

中性子照射されたステンレス鋼の転位ループ形成 および照射誘起偏析の理論モデル

Modeling of Dislocation Loop Formation and Radiation Induced Grain Boundary Segregation in Stainless Steels under Light Water Reactor Conditions

福谷 耕司 (Koji Fukuya)* 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*

要約 軽水炉炉内構造物に使用されるステンレス鋼を対象に中性子照射下の転位ループの形成および結晶粒界の照射誘起偏析について反応速度論に基づくモデル化を行った。転位ループについては4個の格子間原子集合体をフランクループの核とし、サイズを25群に分割して成長を記述するモデルを作成した。照射誘起偏析についてはFe-Cr-Ni-Si-Moの5元系体系とし、格子間原子機構と空孔機構の両方を考慮した溶質元素の拡散による偏析モデルを作成した。これらモデルについて、拡散係数等の主要な物理定数に対する感度解析を行い、PWR炉内で73 dpaまで照射された冷間加工316ステンレス鋼の測定データを再現できるように実効的な物理定数を設定した。設定した物理定数を用いて、照射温度、中性子束、初期転位密度等の影響を調べ、転位ループの形成、粒界偏析ともに照射温度、中性子束の影響を受けるが、初期転位密度の影響はほとんどないことがわかった。

キーワード ステンレス鋼, 中性子照射, 転位ループ, 粒界偏析, 反応速度論, モデル

Abstract Modeling of dislocation loop formation and radiation-induced segregation at grain boundaries using rate theory approach was carried out for stainless steels under neutron irradiation at the conditions relevant to core structures of light water reactors. In the model of dislocation loop formation, a cluster of four interstitials treated as nucleus of a Frank loop. The growth of the loops was described using 25 groups for loop sizes. Radiation-induced segregation was modeled as a Fe-Cr-Ni-Si-Mo system, in which both interstitial- and vacancy-mechanisms were considered for solute migration. Based on sensitivity analyses of physical parameters such as diffusion coefficients, a set of physical parameters was decided to fit measured data in cold-worked SUS316 stainless steels irradiated to 73 dpa in a PWR. The model calculations reveal that irradiation temperature and damage rate affect dislocation loop formation and grain boundary segregation whereas the initial dislocation density has little effect.

Keywords stainless steel, neutron irradiation, dislocation loop, grain boundary segregation, rate theory, model

1. はじめに

軽水炉の炉内構造物に使用されているステンレス鋼は使用期間中に多量の高速中性子を受けて、その機械的性質や耐食性が変化する。こうした変化の中でも、応力腐食割れの感受性が増加する現象は照射誘起応力腐食割れ(IASCC)と呼ばれ、プラント長期運転時における炉内構造物の健全性に関する重要な課題となっている。PWRにおいてはバッフルフォーマボルトの損傷が海外で報告されており、国内プラントでもIASCCを起こす可能性が最も高い部材と認識されている。バッフルフォーマボルトは

当面の想定運転年数を60年とするとはじき出し損傷量60dpa相当の中性子照射を受け、照射温度は最大350℃程度とされている⁽¹⁾⁽²⁾。IASCCの発生や進展を予測するためには、想定される照射量までほぼ同等の照射条件で照射された材料のSCC試験データが望まれるが、PWRの場合60dpa相当の照射量のステンレス鋼として試験可能な材料はほとんどなく、PWR実機の燃料領域で炉内中性子計装の案内管として使用されたシンプルチューブがほとんど唯一の材料としてSCC試験に使用されている^{(3)~(5)}。しかし、シンプルチューブの照射温度は最大320℃であり、中性子束は燃料領域で使用されるためバッフル

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

フォーマボルトよりも高い。また、バッフル板やフォーマ板ではスエリングが発生する可能性があるが、軽水炉環境に近い条件でのスエリングデータは少なく、高速炉での比較的低温のデータを用いて予測される場合があるが⁽¹⁾、高速炉では中性子束は1桁以上高くなる。以上のようにバッフルフォーマボルト等の IASCC や材料特性の予測には、温度や中性子束が異なる条件で照射された材料のデータを援用することになる。このような場合、照射条件の違いを考慮したデータ評価が重要であり、異なる照射条件のデータを関連づける「照射相関」が必要と考えられる。IASCC は材料・環境・応力のそれぞれに照射の影響がある複合的な現象であるが、中性子照射により発生する材料の材質的変化が本質的に重要であると認識されている。ステンレス鋼が中性子照射を受けると、軽水炉温度である 300℃ 付近ではミクロ組織の変化とそれに起因する機械的性質の変化、結晶粒界での照射誘起偏析が顕著に生じ、こうした変化が IASCC の原因であると考えられている^{(6)~(8)}。したがって、IASCC のような複合事象の照射相関を考える上でも、まず照射条件の違いに起因するミクロ組織変化と照射誘起偏析の違いを把握しておく必要がある。

照射相関においては、異なる照射条件で得られた材料データを内挿あるいは外挿することになるが、その場合、材料特性が発現する機構を反映した理論モデルを用いることが最も合理的であると考えられる。ステンレス鋼は各種の原子炉の炉内構造物として広く使用されているため、ミクロ組織変化や照射誘起偏析について多くの理論モデルが考案されている。理論モデルの適用性は、拡散係数のような基本的な物理定数の正しさにも影響されるため、測定データとの比較は限られた材料や照射条件で確認されているにすぎない。本報告では、軽水炉照射環境におかれたステンレス鋼の材料特性データに関連づけ予測することを目的として、転位ループの形成と粒界での照射誘起偏析についてモデル化を行い、すでに報告している冷間加工 SUS316 ステンレス鋼製シムルチューブの測定データ⁽⁹⁾の再現を試みた結果を報告する。本研究で検討する理論モデルは、軽水炉照射環境のミクロ組織と照射誘起偏析に合わせてモデルの拡張、簡略化を行ったものであり、物理定数については実用鋼における実効的な値を設定したものである。

2. 理論モデル

2.1 転位ループ

中性子照射を受けたステンレス鋼では転位ループ、ブラックドット、キャビティ、各種析出物の形成が報告されており、そのサイズや密度は材料組成、照射条件に依存する⁽¹⁰⁾。PWR 炉内環境で中性子照射を受けたステンレス鋼製シムルチューブでは転位ループ、ブラックドット、キャビティ、 r' 析出物の形成が確認されている⁽⁹⁾。観察される転位ループは格子間原子型積層欠陥転位ループ（一般にフランクループと呼ばれ、 $1/3a \langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルをもつ）であり、照射硬化に対して直接かつ最大の寄与をもつ。このため、ミクロ組織変化とそれによるマクロな機械的性質を支配する因子として、本研究では転位ループを対象としてモデルを検討した。転位ループは成長過程で他の転位等と反応して完全転位（加工により導入されるネットワーク転位と同等な $1/2a \langle 110 \rangle$ のバーガースベクトルをもつ）に変化する。ブラックドットはフランクループとして透過型電子顕微鏡（TEM）で観察されない微小で歪の小さい転位ループと考えられることから、本モデルではフランクループと同じ格子間原子型転位ループと考えて転位ループとして取り扱うこととした。キャビティは高密度であり点欠陥のシンクとして転位ループの発達に影響する可能性があるため、測定データを基づいたシンクとして取り込むこととした。 r' 析出物は低密度で微小なため本モデルでは無視することとした。

転位ループの形成・成長についてはすでに多くのモデルが提案されているが^{(11)~(17)}、転位ループの核生成、成長、消失を反応速度論で取り扱うモデルの代表的なものは Stoller & Odette モデル⁽¹¹⁾である。このモデルでは格子間原子が4個クラスタリングしたものを転位ループの安定核と仮定している。ここでは、このモデルにカスケードからの格子間原子クラスタの直接生成の寄与を考慮した Gan ら⁽¹⁶⁾のモデルと類似のモデルを使用した。基本的な考え方を図1に示す。

- ・一様空間での均一生成として取り扱う。
- ・格子間原子が4個クラスタリングしたものを転位ループの安定核と仮定する。
- ・カスケードから2~4個の格子間原子クラスタが一定の割合で直接生成する。格子間原子クラ

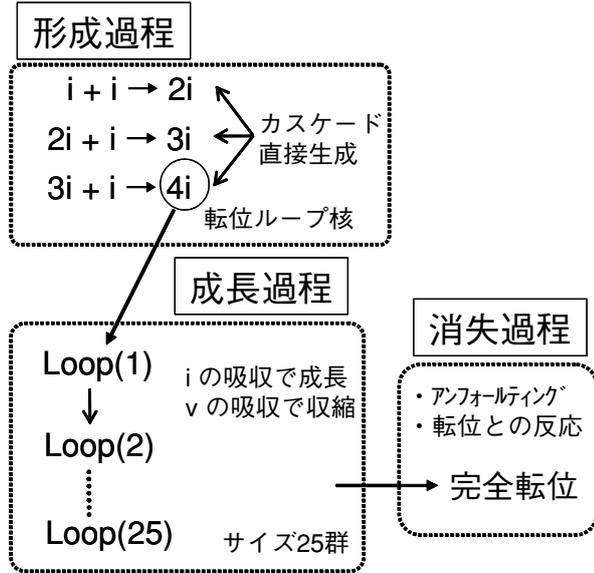


図1 転位ループの形成・成長・消失過程

スタは移動可能で互いに反応するとともに、格子間原子と同様に点欠陥シンクで消滅する。

- ・ 転位ループ半径によりグループ化 (25 群に分割) し、それぞれのグループ間の移行速度からサイズ分布を計算する。転位ループは全体の転位密度に依存する確率で完全転位化してネットワーク転位に変化する。
- ・ 空孔のクラスタリングは無視し、カスケードから直接形成する空孔クラスタを考慮する。空孔クラスタは、空孔放出とカスケードミキシングによりある寿命で消滅する。
- ・ 点欠陥シンクとして、ネットワーク転位、転位ループ、キャビティ、空孔クラスタを考える。転位ループのシンク強度はサイズに依存する。

以下に具体的なモデル式を示す。まず、自由点欠陥 (空孔; v , 格子間原子; i) および 2 個, 3 個, 4 個の格子間原子からなる格子間原子クラスタ ($2i$, $3i$, $4i$) の濃度変化に対する速度式は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{dC_v}{dt} &= G_{dpa}\eta(1-\chi) - \alpha C_i C_v - \beta_{2i}^v C_{2i} C_v \\ &\quad - \beta_{3i}^v C_{3i} C_v - \beta_{4i}^v C_{4i} C_v \\ &\quad - \beta_v^{2i} C_v C_{2i} - \beta_v^{3i} C_v C_{3i} - \beta_v^{4i} C_v C_{4i} \\ &\quad - \sum_{j=1}^{25} S_v^j(j) D_v C_v - S_v D_v C_v \quad (1-1) \\ \frac{dC_i}{dt} &= G_{dpa}\eta(1-f_2-f_3-f_4) - \alpha C_i C_v \\ &\quad + 2K_{2i}^d C_{2i} + K_{3i}^d C_{3i} + \beta_{2i}^i C_{2i} C_v \\ &\quad - 2\beta_i^i C_i C_i - \beta_{2i}^i C_{2i} C_i - \beta_{3i}^i C_{3i} C_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \beta_{4i}^i C_{4i} C_i + \beta_v^{2i} C_v C_{2i} - \beta_i^{2i} C_i C_{2i} \\ &- \beta_i^{3i} C_i C_{3i} + \beta_i^{4i} C_i C_{4i} \\ &- \sum_{j=1}^{25} S_i^j(j) D_i C_i - S_i D_i C_i \quad (1-2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{2i}}{dt} &= G_{dpa}\eta \frac{f_2}{2} - K_{2i}^d C_{2i} + K_{3i}^d C_{3i} \\ &- \beta_{2i}^v C_{2i} C_v + \beta_{3i}^v C_{3i} C_v + \beta_i^i C_i C_i \\ &- \beta_{2i}^i C_{2i} C_i - \beta_v^{2i} C_v C_{2i} - \beta_i^{2i} C_i C_{2i} \\ &- 2\beta_{2i}^{2i} C_{2i} C_{2i} - \beta_{3i}^{2i} C_{3i} C_{2i} \\ &- 2\beta_{4i}^{2i} C_{4i} C_{2i} + \beta_v^{3i} C_v C_{3i} \\ &- \beta_{2i}^{3i} C_{2i} C_{3i} - \beta_{2i}^{4i} C_{2i} C_{4i} \\ &- \sum_{j=1}^{25} S_{2i}^j(j) D_{2i} C_{2i} - S_{2i} D_{2i} C_{2i} \quad (1-3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{3i}}{dt} &= G_{dpa}\eta \frac{f_3}{3} - K_{3i}^d C_{3i} - \beta_{3i}^v C_{3i} C_v \\ &+ \beta_{4i}^v C_{4i} C_v + \beta_{2i}^v C_{2i} C_i - \beta_{3i}^i C_{3i} C_i \\ &+ \beta_i^{2i} C_i C_{2i} - \beta_{3i}^{2i} C_{3i} C_{2i} - \beta_v^{3i} C_v C_{3i} \\ &- \beta_i^{3i} C_i C_{3i} - \beta_{2i}^{3i} C_{2i} C_{3i} \\ &- 2\beta_{3i}^{3i} C_{3i} C_{3i} - \beta_{4i}^{3i} C_{4i} C_{3i} \\ &+ \beta_i^{4i} C_i C_{4i} - \beta_{3i}^{4i} C_{3i} C_{4i} \\ &- \sum_{j=1}^{25} S_{3i}^j(j) D_{3i} C_{3i} - S_{3i} D_{3i} C_{3i} \quad (1-4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{4i}}{dt} &= G_{dpa}\eta \frac{f_4}{4} - \beta_{4i}^v C_{4i} C_v + \beta_{3i}^i C_{3i} C_i \\ &- \frac{C_{4i}}{\tau_4} + \beta_{2i}^{2i} C_{2i} C_{2i} - \beta_{4i}^{2i} C_{4i} C_{2i} \\ &+ \beta_i^{3i} C_i C_{3i} - \beta_{4i}^{3i} C_{4i} C_{3i} - \beta_v^{4i} C_v C_{4i} \\ &- \beta_i^{4i} C_i C_{4i} - \beta_{2i}^{4i} C_{2i} C_{4i} - \beta_{3i}^{4i} C_{3i} C_{4i} \\ &- 2\beta_{4i}^{4i} C_{4i} C_{4i} - \sum_{j=1}^{25} S_{4i}^j(j) D_{4i} C_{4i} - S_{4i} D_{4i} C_{4i} \quad (1-5) \end{aligned}$$

ここで、 C_k ($k=v, i, 2i, 3i, 4i$) は欠陥種 k の濃度である。また、 G_{dpa} は損傷速度、 η は欠陥生成効率、 χ はカスケードから空孔クラスタを直接形成する空孔の割合 (カスケード効率)、 f_k ($k=2i, 3i, 4i$) は欠陥種 k が直接形成する割合である。 D_k ($k=v, i, 2i, 3i, 4i$) は欠陥種 k の拡散係数であり、次式で与えられる。

$$D_k = D_k^0 \exp(-E_k^m/k_B T) \quad (1-6)$$

D_k^0 ($k=v, i, 2i, 3i, 4i$) は頻度因子、 E_k^m ($k=v, i, 2i, 3i, 4i$) は欠陥種 k の移動エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

各反応過程の反応定数については、 α は v と i の再結合定数、 β_n^m ($m=v, i, 2i, 3i, 4i, n=v, i, 2i, 3i, 4i$) は欠陥種 m が欠陥種 n に捕獲される反応定数、 K_k^d ($k=2i, 3i$) は欠陥種 k が i を放出する反応定数、 $S_k^j(j)$ ($k=v, i, 2i, 3i, 4i$) は欠陥種 k に対するクラス j の転位ループのシンク強度、 S_k ($k=v, i, 2i, 3i, 4i$) は欠陥種 k に対するシンク強度である。

結合及び解離のそれぞれの反応定数は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{Z_{v-i}(D_i + D_v)}{a_0^2} \quad (1-7)$$

$$\beta_n^m = \frac{Z_n^m D_m}{a_0^2} \quad (1-8)$$

$$K_k^d = \frac{D_i}{a_0^2} \exp\left[-\frac{E_k^b}{k_B T}\right] \quad (1-9)$$

ここで、 a_0 ($=3.58 \times 10^{-10}$ m) は格子定数、 E_k^b ($k=2i, 3i$) は欠陥種 k が熱的に i を放出する解離エネルギー、 Z_{v-1} は空孔と格子間原子の再結合体積、 Z_n^m ($m=v, i, 2i, 3i, 4i, n=v, i, 2i, 3i, 4i$) は空孔、格子間原子、及び格子間原子クラスタが結合する際の配位数である。シンク強度はキャビティ (S_k^{cv})、カスケード空孔クラスタ (S_k^{vc})、ネットワーク転位 (S_k^N) のシンク強度の和で求められる。個々のシンクの取り扱いについては後で述べる。

次に、転位ループ径でグループ化したときのループ成長の速度式を示す。転位ループのクラス間の移行速度即ち各クラスの転位ループの寿命とその濃度との関係は、

$$\frac{dC_j^i}{dt} = (1 - \zeta_j) C_{j-1}^i (A_j \tau_j)^{-1} - C_j^i (A_{j+1} \tau_{j+1})^{-1} \quad (1-10)$$

で与えた。ここで、 C_j^i はループ半径が $r_1(j-1) < r_1(j) < r_1(j+1)$ に属するクラス j のループ濃度であり、 τ_j はクラス j の転位ループの寿命である。 $A_j A$ はクラス j の転位ループの成長の調整パラメータである。ただし、クラス1 (最小) の転位ループの成長速度については、格子間原子クラスタの拡散に伴う形成を含め転位ループへの移行バランスを保つために次式で与えた。

$$\begin{aligned} \frac{dC_j^i}{dt} = & \beta_{4i}^i C_{4i} C_i + \beta_{3i}^{2i} C_{3i} C_{2i} + \beta_{4i}^{2i} C_{4i} C_{2i} \\ & + \beta_{2i}^{3i} C_{2i} C_{3i} + \beta_{3i}^{3i} C_{3i} C_{3i} + \beta_{4i}^{3i} C_{4i} C_{3i} \\ & + \beta_i^{4i} C_i C_{4i} + \beta_{2i}^{4i} C_{2i} C_{4i} + \beta_{3i}^{4i} C_{3i} C_{4i} \\ & + \beta_{4i}^{4i} C_{4i} C_{4i} - C_j^i \tau_{j+1}^{-1} \end{aligned} \quad (1-11)$$

寿命はループの成長速度から求められ、それぞれ、

$$\tau_j = \int_j^{j+1} \left(\frac{dr_1}{dt}\right)^{-1} dr_1 \quad (1-12)$$

および、

$$\begin{aligned} \frac{dr_1}{dt} = & \frac{2\pi}{\ln(r_0/r_c) b_i} \times \left[Z_i^i(r_1) (D_i C_i + 2D_{2i} C_{2i} \right. \\ & \left. + 3D_{3i} C_{3i} + 4D_{4i} C_{4i}) \right. \\ & \left. - Z_v^i(r_1) D_v (C_v - C_v^i(r_1)) \right] \end{aligned} \quad (1-13)$$

で与えられる。 r_c は転位の点欠陥捕獲半径であり、転位ループのバーガースベクトル b_i ($= 2.03 \times 10^{-10}$ m) の2倍として、

$$r_c = 2b_i \quad (1-14)$$

$$b_i = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \quad (1-15)$$

で与えた。また、 r_0 は平均転位間隔の1/2であり、ネットワーク転位密度 ρ_n を用いて次のように表される。

$$r_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi \rho_n}} \quad (1-16)$$

また、 $Z_{v,i}^i$ は転位ループの点欠陥に対するバイアス因子であり、次式のようなサイズ依存性を与えた。ただし、 $i, 2i, 3i, 4i$ に対するバイアスは等しいと仮定した。

$$Z_{v,i}^i = Z_{v,i} + \left(\sqrt{\frac{b_i}{8\pi a_0}} Z_{iv,li} - Z_{v,i} \right) / n^{a_{v,i}/2} \quad (1-17)$$

ここで、 $Z_{v,i}$ は v および i に対する転位のバイアス因子であり、 $Z_{iv,li}$ と $a_{v,i}$ は $Z_{v,i}^i$ のサイズ依存性を決めるパラメータであり、 n は転位ループに含まれる格子間原子の数である。また、 $C_v^i(r_1)$ はループ近傍における熱平衡空孔濃度であり、次式のように求められる。

$$C_v^i(r_1) = C_v^e \left[-\frac{\Omega}{kT} \left[\frac{\mu b_i}{4\pi(1-\nu)r_1} \ln\left(\frac{4r_1}{b_i}\right) + \frac{\gamma_{sf}}{b_i} \right] \right] \quad (1-18)$$

ここで、 Ω ($= 1.15 \times 10^{-29}$ m³) は原子体積であり、 μ ($= 8.3 \times 10^{10}$ J/m³) は剛性率、 ν ($= 0.33$) はポアソン比、 γ_{sf} ($= 0.015$ mJ/m²) は積層欠陥エネルギーである。 C_v^e はバルクの熱平衡空孔濃度であり、形成エントロピー S_f^v と形成エネルギー E_f^v をもちいて、

$$C_v^e = \exp\left(\frac{S_f^v}{k}\right) \exp\left(\frac{-E_f^v}{kT}\right) \quad (1-19)$$

で与えられる。

ζ_j はクラス j の転位ループが他の転位との接触によりネットワーク転位に変わる確率であり、転位との反応によりアンフォールトする割合 (ζ_j^n) と転位

ループ同士の反応によりアンフォールトする割合 (ζ_j^i) に分けて取り扱った.

$$\zeta_j = \zeta_j^n + \zeta_j^i \quad (1-19)$$

ζ_j^n および ζ_j^i は、次式で与えた.

$$\zeta_j^n = \frac{r_{i(j+1)}^2 - r_{i(j)}^2}{(\pi r_{crit}^n/2)^2 - r_{i(j)}^2} \quad (1-20)$$

$$\zeta_j^i = \frac{r_{i(j+1)}^2 - r_{i(j)}^2}{(\pi r_{crit}^i(j)/2)^2 - r_{i(j)}^2} \quad (1-21)$$

ここで、 r_{crit}^n は転位の平均間隔の 1/2 であり、転位密度 ρ_n を用いて次式で与えた.

$$r_{crit}^n = \frac{1}{\sqrt{\pi\rho_n}} - 10b_n \quad (1-22)$$

右辺第 2 項は転位-転位ループが互いの間で作用する引力により反応する空間を考慮して導入した項であり、相互作用エネルギーの文献値⁽¹⁸⁾から反応距離は転位のバーガスベクトル b_n の 10 倍と仮定した. また、 $r_{crit}^i(j)$ は転位ループの平均間隔の 1/2 であり、転位ループの数密度とサイズを用いて次式で与えた.

$$r_{crit}^i(j) = \left(\left(\frac{6}{\pi N^i} \right)^{1/3} - \frac{2}{\pi} r_{i(j)} - \frac{2}{\pi} r_i \right) / 2 - 10b_i \quad (1-23)$$

ここで、 r_i 、 N^i 、 b_i はそれぞれ転位ループの平均半径、数密度、バーガスベクトルである.

全転位密度は、

$$\rho_t = \rho_n + \sum_{j=1}^{25} 2\pi r_i(j) N_j^i \quad (1-24)$$

で表される. ここで、 N_j^i はクラス j の転位ループの数密度であり、濃度 C_j^i とは次の関係にある.

$$N_j^i = \frac{C_j^i}{\Omega} \quad (1-25)$$

次に、ネットワーク転位密度の時間変化の取り扱いについて述べる. ネットワーク転位の密度の時間変化は、転位ループの拡張に伴う増加と、上昇運動による対消滅に伴う減少を考えると、次式で表される.

$$\frac{d\rho_n}{dt} = \Sigma 2\pi r_i(j) \xi_j N_j^i \tau_i(j)^{-1} - \rho_n \tau_n^{-1} \quad (1-26)$$

ここで、 τ_n は上昇運動により転位が対消滅する際の寿命であり、次式で与えられる.

$$\tau_n^{-1} = \sqrt{\frac{\pi\rho_n}{b_n}} [Z_1^n (D_i C_i + 2D_{2i} C_{2i} + 3D_{3i} C_{3i})$$

$$+ 4D_{4i} C_{4i}) - Z_v^n D_v (C_v - C_v^n)] \quad (1-27)$$

b_n はネットワーク転位のバーガスベクトルであり、次式で表される.

$$b_n = \frac{a_0}{\sqrt{3}} \quad (1-28)$$

また、 $Z_{v,i}^n$ はネットワーク転位の点欠陥に対するバイアス因子であり、 C_v^n はネットワーク転位近傍における熱平衡空孔濃度であり、次式のように求められる.

$$C_v^n = C_v^e \exp \left\{ -\frac{\mu\Omega}{2\pi(1-\nu)k_B T} \cdot \frac{b_n \ln \frac{l}{1.8b_n}}{l} \right\} \quad (1-29)$$

ここで、 l は結晶中に存在する転位を固定するサイトの平均間隔であり、その数密度 N_p を用いて次式で与えられる.

$$l = \left(\frac{6}{\pi N_p} \right)^{1/3} \quad (1-30)$$

ここでは、転位の固定サイトの数密度として文献値の $2.0 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ を用いた⁽¹¹⁾.

次に、カスケードクラスタからの直接形成する空孔クラスタの取り扱いについて述べる. 空孔クラスタ濃度 C_{vc} の速度式は、次式で与えられる.

$$\frac{dC_{vc}}{dt} = \frac{\eta G_{dpa} \chi}{n_v} - C_{vc} \tau_{vc}^{-1} - G_{subc} \frac{4\pi r_{mix}^3}{3\Omega} C_{vc} \quad (1-31)$$

右辺第 1 項がカスケードからの空孔クラスタの形成、第 2 項が空孔クラスタからの空孔の熱的放出、第 3 項がカスケードミキシングによる空孔クラスタの消滅を示す. ある程度以上の温度 (約 450°C 以上) では空孔の放出がクラスタ寿命をほぼ決定するが、軽水炉照射条件やそれ以下のような比較的低温では空孔の放出速度が非常に小さくなるのでカスケードミキシングによる消滅を考える必要がある⁽¹⁹⁾. ここで、 n_v は空孔クラスタ内に含まれる空孔の数であり、その半径 r_{vc} を用いて次の次式で表される.

$$n_v = \frac{4\pi r_{vc}^3}{3\Omega} \quad (1-32)$$

また、 τ_{vc} は空孔の熱的放出に起因する空孔クラスタの寿命であり、次式で表される.

$$\tau_{vc}^{-1} = \frac{r_{vc}^2}{Z_v^{vc} D_v (C_v - C_v^{vc}) - Z_i^{vc} (D_i C_i + 2D_{2i} C_{2i} + 3D_{3i} C_{3i} + 4D_{4i} C_{4i})} \quad (1-33)$$

ここで、 C_v^{vc} は空孔クラスタ近傍における熱平衡空孔濃度であり、次式のように求められる.

$$C_v^{vc} = C_v^e \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{r_{vc}k_B T}\right) \quad (1-34)$$

ここで、 $\gamma (= 3.24 - 1.4 \times 10^{-3}T (\text{°C}) \text{J/m}^2)$ はクラスタ内面の表面自由エネルギーである。また、 $Z_{v,i}^{vc}$ は空孔クラスタの点欠陥に対するバイアス因子 (1.0 と仮定) である。

また、 G_{subc} はサブカスケードの形成速度であり、次式で表される。

$$G_{subc} = \frac{2E_D}{\kappa E_{subc}} G_{dpa} \quad (1-35)$$

ここで、 $E_D (= 40\text{eV})$ ははじき出ししきいエネルギー、 $E_{subc} (= 33\text{keV})$ はサブカスケードあたりの損傷エネルギー、 κ ははじき出し効率 ($= 0.8$) である。また、 r_{mix} はカスケード領域において原子が攪乱される半径であり、サブカスケード・エネルギーを用いて次のように仮定した。

$$r_{mix} = 7E_{subc}^{1/3} a_0 \quad (1-36)$$

次に、転位ループのクラス分けについて述べる。本理論モデルにおいては、転位ループのクラスを 25 群に分割するとともに、その半径の変化を次のように与えて解析を行った。

$$r_i(j) = r_i(j-1) + r_i^0 \cdot j \quad (1-37)$$

このときのそれぞれのクラスにおける転位ループ半径は、照射量が 10 dpa における平均半径が第 10 ~ 12 群に一致するように定数 $r_i^0 A$ を定めて決定した。

次に、シンクの取り扱いについて述べる。本モデルにおいてシンクとして取り扱ったものは以下のとおりである。

- ・ネットワーク転位
- ・転位ループ
- ・キャビティ
- ・カスケードから直接形成する空孔クラスタ

それぞれのシンク強度は次のように与えられる。

$$S_{v,i}^n = Z_{v,i}^n \rho_d \quad (1-38)$$

$$S_{v,i}^l(j) = 2\pi Z_{v,i}^l(j) r_i(j) N_i(j) \quad (1-39)$$

$$S_{v,i}^{cav} = 4\pi Z_{v,i}^c r_{cav} N_{cav} \quad (1-40)$$

$$S_{v,i}^{vc} = 4\pi Z_{v,i}^{vc} r_{vc} N_{vc} \quad (1-41)$$

キャビティについては、発達を直接モデル化せず、点欠陥のシンクとして考慮した。シンプルチューブ

ではキャビティは 1 dpa から観察され、数密度は照射量の増加に伴い増加するがサイズは変化しておらず、また温度や中性子束にはほとんど依存していないことが報告されている⁽⁹⁾⁽²⁰⁾。したがって、キャビティのサイズ (半径 r_{cav} : nm) は照射量によらず一定と仮定し、数密度 N_{cav} : m^{-3} は照射量のみの関数として増加するという形で、シンプルチューブのデータに基づき次の式で取り入れた。

$$r_{cav} = 0.5 \quad (1-42)$$

$$N_{cav} = 3 \times 10^{23} \cdot (dpa)^{0.1} \quad (1-43)$$

2.2 照射誘起偏析

中性子照射下での結晶粒界への溶質原子の偏析は、原子のはじき出しにより生じた空孔と格子間原子の拡散が駆動力となっている。溶質原子は結晶粒界への点欠陥の流れにより同一方向や反対方向に運ばれ、結晶粒界で濃縮もしくは欠乏を生じる。溶質原子が運ばれる具体的な機構として、図 2 に示すような、空孔との位置交換による空孔機構と、格子間原子が溶質元素と複合体を形成し複合体として拡散する格子間原子機構の二つの機構が考えられている。逆カーケンドール効果は、空孔と位置交換した溶質原子が空孔の移動方向とは逆方向に拡散する機構であり、空孔の流れとは逆向きの流れが溶質原子に生じる。空孔機構による拡散速度が異なっていると、拡散速度の速い元素は遅い元素よりも逆向き (粒界から離れる方向) の流れが大きくなり、粒界から取り除かれることとなる。Fe-Cr-Ni の 3 元系では、元素の大きさ (原子サイズ) が異なるために空孔との位置交換の確率がそれぞれ異なり、 $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ の順で確率は小さくなる。このため、Cr が最も空孔の流れにより運ばれやすく粒界で欠乏する。これとは逆に、Ni の拡散は遅く粒界近傍に取り残され濃縮する傾向を示す。格子間原子機構では、溶質原子は格子間原子の拡散に引きずられる形で、即ち格子間原子と置換・回転を繰り返しダンベル形状のまま結晶粒界へ移動する。この場合、格子間原子の流れと同じ向きの流れが溶質原子には生じる。ステンレス鋼では、主成分の Fe よりも原子サイズの小さい原子 (アンダーサイズ原子)、例えば Si や P は格子間原子と複合体を形成しやすく、結晶粒界で濃縮すると考えられる。また、主要元素では Ni がアンダー

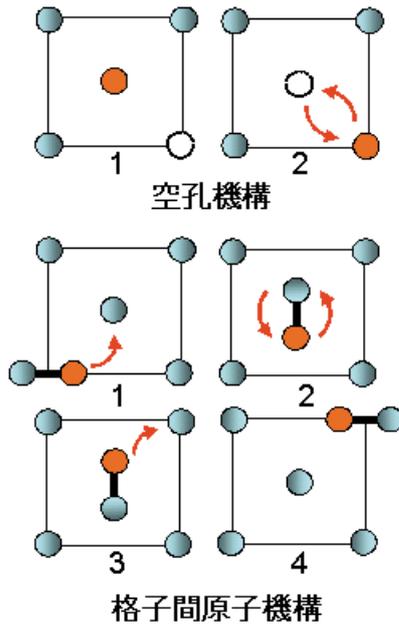


図2 溶質原子が運ばれる基礎過程

サイズであり、Ni 偏析にこの機構が関与とすると考える場合もある。

従来のステンレス鋼の照射誘起偏析の理論的取り扱いは、主要 3 元素については Fe-Cr-Ni の 3 元系として取り扱う理論モデル^{(21)~(26)}で、不純物である Si, P については Fe-Si や Fe-P の希薄 2 元系として扱う理論モデル^{(27)~(30)}で、それぞれ独立に取り扱われてきた。また、空孔や格子間原子の移動エネルギーのような基本的な物性値は、Fe-Cr-Ni 系と Fe-Si 系で別の値が用いられることが多く、統一的な取り扱いはほとんど行われていない。さらに、最近、Fe-Cr-Ni の 3 元系の偏析に対する添加元素（オーバーサイズの Hf 等やアンダーサイズの Si や P 等）の影響について理論的検討が行われているが、添加元素による点欠陥トラッピング効果を点欠陥反応に取り込むもので、添加元素自体の偏析は取り扱われていない^{(31)~(33)}。そこで、本研究では、Sakaguchi ら⁽³³⁾の Fe-Cr-Ni-Si の 4 元系モデルへの拡張の考え方をを用いて Fe-Cr-Ni-Si-Mo の 5 元系モデルを用いることとした。Mo は照射前に数%以上の濃度で粒界に濃縮している場合がありモデルに加えることとした。一方、ステンレス鋼では P が格子間原子と強い結合をもち粒界に偏析するとともに他の元素の偏析に影響することが知られているが、通常の商用鋼の P 濃度である 0.02% 程度以下では P 自体の粒界偏析に起因して IASCC が大きな影響を受けないと考えられること、粒界濃度のばらつきが大きい

く信頼できる測定データがほとんどないことから本検討では取り入れなかった。

以下に具体的なモデル式を示す。まず、空孔、格子間原子、各溶質原子濃度の時間変化は連続の式から次式で与えられる。

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \eta G_{dpa} - R_{v-i} C_v C_i - D_v \sum_d (C_v - C_v^0) S_v^d - \nabla J_v \quad (2-1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \eta G_{dpa} - R_{v-i} C_v C_i - D_i C_i \sum_d S_i^d - \nabla J_i \quad (2-2)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \nabla J_k \quad (2-3)$$

ここで、 J_v , J_i は空孔と格子間原子のフラックス、 J_k は k 原子のフラックスである。 η は欠陥生成効率、 G_{dpa} は損傷速度、 R_{v-i} は空孔と格子間原子の再結合速度、 S_v^d , S_i^d は空孔および格子間原子に対する種類 d の欠陥のシンク強度、 C_v^0 はシンク近傍における熱平衡空孔濃度である。

空孔、格子間原子、溶質原子のフラックスは以下の式で表される。

$$J_v = -D_v \nabla C_v + C_v \sum_k d_k^v \nabla C_k \quad (2-4)$$

$$J_i = -D_i \nabla C_i - C_i \sum_k d_k^i \nabla C_k \quad (2-5)$$

$$J_k = -D_k \nabla C_k + C_k (d_k^v \nabla C_v - d_k^i \beta_k \nabla C_i) \quad (2-6)$$

ここで、 C_k ($k = \text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}$) は各溶質原子、 C_d ($d = v, i$) は各点欠陥の濃度であり、 E_k ($k = \text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}$) は各溶質原子の照射誘起拡散係数、 D_d ($d = v, i$) は各点欠陥の拡散係数、 d_k^v と d_k^i はそれぞれ空孔機構、および格子間原子機構による k 原子の部分拡散係数、 β_k は k 原子と格子間原子の結合因子である。点欠陥のフラックスをあらわす(2-4)および(2-5)式では、第 1 項は点欠陥自身の濃度勾配により生ずるフラックスであり、第 2 項は溶質原子の濃度勾配に起因した点欠陥のフラックスである。溶質原子のフラックスをあらわす(2-6)式では、第 1 項は溶質原子自身の濃度勾配により生ずるフラックスを示し、第 2 項は空孔および格子間原子の濃度勾配による溶質原子のフラックスである。

点欠陥の拡散係数は、溶質原子の部分拡散係数と濃度の積の和として次式で与えられる。

$$D_v = \sum_k d_k^v C_k \quad (2-7)$$

$$D_i = \sum_k d_k^i \beta_k C_k \quad (2-8)$$

溶質原子の照射促進拡散係数は空孔と格子間原子濃度を用いて次式で与えられる。

$$D_k = d_k^v C_v + d_k^i \beta_k C_i \quad (2-9)$$

溶質原子の部分拡散係数は、 k 原子に対する点欠陥 d の振動数因子を ν_{k-d} 、移動エネルギーを E_{k-d}^m 、配位数を Z_d 、ジャンプ間距離を λ_d とすれば、

$$d_k^d = \frac{1}{6} \nu_{k-d} \lambda_d^2 Z_d \exp\left(-\frac{E_{k-d}^m}{k_B T}\right) \quad (2-10)$$

で与えられる。 ν_{k-d} は、 $\nu_{k-d} = \omega_{k-d} \nu_d$ (ω_{k-d} は k 原子に対する点欠陥 d の相対ジャンプ率、 ν_d は点欠陥 d の振動数因子) で与えられる。FCC金属では、 $Z_i = 12$ 、 $Z_v = 8$ 、 $\lambda_v = \lambda_i = a_0/\sqrt{2}$ であり、(2-10)式はそれぞれ、

$$d_k^v = \nu_v \omega_{k-v} a_0^2 \exp\left(-\frac{E_{k-v}^m}{k_B T}\right) \quad (2-11)$$

$$d_k^i = \frac{2}{3} \nu_i \omega_{k-i} a_0^2 \exp\left(-\frac{E_{k-i}^m}{k_B T}\right) \quad (2-12)$$

となる。

格子間原子と k 原子の結合因子である β_k は、次式であらわされる。

$$\beta_k = \frac{\exp(E_{k-i}^b/kT)}{\sum_k C_k \exp(E_{k-i}^b/kT)} \quad (2-13)$$

ここで、 E_{k-i}^b は格子間原子と k 原子の結合エネルギーである。結合因子は、格子間原子の移動に伴い運ばれる溶質原子のうちの k 原子の割合を意味しており、結合エネルギーの大きい溶質原子は割合が大きくなる。アンダーサイズ溶質原子は格子間原子に対して大きな結合エネルギーをもち、混合ダンベルを形成して格子間原子機構で移動する。各溶質原子に異なる結合エネルギーを与えることにより、格子間原子機構での偏析のおこりやすさを区別することができる。この考え方は、混合ダンベル型格子間原子による移動機構を厳密に記述することはできないが、高濃度合金に対しては単純な表記で混合ダンベル機構による溶質原子の拡散の違いを取り入れることが可能であるため本モデルではこれを用いた。

シンクについては転位ループモデルと同一のシンクを考慮した。粒界の照射誘起偏析では粒界近傍の転位ループ等のシンクの密度変化を考慮する場合があるが、シンプルチューブの観察結果では転位

ループの希薄帯は1dpa程度の照射量でもほとんど観察されないことから、簡略化して空間的なシンクの変化は考慮しないこととした。本モデルにおいては、ネットワーク転位、転位ループ、空孔クラスタについては、転位ループの理論モデルを用いてその密度とサイズの時間変化を計算し、スプライン補間法により任意の時間のシンク強度の求め、偏析のモデル計算のデータとして用いた。キャビティについては、転位ループモデルと同様に関数化して取り入れた。

本モデルは周期的な結晶粒構造を用いており、結晶粒界上と結晶粒の中心位置について以下のように境界条件を与えた。結晶粒の中心位置においては、

$$J_k(L,t) = 0 \quad (k = \text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}) \quad (2-14)$$

$$J_d(L,t) = 0 \quad (d = v, i) \quad (2-15)$$

とし、結晶粒界においては、

$$J_k(0,t) = 0 \quad (k = \text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}) \quad (2-16)$$

$$C_d(0,t) = C_d^{eq} \quad (d = v, i)$$

とした。

3. 実効的な物理定数の検討とデータへの適用

上述の転位ループと照射誘起偏析のモデルは多くの物理定数を含んでおり、以下の考え方で実効的な値を決定した。

- ・空孔や格子間原子の移動エネルギー等の共通する基本的な定数は共通の値を用いる。
- ・既存の文献で使用されている値を中心に变化させて感度解析を行い、影響度を確認する。
- ・影響度の大きい定数を調整し、シンプルチューブのデータを再現する値を決定する。

文献等でモデルで使用されている値の多くは純金属や単純合金の温度の高い条件で得られたデータが多く、それらを用いた予備的な計算では、転位ループの形成・成長、粒界偏析の発達ともに、シンプルチューブ等の軽水炉で照射された実用合金のデータよりもかなり速い傾向にある。このため、自由点欠陥の生成、拡散、消滅やクラスタの成長にかかわる定数については、転位ループや粒界偏析を抑制する方向の実効的な値を検討した。

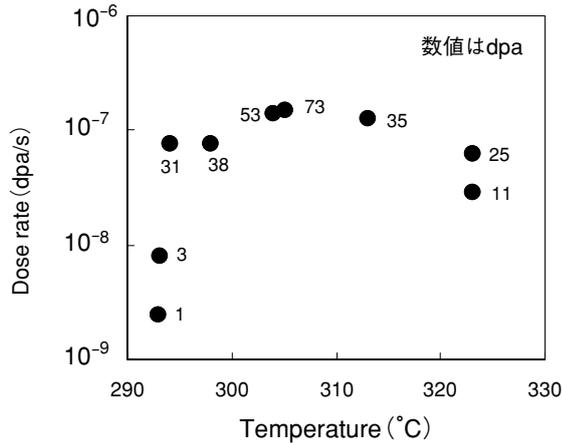


図3 冷間加工 316 ステンレス鋼製シンプルチューブの照射条件

空孔と格子間原子の拡散については、頻度因子としてよく使用される $D_0^v = 2 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ($v_0 = 1.5 \times 10^{13}/\text{s}$), $D_0^i = 2 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ ($v_0 = 1.5 \times 10^{12}/\text{s}$) を用いた。移動エネルギーによく用いられるのは $E_0^v = 1.3 \text{ eV}$, $E_0^i = 0.9 \text{ eV}$ である。一方、実用鋼では不純物である C や N 等によるトラッピングの影響により粒界偏析が抑制されることがわかっており⁽³⁴⁾、実効的には拡散は抑制されており移動エネルギーは高いものと想定し、それぞれ 1.3 ~ 1.5 eV, 0.9 ~ 1.1 eV の範囲で検討した。空孔の形成エネルギーとエンタルピーは良く使用される値とした。欠陥の生成にかかわる損傷効率率は 0.03, カスケード効率率は 0.3 とした。再結合体積は 500 とした。格子間原子に対する転位のシンクバイアスは 1.1 とした。

モデルの適用対象としたデータは、燃料領域で 8 ~ 16 サイクル使用された 15%冷間加工 SUS316 ステンレス鋼製のシンプルチューブデータである⁽⁹⁾。シンプルチューブの照射温度と中性子束は燃料の軸

方向分布をもっている。データを得た照射条件は図 3 に示すように、温度が 290 ~ 323°C, 損傷速度は $2 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ dpa/s}$, 照射量は 1 ~ 73 dpa の範囲である。これらの条件の照射材について、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によるマイクロ組織データと電界放射型 TEM (FETEM) とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS) による粒界組成分析データが得られている。粒界分析での測定ビーム直径は 2nm であり、各照射条件につき大傾角粒界 3 粒界でデータが得られている。

3.1 転位ループ

転位ループの照射量の増加に対する変化は、密度、直径ともに照射開始初期に急速に増加しその後低下して飽和する挙動を示す。まず、密度と直径の飽和するレベルについて物理定数の影響度を検討するため、カスケードからの格子間原子クラスタ ($2i$, $3i$, $4i$) の直接生成における生成割合、および、空孔、格子間原子とそのクラスタ拡散の移動エネルギーと頻度因子等を変化させた。表 1 に主要な物理定数とその検討範囲および影響度を示す。なお、この検討は、照射温度 300°C, 損傷速度 $1 \times 10^{-7} \text{ dpa/s}$, 初期転位密度 $3 \times 10^{14}/\text{m}^2$ の条件で行った。例として、図 4 に $4i$ クラスタの頻度因子を変えた場合の転位ループのサイズと密度の違いを示す。影響度の高い物理定数は、格子間原子の拡散にかかわる移動エネルギーと $4i$ クラスタの頻度因子であり、いずれも、拡散を速める方向に変化させると転位ループのサイズは減少し密度は高くなる。この検討により格子間原子クラスタの生成に関する定数については代表値でほぼデータの飽和密度と直径は再現できることがわかったが、1dpa 以下に飽和レベルよりも高いサイ

表 1 転位ループモデルの物理定数の検討範囲と影響度

物理パラメータ	代表値	検討範囲	影響度	
欠陥生成効率	0.01	0.01, 0.03, 0.05, 0.10	中	
空孔の移動エネルギー (eV)	1.5	1.1, 1.3, 1.5	小	
格子間原子の移動エネルギー (eV)	1.1	0.7, 0.9, 1.1	大	
格子間原子クラスタの直接形成の割合 (%)	$2i$	20	1, 10, 20	小
	$3i$	20	1, 10, 20	小
	$4i$	1	0.01, 0.1, 1	中
格子間原子クラスタの拡散頻度因子 (cm^2/s)	$2i$	2×10^{-7}	$2 \times 10^{-8}, 2 \times 10^{-7}, 2 \times 10^{-6}$	小
	$3i$	2×10^{-8}	$2 \times 10^{-9}, 2 \times 10^{-8}, 2 \times 10^{-7}$	中
	$4i$	2×10^{-9}	$2 \times 10^{-10}, 2 \times 10^{-9}, 2 \times 10^{-8}$	大
シンクバイアス	1.1	1.1, 1.3, 1.5	小	

ズと密度のピークが認められた。このようなピークは成長したループが相互作用によりアンフォールディング (unfaulting) して消滅することにより生ずるが、データでは明確なピークはなく飽和レベルに達する照射量は 10 ~ 20 dpa である。このような遅いループの成長速度は表1以外の定数も含めて変化させた試計算では再現できなかった。ループ成長速度を抑制する機構は現時点では明確ではないが、転位ループへの偏析等が考えられ、本研究では転位ループの成長を実効的に抑制するため、式(1-10)における係数 A_j (物理定数の感度解析においては $A = 1$) を変化させて実効的にループ成長を抑制することを検討した。係数 A_j は転位ループの大きさにより変化すると考えられるが、抑制機構が明確でないためにその依存性を的確に数式化することができない。ここでは転位ループの大きさに対する依存性を考慮せず、すべてのサイズの転位ループに対して一定の係数 A を用いた。図5は係数 A を変えて転位ループの

サイズと密度の照射量依存性を比較したものである。実効的な物理定数は代表値を使用した。この条件では $A = 10 \sim 20$ の範囲で、データにみられる 10 ~ 20 dpa での転位ループの飽和傾向と一致している。

本モデルでは点欠陥シンクとしてのキャビティの取り扱いを式(1-42) (1-43)式のように簡略化したが、その影響を確認するため、式(1-43) (1-42)式を用いた場合とキャビティがないとした場合について比較した。図6に、転位ループのサイズと密度について温度 290 ~ 340°C, 損傷速度 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ dpa/s で比較した結果を示す。計算は、初期転位密度 $3 \times 10^{14}/\text{m}^2$ の条件で、実効的な物理定数は代表値とし、 $A = 20$ で行った。キャビティシンクの有無は密度に対してはほとんど影響がないが、直径に対しては低損傷速度で高照射量になると影響が見られる。しかし、低損傷速度では到達照射量は小さくなり、実際の原子炉では 60 年運転を想定しても 1×10^{-9} dpa/s では 2 dpa にしかならず、直径に影響がでる高照射

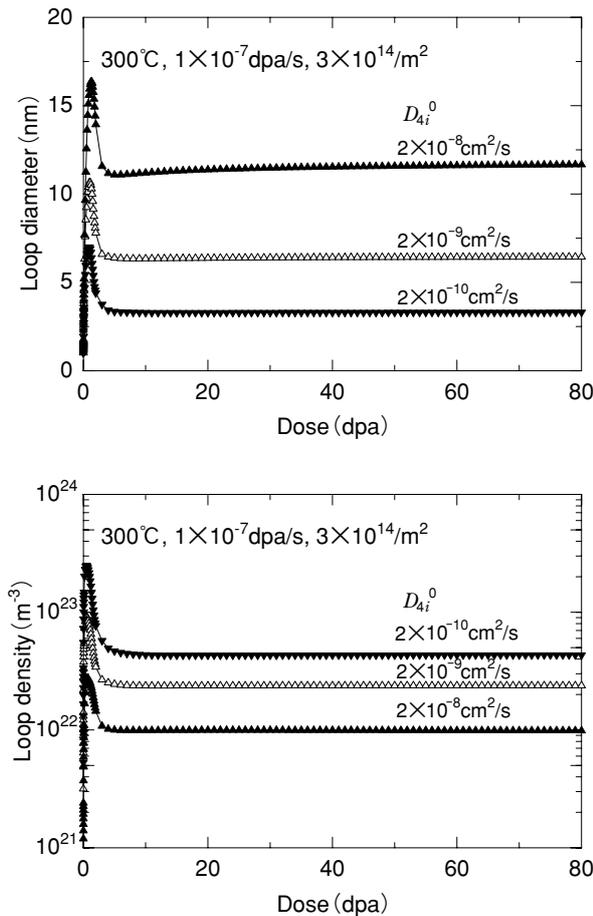


図4 転位ループのサイズ及び数密度に対する $4i$ 格子間原子クラスタの頻度因子の影響

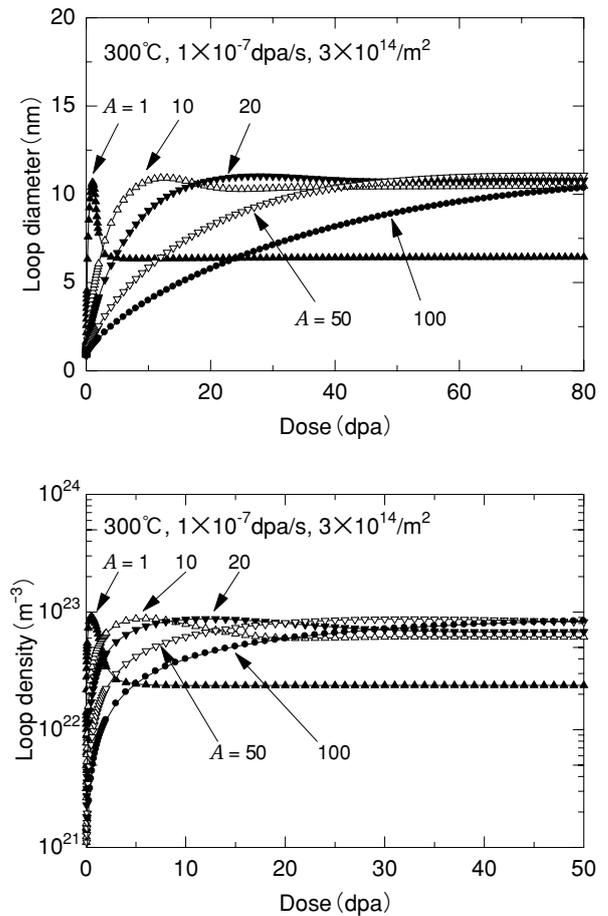


図5 転位ループの生成・成長に対するファクタ A の影響

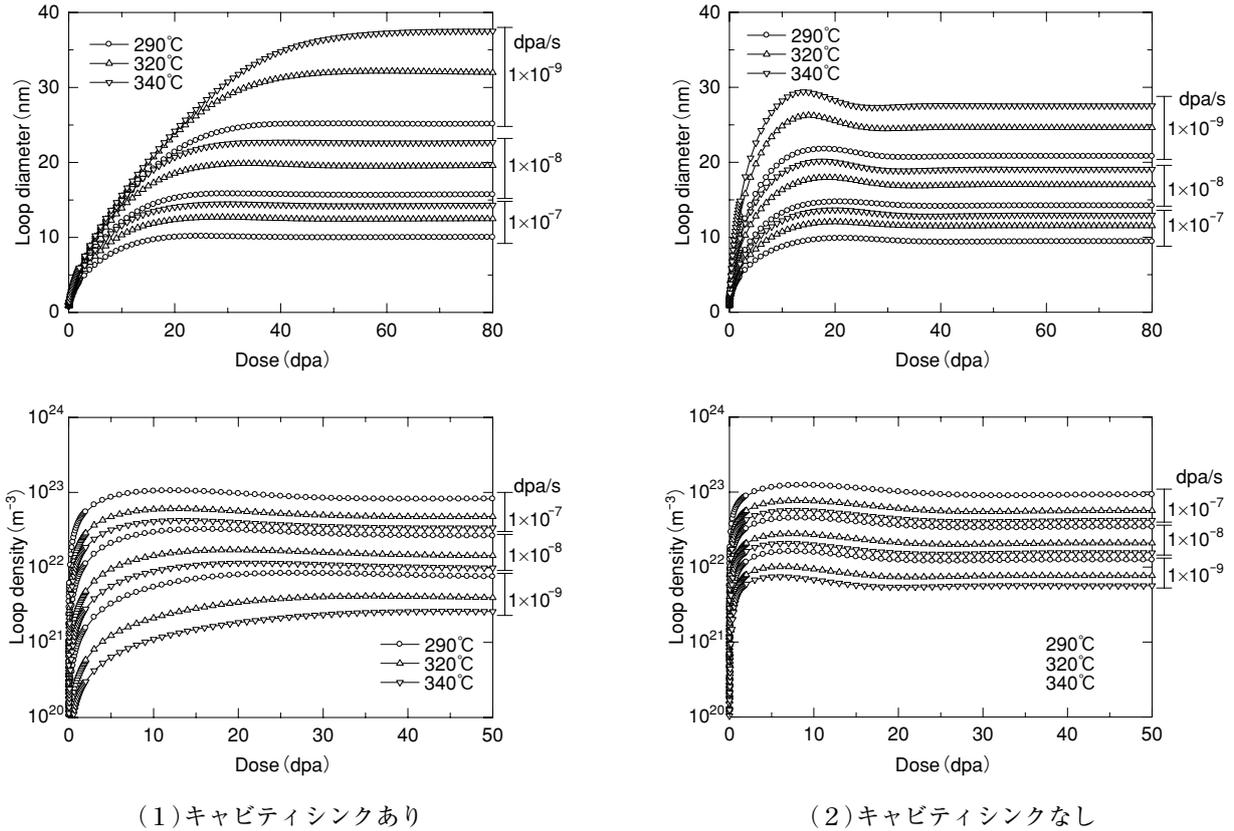


図6 転位ループの生成・成長に対するキャビティシンクの影響

量に達することはないので、実際の軽水炉内の照射条件を考えればキャビティシンクは大きな影響はもたないと判断できる。したがって、(1-42), (1-43)式のキャビティシンクはキャビティが生成されない場合も含めて使用しても問題はほとんどないと考えられる。

以上の検討に基づいて最終的にデータに整合するように決定した実効的な物理定数を表2に示す。この表には他のモデルで使用されている定数も合わせて示した。この定数と測定データの照射温度と損傷速度を用いて計算した値を測定データと比較した結果を図7と図8に示す。図7は転位ループのサイズ分布であり、平均値とサイズの大きい側に寄った分布がほぼ再現できている。図8は転位ループの直径と密度の照射量に対する変化を示したものであり、ほぼ測定データを再現する結果が得られている。

3.2 照射誘起偏析

Fe-Cr-Ni-Si-Moの5元系モデルでの実効的な物理定数の検討においては、各元素の量が他の元素の偏析に及ぼす影響を定量的に再現できる必要がある。

SiにはCrとNiの粒界偏析を抑制する効果⁽³³⁾と実効的な空孔拡散係数を促進する効果⁽³⁵⁾が知られており、また、NiにはNiとCr偏析を促進する効果が知られている⁽³⁶⁾。MoはCrとNiの粒界偏析にほとんど影響しないことが報告されている⁽³⁶⁾。本モデルでは、空孔機構と格子間原子機構による溶質元素の移動速度の差を適切な部分拡散係数の差として以下のように与えた。

空孔機構における部分拡散係数の大小関係について、良く知られた $Cr > Fe > Ni$ の関係と、文献に報告されている $Mo > Cr$ と $Si > Cr$ の関係から^{(37)~(39)}、 $Si > Mo > Cr > Fe > Ni$ とした。顕著な移動エネルギーの違いは報告されていないので、振動数因子を元素ごとに変化させることとした。格子間原子機構における部分拡散係数の大小関係は、Siの偏析抑制効果とNiの偏析促進効果を考慮して、 $Ni > Mo = Cr = Fe > Si$ と仮定した。アンダーサイズのSiは格子間原子と強い結合をもつとされ、また、移動できない複合体と移動できる複合体が存在するとされている⁽²⁷⁾。このため、従来のFe-Siの2元系偏析モデルでは高い結合エネルギー(0.7~1 eV)と高い移動エネルギー(1.4~1.8 eV)が用い

表2 転位ループモデルにおける実効的な物理定数の最適値

パラメータ	記号	単位	本研究	Stoller ⁽¹¹⁾ *1	Gan ⁽¹⁶⁾ *2	Poker ⁽¹⁷⁾ *3
欠陥生成効率	η		0.03	0.33	0.33	0.3
カスケード効率	χ		0.30	0.60	0.10	-
空孔拡散 頻度因子	D_v^0	m ² /s	2×10^{-6}	8×10^{-5}	8×10^{-5}	1×10^{-7}
格子間原子拡散 頻度因子	D_i^0	m ² /s	2×10^{-7}	8×10^{-6}	8×10^{-6}	6×10^{-5}
空孔移動エネルギー	E_v^m	eV	1.5	1.4	1.4	1.35
空孔形成エネルギー	E_v^f	eV	1.6	1.6	1.6	1.7
格子間原子移動エネルギー	E_i^m	eV	1.1	0.85	0.85	0.43
格子間原子形成エネルギー	E_v^m	eV	4.0	-	-	4.1
2i クラスタ結合エネルギー	E_2^b	eV	1.35	1.35	1.35	0.6
3i クラスタ結合エネルギー	E_3^b	eV	1.75	1.75	1.75	0.5
空孔形成エントロピー	S_v^f		1.5	1.5	1.5	1.5
格子間原子生成エントロピー	S_i^f		0.0	-	-	-
再結合体積	Z_{iv}		500	-	-	-
配位数	Z_{i-i}		63	63	63	-
	Z_{2i-i}		90	90	90	-
	Z_{3i-i}		110	110	110	-
	Z_{4i-i}		130	130	130	-
	Z_{2i-v}		33	33	33	-
	Z_{3i-v}		38	38	38	-
	Z_{4i-v}		42	42	42	-
シンクバイアス	Z_i^n		1.1	1.25	1.25	1.1
2i クラスタ直接形成割合	f_2	%	20	-	20	50
3i クラスタ直接形成割合	f_3	%	20	-	20	20
4i クラスタ直接形成割合	f_4	%	1	-	1	6
2i クラスタ拡散 頻度因子	D_{2i}^0	m ² /s	2×10^{-7}	-	1×10^{-6}	-
3i クラスタ拡散 頻度因子	D_{3i}^0	m ² /s	2×10^{-8}	-	1×10^{-6}	-
4i クラスタ拡散 頻度因子	D_{4i}^0	m ² /s	4×10^{-9}	-	1×10^{-11}	-
2i クラスタ移動エネルギー	E_{2i}^m	eV	1.1	-	0.85	-
3i クラスタ移動エネルギー	E_{3i}^m	eV	1.1	-	0.85	-
4i クラスタ移動エネルギー	E_{4i}^m	eV	1.1	-	0.85	-

* 1 : 高速炉照射条件, * 2 : LWR 照射条件, * 3 : OSIRIS 照射条件(CW316)

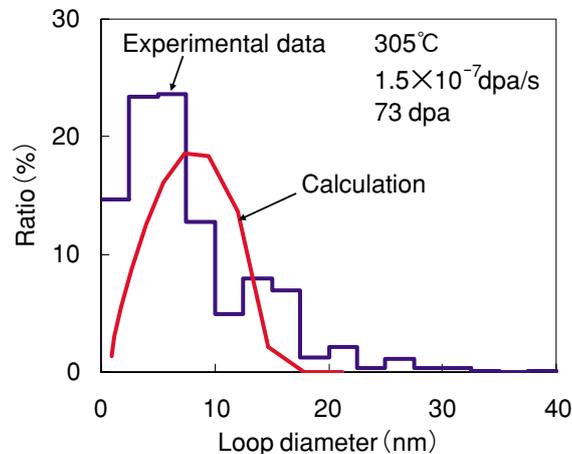


図7 転位ループのサイズ分布の計算値と測定データの比較例

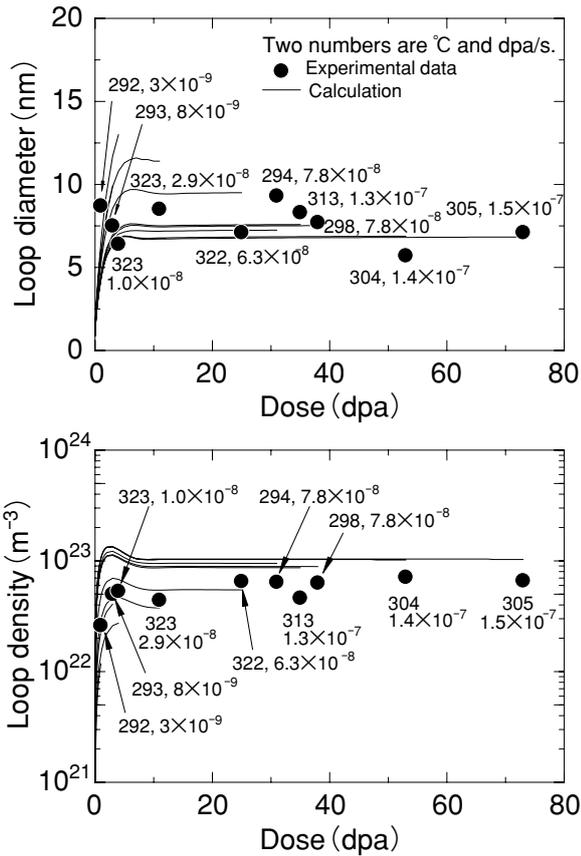


図8 転位ループの直径と密度の照射量依存性の計算値とデータの比較

られることがある。しかし、これらの値を用いるとSiは空孔機構による逆カーケンダール効果で粒界では欠乏する予測となり、濃縮傾向を再現できない。したがって、本モデルではすべての元素の移動エネルギーを格子間原子の移動エネルギーと同じとして、部分拡散係数の違いは振動数因子の違いとして与えた。なお、各元素の振動数因子の差は、Feを基準としたときの相対ジャンプ率として与えている。格子

間原子と溶質原子の結合はアンダーサイズ原子であるSiとNiでのみ検討した。ステンレス鋼の格子間原子型転位ループの生成へのSiやPの影響に関する従来の研究から⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾、Siの結合エネルギーはPよりもかなり小さいこと、実効的なPの結合エネルギーは0.5 eV程度であるとされていることから、0.2 eVを中心に0.15~0.25 eVの範囲で検討した。Niの格子間原子との結合の効果は従来のモデルではとり入れる必要がないとするものが多いが、0.01 eV程度の結合エネルギーを与えている場合もあるので、0~0.02 eVの範囲で検討した。

表3に主要な物理定数とその検討範囲および影響度を示す。なお、この検討は、照射温度300℃、損傷速度1x10⁻⁷ dpa/s、初期転位密度3x10¹⁴/m²の条件で行った。例として、図9に粒界偏析量に対する格子間原子とSiの結合エネルギーの影響を、図10に粒界偏析量に対する格子間原子とNi原子のジャンプ頻度(相対ジャンプ率)の影響を示す。影響度の高い物理定数は、空孔機構ではNiの相対ジャンプ率であり、格子間原子機構ではNiとSiの相対ジャンプ率と結合エネルギーである。本モデルは空孔と格子間原子で結晶粒界に向けて輸送される溶質原子の実効的な割合を相対ジャンプ率と結合エネルギーで変えており、特にSiの結合エネルギーはこの割合を変えるため影響が大きくなっている。

次に測定データとの比較により実効的な物理定数を設定したが、この際測定データの空間分解能にあわせて計算結果の補正(以下ビーム補正)を行う必要がある。粒界組成はFETEMとEDSで測定されているが、測定電子ビームの直径は2 nmであり、ビーム内でも電流密度分布をもつ。このようなビームで測定した場合へのビーム補正は次のように行った。粒界に垂直方向をx、平行方向をyとする座標系

表3 粒界偏析モデルでの物理定数の検討範囲と影響度

物理パラメータ		代表値	検討範囲	影響度
空孔の移動エネルギー(eV)		1.5	1.3, 1.4, 1.5	中
空孔との相対ジャンプ率	Cr	1.2	1.1, 1.2, 1.3	小
	Ni	0.5	0.4, 0.5, 0.6	大
	Si	3	3, 5, 7	中
	Mo	2	2, 4, 6	小
格子間原子の移動エネルギー(eV)		1.1	0.7, 0.9, 1.1	小
格子間原子との相対ジャンプ率	Ni	1.4	1.2, 1.4, 1.6	大
	Si	0.5	0.3, 0.5, 0.7	大
格子間原子との結合エネルギー(eV)	Ni	0	0, 0.01, 0.02	大
	Si	0.2	0.15, 0.2, 0.25	大

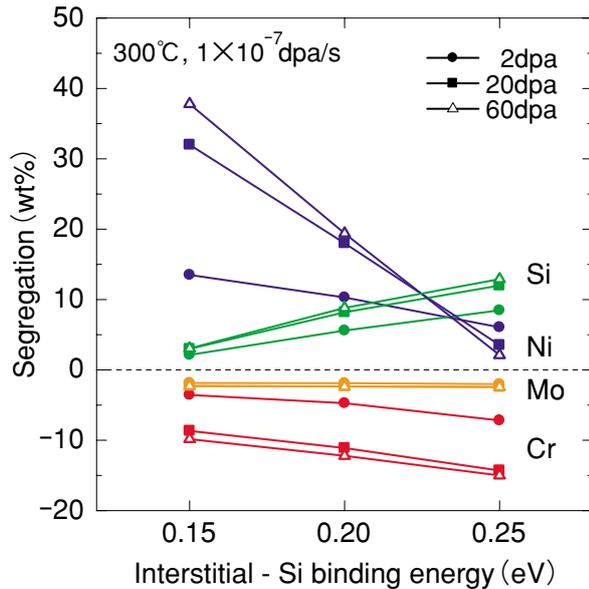


図9 粒界偏析量に対する格子間原子とSi原子の結合エネルギーの影響

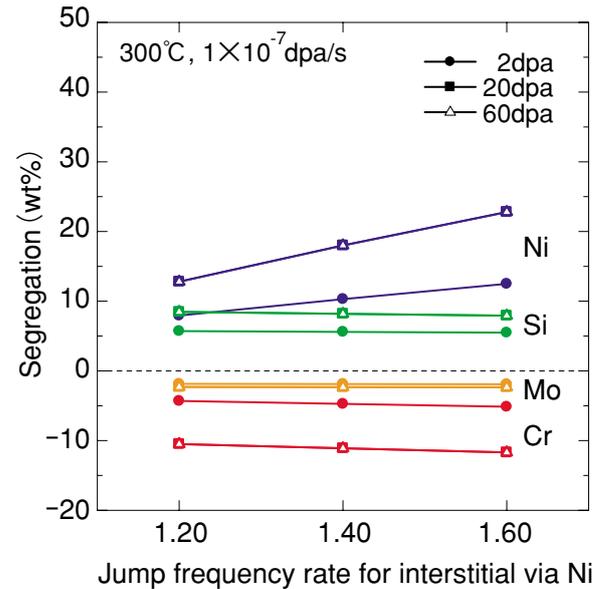


図10 粒界偏析量に対する格子間原子とNi原子のジャンプ頻度(相対ジャンプ率)の影響

において、粒界からの垂直距離 x だけに依存する濃度分布 $C(x)$ をもつ元素を、粒界からの垂直距離 x の位置で、分散 R の2次元ガウス分布の強度分布と仮定した電子ビームで測定したときのビーム補正值 $C'(X)$ は、

$$C'(X) = \frac{\int C(x) \exp\left\{-\frac{(x-X)^2}{2R^2}\right\} dx}{\int \exp\left\{-\frac{(x-X)^2}{2R^2}\right\} dx} \quad (3-1)$$

で求められる。積分範囲は R よりも十分大きな適当な距離を a として、 $-a \sim +a$ の範囲である。この式により計算値を $C(x)$ とし、 $R=1\text{nm}$ として測定値に換算した。また、照射前の初期状態で測定すると粒界にCrやMoが濃縮している場合が多いが、これを計算値に対応した分布とするためには(3-1)式を逆に解けばよいが一意的に分布を決めることはできない。このため、(3-1)式を用いた計算値の分布と測定値の分布を比較することにより、(3-1)式で初期状態の測定値を再現できるように規格化した計算用の初期分布を作成した。

ビーム補正に基づいて最終的にデータに整合するように決定した実効的な物理定数を表4に示す。この表には他のモデルで使用されている定数も合わせて示した。この定数と測定データの照射温度と損傷速度を用いた計算値(ビーム補正済)を測定データと比較した結果を図11と図12に示す。図11は粒界

近傍の元素濃度分布を比較したものであり、測定データのばらつきは大きい濃度分布の幅と高さをほぼ再現できている。図12は各元素の粒界濃度の照射量に対する変化を示したものである。低照射量のSiで差が大きいほかはほぼ再現できている。図13は計算値と測定データを直接比較した図であり、モデルで取り扱う5元素ともほぼ1:1線上に近い関係となっている。

4. 照射条件等の影響の検討

以上の検討から設定されたモデルと実効的な物理定数等を用いて、照射条件や材料条件により転位ループ形成と結晶粒界の照射誘起偏析がどのような影響を受けるかを検討した。照射条件については、PWR炉内照射環境を考慮して、照射温度を290, 320, 340°C、損傷速度を 10^{-9} , 10^{-8} , 10^{-7} dpa/sと変えて検討した。材料条件については照射前の加工の違いとして、初期転位密度を 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} , $10^{15}/\text{m}^2$ と変えて検討した。また、粒界偏析については材料組成の違いとしてFe-17Cr-12Ni-0.5Si-2Mo(w%)をベースに、Siを0.1, 1.0 wt%と変えて検討した。なお、粒界偏析の計算では同一条件で計算された転位ループの結果をシンクとして使用した。

転位ループに関する検討結果を図14および図15に示す。図14は初期転位密度が $1 \times 10^{14}/\text{m}^2$ の場合

表4 照射誘起偏析モデルにおける最適値

パラメータ		記号	単位	本研究 Fe-Cr-Ni-Si-Mo	Sakaguchi ⁽³¹⁾ Fe-Cr-Ni-Si	Allen ⁽²³⁾ Fe-Cr-Ni
空孔	空孔ジャンプ頻度	ν_v	/s	1.5×10^{13}	5×10^{13}	1.5×10^{13}
	Fe- <i>v</i> 相対ジャンプ率	ω_{Fe-v}		1	1	1
	Cr- <i>v</i> 相対ジャンプ率	ω_{Cr-v}		1.1	1.6	1.785
	Ni- <i>v</i> 相対ジャンプ率	ω_{Ni-v}		0.4	0.5	0.3
	Si- <i>v</i> 相対ジャンプ率	ω_{Si-v}		3	10	-
	Mo- <i>v</i> 相対ジャンプ率	ω_{Mo-v}		1.5	-	-
	Fe- <i>v</i> 移動エネルギー	E_{Fe-v}^m	eV	1.5	1.05	1.3
	Cr- <i>v</i> 移動エネルギー	E_{Cr-v}^m	eV	1.5	1.05	1.3
	Ni- <i>v</i> 移動エネルギー	E_{Ni-v}^m	eV	1.5	1.05	1.3
	Si- <i>v</i> 移動エネルギー	E_{Si-v}^m	eV	1.5	1.05	-
	Mo- <i>v</i> 移動エネルギー	E_{Mo-v}^m	eV	1.5	-	-
	空孔形成エネルギー	E_v^f	eV	1.6	1.6	1.9
	空孔形成エンタルピー	S_v^f	-	1.5	1.5	1
格子間 原子	格子間原子ジャンプ頻度	ν_i	/s	1.5×10^{12}	5×10^{12}	1.5×10^{12}
	Fe- <i>i</i> 相対ジャンプ率	ω_{Fe-i}		1	1	1
	Cr- <i>i</i> 相対ジャンプ率	ω_{Cr-i}		1	1	1
	Ni- <i>i</i> 相対ジャンプ率	ω_{Ni-i}		1.3	1	1
	Si- <i>i</i> 相対ジャンプ率	ω_{Si-i}		0.5	1	-
	Mo- <i>i</i> 相対ジャンプ率	ω_{Mo-i}		1	-	-
	Fe- <i>i</i> 移動エネルギー	E_{Fe-i}^m	eV	1.1	0.85	0.9
	Cr- <i>i</i> 移動エネルギー	E_{Cr-i}^m	eV	1.1	0.85	0.9
	Ni- <i>i</i> 移動エネルギー	E_{Ni-i}^m	eV	1.1	0.85	0.9
	Si- <i>i</i> 移動エネルギー	E_{Si-i}^m	eV	1.1	1.4	-
	Mo- <i>i</i> 移動エネルギー	E_{Mo-i}^m	eV	1.1	-	-
	Fe- <i>i</i> 結合エネルギー	E_{Fe-i}^b	eV	0	0	0
	Cr- <i>i</i> 結合エネルギー	E_{Cr-i}^b	eV	0	0	0
	Ni- <i>i</i> 結合エネルギー	E_{Ni-i}^b	eV	0	0.75	0
	Si- <i>i</i> 結合エネルギー	E_{Si-i}^b	eV	0.2	0.7	-
	Mo- <i>i</i> 結合エネルギー	E_{Mo-i}^b	eV	0	-	-
	格子間原子形成エネルギー	E_i^f	eV	4	0	-
格子間原子形成エンタルピー	S_i^f		0	0	-	
欠陥生成効率	η		0.03	-	0.02	
再結合体積	Z_{v-i}		500	-	12	
転位のシンクバイアス	Z_i^d		1.1	1.25	-	

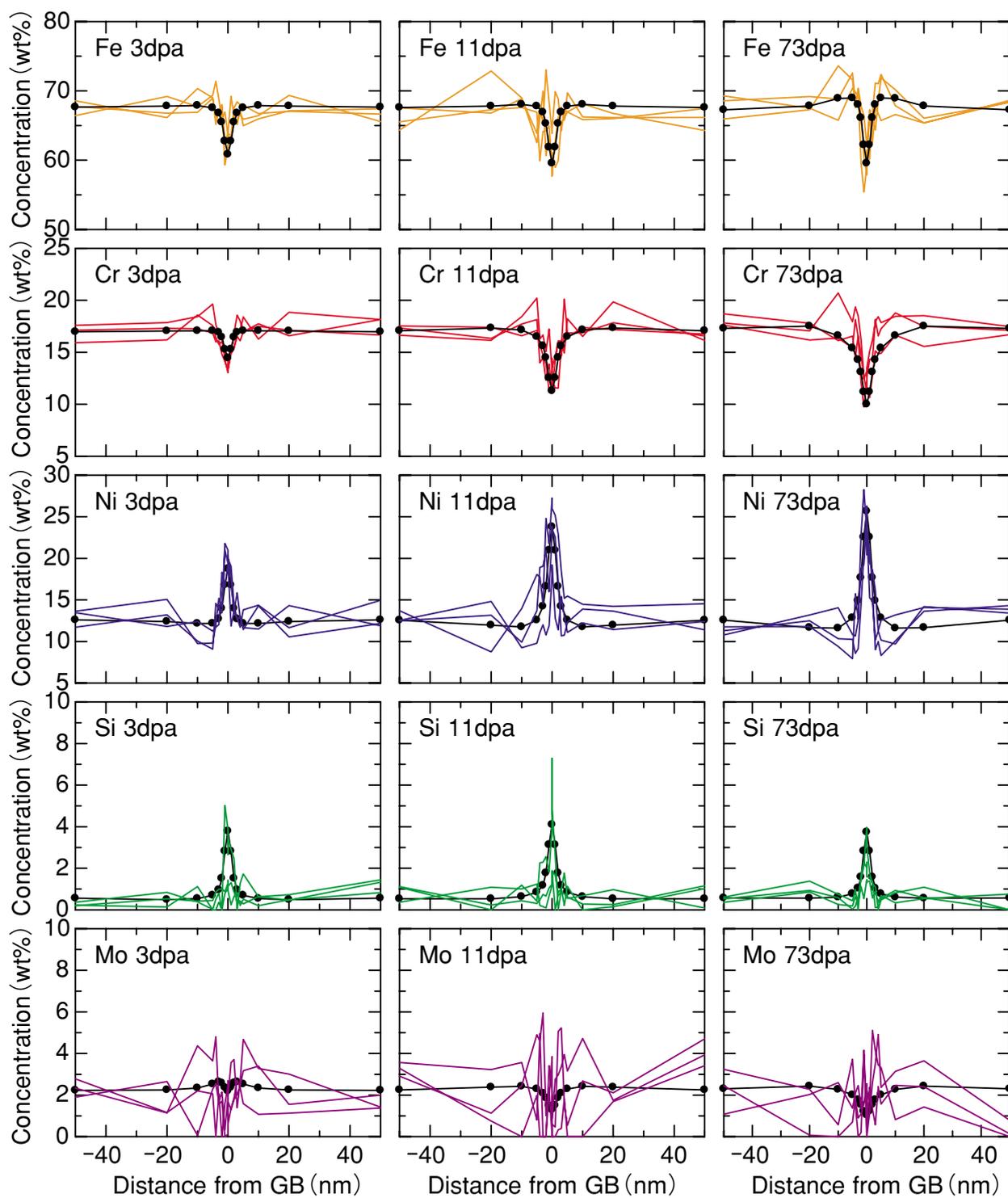


図 11 粒界近傍の元素濃度分布の計算値と測定データの比較

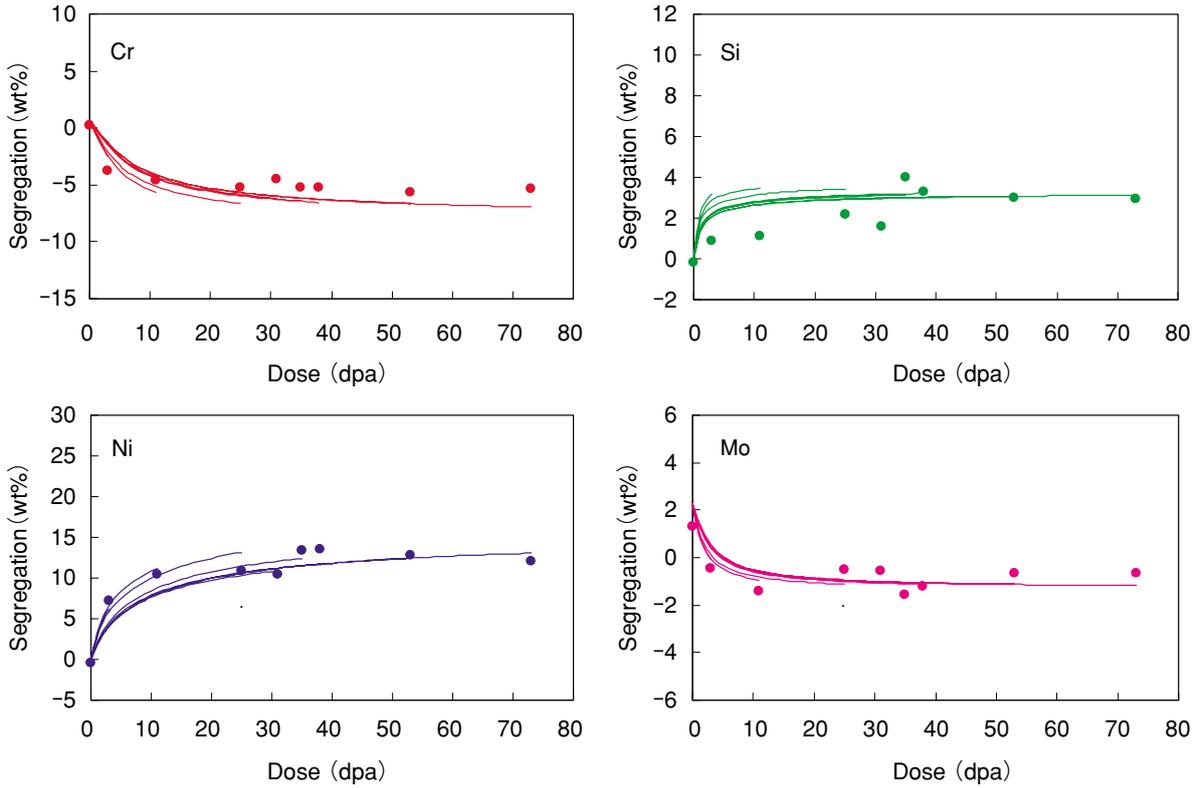


図 12 各元素の粒界濃度の照射量依存性の計算値（ビーム補正值）と測定データ（●は測定データ、実線は到達 dpa までの計算値である）

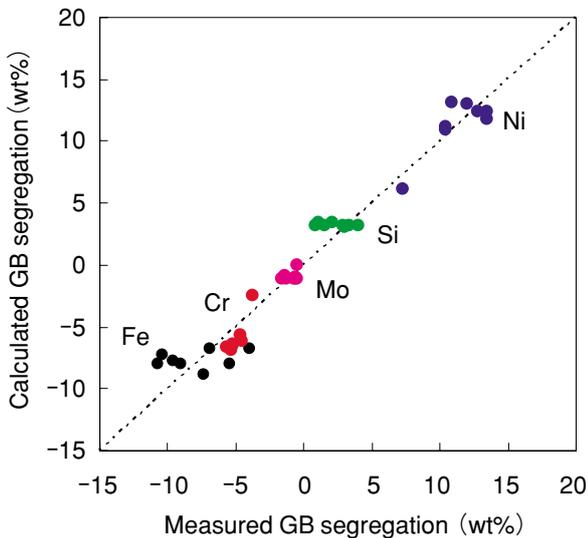


図 13 各元素の粒界濃度の計算値（ビーム補正值）と測定データの比較

について照射温度と損傷速度の影響を示す。図 15 は照射条件が 290℃, 1×10^{-7} dpa/s および 340℃, 1×10^{-9} dpa/s の場合について初期転位密度の影響を示す。照射温度が高く損傷速度が小さくなると、転位ループのサイズは大きく密度は低くなるが、温度の影響は損傷速度の影響よりも小さい。また、損傷速度の影響は転位ループのサイズに対してはファクター内の変化であるが、密度はオーダーの範囲で変化しており、密度への影響が大きくなっている。一方、初期転位密度の影響はほとんどないが、これは検討した温度範囲は高密度に転位ループが形成される温度領域であるため、形成された転位ループが低照射量から転位組織の主要な成分となるためである。

照射誘起偏析に関する検討結果を図 16 から図 18 に示す。図 16 は初期転位密度が $1 \times 10^{14}/\text{m}^2$ の場合の照射温度と損傷速度の影響を示す。図 17 は照射条件が 290℃, 1×10^{-7} dpa/s および 340℃, 1×10^{-9} dpa/s の場合について初期転位密度の影響を示す。照射温度が高く損傷速度が小さくなると、Cr と Mo の欠乏、Ni と Si の濃縮は大きくなる。初期転位密度の影響はほとんどない。図 18 は照射条件を

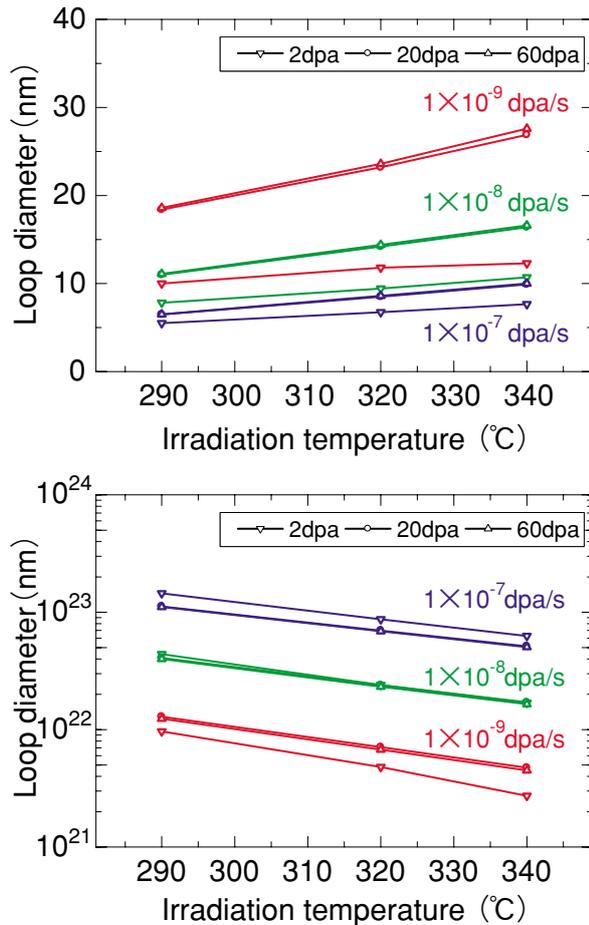


図 14 転位ループのサイズと密度に対する照射温度と損傷速度の影響

300°C, 1×10^{-7} dpa/s として Si 濃度の影響を示しており, Si 濃度が高いほど Ni の濃縮と Cr 欠乏は減少するが, 特に Ni 濃縮への影響が大きくなっている。

以上の検討から, 軽水炉炉内で予想される照射温度や損傷速度の範囲でも, 転位ループや粒界での照射誘起偏析は影響を受け, 転位ループは温度が低く損傷速度が大きいほど高密度になり硬化への寄与が大きくなること, 粒界偏析は温度が高く損傷速度が小さいほど発達することが示された。今後, これらの影響を IASCC や破壊靱性等のマクロな特性予測に反映していく予定である。

5. まとめ

軽水炉で照射されたステンレス鋼のマクロな性質変化に直結するミクロレベルの変化として, 転位ループの形成・成長と粒界の照射誘起偏析について

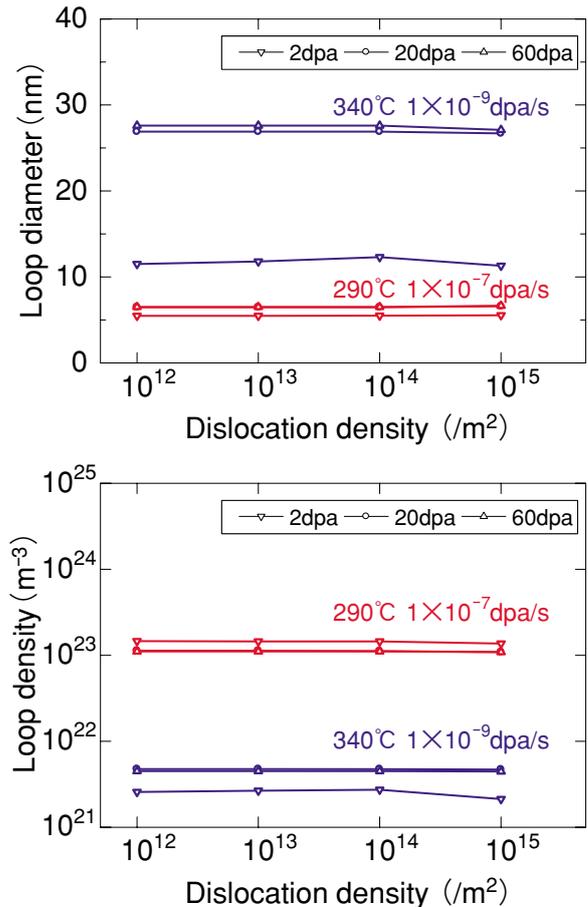


図 15 転位ループのサイズと密度に対する初期転位密度の影響

反応速度論に基づく理論モデルを作成した。また, このモデルを PWR 炉内で照射された冷間加工 SUS316 ステンレス鋼製フラックスシンプルチューブの測定データに適用し, 測定データを良く再現できるように実効的な物理定数等を設定した。また, モデルと設定した定数に基づいて, 照射温度, 損傷速度, 材料加工度, 材料組成の影響を検討した結果, 軽水炉炉内で予想される照射温度や損傷速度の範囲でも, 転位ループや粒界での照射誘起偏析は影響を受け, 転位ループは温度が低く損傷速度が大きいほど高密度になり硬化への寄与が大きくなること, 粒界偏析は温度が高く損傷速度が小さいほど発達することが示された。また, 転位ループの形成と粒界での照射誘起偏析に対する初期転位密度の影響はほとんどなく, 材料の加工度の差は小さいことが示された。

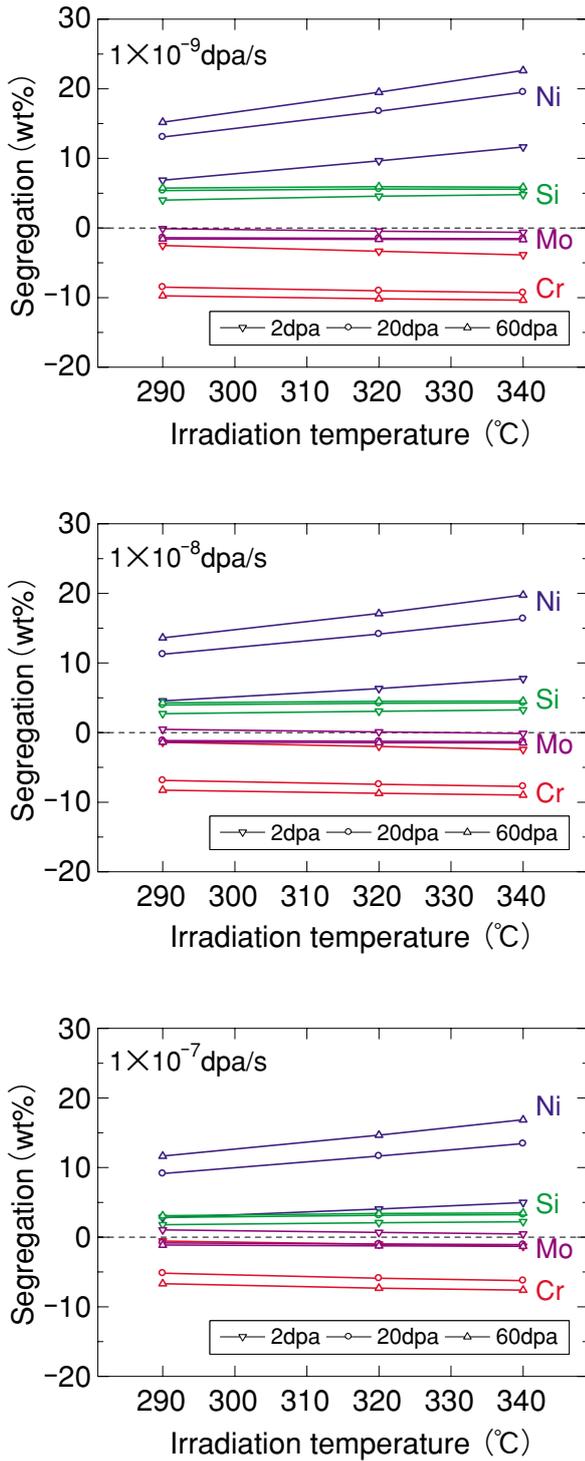


図 16 粒界偏析に対する照射温度の影響

文献

(1) 亀山雅司, 千種直樹, 久保登, 片山正章, 溶接学会論文誌, 23, 77 (2005).
 (2) 米澤利夫, 有岡孝司, 金崎宏ら, 日本原子力学会誌, 42, 212 (2000).

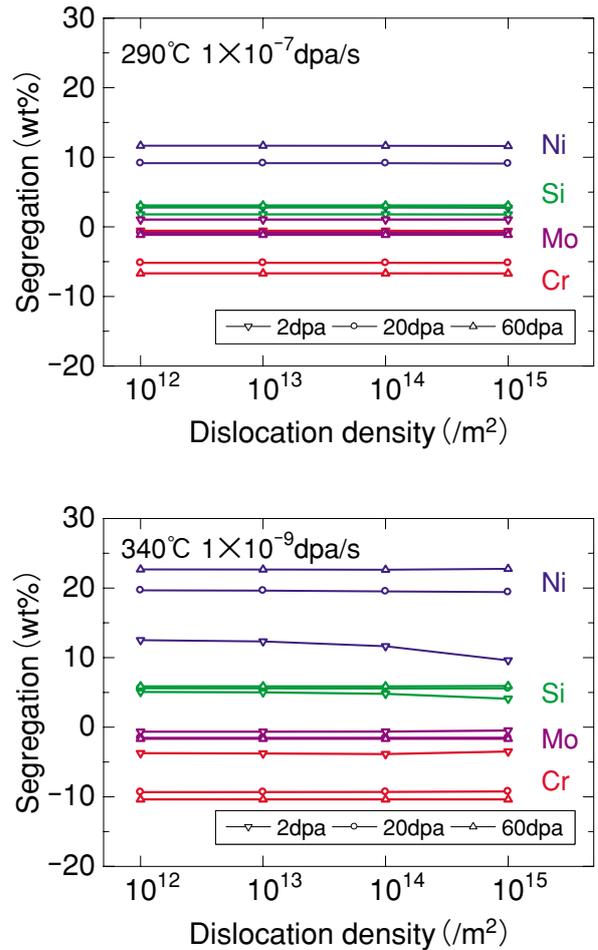


図 17 粒界偏析に対する初期転位密度の影響

(3) G. Furutani, N. Nakajima, T. Konishi, M. Kodama, J. Nucl. Mater., 288, 179 (2001).
 (4) K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii and T. Torimaru, J. Nucl. Sci. Technol., 41, 673 (2004).
 (5) J. Conerman, R. Shogan, K. Fujimoto, T. Yonezawa and Y. Yamaguchi, Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, TMS, p.277 (2005).
 (6) P. Scott, J. Nucl. Mater., 211, 101 (1994).
 (7) 福谷耕司, 金属, 73, 754 (2003).
 (8) G.S. Was and P.L. Andresen, Corrosion, 63, 19 (2007).
 (9) K. Fukuya, K. Fujii, M. Nishioka and Y. Kitsunai, J. Nucl. Sci. Technol., 43, 159 (2006).
 (10) 例えば, G.E. Lucas, J. Nucl. Mater., 206, 287 (1993), S.J. Zinkle et al., J. Nucl. Mater., 206, 266 (1993), P.J. Maziasz, J. Nucl. Mater., 205, 118

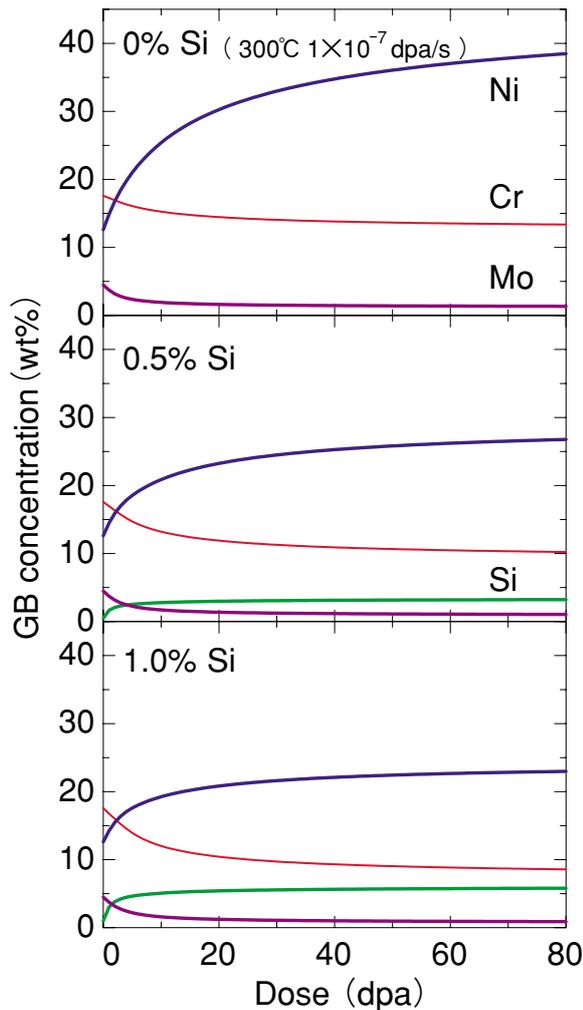


図18 粒界偏析に対する Si 濃度の影響

(1993)等のレビューに詳しい。

- (11) R.E. Stoller and G.R. Odette, Radiation Induced Changes in Microstructures : 13th International Symposium (Part I), ASTM STP 955, ASTM, p.371 (1987).
- (12) T. Hashimoto, Effects of Radiation on Materials : 14th International Symposium, ASTM STP 1046, ASTM, p.523 (1989).
- (13) N.M. Ghoniem and D.D. Cho, Phys. Stat. Sol., 54, 171 (1979).
- (14) M.R. Hayns, J. Nucl. Mater., 59, 175 (1976).
- (15) J. Henry, A. Barbu and A. Hardouin-Duparc, Effects of Radiation on Materials : 19th International Symposium, ASTM STP 1366, ASTM, p. 816 (2000).
- (16) J. Gan, G.S. Was and R.E. Stoller, J. Nucl. Mater., 299, 53 (2001).
- (17) C. Pokor, Y. Brechet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud and A. Barbu, J. Nucl. Mat., 326, 19 (2004).
- (18) E. Kuramoto et al., J. Plasma and Fusion Research, 80, 492 (2004).
- (19) T. Diaz de la Rubia, M.W. Guinan, Mater. Sci. Forum, 97-99, 23 (1992).
- (20) K. Fujii, K. Fukuya, G. Furutani, T. Torimaru, A. Kohyama and Y. Katoh, Proc. 10th Int. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water reactors, NACE, 2001.
- (21) N.Q. Lam, J. Nucl. Mater., 117, 106 (1983).
- (22) J.M. Perks and S.M. Murphy, Proc. Materials for Nuclear Reactor Core Applications, BNES, London, paper 28 (1987).
- (23) T.R. Allen, J.T. Busby, G.S. Was and E.A. Kenik, J. Nucl. Mater., 255, 44 (1998).
- (24) A.J.E. Foreman and J.M. Perks, AEA-RS-2213 (1986).
- (25) E.P. Simonen and S.M. Brummer, J. Nucl. Mater., 239, 185 (1996).
- (26) S. Watanabe, N. Sakaguchi, H. Takahashi and S. Ohnuki, Effects of Radiation on Materials : 19th International Symposium, ASTM STP 1366, ASTM, p.919 (2000).
- (27) R.A. Johnson and N.Q. Lam, Phys. Rev., B13, 4364 (1976).
- (28) N.Q. Lam, P.R. Okamoto and R.A. Johnson, J. Nucl. Mater., 78, 408 (1978).
- (29) S.M. Murphy, J. Nucl. Mater., 168, 31 (1989).
- (30) T. Hashimoto, Y. Isobe and N. Shigenaka, J. Nucl. Mater., 225, 108 (1995).
- (31) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Takahashi, Nucl. Inst. Methods, B153, 142 (1999).
- (32) M.J. Hackett, G.S. Was and E.P. Simonen, J. ASTM Int., 2, JAI2402 (2005).
- (33) N. Sakaguchi, H. Takahashi and H. Ichinose, Mater. Trans., 36, 440 (2005).
- (34) F. Kano, K. Fukuya, S. Hamada and Y. Miwa, J. Nucl. Mater., 258-263, 1713 (1998).
- (35) B. Esmailzadeh, A. Kumar and F.A. Garner, J. Nucl. Mater., 133 & 134 (1985)590.
- (36) J. I. Cole, T.R. Allen, G.S. Was, Y. Wang and E.A. Kenik, Proc. 10th Int. Conf. on Environmental

Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -- Water Reactors, NACE, 2001.

- (37) P.J. Maziasz and C.J. McHargue, *Int. Mater. Rev.*, 32, 190 (1987).
- (38) P.R. Okamoto and L.E. Rehn, *J. Nucl. Mater.*, 83, 2 (1979).
- (39) ステンレス鋼便覧, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 1997年.
- (40) K. Fukuya, S. Nakahigashi, S. Ozaki, M. Terasawa and S. Shima, *Proc. 3rd Int. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -- Water Reactors*, TMS, p.665 (1988).
- (41) H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga and N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.*, 155-157, 815 (1988).