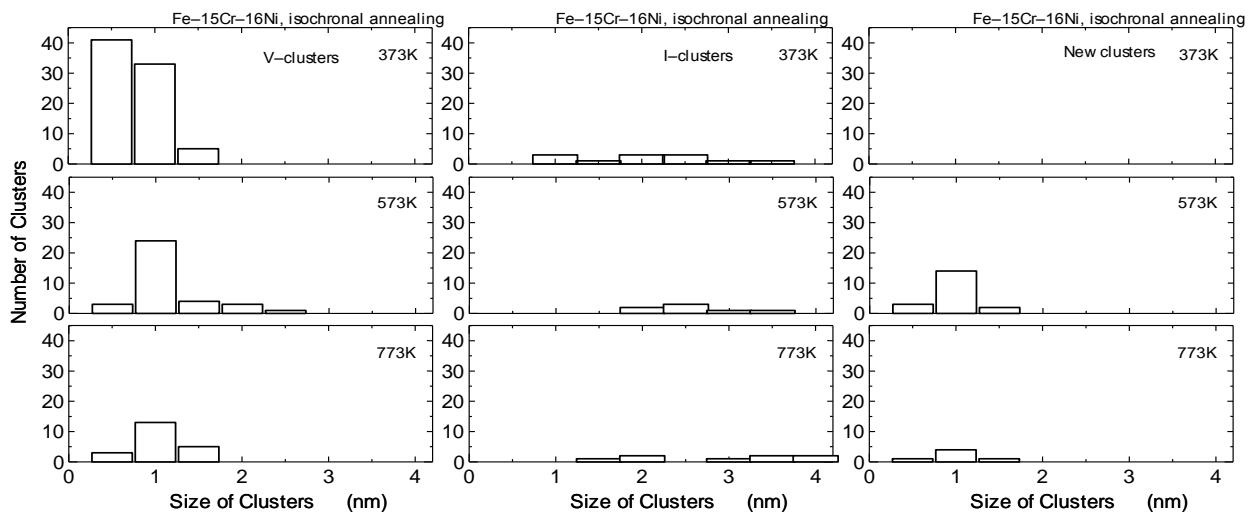


Figure 4-17 Change of the number density of defect clusters in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated up to 0.33 dpa at each temperature during isochronal annealing.

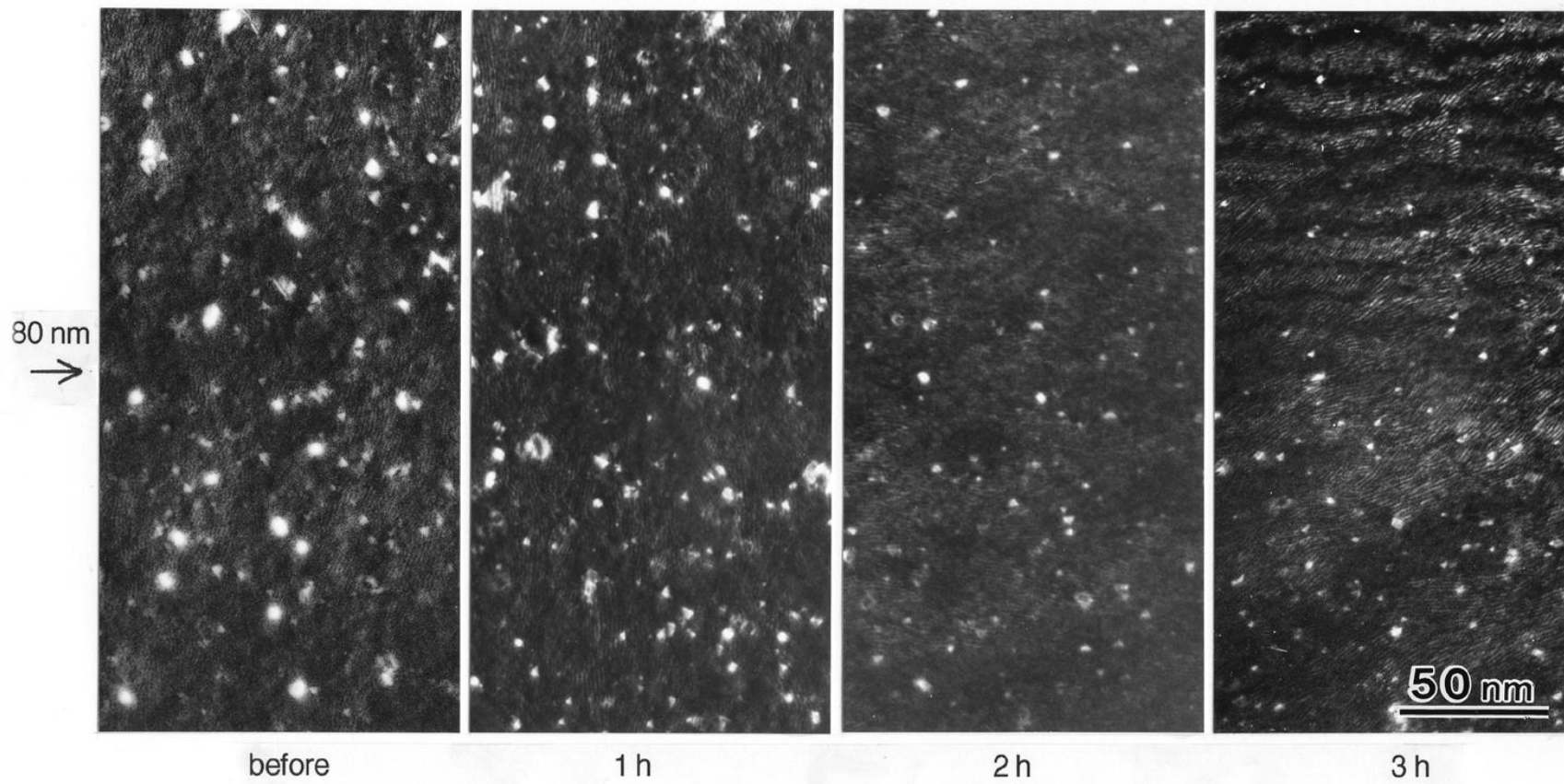


Figure 4-18 Recovery of neutron-induced defect clusters in Fe-15Cr-16Ni, 0.3 dpa at 473 K, during isothermal annealing at 723 K. Specimen was electro-polished after each thermal annealing. The arrow of left side is the part of 80 nm thickness of each specimen

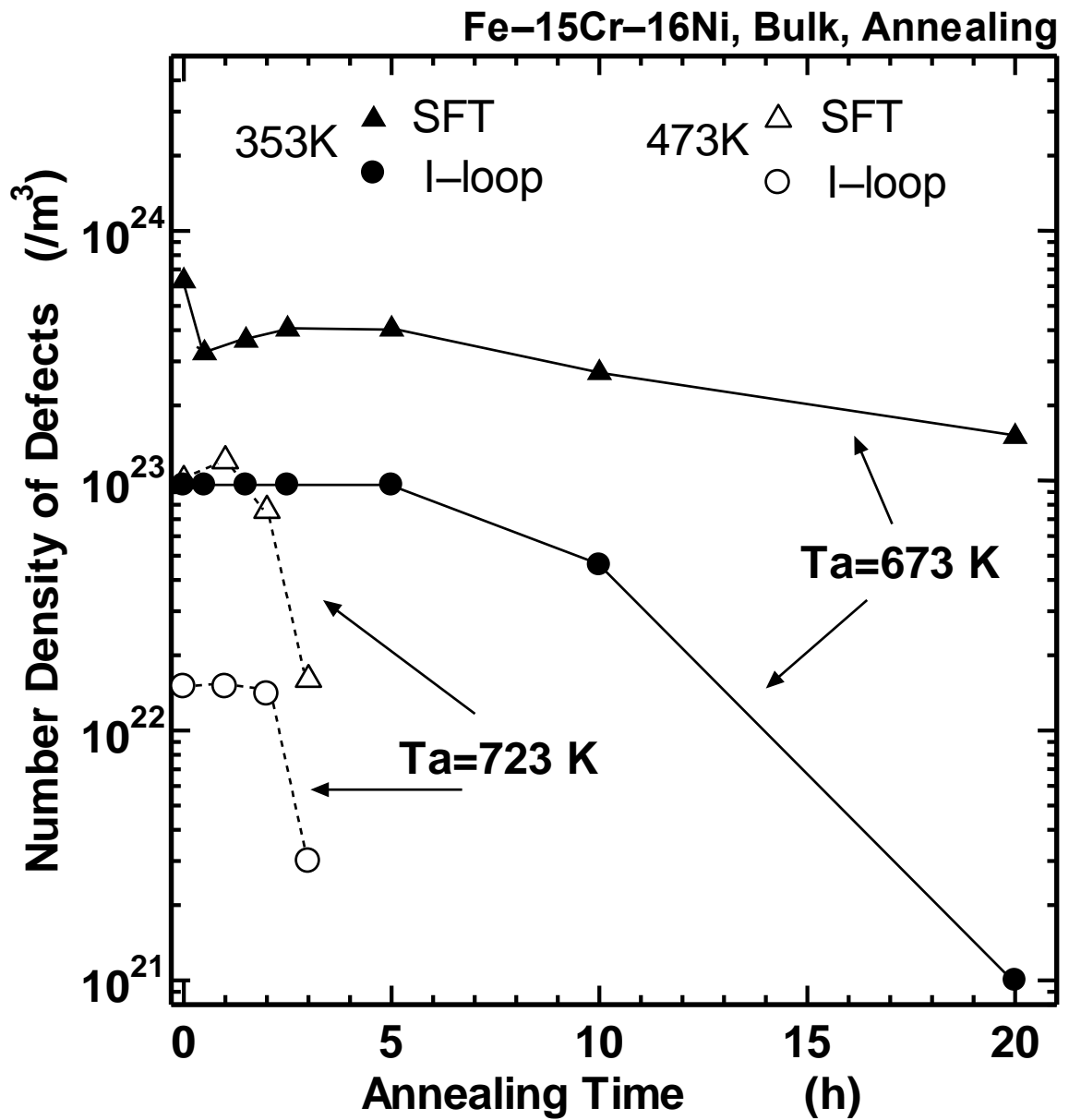


Figure 4-19 Change of the number density of defect clusters in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated up to 0.3 dpa during isothermal annealing at two different temperatures.

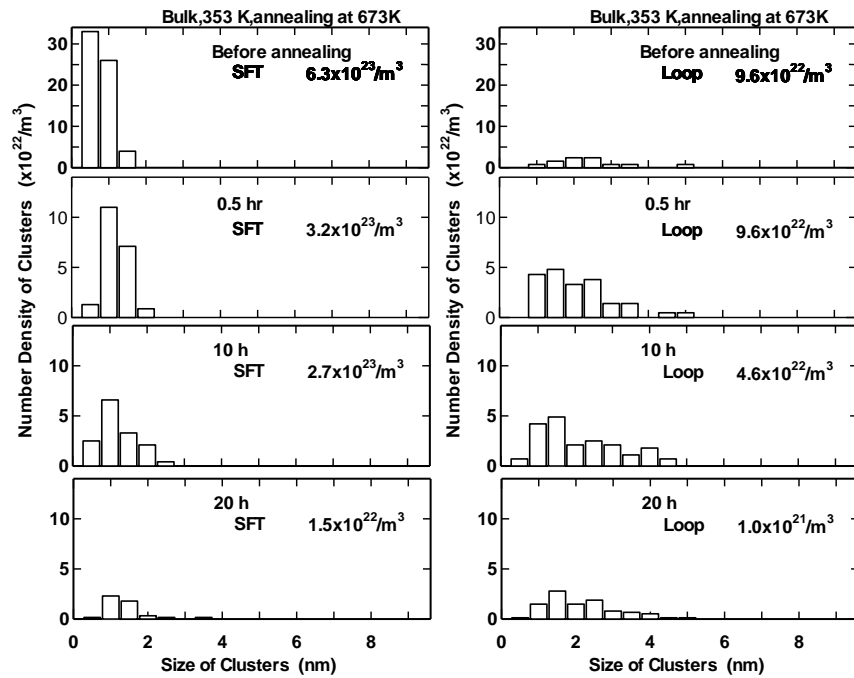


Figure 4-20 Changes of size distribution in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 353 K during isothermal annealing at 673 K.

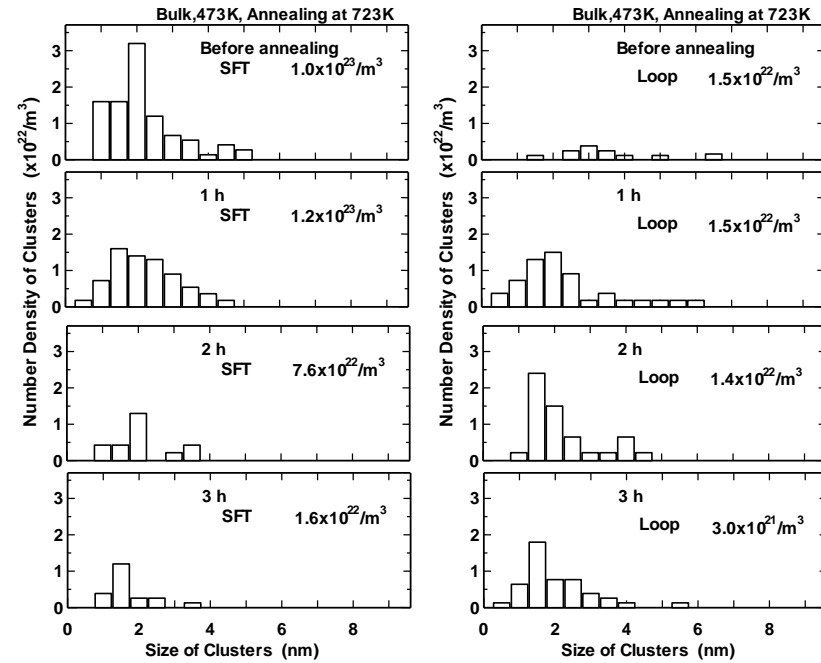


Figure 4-21 Changes of size distribution in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 473 K during isothermal annealing at 723 K.

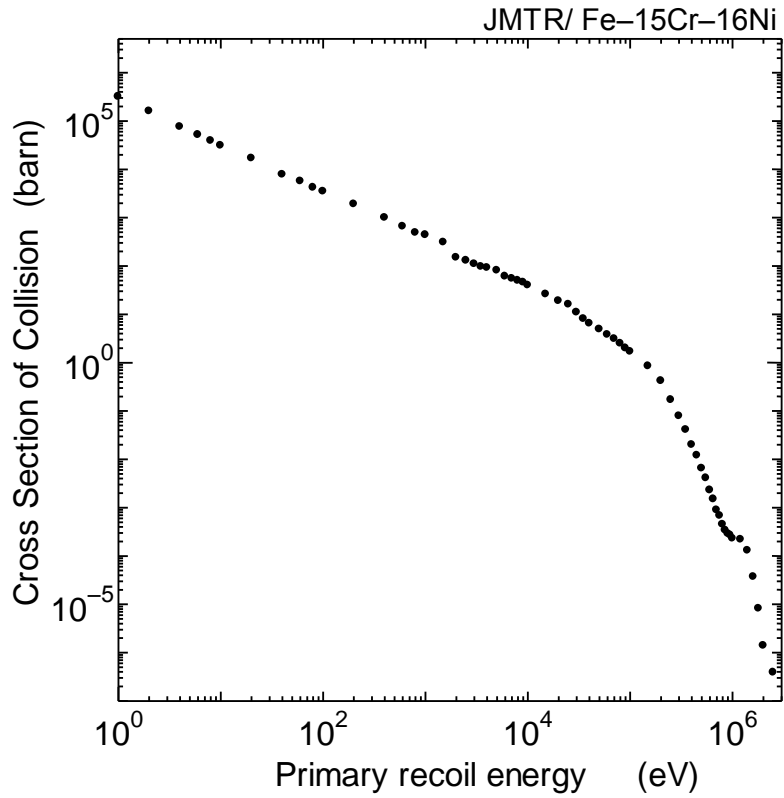


Figure 4-22 The relation between primary recoil energy of an incident neutron and the cross-section of collision in the JMTR [15].

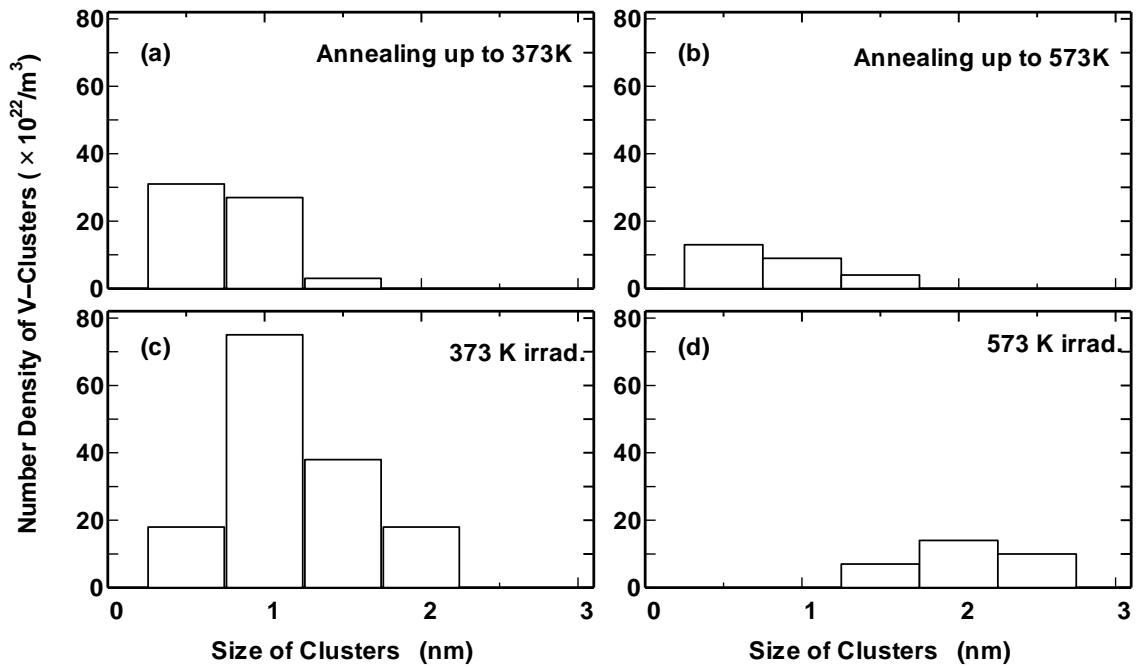


Figure 4-23 Comparison of the size distribution of V-type defect clusters between bulk specimens after isochronal annealing ((a), (b)) and thin foil specimens irradiated at two temperatures ((c) and (d)).

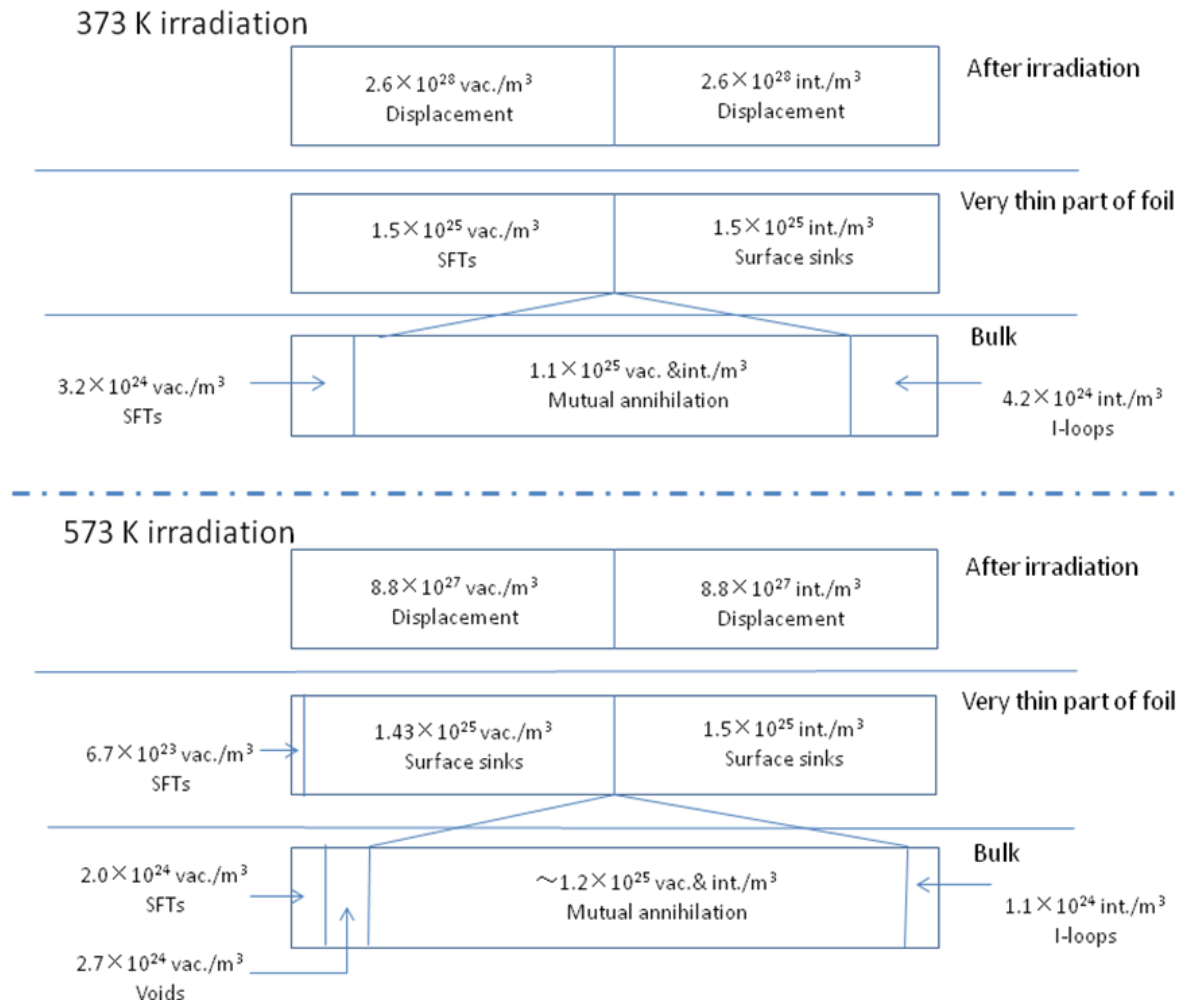


Figure 4-24 Behaviors of point defects in Fe-15Cr-16Ni neutron irradiated at 373 K and 573 K to doses of 0.33 and 0.11 dpa, respectively.

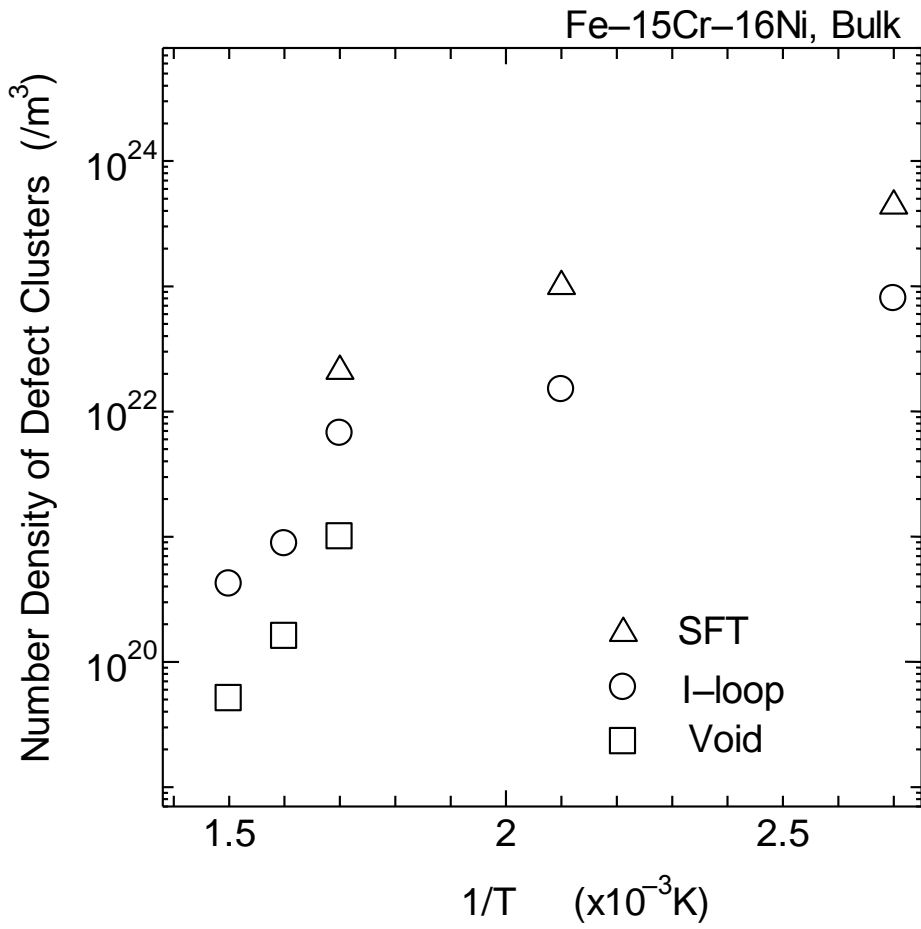


Figure 4-25 $1/T$ plot of the number density of defect clusters in Fe-15Cr-16Ni irradiated as bulk.

第5章 Fe-15Cr-16Ni、ニッケル、チタン添加改良ステンレス鋼の中性子照射損傷構造の比較

5.1 序

安全な原子力システムの確立のためには、ボイドスウェリングの克服は非常に重要な課題である。原子力産業で使用される多様な構造材料の中で、オーステナイト系ステンレス鋼は高温での優れた機械的性質のために重要な合金である。しかしそれらは高いボイドスウェリングが起こり易いという欠点をもつ。多くの研究が試料の組成 [1-5]、照射粒子エネルギー [6, 7]、照射量 [8-10]、照射温度 [11, 12] および他のパラメータを変えて行なわれている。しかし残念ながら損傷構造の発達過程の機構はまだ明確にされていない。点欠陥反応からの欠陥発達過程を理解するために低照射領域での損傷構造を調べる研究は重要である。

第3章、4章では、日本原子力研究開発機構の材料試験炉 (JMTR) で照射した Fe-15Cr-16Ni の損傷構造の発達について詳しく述べた。またニッケル [13-18] の損傷構造についても点欠陥反応の過程からの研究がなされてきている。ニッケルはオーステナイト系ステンレス鋼と類似の融点および同じ結晶構造を持っているため、オーステナイト鋼の最も単純な金属と考えることができる。また Fe-15Cr-16Ni はチタン添加改良 SUS316 (改良型 SUS316) [19, 20] のモデル合金でもある。改良型 SUS316 は過去において核融合炉材料として日本で開発された合金であり [21-23]、ボイド生成については数多く報告されている。しかしこれらの3つの試料の損傷構造を比較した研究は見当たらない。本章では 0.4 dpa 以下の照射量で原子炉照射したニッケル、Fe-15Cr-16Ni および改良型 SUS316 の損傷構造を比較し、合金元素の損傷構造発達への効果を考察する。

5.2 実験方法

本章の実験ではニッケル、Fe-15Cr-16Ni および改良型 SUS316 の試料を使用した (試料組成は2章、Table 2-1 を参照)。試料は JMTR およびベルギー原子力研究センターの Belgian Reactor-2 (BR-2) で照射した。照射温度は JMTR ではヒーター [13] と核発熱、BR-2 では熱ギャップ中のガス圧力によって制御された。照射は 373~673 K 間の温度で行った。また照射量は弾き出しエネルギーを 40 eV とし計算を行うと 373, 473, 573, 623 および 673 K でそれぞれ 0.33, 0.08, 0.11, 0.33 および 0.29 dpa である。BR-2 の照射温度と照射量は 563 K で 0.2 dpa であった。

損傷構造は加速エネルギー 200 keV の透過電子顕微鏡 (TEM: JEM200CX と JEM2010) で観察した。主として格子間原子型転位ループ (I-loop) の転位構造およびボイドは通常の明視野像を用い、積層欠陥四面体 (SFT) のような微小な欠陥には暗視野弱ビーム法 (DFWB 法) による像を使用して観察した。

563 K で照射した改良型 SUS316 中の微小な点欠陥集合体の性質を異なる反射を用いて観察した TEM 像から判定した。SFT は $a/6\langle 110 \rangle$ のバーガース・ベクトルを持った6つのステアロッド転位と4つの積層欠陥とからなる [24]。ここで a は格子定数である。従って SFT は 200, 111 および 220 反射で観察した場合、観察可能である。一方フランク・ループは $a/3\langle 111 \rangle$ のバーガース・

ベクトルを持っているので、それらは 200 および 111 反射では観察できる。それらの半分は 220 反射の下では $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ となるので観察できない。完全転位ループは $a/2\langle 110 \rangle$ のバーガース・ベクトルを持っているので、それらの半分は 111 および 220 反射で観察できない。この方法によって 3 つの点欠陥集合体、SFT、フランク・ループ、完全転位ループの数密度を得た。これら結果を第 3 章で述べた TEM 像による点欠陥集合体の形およびコントラストによる型判定の結果と比較した。

5.3 結果

5.3.1 バルク試料における損傷構造の比較

Fig.5-1 は JMTR によって照射したニッケル、Fe-15Cr-16Ni および改良型 SUS316 のバルク試料の損傷構造の温度依存を示す。623 K で照射された改良型 SUS316 試料の TEM 観察は行わなかった。損傷構造は DFEB 方法を使用して観察した。Fig.5-2~5-6 は、373、473、573、623 および 673 K 照射試料での点欠陥集合体 (SFT、I-loop およびポイド) のサイズ分布および数密度である。欠陥サイズは SFT では点欠陥集合体の 1 つの辺の長さそして、I-loop およびポイドでは直径の測定により決定した。

373 K で照射したニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni 試料では、多数の微小な SFT および I-loop が観察された。改良型 SUS316 では非常に多数の微小な点欠陥集合体が観察されたが、それらは小さすぎて、数密度やサイズ分布を得ることができなかった。473 K のニッケルでは、373 K と比較して SFT は大きくならなかった。I-loop のサイズは約 1.5 nm にピークを持ち、10 nm まで長く裾を引いていた。転位密度が照射前よりも遥かに高かったので、観察した殆どの転位は I-loop から発達したものである。Fe-15Cr-16Ni の照射の場合には 473 K では 373 K で生成したものより SFT および I-loop は成長した。473 K ではニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni の点欠陥集合体の数密度は減少した。一方改良型 SUS316 では点欠陥集合体は僅かに成長した。573 K のニッケルでは SFT は最早観察されなかったが、Fe-15Cr-16Ni では残存していた。また Fe-15Cr-16Ni では SFT および I-loop のサイズは大きくなったが、改良型 SUS316 においては殆ど変化がなかった。623 K 以上ではニッケル中の大部分の I-loop は転位に発達し、最早観察されなかった。Fe-15Cr-16Ni の SFT は 623 K では最早観察できなかった。しかし積層欠陥を持った I-loop は 673 K でも残存していた。改良型 SUS316 中の点欠陥集合体のサイズは 673 K においても微小なままであったが、数密度は僅かに減少した。

563 K で照射した改良型 SUS316 中の微小な点欠陥集合体を異なる反射による TEM 像から同定した。Fig.5-7(a)~(c)は BR-2 により 563 K で照射した改良型 SUS316 の (110)面、 $\mathbf{g} = 002, \bar{1}11, 220$ で撮影した TEM 像を示す。各写真において、TEM で可視の点欠陥集合体および非可視の点欠陥集合体の代表例を A~C の矢印によって示した。点欠陥集合体 A は Fig.5-7 (a)~(c)において可視である。点欠陥集合体 B は Fig.5-7(a)と(b)において可視であるが、Fig.5-7(c)においては不可視である。点欠陥集合体 C は Fig.5-7(a)において可視であるが、Fig.5-7(b), (c)においては不可視である。従って 5.2 節で説明したように点欠陥集合体 A、B および C はそれぞれ SFT、 $\mathbf{b} = a/3\langle 111 \rangle$ あるいは $a/3\langle 11\bar{1} \rangle$ を持ったフランク・ループ、そして、 $\mathbf{b} = a/2\langle 011 \rangle$ あるいは $a/2\langle 10\bar{1} \rangle$ を持った完全

転位ループに対応する。TEM 像の解析から SFT と I-loop の比率を 3 : 2 と決定した。またフランク・ループと完全転位ループの比率を 2 : 3 と決定した。Tanaka *et al.*はオークリッジ国立研究所の高中性子束炉により 673 K で照射量 34 dpa まで照射した改良型 SUS316 中に転位ネットワークおよび 40 nm のフランク・ループを観察した [21]。従って 563 K で低照射量の 0.2 dpa 照射後に存在している微小な完全転位ループおよびフランク・ループが、高温での高照射量の照射後に、転位ネットワークおよび大きなフランク・ループにそれぞれ成長すると考えられる。

Fig.5-8 は 573、623 および 673 K で照射したニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni でのボイド構造を示す。ボイド構造は明視野および暗視野像によって観察した。473 K で照射されたニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni においては、ボイドは観察されず、573~673 K で観察された。改良型 SUS316 ではボイドは調べた何れの温度でも観察できなかった。ニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni では Fig.5-4~5-6 で示すように照射温度の上昇と共にボイドのサイズは増加し、数密度は減少した。ニッケル中のボイドのサイズおよび数密度は Fe-15Cr-16Ni のそれらに勝っていた。これはニッケルでのスウェーリングが Fe-15Cr-16Ni より高いことを示す。

5.3.2 薄膜試料における損傷構造の比較

薄膜試料の照射では移動度の高い点欠陥は表面へ逃げ、カスケードから直接生成した損傷構造が保存される[25]。Fig.5-9 は 473 および 573 K で照射したニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni の薄膜試料および 573 K で照射した改良型 SUS316 薄膜試料の損傷構造を示す。各写真の左側が試料の薄い領域に対応する。Fig.5-10 は Fig.5-9 から得た各試料での I-loop および SFT のサイズ分布および数密度を示す。473 K で照射したニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni では薄い部分と厚い部分での I-loop および SFT のサイズは類似しており、顕著な厚さ依存性は見られなかった。573 K で照射したニッケルでは試料の非常に薄い部分には微小サイズの高密度の SFT が存在していた。しかしそれらの密度は厚い領域では低下し、I-loop サイズは増大した。5.3.1 節で述べたように SFT はこの温度のバルク試料では観察されなかった。これらの結果は表面近傍では格子間原子の容易な逃散のために SFT が残存するが、薄膜試料の厚い領域およびバルク試料では格子間原子との反応で消えることを示す。対照的に Fe-15Cr-16Ni では SFT は薄い領域より厚い領域やバルク試料で成長していた。以上のことは SFT が格子間原子よりも多量の原子空孔を吸収して、その結果成長することを意味する。改良型 SUS316 では I-loop のサイズは薄い領域と厚い領域で殆ど同じであった。しかし SFT サイズはバルク試料で僅かに増加した。3 つの試料で点欠陥集合体のサイズ分布の厚さ依存性および数密度は非常に異なっていた。

Table 5-1 は 573 K で照射したニッケル、Fe-15Cr-16Ni 及び改良型 SUS316 のバルクおよび薄膜試料における SFT、I-loop およびボイドのサイズおよび数密度を示す。点欠陥集合体に含まれた原子空孔と格子間原子の数密度も示した。I-loop および V 型の点欠陥集合体の挙動を次の節で考察する。

5.4 考察

5.4.1 格子間原子型転位ループの挙動

573 K で照射した Fe-15Cr-16Ni 中の I-loop に含まれる格子間原子の数密度は、格子間原子の表面への容易な逃散のために、Table 5-1 に示すように薄膜試料よりバルク試料の方が高かった。ニッケルの場合には転位ループが格子間原子間を吸収することにより転位へ発達することから、バルク試料での数密度が薄膜試料の数密度より低かった。しかし改良型 SUS316 では I-loop 中の格子間原子の数密度はバルク試料で増加したが、I-loop のサイズは殆ど増加しなかった。

ニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni では転位ループが格子間原子を吸収して成長し、ニッケルでは更に転位にまで発達していた。ここでニッケル、Fe-15Cr-16Ni および改良型 SUS316 中の I-loop の挙動について I-loop の形成エネルギーに基づいて議論する。I-loop の形成エネルギーは次の式で計算できる。

フランク・ループの場合、

$$E_{loop} = \pi r^2 \gamma_{SFE} + W_F \quad (5.1)$$

そして完全転位ループの場合、

$$E_{loop} = W_{UF} \quad (5.2)$$

ここで、 r 、 γ_{SFE} 、 W_F および W_{UF} はそれぞれ I-loop の半径、積層欠陥エネルギー、フランク・ループおよび完全転位ループの自己エネルギーである。 W_F および W_{UF} は次の式 [26] によって計算される。

$$W_F \text{ or } W_{UF} = 2\pi r \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \left(\frac{4\pi}{\rho} \right) - 1 \right] \quad (5.3)$$

ここで、 μ は剛性率、 b はバーガース・ベクトル、 ν はポアソン比である。 ρ は I-loop の形に依存するパラメータである。式(5.3)の大括弧内の値はほぼ 1 である。バーガース・ベクトルはフランク・ループ、完全転位ループでそれぞれ $a/3 \langle 111 \rangle$ および $a/2 \langle 110 \rangle$ である。ここで a は格子定数である。

Table 5-2 はニッケル、Fe-15Cr-16Ni、改良型 SUS316 中の I-loop の自己エネルギーと形成エネルギーの計算に用いた値を示す。積層欠陥エネルギーの実験値としては Fe-10.7Ni-18.3Cr (wt %) および Fe-15.9Ni-18.7Cr (wt %) について文献 [28] で報告されている。ここでは Fe - 15.9Ni - 18.7Cr の値を Fe-15Cr-16Ni として使用した。改良型 SUS316 はモリブデン、マンガンに加えて他の微量元素を含んでいるが、積層欠陥エネルギーを次の式 [29] を使用して評価した。

$$\gamma_{SFE} \left(\frac{mJ}{m^2} \right) = -53 + 6.2C_{Ni} + 0.7C_{Cr} + 9.3C_{Mo} + 3.2C_{Mn} \quad (5.4)$$

ここで C は各成分の濃度(wt %)である。

Fig.5-11 は、ニッケル、Fe-15Cr-16Ni および改良型 SUS316 中での格子間原子 1 個当たりの I-loop の形成エネルギーの変化をループの半径に対して示す。全ての試料でループ半径が小さい場合はフランク・ループのエネルギーは完全転位ループのそれより低い。熱力学的考察から熱的に安定な I-loop の構造はフランク・ループと完全転位ループのエネルギー比較によって決定される。

Fe-15Cr-16Ni ではフランク・ループの半径が約 14 nm を越えた場合、自己エネルギーが完全転位ループのそれを上回る。しかし実験的には直径 50 nm より大きなフランク・ループが 673 K でも残存している。ニッケルでは半径が約 2 nm に達した所でフランク・ループのエネルギーは完全転位ループのそれを上回る。しかし今までのニッケルの実験結果では 2.5 nm より小さいサイズでもフランク・ループは観察されていない。5.3.1 節で述べたように 563 K で照射した改良型 SUS316 では完全転位ループとフランク・ループが共存していた。上記のエネルギー計算からでは、半径 2 nm の微小な完全転位ループの存在について説明することができない。

Kiritani *et al.* は、超高圧電子顕微鏡を用いて FCC 金属中の I-loop の成長を観察し、フランク・ループが電子線照射により成長することを確認した [30, 31]。従ってこのことから {111} 面上に格子間原子が集合することによりフランク・ループが生成すると考えられてきた。しかし Kiritani *et al.* の実験では 2 MeV の電子線照射によるフレンケル対のみの生成で、カスケードは形成されていない。彼らの実験の後、カスケード損傷領域での完全転位ループの直接生成が提唱された。Foreman *et al.* は、カスケード領域において Crowdion の束の直接形成を計算機シミュレーションにより明らかにした [32]。FCC 金属ではそのようなバンドルが $a/2\langle 110 \rangle$ のバーガース・ベクトルを持った I-loop と同一と見ることができる。更に義家は、高い積層欠陥エネルギーを持った FCC 金属では不純物によってトラップされた $b = a/2\langle 110 \rangle$ を持った I-loop が $b = a/3\langle 111 \rangle$ を持った転位ループに変換せずに、大きな転位ループや転位のネットワークへ直接発達する可能性を指摘した [33]。373 K 以上で中性子照射されたニッケル中には TEM でフランク・ループが観察されていないので、ニッケルではカスケード領域から直接形成した完全転位ループが残存し、フランク・ループへ転換することなく大きなループや転位へ発達する可能性が強い。563 K で照射した改良型 SUS316 でも微小な 2 nm 程度の完全転位ループとフランク・ループが共存していた。この観察は上に記述した I-loop の形成エネルギー計算から説明することができず、小さな完全転位ループの核がカスケード損傷から形成されるという考えを支持する。

ニッケル中のボイドの成長および完全転位ループの発達については転位パイアス機構 [34] で説明することができる。完全転位ループのバーガース・ベクトルはフランク・ループより大きいため格子間原子を吸収し易く、残った原子空孔がボイドになるためである。更に Fe-15Cr-16Ni 中のフランク・ループとボイドの共存は、この機構によって説明可能である。今回の照射温度範囲および照射量の改良型 SUS316 ではボイドは観察されなかった。また点欠陥集合体の成長、特に I-loop の成長は非常に抑制された。考えられる 1 つの理由は合金元素による点欠陥の移動度の低下である。Yoshiie *et al.* は陽電子消滅寿命測定により、BR-2 で 573 K において照射された改良型 SUS316 で、SFT と析出物に対応する陽電子寿命を測定し、原子空孔より大きな空隙が存在しないことを示した [35]。これらの欠陥は点欠陥のシンクとして働き、従って損傷構造の発達を遅延させる働きをする。

5.4.2 原子空孔型点欠陥集合体の挙動

573 K で照射したニッケルでは SFT が薄膜試料の非常に薄い領域で観察された。SFT のサイズ

はより厚い領域では減少した。またバルク試料では SFT は観察されなかった。この厚さ依存性は SFT が熱的に解離せずに格子間原子の吸収によって消滅することを示す。この挙動は SFT が 573K の焼鈍でも安定であること [36]によっても説明することができる。

Fe-15Cr-16Ni では SFT を薄膜試料およびバルク試料で観察した。またバルク試料ではそのサイズが薄膜試料より大きかった。改良型 SUS316 では SFT を薄膜試料およびバルク試料の両方で観察できたが、SFT はバルク試料において僅かに大きかった。これらの観察結果はニッケルでは格子間原子の SFT との反応性が原子空孔より高く、Fe-15Cr-16Ni あるいは改良型 SUS316 では逆であることを意味する。Okamoto *et al.* [37] や Kinoshita *et al.* [38]はニッケルとクロムが Fe-Cr-Ni 中ではそれぞれアンダーサイズ原子、オーバーサイズ原子として振る舞うと報告した。転位の膨張側にオーバーサイズ原子が引きつけられことにより、または転位の圧縮側にアンダーサイズ原子が引きつけられることにより、転位のまわりの歪み場が緩和することは Cottrell 効果として知られている [39]。SFT におけるステアロッド転位のまわりの歪み場は Fe-15Cr-16Ni におけるニッケルおよびクロムの偏析によって緩和される。それは SFT と格子間原子間の相互作用の低下を引き起こす。第 4 章で、373 K で照射した Fe-15Cr-16Ni 薄膜では厚い部分で SFT の収縮を観察した (4 章、Fig.4-3)。これについては原子空孔の低い移動度の結果として説明することができる。Satoh *et al.* は点欠陥集合体への偏析の温度依存を考察している [40]がその結果とも矛盾しない。SFT の成長は Fe-15Cr-16Ni のボイド成長がニッケルより低いことおよび改良型 SUS316 の成長抑制の 1 つの理由である。本章のまとめとして、ニッケル、Fe-15Cr-16Ni、改良型 SUS316 の損傷構造の温度依存性の全体像を Fig.5-12 に示す。

本章ではニッケル、Fe-15Cr-16Ni および改良型 SUS316 での欠陥蓄積過程を比較し、ボイド成長を原子空孔と格子間原子とそれらの点欠陥集合体との相互作用の観点から考察した。これらの試料では I-loop、SFT およびボイドの成長挙動は全く異なっていた。ニッケルおよび Fe-15Cr-16Ni ではボイドの成長は I-loop の成長および SFT の消滅によって説明された。373 から 673 K までの温度範囲で照射量 0.3 dpa で照射された改良型 SUS316 では生成点欠陥集合体は非常に微小であるので、完全には点欠陥過程を解析することができなかった。Fe-15Cr-16Ni と多種の合金元素を含んでいる改良型 SUS316 の間の損傷構造には大きな違いがあった。TEM の分解能以下のより微小な原子空孔集合体に関する研究において陽電子消滅寿命測定は重要な役割を果たす。更に多くの合金元素を含む材料に関する照射研究については、次の第 6 章で述べる。

参考文献

- [1] J.S. Watkin, Irradiation Effects on Structural Materials, ASTM-STP 611 (1976) 270.
- [2] J.F. Bate, Properties of Reactor Structural Alloys after Neutron or Particle Irradiation, ASTP-STP 570 (1974) 525.
- [3] H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 815.
- [4] T. Muroga, K. Araki, Y. Miyamoto, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1118.
- [5] T. Muroga, H. Watanabe, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 482.

- [6] T. Muroga, Y. Miyamoto, H. Watanabe, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 810.
- [7] N. Sekimura, S. Ishino, *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 542.
- [8] S.J. Zinkle, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 266.
- [9] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 701.
- [10] F.A. Garner, H. Brager, *Effects of Radiation Materials, Vol. I*, eds. F.A. Garner and J.S Perrin, ASTM-STP 870 (1985) 187.
- [11] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 118.
- [12] A.F. Rowcliffe, *J. Nucl. Mater.* 258-263 (1998) 183.
- [13] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, K. Hamada, *J. Nucl. Mater.* 174 (1990) 327.
- [14] K. Hamada, S. Kojima, Y. Ogasawara, T. Yoshiie, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 270.
- [15] S. Kojima, T. Yoshiie, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 1249.
- [16] T. Yoshiie, Q. Xu, Y. Satoh, H. Ohkubo, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 283-287 (2000) 229.
- [17] T. Yoshiie, T. Ishizaki, Q. Xu, Y. Satoh, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 307-311 (2002) 924.
- [18] K. Sato, D. Itoh, T. Yoshiie, Q. Xu, A. Taniguchi, T. Toyama, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 963.
- [19] R.R. Hasiguti, *J. Nucl. Mater.* 103 (1981) 51.
- [20] M. Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma, T. Kondo, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 1067.
- [21] M.P. Tanaka, P.J. Maziasz, A. Hishinuma, S. Hamada, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 943.
- [22] H. Kinoshita, N. Matsumoto, S. Ohnuki, H. Takahashi, *Sci. Rep. RITU A45* (1997) 19.
- [23] Y. Katoh, Y. Kohno, A. Kohyama, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 464.
- [24] Y. Satoh, H. Taoka, S. Kojima, T. Yoshiie, M. Kiritani, *Phil. Mag. A70* (1994) 869.
- [25] M. Kiritani, T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Satoh, *Radiation Effect and Defect Solid.* 113 (1990) 75.
- [26] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocation* (Krieger Publishing Company, Florida, 1992), p.168.
- [27] N. Narita, A. Hatano, J. Takamura, M. Yoshida, H. Sakamoto, *J. Japan Inst. Metals* 42 (1978) 533. In Japanese.
- [28] R.M. Latanision, A.W. Ruff, JR, *Metallurgical Transaction* 2 (1971) 505.
- [29] R.E. Schramm and R.P. Reed, *Metal. Trans.* 6A (1975) 1345.
- [30] N. Yoshida, M. Kiritani, *Phys. Soc. Japan* 35 (1973) 1418.
- [31] M. Kiritani, H. Takata, Y. Maehara, *Phys. Soc. Japan* 38 (1975) 1677.
- [32] A.J.E. Foreman, C.A. English, W.J. Phythian, *Phil. Mag.* A66 (1992) 655.
- [33] T. Yoshiie, *J. Japan Inst. Metals* 73 (2009) 65. In Japanese.
- [34] G.W. Greenwood, A.J.E. Foreman, D.E. Rimmer, *J. Nucl. Mater.* 1 (1959) 305.
- [35] T. Yoshiie, K. Sato, X. Cao, Q. Xu, M. Horiki, T.D. Troev, *J. Nucl. Mater.* 429 (2012) 185.
- [36] T. Yoshiie, S. Kojima, Y. Satoh, K. Hamada, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 1160.
- [37] P.R. Okamoto, H. Wiedersich, *J. Nucl. Mater.* 53 (1974) 336.
- [38] H. Kinoshita, S. Watanabe, S. Mochizuki, N. Sakaguchi, H. Takahashi, *J. Nucl. Mater.* 239 (1996) 205.

[39] A.H. Cottrell, *Phil. Mag.* 74 (1953) 829.

[40] Y. Satoh, H. Abe, S.W. Kim, *Phil. Mag.* 92 (2012) 1129.

Table 5-1 Average size and number density of defect clusters, and residual number density of vacancies or interstitials in each defect cluster for Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316 irradiated at 573 K.

			Size (nm)	Number density of defect clusters ($1/m^3$)	V or I included in defects ($1/m^3$)
Ni	Bulk	SFT	-	-	-
		Void	6.4	1.7×10^{21}	1.4×10^{25}
		I-loop	5	3.3×10^{22}	6.9×10^{24}
	Foil	SFT	1.2	1.2×10^{24}	5.5×10^{24}
		I-loop	2.8	1.7×10^{24}	1.3×10^{26}
Fe-15Cr-16Ni	Bulk	SFT	4.1	3.1×10^{22}	1.5×10^{24}
		Void	4.3	1.0×10^{21}	2.7×10^{24}
		I-loop	8.7	6.7×10^{21}	4.4×10^{24}
	Foil	SFT	2.1	3.5×10^{22}	7.0×10^{23}
		I-loop	2.8	1.1×10^{22}	8.2×10^{23}
Modified SUS316	Bulk	SFT	1.7	6.0×10^{22}	1.0×10^{24}
		I-loop	2.8	5.0×10^{22}	3.0×10^{24}
	Foil	SFT	1.6	3.0×10^{21}	3.0×10^{22}
		I-loop	3.1	2.0×10^{21}	1.6×10^{23}

Table 5-2 Values used for calculation of I-loop energy in Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316.

	Lattice parameter (nm)	Burgers vector (nm)		Shear modulus (N/m^2)	Stacking fault energy (J/m^2)
		Frank loop	Perfect dislocation loop		
Nickel	0.352	0.203	0.249	7.6×10^{10}	0.149 ^[27]
Fe-15Cr-16Ni	0.3592	0.207	0.254	8.6×10^{10}	0.03 ^[28]
Modified SUS316	0.3592	0.207	0.254	8.6×10^{10}	0.087 ^[29]

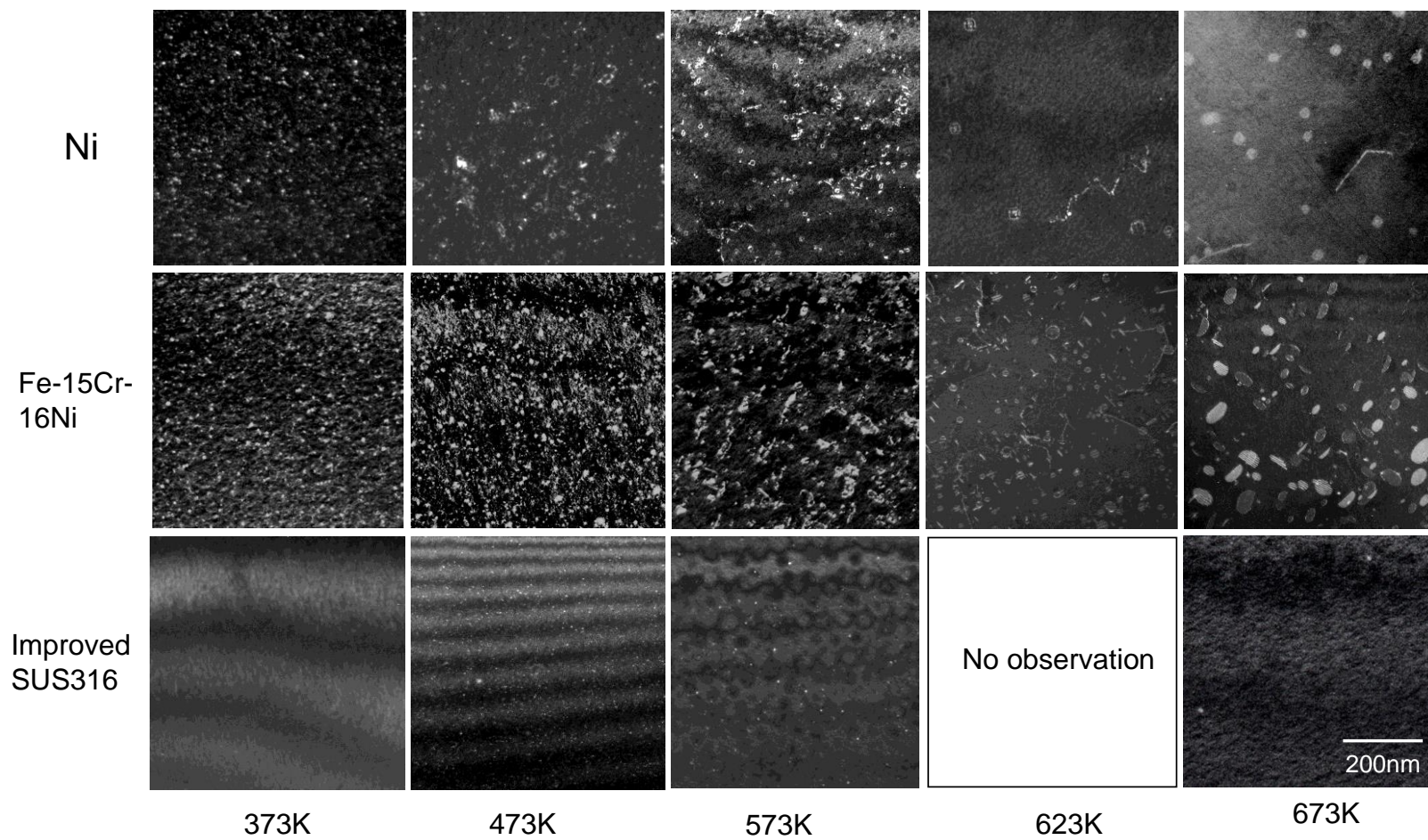


Figure 5-1 Temperature dependence of defect structures in bulk specimens of Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316 irradiated by JMTR to 0.33, 0.08, 0.11, 0.33 and 0.29 dpa at 373, 473, 573, 623, and 673 K, respectively. TEM observation was not performed for modified SUS316 specimens irradiated at 623 K.

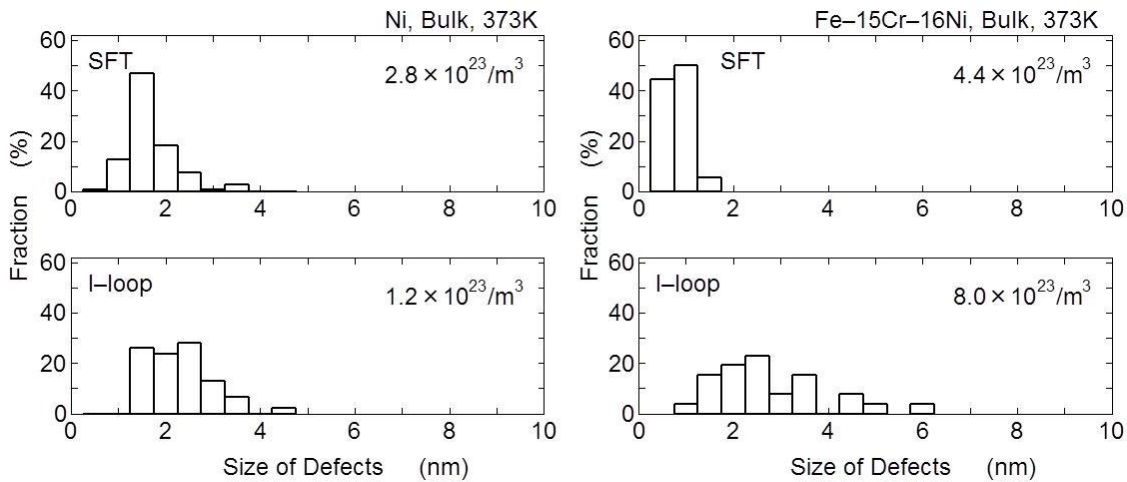


Figure 5-2 Size distribution and number density of SFTs and I-loops in Ni and Fe-15Cr-16Ni bulk specimens irradiated at 373 K. The numerical value at the top right of each figure represents the number density of the defect cluster. Similarly for Figs. 5-3, 5-4, 5-5, 5-6 and 5-10.

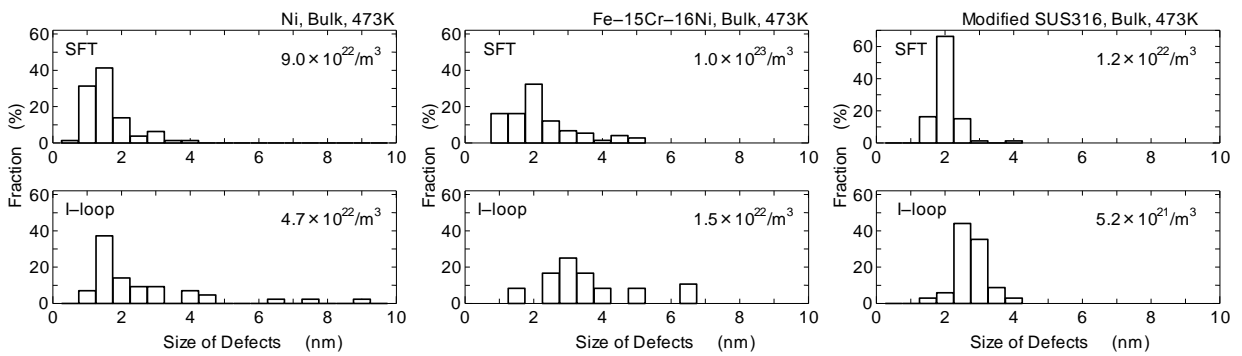


Figure 5-3 Size distribution and number density of SFTs and I-loops in Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316 bulk specimens irradiated at 473 K.

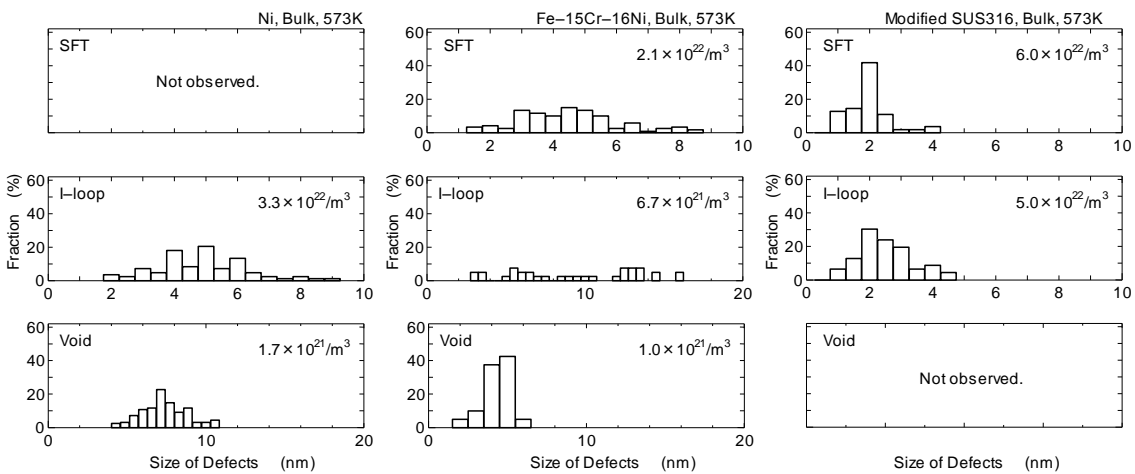


Figure 5-4 Size distribution and number density of SFTs, I-loops and voids in Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316 bulk specimens irradiated at 573 K.

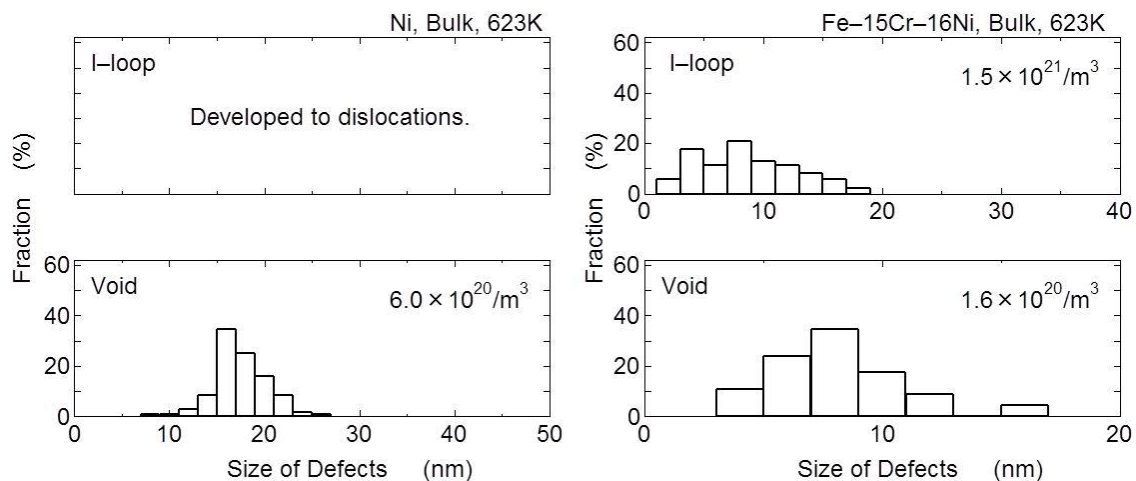


Figure 5-5 Size distribution and number density of I-loops and voids in Ni and Fe-15Cr-16Ni bulk specimens irradiated at 623 K. No SFTs were observed in both specimens.

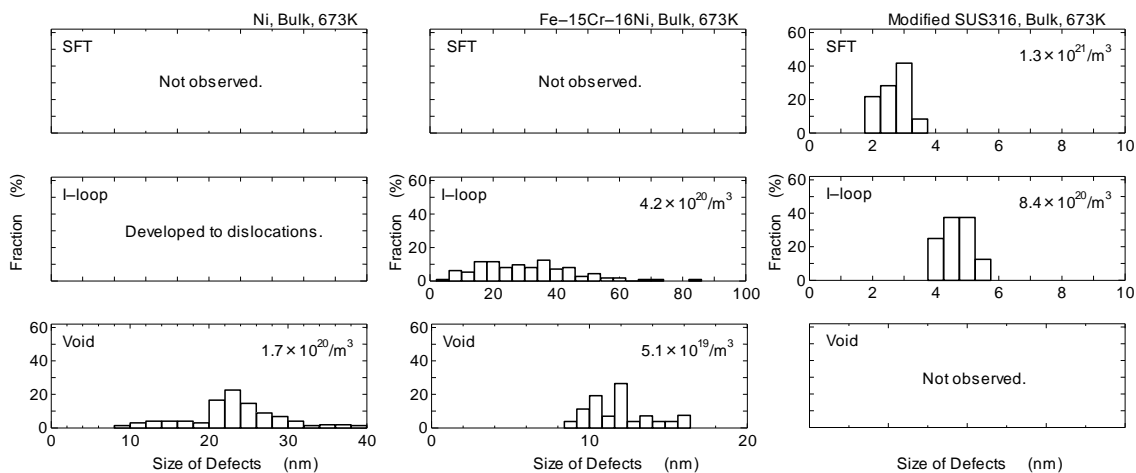


Figure 5-6 Size distribution and number density of I-loops and voids in Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316 bulk specimens irradiated at 673 K.

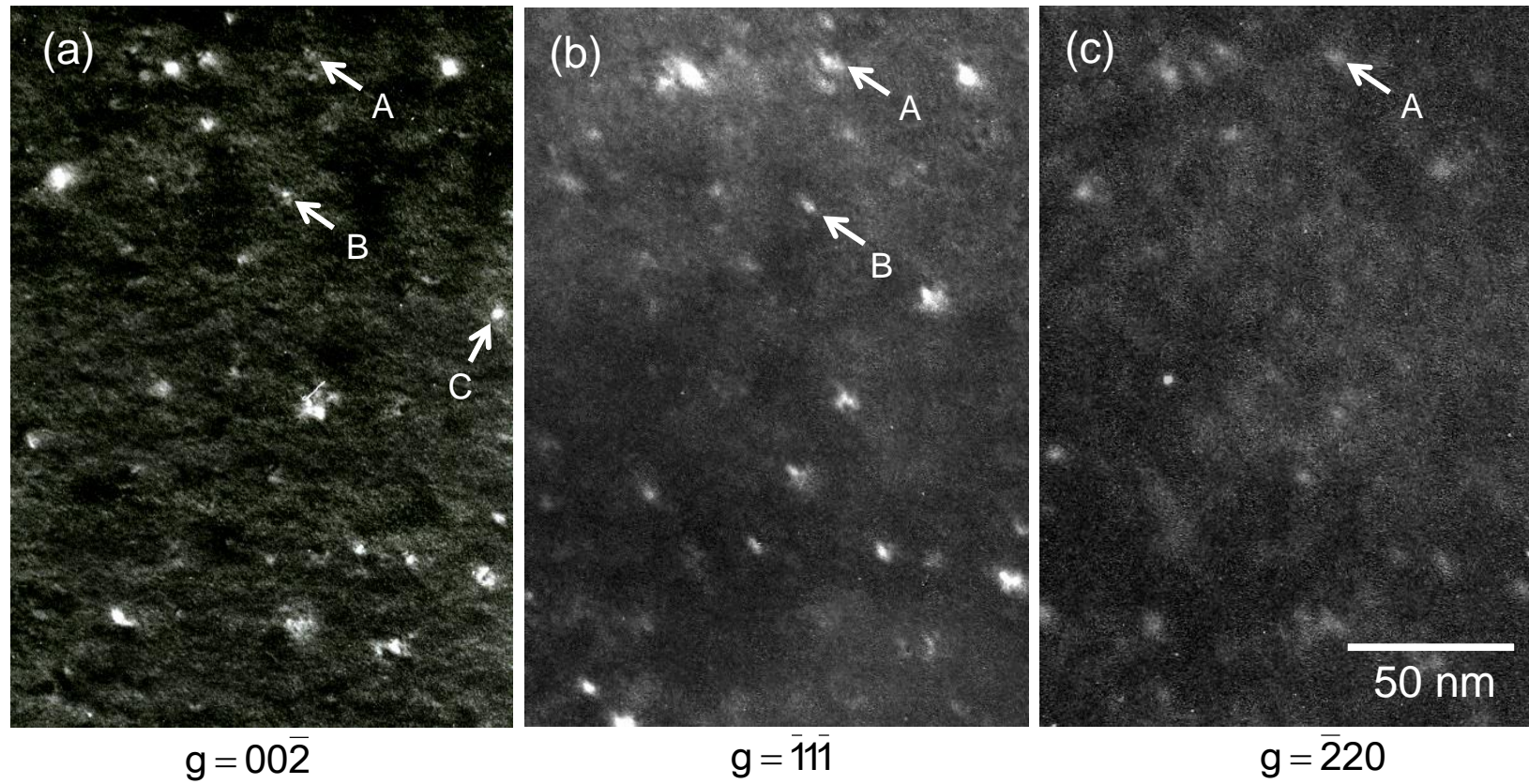


Figure 5-7 Electron micrographs of defect structures in modified SUS316 irradiated at 563 K, taken with (a) $g = 00\bar{2}$, (b) $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ and (c) $\bar{2}\bar{2}0$ in the (110) plane.

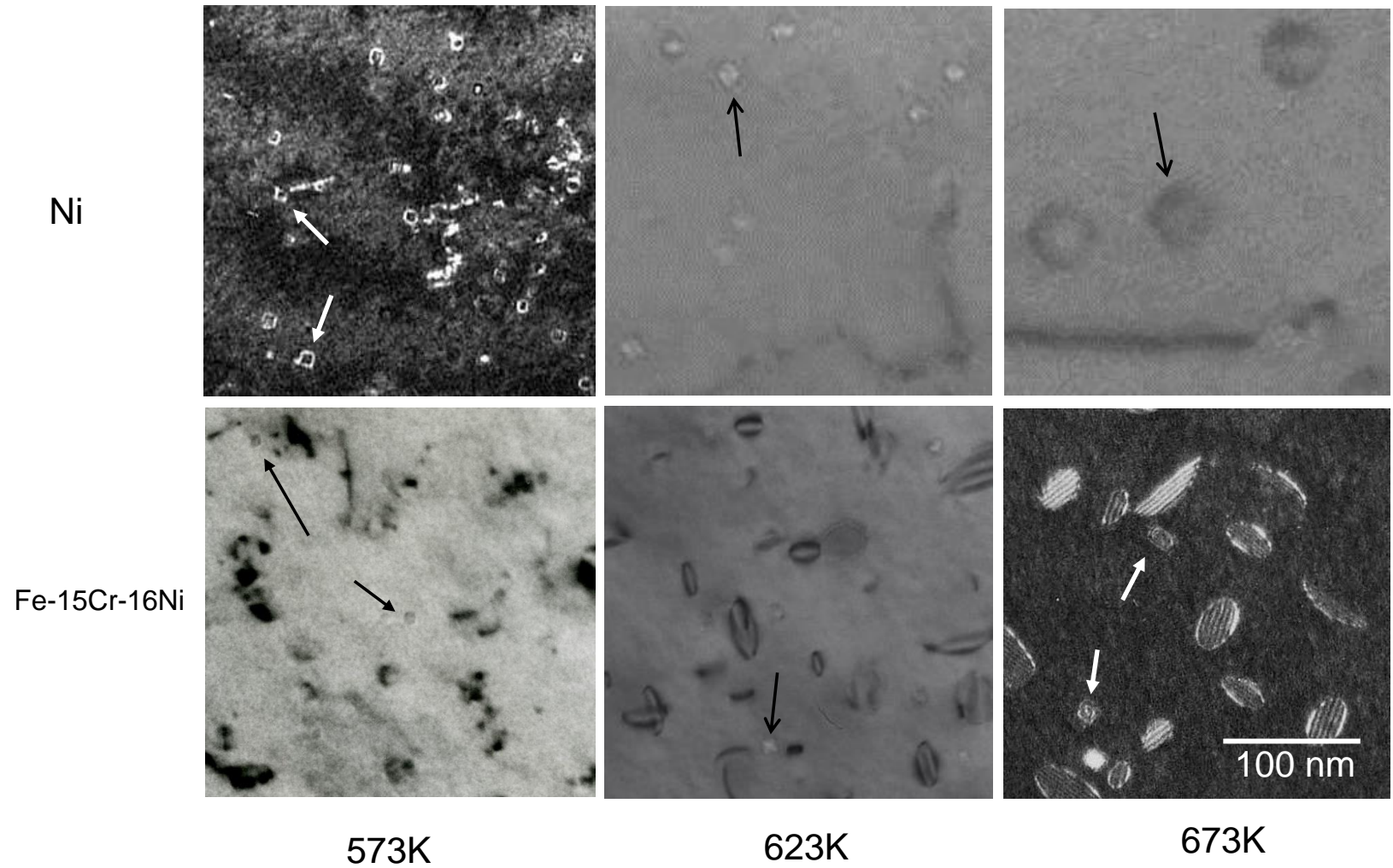


Figure 5-8 Void structures in Ni and Fe-15Cr-16Ni bulk specimens irradiated at 573, 623 and 673 K by JMTR. Voids contrast images (Ni at 623 K and 673 K, and Fe-15Cr-16Ni at 573 K and 623 K) and Dark field images (Ni at 573 K and Fe-15Cr-16Ni at 673 K) are shown. Arrows in the figures show typical voids.

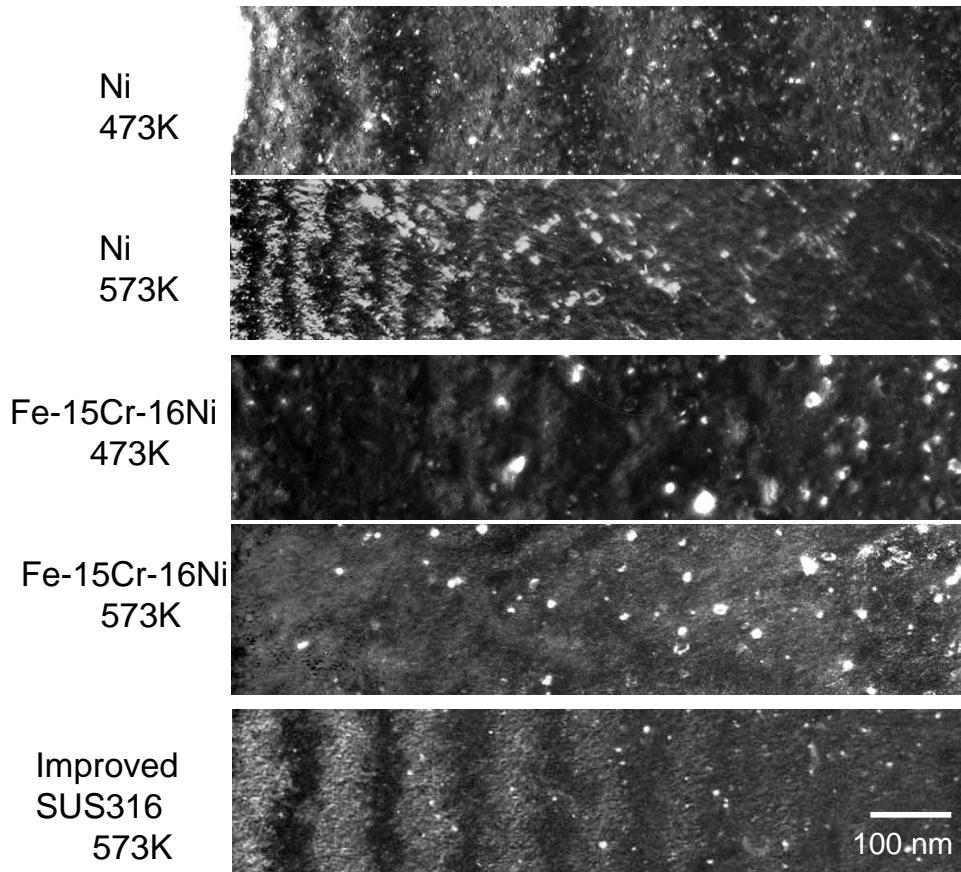


Figure 5-9 Comparison between defect structures in thin foil specimens of Ni and Fe-15Cr-16Ni irradiated at 473 and 573 K, and modified SUS316 irradiated at 573 K.

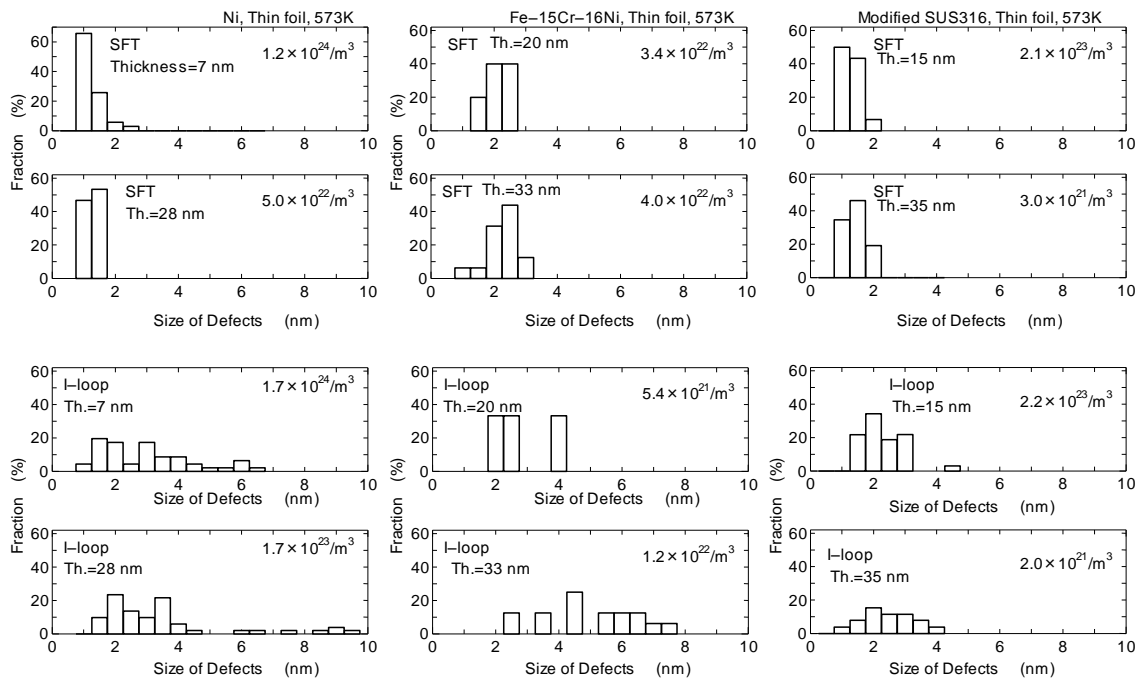


Figure 5-10 Size and number density of SFTs and I-loops in Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316, obtained from Figure 5-9.

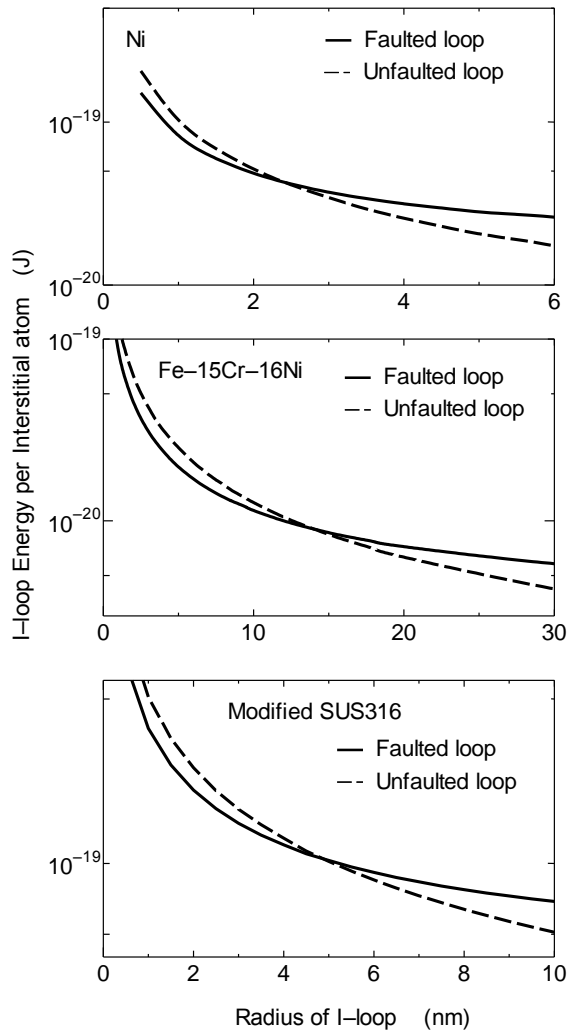


Figure 5-11 Variation of I-loop energy per interstitial atom with I-loop radius in Ni, Fe-15Cr-16Ni, and modified SUS316 .

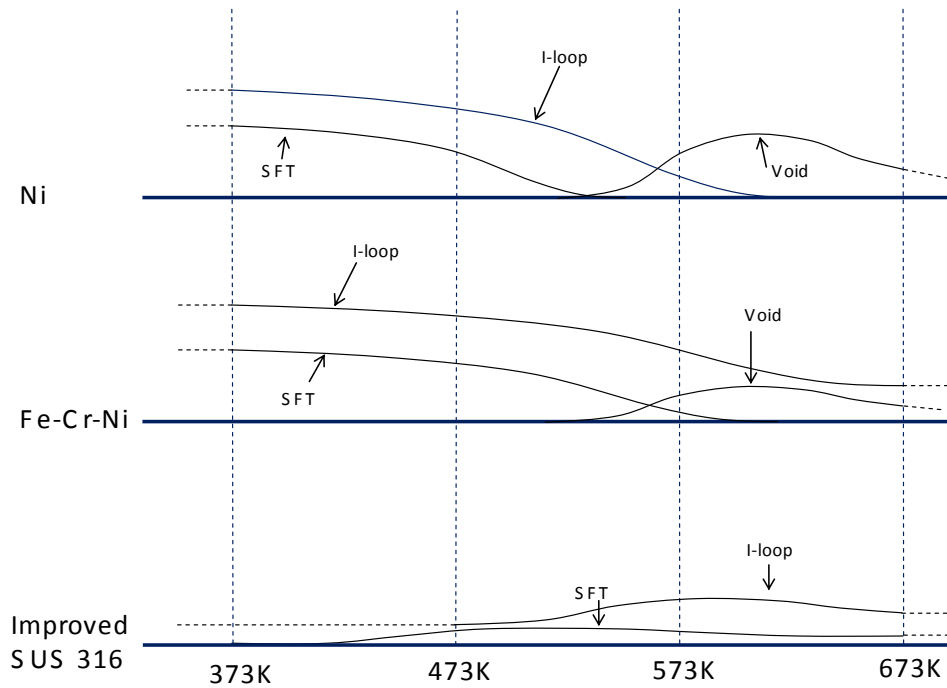


Figure 5-12 Comparison of observed defect clusters in Ni, Fe-15Cr-16Ni and modified SUS316 bulk specimens irradiated at 373 to 673 K by JMTR.

第6章 オーステナイト系ステンレス鋼およびそのモデル合金の欠陥蓄積過程

6.1 序

オーステナイト系ステンレス鋼は高速増殖炉内環境のような高温域で中性子の重照射を受けると材料中にボイドが生成して巨視的な寸法増加（スウェリング）の原因となることから、耐スウェリング性向上を目的とした開発が広く進められている。ステンレス鋼では照射の初期にボイドが現れない潜伏期間が存在する。潜伏期間の照射量はステンレス鋼の組成や加工度等に依存する。工学的にはこうした潜伏期間を長くして、ボイドの発生を高照射量へシフトさせることが好ましい。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。

潜伏期間に関する多くの理論的および実験的な研究が過去になされてきた [1-6]。潜伏期間の損傷構造の発達は合金元素に強く依存することは良く知られている [7, 8]。例えば Yoshiie *et al.* は 573 K で 10^3 dpa 核融合中性子照射したニッケルにおいてボイドを観察した [9]。ニッケルは結晶構造、格子定数の観点からオーステナイト系ステンレス鋼の最も単純なものを見出すことができる。第4章ではオーステナイト系ステンレス鋼の1つのモデル合金 Fe-15Cr-16Ni の 573 K で 0.1 dpa 程度照射した試料において、ボイドの生成結果を述べた [10]。一方チタン添加改良 SUS316（改良型 SUS316）では 701 K で 15 dpa 照射した後もボイドは観察されていない [11]。ボイド生成の実験的研究の大部分は透過型電子顕微鏡（TEM）で行われているので、TEM の分解能以下の点欠陥や点欠陥集合体は観測できない。Yoshiie *et al.* は電子線照射や中性子照射後の潜伏期間の損傷構造の研究を陽電子消滅寿命測定（PAS）により行っている [11, 12]。

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。第3章、4章で3元系モデル合金の欠陥蓄積過程について、第5章では3元系合金とニッケルおよび改良型 SUS316 の中性子照射による損傷構造変化について詳細に記述したが、本章ではボイド生成の潜伏期間におよぼすオーステナイト系ステンレス鋼中の合金元素の効果について記述する。中性子照射損傷の基本的な機構の抽出には、模擬照射実験も重要となる。そのために核分裂中性子、核融合中性子照射実験だけでなく 30 MeV 電子線照射実験も行った。

6.2 実験方法

用いた試料は第2章 Table2-1 に示す試料コード SUS A～SUS G および純ニッケルである。30 MeV の電子線照射では主にフレンケル対が、中性子照射では粒子エネルギーに依存してカスケード損傷が導入される。照射後の測定は PAS および TEM 観察を行った。以上実験方法の詳細は第2章を参照されたい。

6.3 結果

6.3.1 電子線照射による欠陥蓄積過程

Fig. 6-1 に343 Kで30 MeVの電子線を 1.2×10^2 dpa照射したニッケルおよび各種ステンレス鋼のPASの結果を示す。ここで τ_{mean} は平均寿命、 τ_1 は短寿命、 τ_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 (V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、ほぼニッケルと同じなので [13] 解析にはニッケルの寿命値を用いた。寿命値とV型点欠陥集合体中の原子空孔数の関係はFig.2-10に示した [14]。

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す。電子線照射後、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V型点欠陥集合体とSFTが、他の合金では原子空孔を検出した。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V型点欠陥集合体は存在しないことは容易に理解できる。ニッケルの合金化によりV型点欠陥集合体形成の抑制効果があったが、オーステナイト系ステンレス鋼間の差は殆どなく、添加元素の影響は検出できなかった。

Fig.6-2 に573 Kで 1.2×10^2 dpaまで電子線照射した結果を示す。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、 τ_{mean} が107 ps程度であり、商業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商業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けるのでSFTが形成していると考えられる。モデル合金SUS A、SUS B、SUS CではV型点欠陥集合体が形成され、343 Kで電子線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。商業用ステンレス鋼ではチタンやカーボン等の存在により、V型点欠陥集合体の生成が抑制される。

Fig.6-3 に77 Kで 1.42×10^3 dpaまで電子線照射したSUS Jの等時焼鈍による陽電子消滅寿命回復の結果を示す。陽電子消滅寿命の測定は室温で行った。格子間原子は室温以下で可動であるが、原子空孔は300 Kでは可動ではなく、照射により導入された原子空孔は試料中に残存する。300 Kでの寿命、186.6 psは原子空孔か3個の原子空孔からなる積層欠陥四面体 (SFT) の存在を示す。Fig.6-3より、長寿命値は273~473 Kで緩やかに減少しているが、その強度変化は増大している温度領域もあり、一様ではない。長寿命値は473~623 Kにかけて、ほぼ原子空孔寿命である175 ps付近から急激に減少し、強度も並行して減少している。Fig.2-10に示したニッケル中の点欠陥集合体の陽電子消滅寿命の計算結果によると、原子空孔の集合体であるSFTの寿命はそのサイズに依存し、最小の原子空孔3個からなるSFTの寿命は原子空孔に近いが、成長に伴って寿命は130 ps程度に迄下がる。第4章で、中性子照射した3元系モデル合金の等時焼鈍の結果を述べた (4.3.5節)。それによれば中性子照射によって導入された積層欠陥四面体 (SFT) は、300 Kぐらいから焼鈍により消滅したが、同時に新たな点欠陥集合体も生成した。新しく生成した点欠陥集合体の

生成については、TEM では見えない微小な点欠陥集合体が顕在化するものと考えた。第4章の結果と SUS J の結果を考慮すると、本節で記述した低温での電子線照射の場合は、原子空孔が 423 K 周辺で移動し始めるので、それに従い微小な SFT に原子空孔が吸収され大きくなる（陽電子寿命の低下）、あるいは更に高温で SFT が熱的不安定性になり合体・消滅していく過程と考えられる。673 K 以上では陽電子寿命の 2 成分解析は不可能になり、寿命値は照射前の値に戻った。

6.3.2 中性子照射による欠陥蓄積過程

6.3.2.1 KUR 照射および BR-2 照射

Fig.6-4 に BR-2 により 363 K で 0.2 dpa まで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の結果を示す。ニッケル、SUS A および SUS J 試料の寿命が 2 成分に分解できた。ニッケルおよび SUS A はそれぞれ 400 および 480 ps の長寿命値を示しており、これはそれぞれ 30 個、300 個以上の原子空孔を含むボイドである。他の合金、SUS B～SUS J では微小な SFT か原子空孔のみが生成していることを示した。一般にボイド生成は $0.3\sim 0.55T_m$ (T_m は絶対温度の試料の融点) の温度範囲であり、363 K のような低温ではボイドは生成しないとされてきた。従来のボイドに関する知見は主に TEM 観察によって得られたものである。今回 PAS で得られたボイドのサイズは 300 個以上の原子空孔としても 3 nm 程度となる。3 nm は TEM の分解能以上であるが、数も少なくこのサイズの点欠陥集合体でボイドと判定することは難しい。

Fig.6-5 に KUR を用いて、573 K で 1.6×10^3 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の結果を示す。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。商業用合金では、130～140 ps の長寿命値が得られ、SFT 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。573 K と 363 K での中性子照射を比較すると、 1.6×10^3 dpa という低照射量でも平均寿命は低温で照射したものよりも低かった。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、 1.6×10^3 dpa の中性子照射試料の平均寿命は 573 K、 1.2×10^2 dpa の電子線照射のもの (Fig. 6-2) 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、V 型点欠陥集合体形成を容易にする。

Fig.6-6 に 573 K で 0.2 dpa まで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の結果を示す。照射量の増加により平均寿命はすべての試料で増加した。ニッケル、SUS A～SUS D では第 3 成分までの解析が行われ、 τ_3 が 420～520 ps の長寿命値となり、はっきりとボイドの成長を示した。この時の τ_2 は 150 ps 程度である。後で示す TEM 観察の結果を考慮すると SFT による寿命値であると考えられるが析出物とマトリックスとの界面の可能性もある。一方 SUS J～SUS G では陽電子消滅寿命は多成分に分解できず、 τ_{mean} が 155 ps 程度であった。これらの寿命値も TEM 観察の結果から SFT に対応すると考えられるが、析出物である可能性もある。モデル合金と商業用合金の差が明らかであった。5 章で述べたように 573 K で JMTR 照射したニッケルには SFT は観察されていなかったが、BR-2 照射には存在した。BR-2 では照射中の温度制御が完全ではなく、原子炉停止時に徐々に出力が低下し同時に試料温度も下るので、試料は低温での照

射を受ける。そのため SFT が生成したと考えられる [15]。TEM 観察の項でも述べるがニッケルおよび 3 元系合金では大きなサイズのボイドを観察しており、これは陽電子消滅寿命の結果と一致している。しかし SUS B～SUS D でも強度は小さいものの、大きな長寿命値が得られており、ボイドの存在を示しているが、TEM 観察の結果とは一致していない。原子空孔の移動のできる温度領域における 0.2 dpa までの照射ではニッケルやモデル合金はボイドを形成するが、商業用ステンレス鋼ではそれができなく、SFT あるいは析出物が存在することが分かった。

Fig.6-7 に BR-2 により 363 K で 0.2 dpa 照射した SUS J の等時焼鈍による陽電子寿命の回復結果を示す。測定は室温で行った。273～473 K まで 2 成分解析ができたが、その間の長寿命値の変化量は僅かであった。473～523 K で平均寿命は急激に減少し、その後の変化はまた僅かであった。回復温度は電子照射では 473～623 K と比較的緩やかであり、中性子照射では 473～523 K と幅が狭い。電子線照射では原子空孔の移動や微小な SFT の成長および分解する過程が混在しており、中性子照射試料では主に SFT の分解する過程によると考えられる。

Fig.6-8 に BR-2 で、573 K で 0.2 dpa まで照射したニッケルおよび各種のステンレス鋼の TEM 像を示す。観察は微小欠陥（微小な SFT や I-loop）の観察に適した暗視野弱ビーム法 (DFWB 法) で行った。いずれの試料においても、サイズの差は若干あるものの微小な SFT と I-loop を観察した。ボイドはニッケルおよび SUS A のみ観察した。Fig.6-9～Fig.6-12 に Fig.6-8 で示した各照射試料の点欠陥集合体のサイズ分布を示す。いずれの試料においても、SFT のサイズ分布は I-loop のそれよりも、シャープであり、この傾向は第 3、4 章で記述した 3 元系合金の結果とも類似している。各種添加元素を加えたオーステナイト系ステンレス鋼においても、SFT がカスケードの中心部に生成し、573 K 程度の温度では格子間原子はカスケード領域から離脱後、他の格子間原子を吸収して成長することを示している。Fig.6-13 にオーステナイト系ステンレス鋼の各試料中の SFT、I-loop およびボイド (SUS A のみ) の平均サイズを示す。全体として単純な 3 元系合金に各種添加元素を加えたモデル合金では、添加元素の種類が増えるにつれて、SFT および I-loop の平均サイズは減少していくことが分かる。Fig.6-14 に SUS D～SUS G の各試料についてカーボンおよびチタン濃度と SFT および I-loop サイズ変化の関係を示した。それぞれの試料間には微妙にニッケルやクロム濃度の差があり、リンやイオウの微量の添加元素の量にも差があるが、チタン+カーボン濃度が増大することによって、サイズが減少する傾向があることが分かる。573 K 程度の高温での照射によっても、ニッケルや単純な 3 元系と比べて点欠陥集合体が発達しないことが、商業用オーステナイト系ステンレス鋼の特徴である。高照射量においてはチタンやカーボンの添加により析出物が転位線上に析出し、転位の上昇運動を阻害するという理由により、ボイドの抑制に効果のあることは報告されている [16, 17]が、本研究のように低照射量の照射によっても点欠陥集合体の成長が抑制される結果は初めて得られたものである。

6.3.2.2 JOYO および FFTF/MOTA 照射

Fig.6-15 に JOYO (図左側) および FFTF/MOTA (図右側) により、高温、高照射量で照射した SUS J の PAS の結果を示す。照射温度が 773 K よりも低く、照射量が 4.2 dpa より高い照射 (JOYO

の 673、773 K と FFTF/MOTA の 701 K) では長寿命値が 250~230 ps (JOYO) 、305 ps (FFTF/MOTA) となり、ボイドの存在を示した。704 K の 1 dpa の照射では、長寿命値を検知しなかった。873 K でもボイドによる長寿命値を検知しなかった。これらの~130 ps の長寿命値は、後に示す TEM 観察結果と考え合わせると、析出物によるものと考えられる。

Fig. 6-16 に Fig.6-15 で示した JOYO 照射の SUS J の TEM 像を示す。ボイドほどの照射条件でも観察されなかった。673 K では大きな I-loop を観察した。773 および 873 K では析出物を観察した。873 K での析出物の濃度は、773 K より 3 倍高かった。JOYO と FFTF/MOTA で原子空孔 5~7 個の集合体の形成を示したが [18]、これらはまだ TEM で観察できるサイズではない。ボイドの安定成長の前の潜伏期間である。

6.3.2.3 RTNS-II 照射

Fig.6-17 に RTNS-II で $5.4 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ dpa の範囲で照射した SUS J の陽電子消滅寿命の温度依存性を示す。室温から 423 K までは長寿命値は緩やかに減少しているが、強度は増大している。300 K 付近では 2 個程度の原子空孔の存在を示す長寿命値が測定された。照射温度上昇につれて 2 個程度の原子空孔から、その形態は SFT に変換し、373 K 付近からは SFT サイズが徐々に大きくなっていくと考えるべきである。高温になるに従って寿命は短くなり更に、SFT サイズが増大していくことを示唆する。Fig. 6-18 は 363 K での陽電子消滅寿命の照射量依存である。363 K という低温では、照射量の増加につれて陽電子が原子空孔で消滅する割合が増加している。より高温である 563 K における照射量依存を Fig. 6-19 に示す。563 K での、110~140 ps くらいの長寿命値は、転位 (113 ps [13])、SFT あるいは析出物の存在が考えられる。3 個、21 個および 28 個の原子空孔からなる SFT の計算による寿命値はそれぞれ 183、155 および 130 ps である [13]。また析出物の寿命も析出物とマトリックスの間の界面に起因し約 130 ps と考えられる。

Fig.6-20 に RTNS-II 照射された SUS J の TEM 写真を示す。RTNS-II の全ての温度において非常に微小な点欠陥集合体を観察した。それらの点欠陥集合体の型は SFT と I-loop であった。363 K では 10 個程度の SFT、563 K では 30 個程度の SFT として存在する。

更に照射量が増加すると JOYO や FFTF/MOTA の結果が示すように、3~5 個の原子空孔からなるボイド (Fig. 6-15、673 K、4.2 dpa) や 10 個程度の原子空孔からなるボイド (Fig.6-15、701 K、15 dpa) になる。TEM 観察では Fig.6-16 から分かるように 673 K では I-loop が、それ以上の温度では析出物を観察しただけである。

以上のことから室温から 423 K では原子空孔が存在するが、それより高温では原子空孔ほどのスペースをもつ欠陥は存在しない。しかし 4.2 dpa 以上ならばボイドが生成することが分かる。このボイドは照射量の増加に従って成長するものと考えられる。

Fig.6-21 に様々な照射量、照射温度で中性子照射した SUS J の PAS の結果を模式的に示す。573K 以下の低温、低照射量においては原子空孔または SFT として存在する。凡そ 573 K 以上の高温照射の低照射量領域では原子空孔より小さな空隙しか持たない欠陥として存在する。この欠陥の形態については析出物または SFT が考えられる。

6.4 考察

本章ではニッケル、各種オーステナイト系ステンレス鋼の低温・高温の電子線照射・中性子照射による欠陥蓄積過程を調べた。また SUS J については、上の照射に加えて、RTNS-II、JOYO、FFTF/MOTA による照射試料を測定し検討した。

Fig.6-22 に PAS から得られた電子線照射および中性子照射したニッケル、モデル合金および各種商業用オーステナイト系ステンレス鋼中の原子空孔集合体の全体像をまとめて示す。

343 K の電子線照射によって V 型点欠陥集合体 (ボイドと SFT) 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エネルギーが 1.25eV とすると [19]、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 [20]。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もらえば原子空孔が移動し微小なボイドを形成することになる。ニッケルと Fe-Cr-Ni 3 元系との差は、クロムがオーバサイズ原子で [21]原子空孔の移動を妨げる、また格子間原子の移動の活性化エネルギーが 0.9 eV と高く転位バイアスが効きにくいことによる [22]。Fe-Cr-Ni 3 元系と他の合金との差は 363 K および 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、両者ともオーバサイズ原子なので [23]、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 [23]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サイズであり [24]、原子空孔との相互作用によりボイドの成長を妨げる。

モデル合金と商業用合金の差の 1 つはカーボンの存在である。SUS J (SUS316L) できえ、0.019% のカーボンが含まれている。商業用合金中の 140 ~150 ps の寿命は析出物または SFT のそれに相当した。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。TEM によって本章の照射より高温およびより高い照射量でオーステナイト系ステンレス鋼中に金属炭化物の生成が観察されている [25]。しかし低温および低照射量でも非常に小さな析出物の生成が PAS 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 0.2 dpa 照射した商業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、ボイド成長を抑制する。

573 K、0.2 dpa 照射の SUS D と SUS J を比較すると、D ではボイドが形成している。この 2 つの組成の差はカーボンとリンの含有量である。照射下ではカーボンが金属炭化物を作るだけでなくリンもステンレス中でリン化物を作りボイドスウェリングを抑制していることが知られている [26]。しかしリンによる抑制効果のためには 0.25%以上のリンが必要とされているので、本研究に用いた試料のリン添加量は遥かに低く、リンの影響は無視できる。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、ポイドスウェリングが起こる。従って本研究では、商業用ステンレス鋼のポ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。

高照射量までの実験が行われた SUS J の場合では、423 K 以下での中性子照射では原子空孔は単体として存在するが、573 K (2×10^{-1} dpa) や 873 K (0.47 dpa) の照射では SFT か析出物しか存在できない。673 K (4.2 dpa) での照射では原子空孔 5 個程度のポイドが存在する。従ってこの間がポイドスウェリングの潜伏期間であり、従来の TEM 観察によるに 673 K (10 dpa) [27] より低い照射量で開始していることが陽電子消滅寿命測定結果から判明した。

参考文献

- [1] F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 117 (1983) 177.
- [2] T. Okita, T. Sato, N. Sekimura, F.A. Garner, L.R. Greenwood, J. Nucl. Mater. 311-317 (2002) 322.
- [3] A.D. Brailsford, R. Bullough, J. Nucl. Mater. 44 (1972) 121.
- [4] F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 122-123 (1984) 459.
- [5] R.E. Stoller, S.J. Golubov, C. Domain, C.S. Bequart, J. Nucl. Mater. 382 (2008) 77.
- [6] M.P. Surh, J.B. Sturgeon, W.G. Wolfer, J. Nucl. Mater. 378 (2008) 86.
- [7] F.A. Garner, W.G. Wolfer, J. Nucl. Mater. 102 (1981) 143.
- [8] F.A. Garner, C.A. Black, D. J. Edwards, J. Nucl. Mater. 245 (1997) 124.
- [9] S. Kojima, T. Yoshiie, M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1249.
- [10] M. Horiki, M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 246.
- [11] T. Yoshiie, X.Z. Cao, K. Sato, Q. Xu, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 968.
- [12] T. Yoshiie, X. Cao, Q. Xu, K. Sato, T. D. Troev, Phys. Staus. Solidi C6 (2009) 2333.
- [13] T. Yoshiie, X.Z. Cao, K. Sato, K. Miyawaki, Q. Xu, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 968-971.
- [14] E. Kuramoto, T. Tsutsumi, K. Ueno, M. Ohmura, Y. Kamimura, Comp. Mater. Sci. 14 (1999) 28.
- [15] H. Watanabe, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 178.
- [16] T. Muroga, K. Araki, Y. Miyamoto, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1118.
- [17] N. Sekimura, S. Ishino, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 542.
- [18] T. Troev, B. Shivachev, T. Yoshiie, Mater. Sci. Forum 445-446 (2004) 198.
- [19] M. Kiritani, M. Konno, T. Yoshiie, S. Kojima, Mater. Sci. Forum 15-18 (1987) 181.
- [20] M. Kiritani, J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 1035.
- [21] H. Kinoshita, S. Watanabe, S. Mochizuki, N. Sakaguchi, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 239 (1996) 205.
- [22] L. K. Mansur, E.H. Lee, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 105.
- [23] O. Coreno-Alonso, J. Coreno-Alonso, Intermetallics 12 (2004) 117.
- [24] H.W. King, J. Mater. Sci. 1 (1966) 79.
- [25] Y. Katoh, Y. Kohno, A. Kohyama, J. Nucl. Mater. 211-215 (1994) 464.

[26] H. Watanabe, F.A. Garber, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 225 (1995)76.

[27]] M.P. Tanaka, P.J. Maziasz, A. Hishinuma, S. Hamada, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 943.

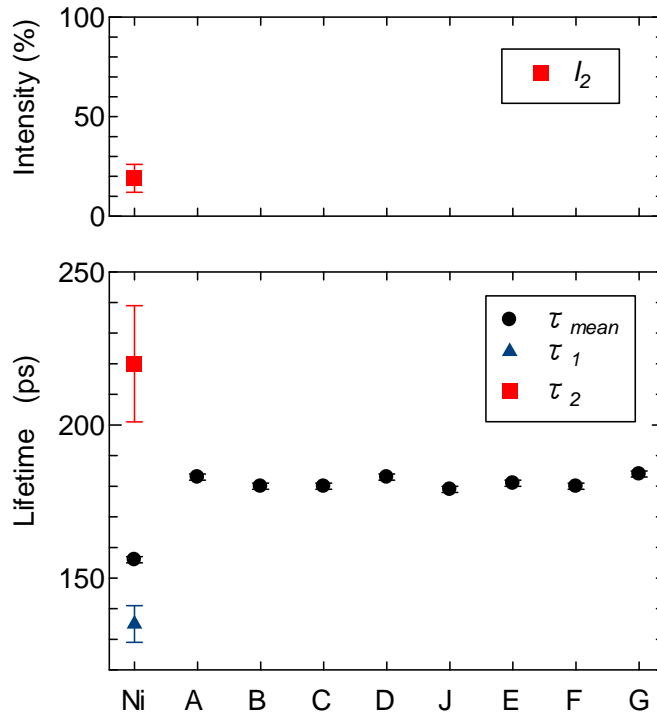


Figure 6-1 Positron annihilation lifetimes and their intensities of Ni, four model alloys and four commercial alloys irradiated with 30 MeV electrons at 343 K to a dose of 1.2×10^{-2} dpa. τ_{mean} , τ_1 , τ_2 and I_2 are the mean lifetime, the short and long lifetime and the intensity of the long lifetime, respectively.

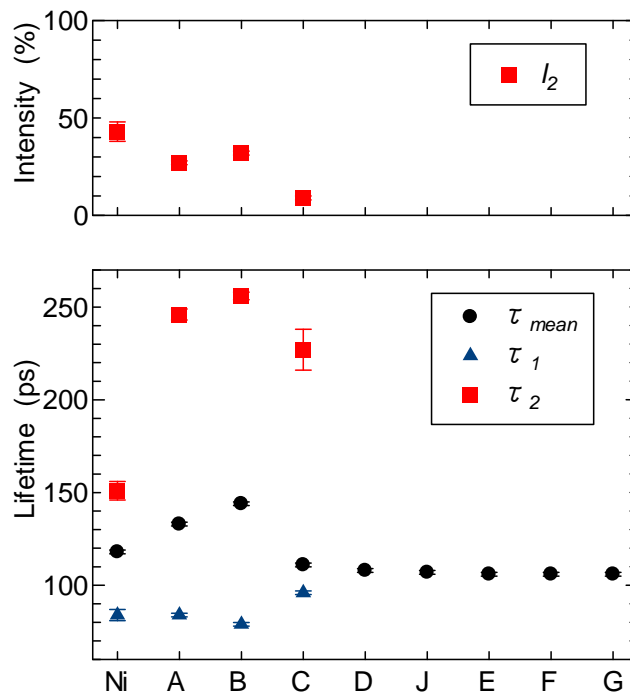


Figure 6-2 Positron annihilation lifetimes and their intensities of Ni, four model alloys and four commercial alloys irradiated with 30 MeV electrons at 573 K to a dose of 1.2×10^{-2} dpa.

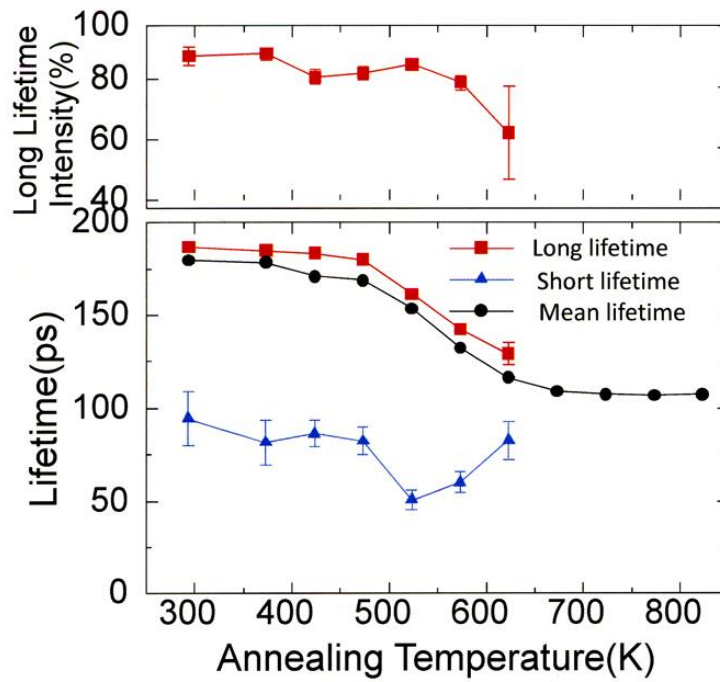


Figure 6-3 Positron annihilation lifetimes after isochronal annealing of SUS J irradiated with 30 MeV electrons to 1.42×10^{-3} dpa at 77 K.

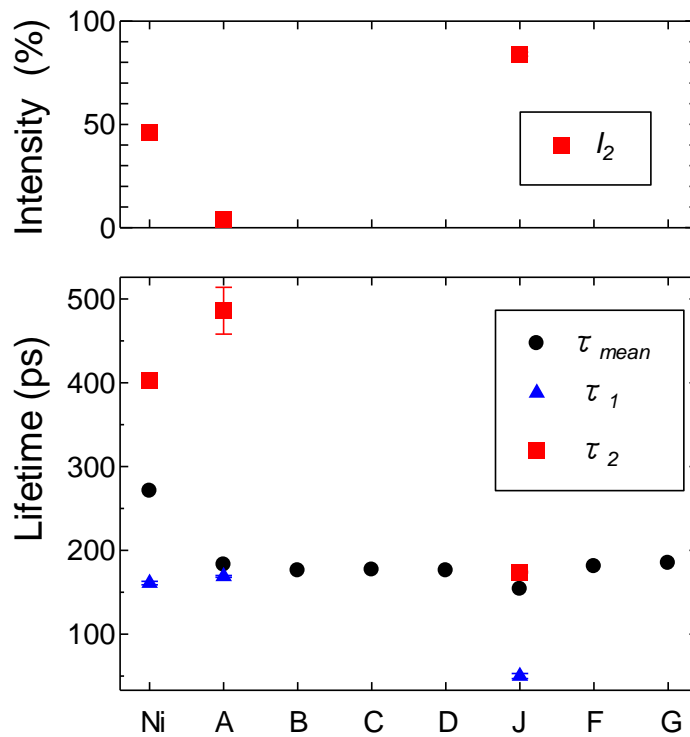


Figure 6-4 Positron annihilation lifetimes and their intensities of Ni, four model alloys and three commercial alloys neutron irradiated at 363 K to a dose of 0.2 dpa.

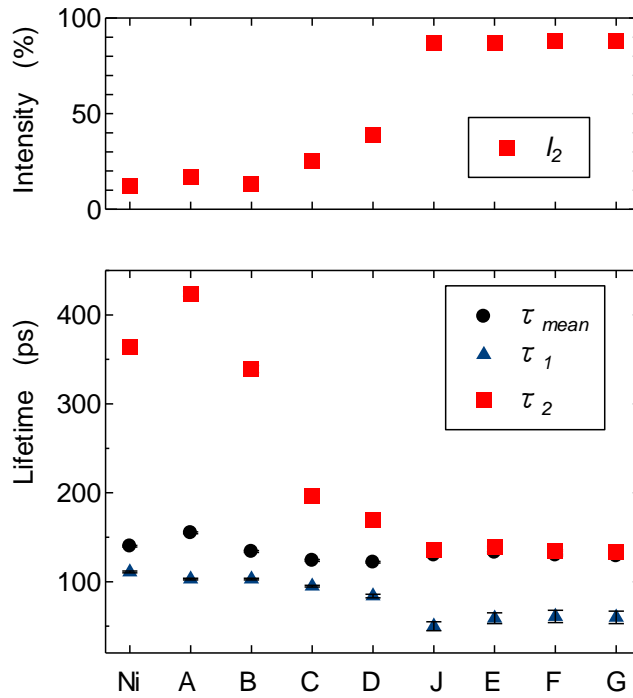


Figure 6-5 Positron annihilation lifetimes and their intensities of Ni, four model alloys and four commercial alloys neutron irradiated at 573 K to a dose of 1.6×10^{-3} dpa.

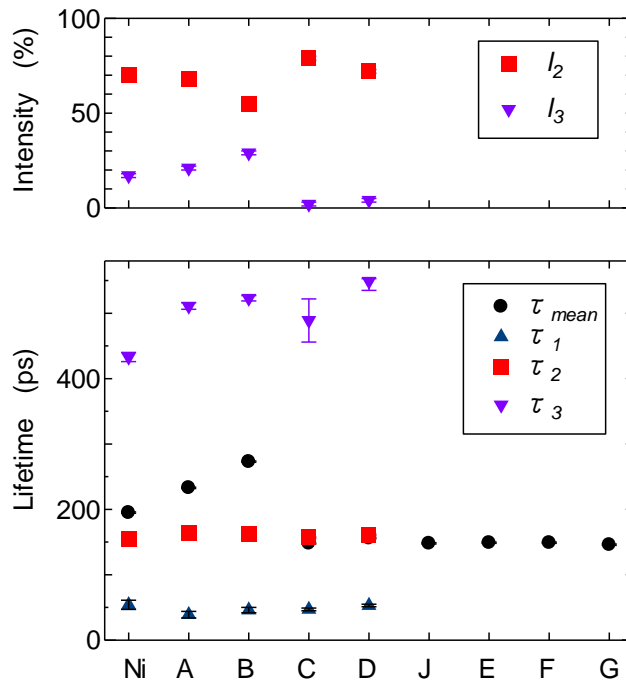


Figure 6-6 Positron annihilation lifetimes and their intensities of Ni, four model and four commercial alloys neutron irradiated at 573 K to a dose of 0.2 dpa.

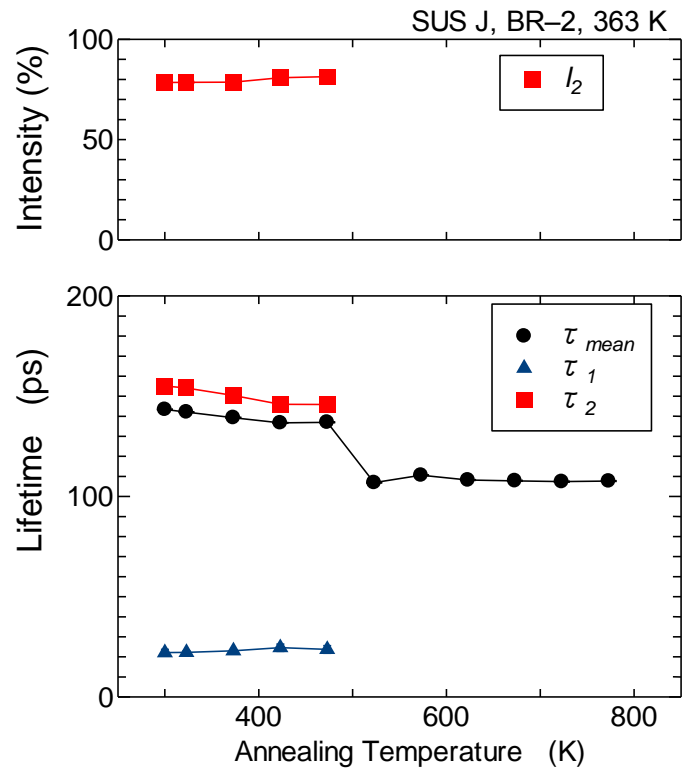


Figure 6-7 Positron annihilation lifetimes of neutron irradiated SUS J to a dose of 0.2 dpa at 363 K after isochronal annealing.

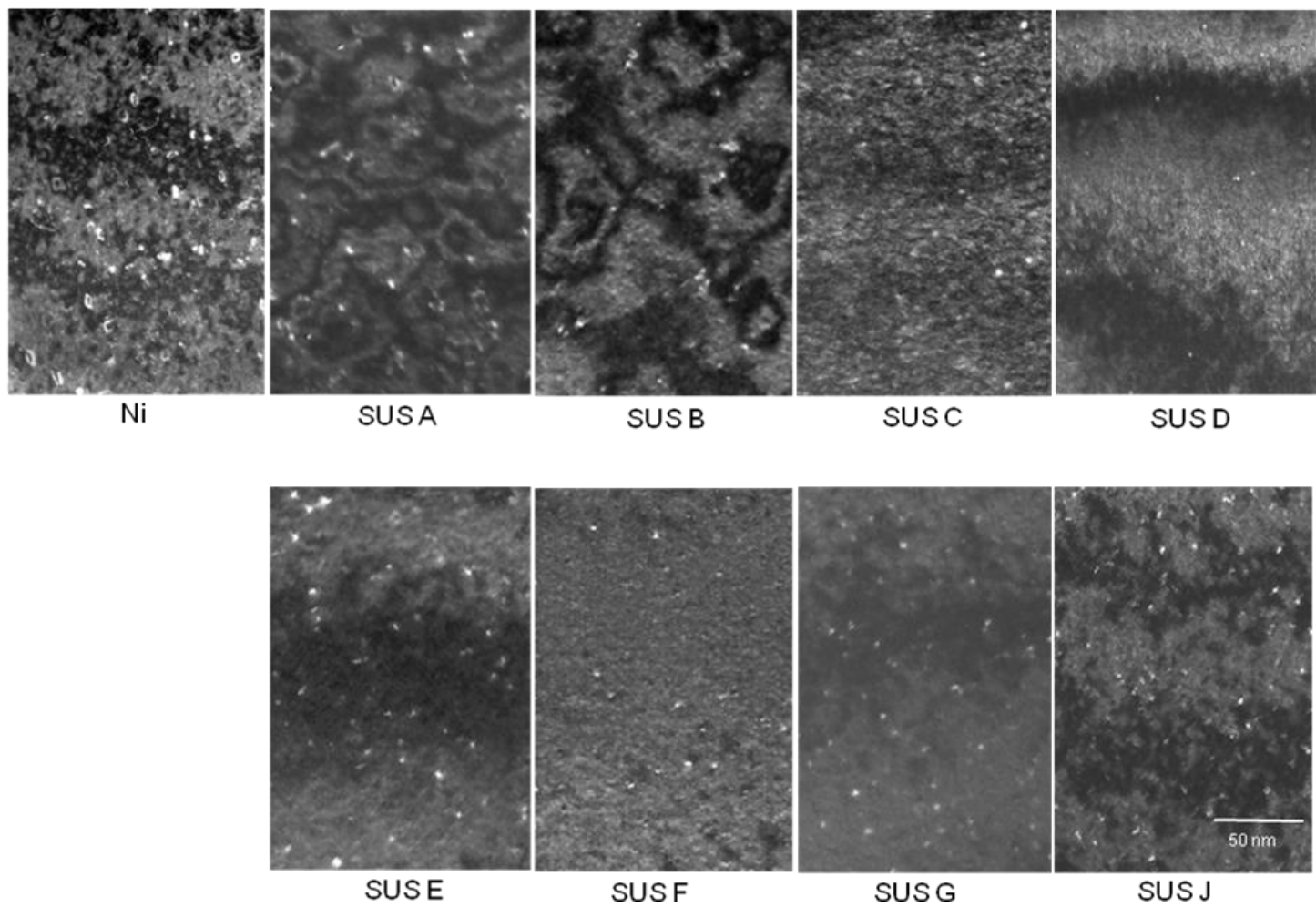


Figure 6-8 Defect structures of various stainless steels neutron irradiated by BR-2 to a dose of 0.2 dpa at 573 K.

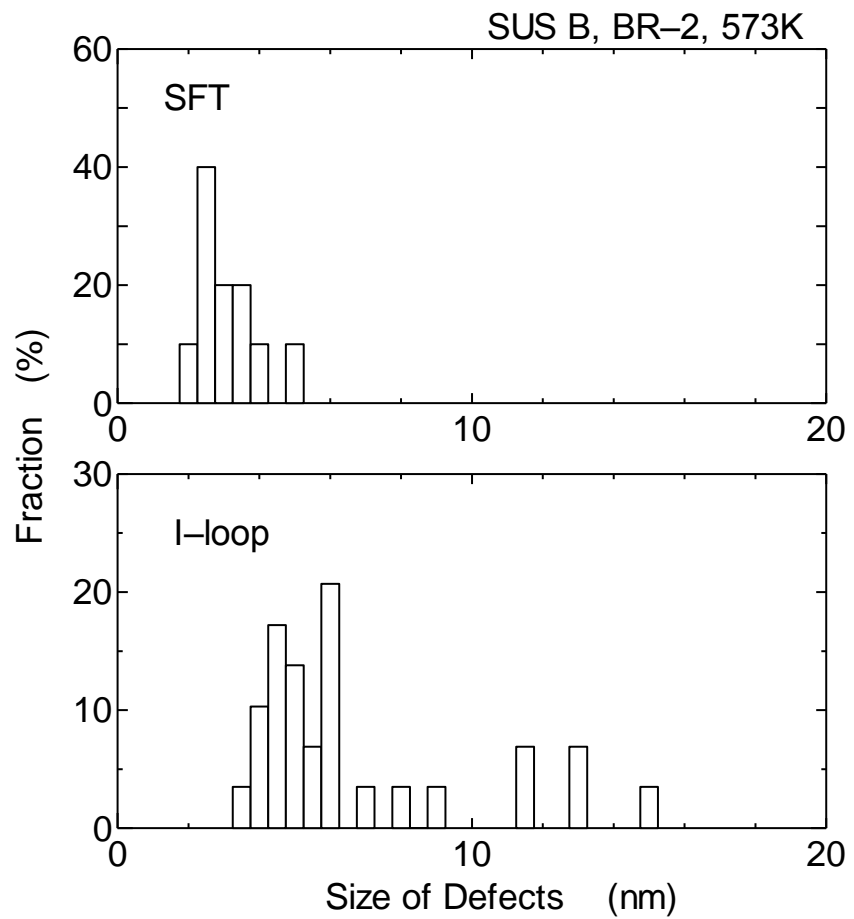
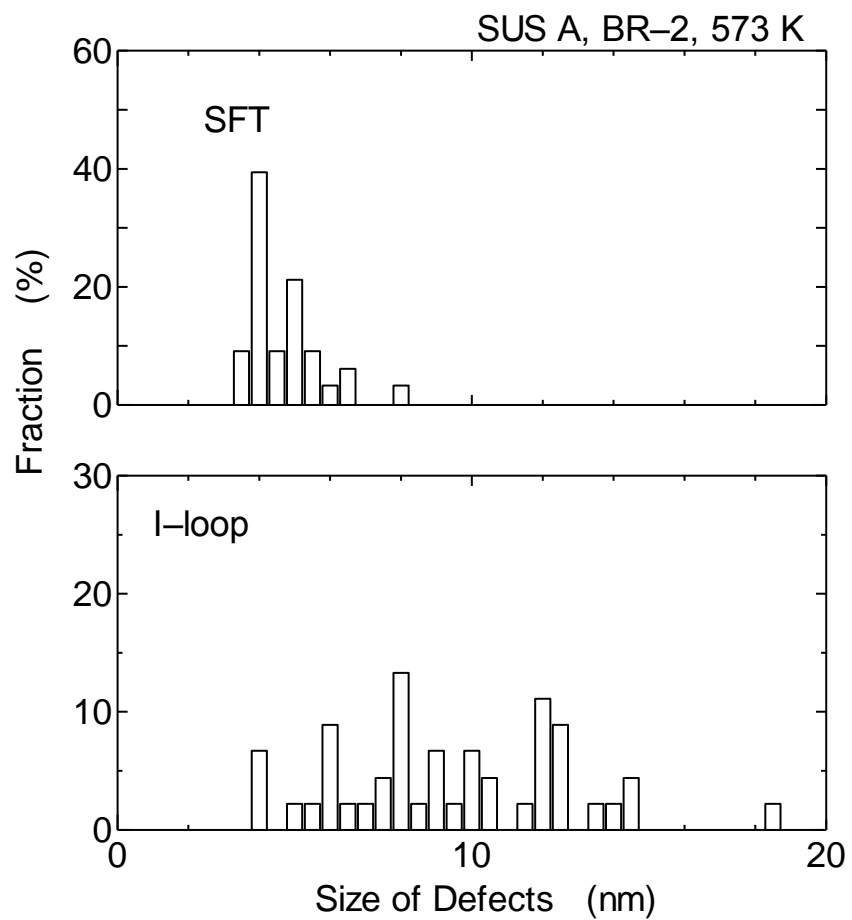


Figure 6-9 Size distribution and number density of SFTs and I-loops in neutron irradiated SUS A and SUS B obtained from Figure 6-8.

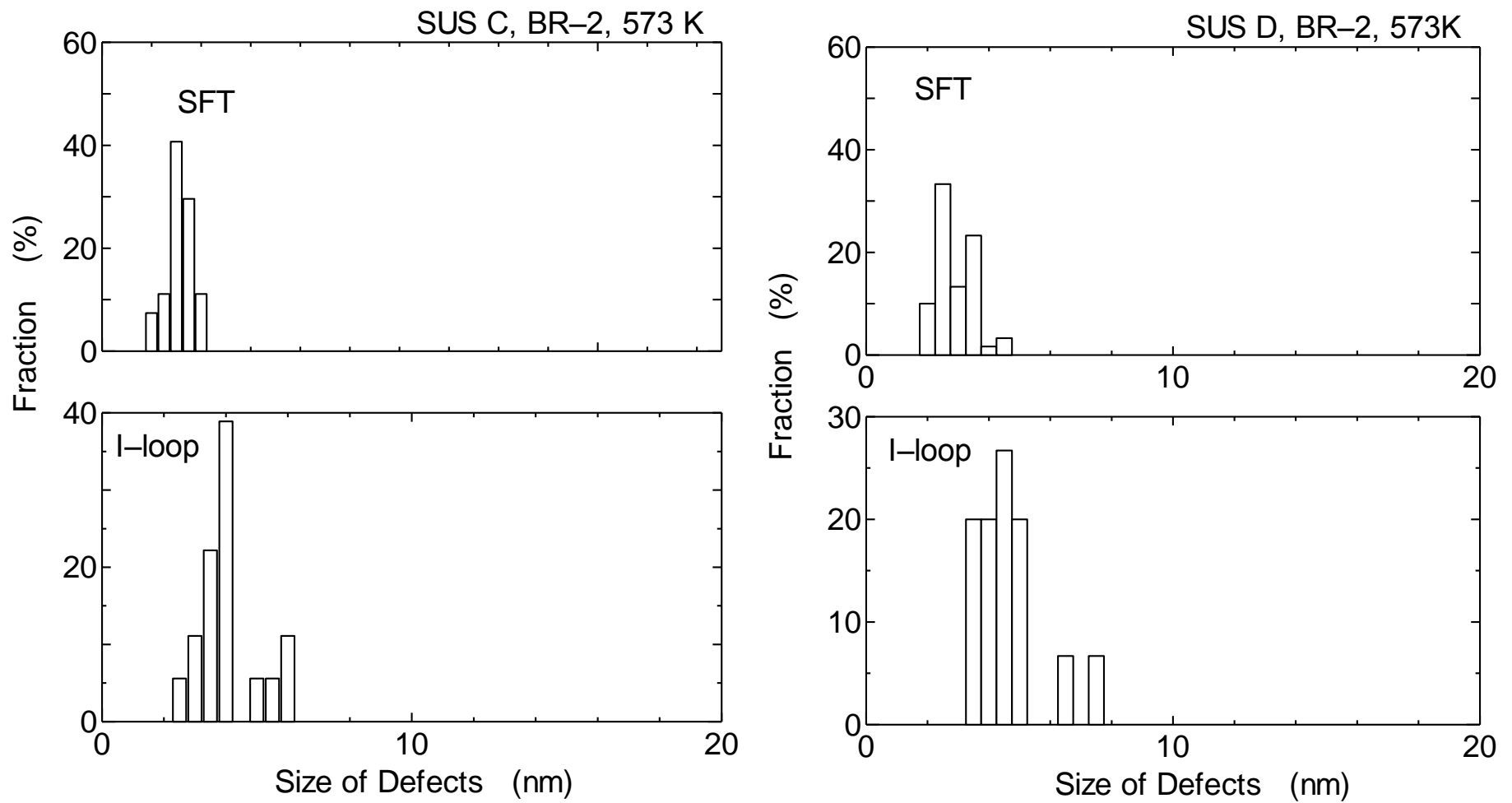


Figure 6-10 Size distribution and number density of SFTs and I-loops in neutron irradiated SUS C and SUS D obtained from Figure 6-8.

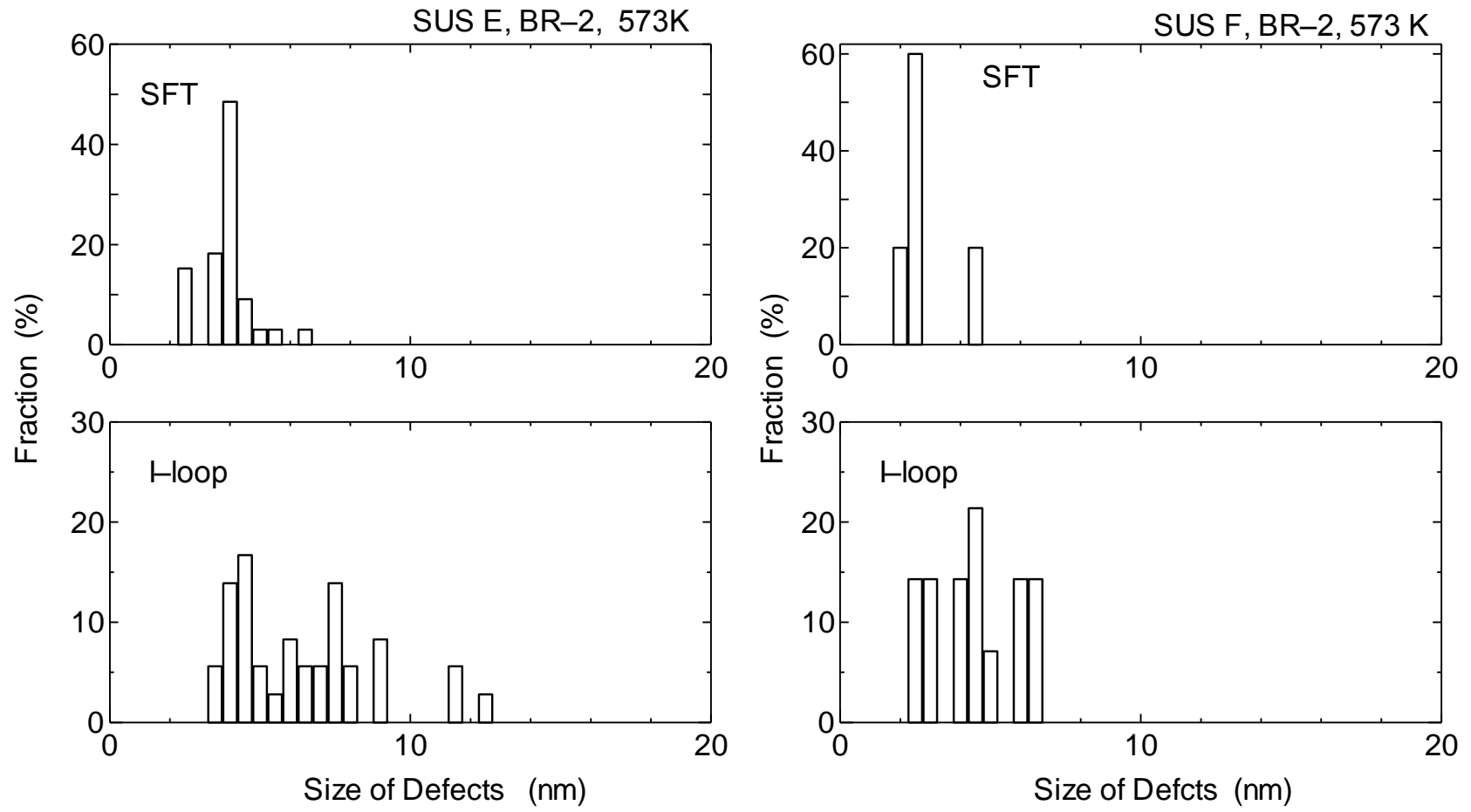


Figure 6-11 Size distribution and number density of SFTs and I-loops in neutron irradiated SUS E and SUS F obtained from Figure 6-8.

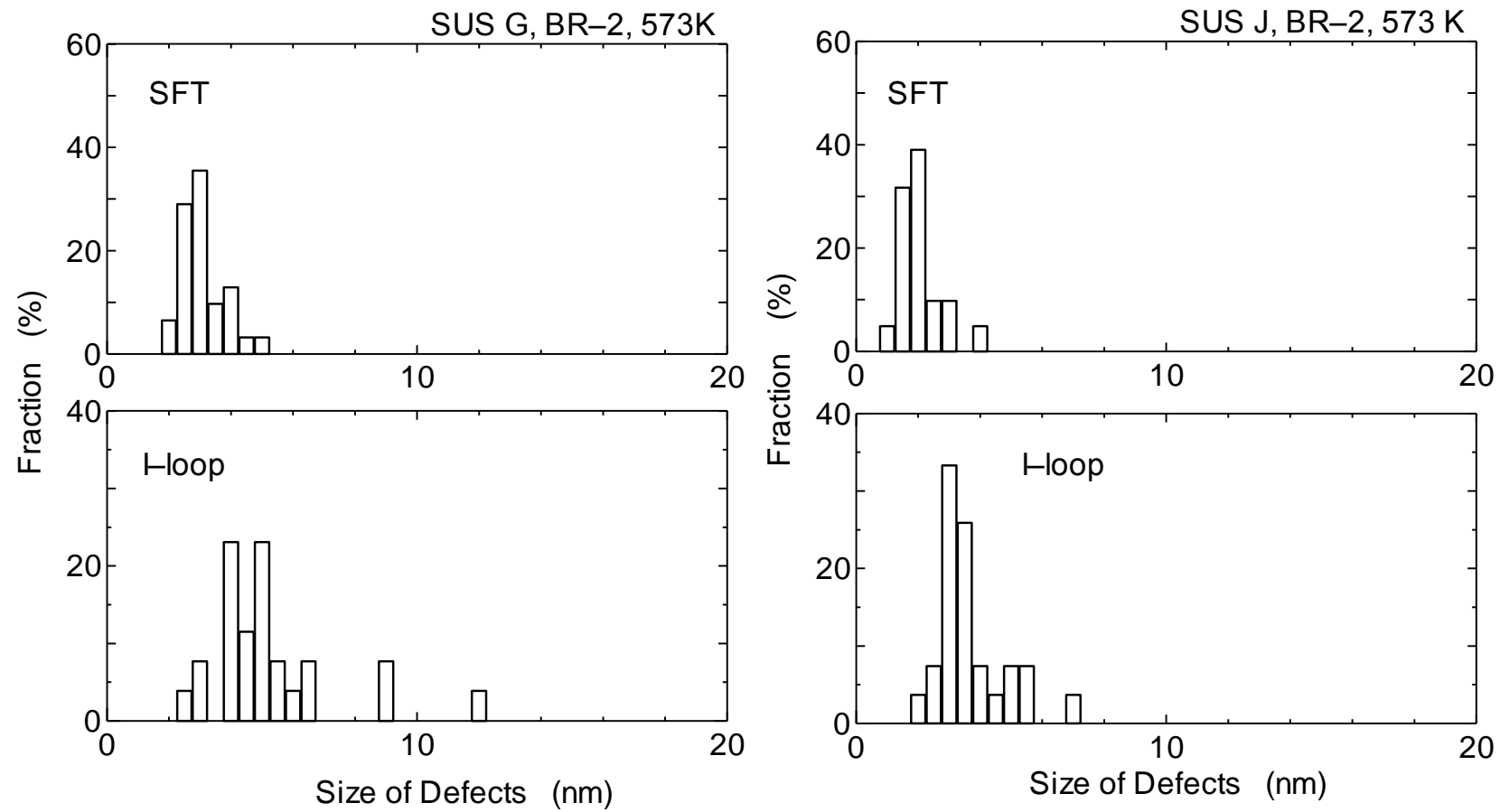


Figure 6-12 Size distribution and number density of SFTs and I-loops in neutron irradiated SUS G and SUS J obtained from Figure 6-8.

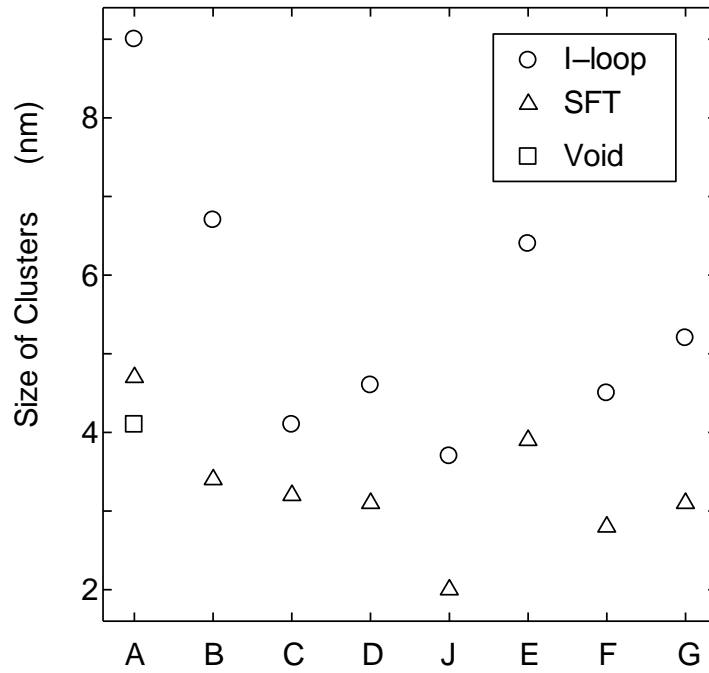


Figure 6-13 Average size of SFTs and I-loops of neutron irradiated austenitic stainless steels shown in Figure 6-8.

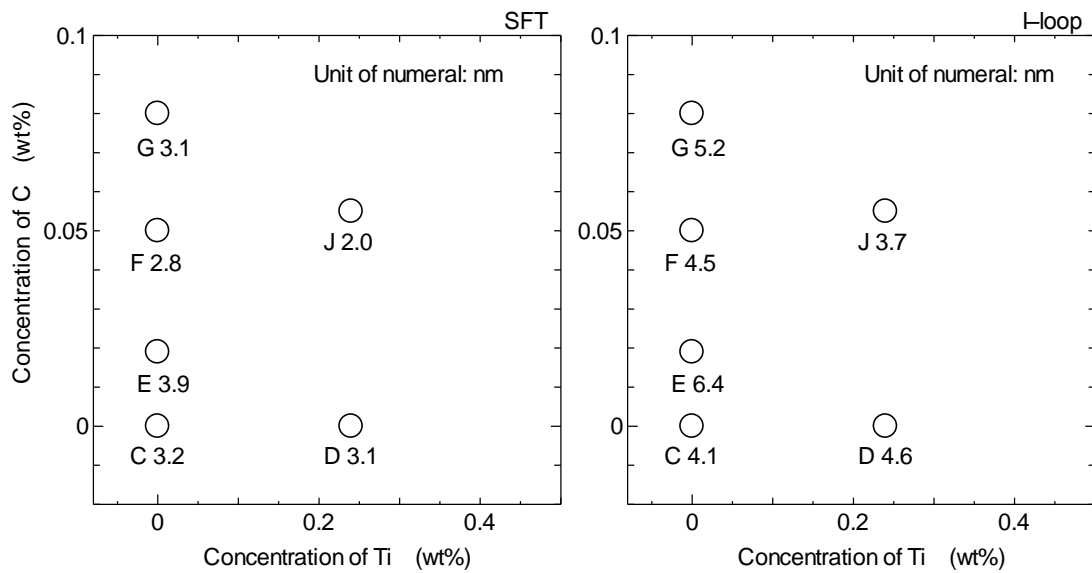


Figure 6-14 The variation of the average size of SFTs and I-loops by the concentration of carbon and titanium in neutron irradiated austenitic stainless steels. The notation in each figure is specimen codes and average sizes in nm.

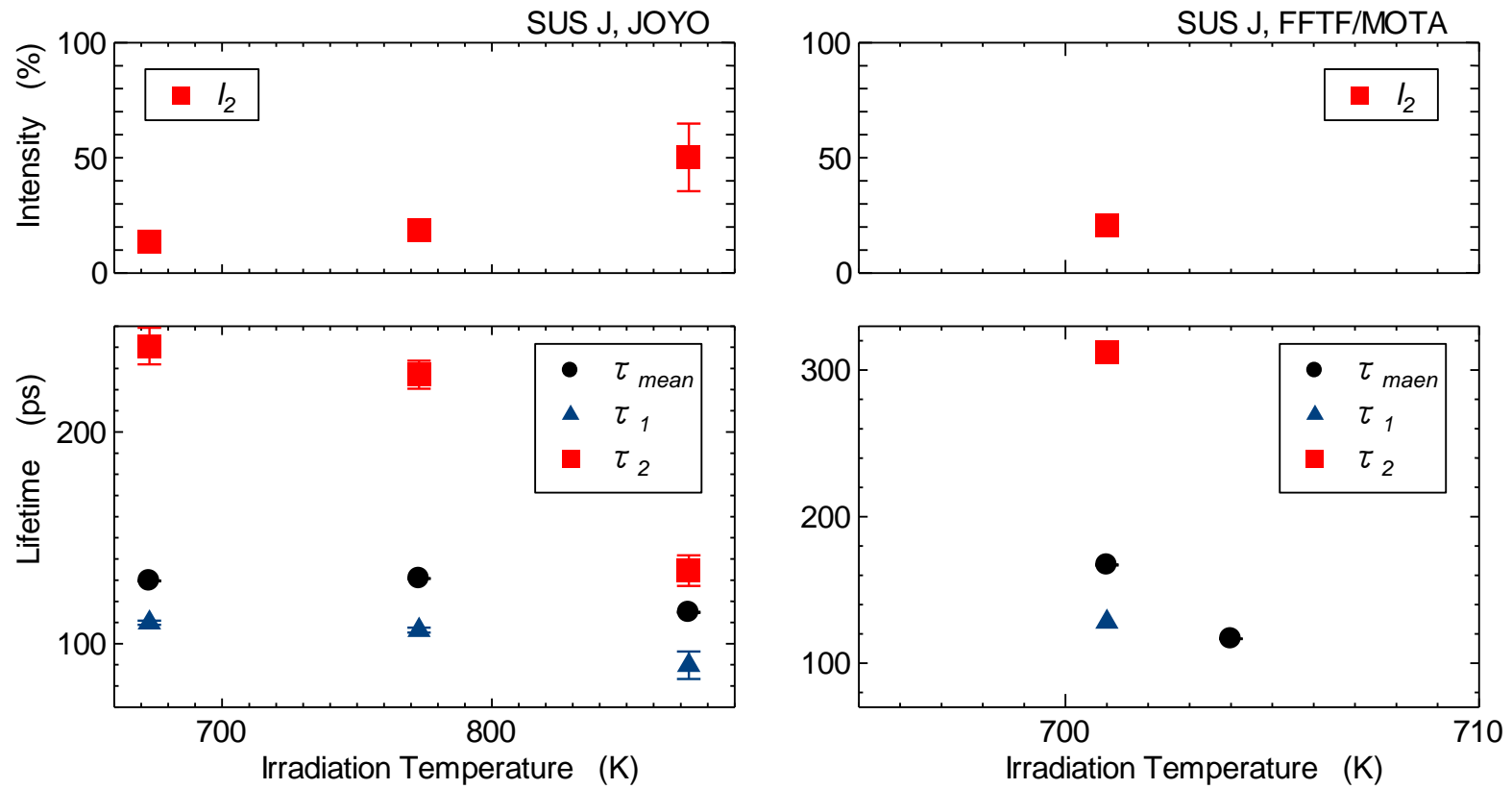


Figure 6-15 Positron annihilation lifetimes of SUS J irradiated by JOYO and FFTF/MOTA. The irradiation doses by JOYO were 4.2, 4.2 and 0.47 dpa at 673, 773 K and 873 K, respectively. The irradiation doses by FFTF were 15 and 1 dpa at 701 K and 704 K, respectively.

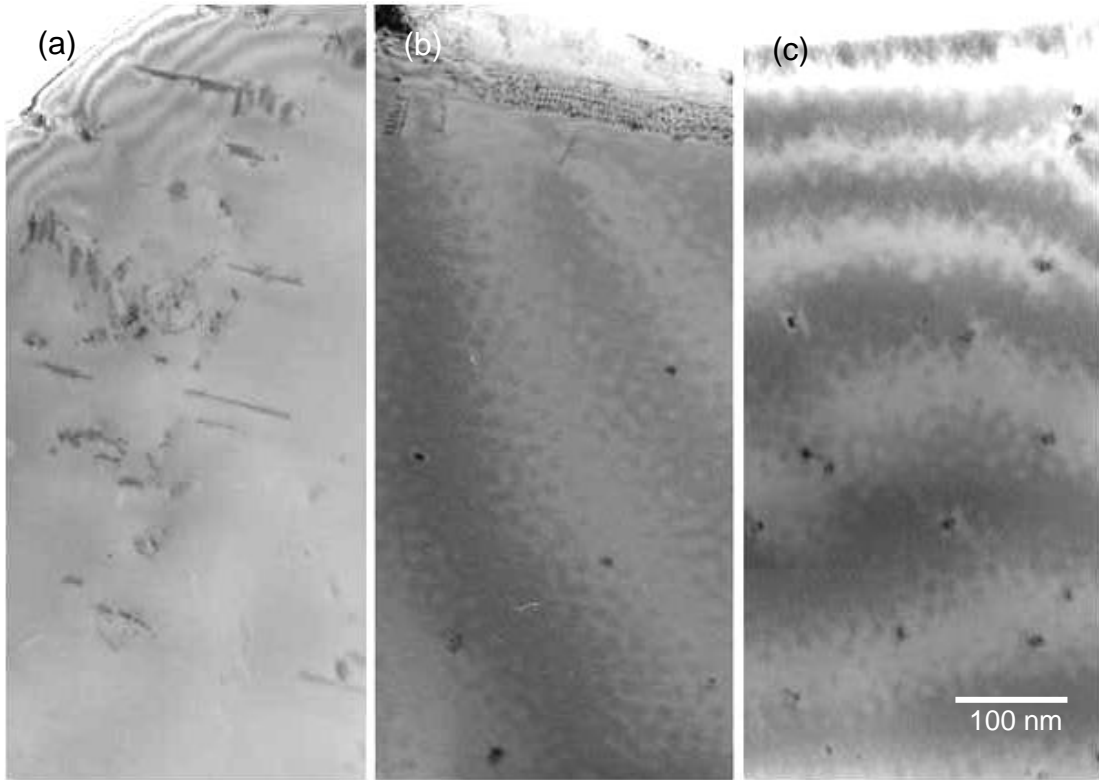


Figure 6-16 Defect structures of SUS J neutron irradiated by JOYO at (a) 673 K (4.2 dpa), (b) 773 K (4.2 dpa) and (c) 873 K (0.47 dpa).

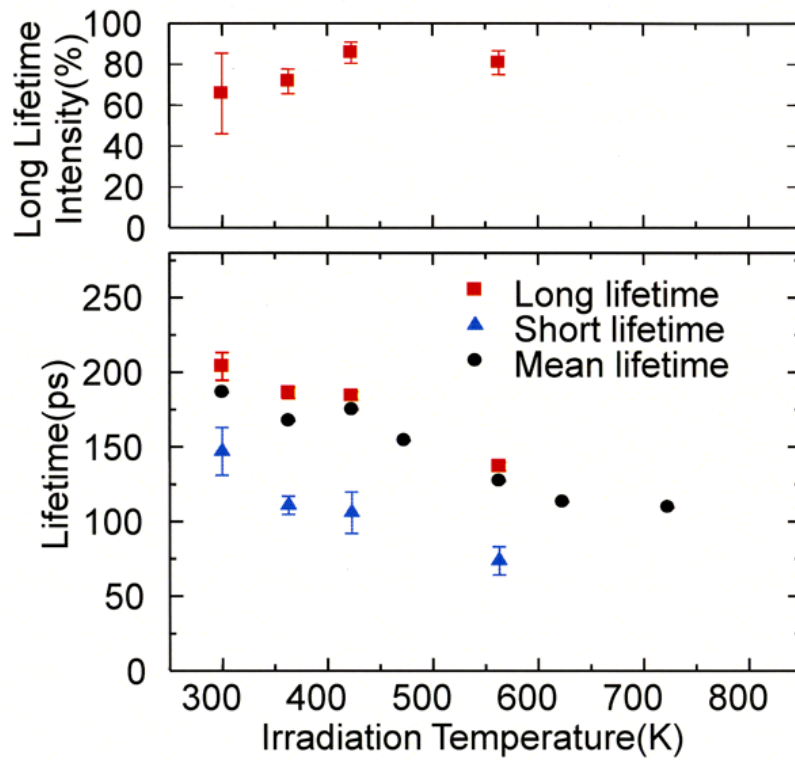


Figure 6-17 Temperature dependence of positron annihilation lifetimes of SUS J irradiated by RTNS-II to doses between $5.4 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ dpa.

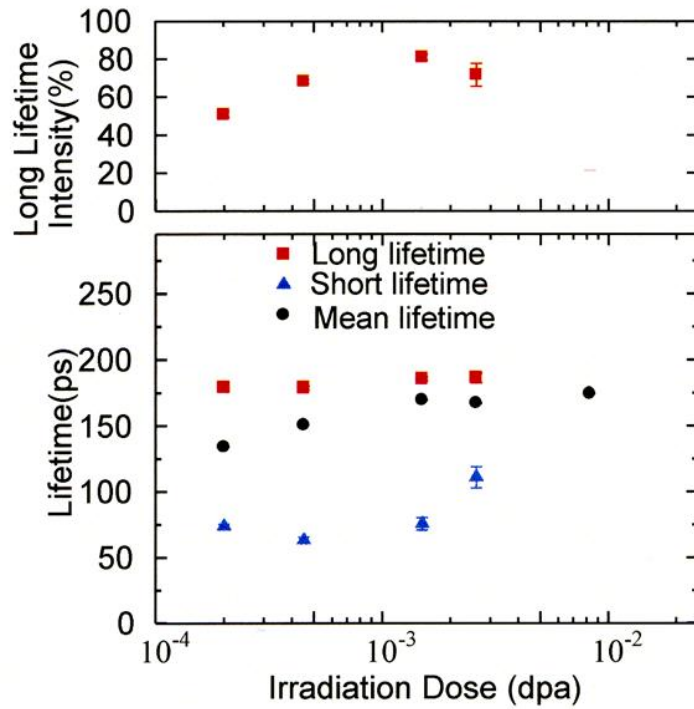


Figure 6-18 Irradiation dose dependence of positron annihilation lifetimes of SUS J irradiated by RTNS-II at 363 K.

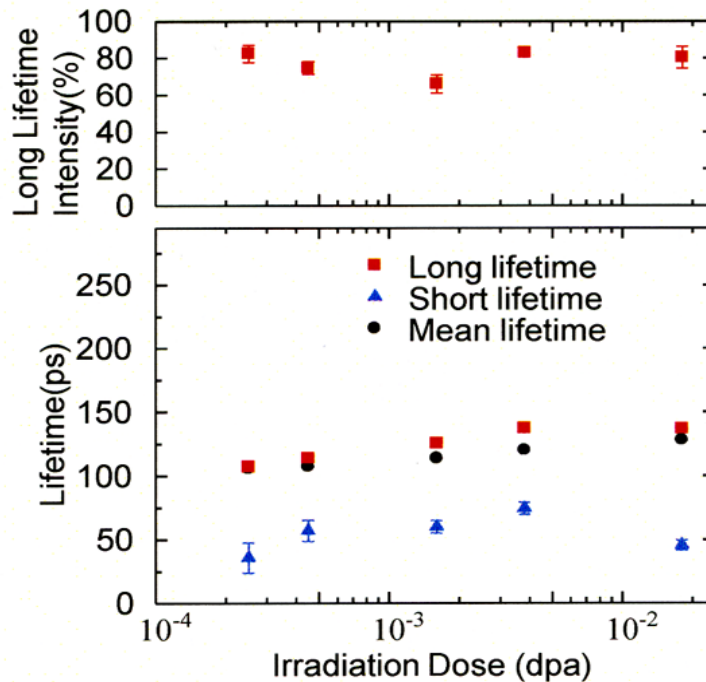


Figure 6-19 Irradiation dose dependence of positron annihilation lifetimes of SUS J irradiated by RTNS-II at 563 K.

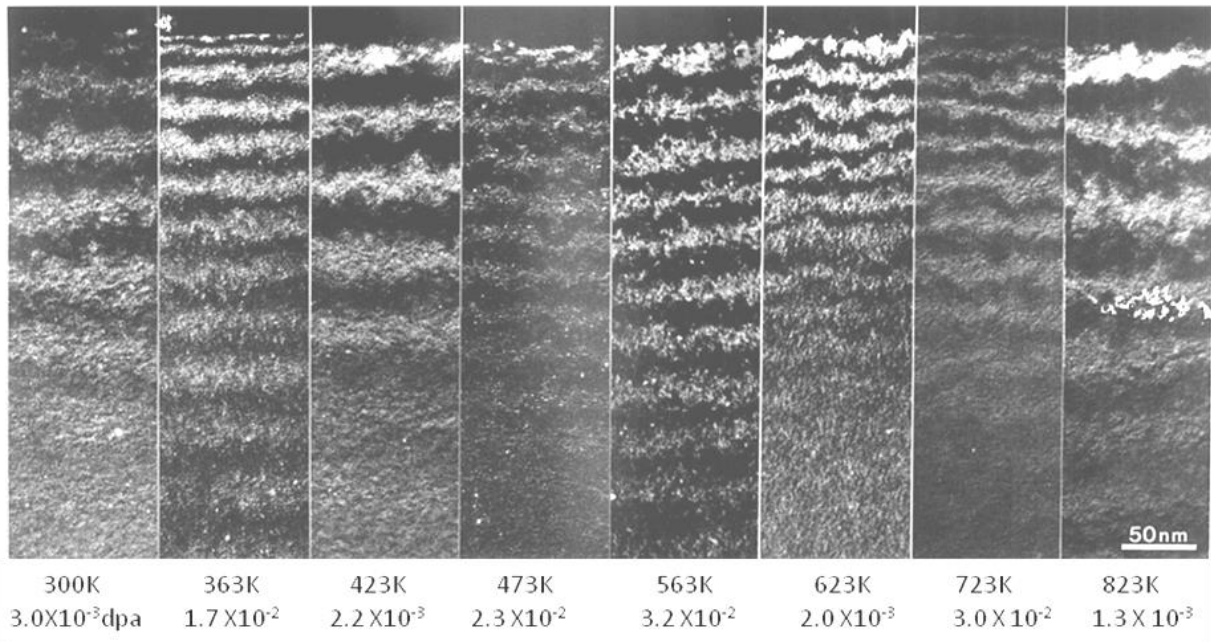


Figure 6-20 Defect structures of SUS J neutron irradiated by RTNS-II.

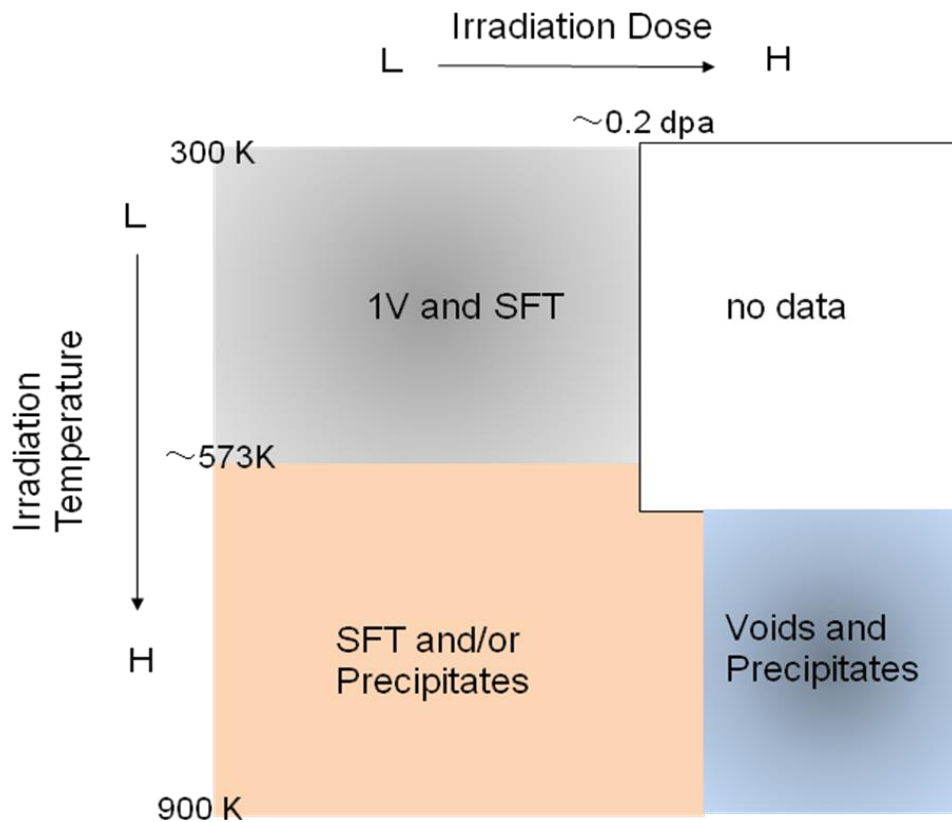


Figure 6-21 Defect structures in SUS J neutron irradiated with various neutron doses at various temperatures.

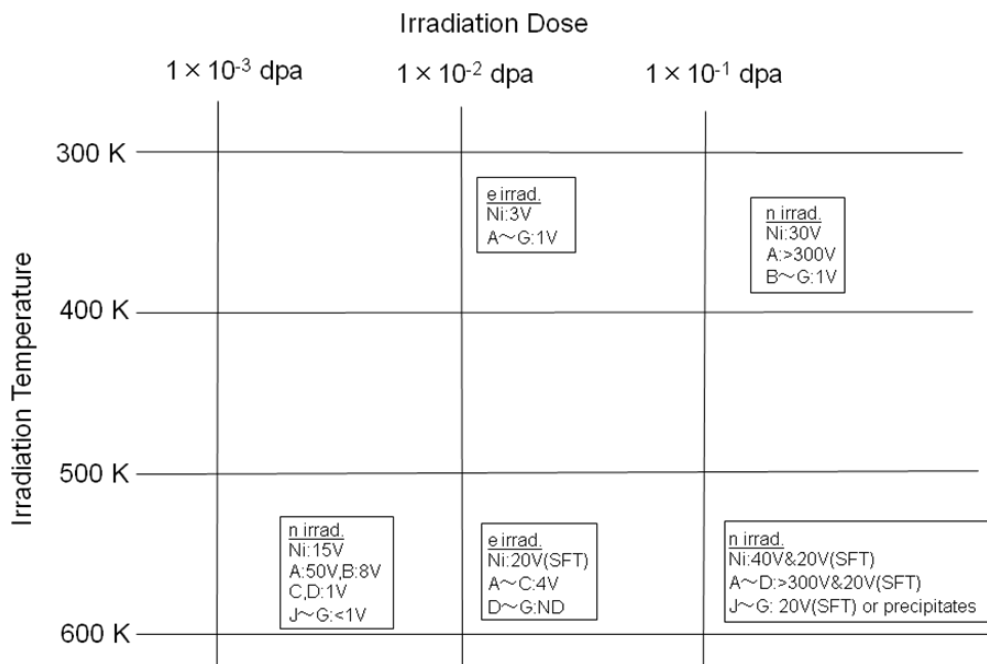


Figure 6-22 Defect structures of austenitic stainless steels irradiated with electrons and neutrons obtained from positron annihilation lifetime measurement.

第7章 結論

本研究では商業用オーステナイト系ステンレス鋼、Fe-15Cr-16Ni に種々の添加元素を加えたステンレス鋼のモデル合金およびニッケルに、核分裂中性子、核融合中性子および 30 MeV の電子照射により導入された損傷構造の初期過程を調べた。損傷構造は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および陽電子消滅寿命 (PAS) 測定で調べた。

基本的な欠陥蓄積過程を調べるために以下の 3 つの明確に限定された条件下での照射実験を行った。1 つ目はニッケルから Fe-Cr-Ni₃ 元系、5 元系そして多種の元素を含む商業用合金と単純化した組成を持つ試料の結果に基づき、複雑な成分の結果を解析したことである。2 つ目は照射温度を明確にするために材料試験炉 (JMTR) における改良した温度制御方式を用いたことである。3 つ目は重照射下での複雑な欠陥蓄積を避けるために、一部の実験を除いて低い照射量に限定したことである。以下、各章の概略を述べる。

第 1 章では本研究の背景・目的・構成について述べた。

第 2 章では本研究で用いた実験手法について説明した。

第 3 章では中性子照射により生成した微小点欠陥集合体の電子線照射による型判定法を提案し、Fe-15Cr-16Ni 中の微小点欠陥集合体に応用し以下の結果を得た。

- (1) 核分裂中性子により照射した Fe-15Cr-16Ni 中の非常に微小な点欠陥集合体の型を、超高電圧電子顕微鏡 (HVEM) による電子線照射の下の挙動から同定した。この解析においては、電子線照射中に成長した点欠陥集合体は格子間原子型(I 型)、収縮あるいは消滅したものを原子空孔型(V 型)と判定した。
- (2) 点欠陥集合体は電子線照射下で上記の原理のごとく振る舞うが、異なる反応即ち V 型点欠陥集合体の成長あるいは I 型点欠陥集合体の縮小が表面シンクの近くで生じる可能性があるため、同定は薄膜試料の深さ方向で中央部からのデータのみを取得して行う必要があることを見出した。
- (3) 原子空孔が不動の低温での電子線照射による同定は、原子空孔の素早い蓄積のために困難である。このような低温で中性子照射した試料の同定については、原子空孔が可動な温度まで焼鈍した後に電子線照射を行い、焼鈍前後の損傷構造、電子線照射後の損傷構造を再構築し比較した。
- (4) 本実験による同定法と TEM の形状およびコントラストの比較によって、後者による方法の有効性と限界を明確にした。
- (5) 本実験から得た点欠陥集合体の型および数密度は、①353 K でバルク照射した試料での I 型と V 型の点欠陥集合体の割合はそれぞれ 7 % および 93 %、623 K でバルク照射した試料では殆ど I 型点欠陥集合体と非常に少数の V 型点欠陥集合体であり、②573 K で照射した薄膜試料では、I 型の点欠陥集合体の割合は表面極近傍の 20 % から 120 nm 厚さの 70 % まで変化した。

第 4 章では中性子照射下の Fe-15Cr-16Ni の欠陥蓄積過程と照射温度依存を調べた。主な結果は以下のとおりである。

- (1) 薄膜試料の照射より、衝突カスケードから直接形成された損傷構造についての情報を得た。即ち、V型点欠陥集合体である積層欠陥四面体 (SFT) がカスケードの中心に生じ、格子間原子はカスケード領域から放出され、自由移動点欠陥 (FMD) として振る舞う。
- (2) バルク試料の照射結果から、V型点欠陥集合体は低い温度 (<573 K) ではSFTとして存在し、高温 (>573 K) ではボイドとして存在すること、I型点欠陥集合体は調べた全ての温度 (373-773 K) で格子間原子型転位ループ (I-loop) として存在することが分かった。
- (3) 473 K の照射により衝突カスケードから直接生成した点欠陥集合体は、薄膜試料とバルク試料で照射量の0.7および0.8の累乗に比例してそれぞれ増加した。一方573 Kでの照射では、低い照射量では点欠陥集合体を観察できなかったが、高照射量で点欠陥集合体が観察できた。これらの結果は低温ではSFTは衝突カスケードから直接形成し、高温では原子空孔がカスケード領域から放出されることを示した。
- (4) 低温領域である353 Kで照射された試料の等時焼鈍において、点欠陥集合体は473 Kから消え始め、それらの数密度は773 Kで約30%まで減少した。低温で消滅した殆どの点欠陥集合体はSFTで、773 Kで残存した殆どの点欠陥集合体はI型であると判定した。その型がV型であるように見える新しい点欠陥集合体の約573 Kでの出現から、TEMで観察できない多くのV型の点欠陥集合体が、低温で照射された試料に存在することを明らかにした。
- (5) 低温で照射した試料の673 Kおよび723 Kでの等温焼鈍により、焼鈍の初期にSFTが消滅した。その後、I型の点欠陥集合体が消滅した。これらの結果は約573 K以上で不安定になるSFTから放出された原子空孔によって、I型の点欠陥集合体が消滅したことによる。
- (6) 薄膜試料でのSFTの数密度データから、衝突カスケードから直接形成された点欠陥集合体のサブカスケード・エネルギーを135 keVと評価した。この高いサブカスケード・エネルギー値はTEMで観察出来ないV型の点欠陥集合体の存在を強く示唆した。
- (7) 薄膜試料とバルク試料の等時焼鈍の欠陥構造の比較によって、V型欠陥構造の温度依存性を明らかにした。高い照射温度573 Kでは、V型点欠陥集合体の核は照射の初期から生じないことが分かった。

第5章ではFe-15Cr-16Ni、ニッケル、チタン添加改良ステンレス鋼の中性子照射損傷構造を比較して、添加元素の影響を調べた。

- (1) ニッケル、Fe-15Cr-16Ni、チタン添加改良 SUS316 鋼 (改良型 SUS316) では欠陥蓄積過程が非常に異なった。即ちニッケルでは比較的低温から転位ループが転位に発達し、SFTの消滅が573 K程度で起こった。Fe-15Cr-16Niでは転位ループから転位への発達が比較的遅く、573 KではSFTとボイドの共存を観察した。改良型 SUS316では点欠陥集合体の成長が極めて抑制されていた。
- (2) ニッケルおよびFe-15Cr-16Niにおける転位ループの発達は定性的には、フランク・ループおよび完全転位ループの形成エネルギーの差によって解釈できた。即ち積層欠陥エネルギーの高いニッケルにおいては低温で転位ループから転位へ発達し、低いFe-15Cr-16Niでは高温においては、積層欠陥を持ったI-loopが安定に存在した。またボイドの成長も転位ループから転位へ

の発達と強い相関を示した。

- (3) ニッケルにおいてはカスケード領域からクラウディオン型の転位ループが完全転位ループとして離脱した後、フランク・ループに変換することなく直接転位に発達する可能性を示唆する結果を得た。
- (4) ボイドの成長に対して、SFT と原子空孔および格子間原子の反応性が関連していることが分かった。

第 6 章ではオーステナイト系ステンレス鋼およびそのモデル合金の欠陥蓄積過程と添加元素の影響を、陽電子消滅寿命測定法を有効に利用し、TEM の分解能以下の微小点欠陥集合体を検出することに成功した。

- (1) オーステナイト系ステンレス鋼における合金元素の効果は 363 K で照射した試料よりも 573 K で照射した試料で顕著であった。ニッケルに対してマンガンとモリブデン、シリコン、チタンおよびカーボンのボイドスウェリング抑制効果を検出した。カーボンを含む商業用オーステナイト系ステンレス鋼のボイドスウェリングの潜伏期間が、金属炭化物の形成と成長、マトリックスのカーボンの浄化によることを明白にした。
- (2) 高照射量までの実験が行われたチタン添加改良型 SUS316 の場合では、673 K (4.2 dpa)での照射で原子空孔 5 個程度のボイドが存在することが判明した。従来の TEM 観察による 673 K (10 dpa) [27]より低い照射量でボイドスウェリングが開始していることが、陽電子消滅寿命測定結果から判明した。

以上のように、オーステナイト系ステンレス鋼のボイドスウェリングに関して、照射中の点欠陥過程に関する基本的知見が得られた。これらはフェライト系ステンレス鋼等の他の合金系への展開も可能である。

発表論文リスト

- (1) Microstructure evolution by neutron irradiation during cyclic temperature variation.
M. Kiritani, T. Yoshiie, M. Iseki, S. Kojima, K. Hamada,
M. Horiki, Y. Kizuka, H. Inoue, T. Tada, Y. Ogasawara
J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 241..
- (2) Microstructural evolution in low-dose neutron-irradiated Fe-16Ni-15Cr alloy.
M. Horiki, M. Kiritani
J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 246..
- (3) Thermal stability of point defect clusters in neutron irradiated Fe-16Ni-15Cr.
M. Horiki, M. Kiritani
J. Nucl. Mater. 239 (1996) 34.
- (4) Identification of the nature of small point defect clusters in neutron irradiated Fe-16Ni-15Cr by means of electron irradiation.
M. Horiki, S. Arai, Y. Satoh, M. Kiritani
J. Nucl. Mater. 255 (1998) 165.
- (5) Invisible and visible point defect clusters in neutron irradiated iron.
M. Horiki, T. Yoshiie, M. Iseki, M. Kiritani
J. Nucl. Mater. 271-272 (1999) 256.
- (6) Defect structures introduced in iron under varying temperature neutron irradiation.
M. Horiki, T. Yoshiie, Q. Xu, M. Iseki, M. Kiritani
J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 282.
- (7) Temperature dependence of one-dimensional motion of interstitial clusters in Fe and Ni.
T. Yoshiie, M. Horiki, Q. Xu, K. Sato
J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 322.
- (8) Defect structures before steady-state void growth in austenitic stainless steels.
T. Yoshiie, K. Sato, X. Cao, Q. Xu, M. Horiki, T. D. Troev
J. Nucl. Mater. 429 (2012) 185.
- (9) Point defect processes in neutron irradiated Ni, Fe-15Cr-16Ni and Ti-added modified SUS316.
M. Horiki, T. Yoshiie, K. Sato, Q. Xu
Phil. Mag. DOI:10.1080/14786435.2012.753484.

謝辞

本学位論文の取りまとめにあたり、終始多大な御指導を賜りました京都大学原子炉実験所・義家敏正教授に厚く御礼申し上げます。また本論文の全般にわたり大変有意義かつ深い御指導を賜りました京都大学原子炉実験所・福永俊晴教授、京都大学大学院工学研究科・白井泰治教授に深甚の謝意を表します。

本学位論文の一部は、名古屋大学の教授でありました故桐谷道雄教授の御指導による研究に基づきます。故桐谷教授からは本学位論文中のデータ取得の主な技術である透過型電子顕微鏡を含む多くの実験技術の指導を受け、また研究自体の哲学の指導を受けました。故桐谷教授に心からの謝意を表します。

愛知学泉大学・元教授、井関道夫博士（元名古屋大学の助教授）には研究を遂行する上で、多くの支援とアドバイスを頂きました。心からの感謝を表します。

東北大学の佐藤裕樹准教授（元名古屋大学）にはさまざまな議論をして頂きました。それらの支援がなかったら、本学位取得は成就し得なかったものです。心から感謝致します。

京都大学原子炉実験所・徐虬准教授、佐藤紘一博士には実験を進める上でさまざまな助言・御指導・有益な議論をして頂きました。感謝を申し上げます。

電子線照射実験に多大な御支援を頂いた名古屋大学超高電圧電子顕微鏡実験室の荒井重勇博士に感謝します。

原子炉照射および照射後試験で多くの支援を頂いた東北大学金属材料研究所材料試験炉利用施設（現金属材料研究所付属量子エネルギー材料科学国際研究センター）の全メンバーに謝意を表します。

最後に、妻和子の支援と理解に感謝します。