

## イオン照射された低合金鋼のミクロ組織変化(2)

### Microstructural Evolution in Low Alloy Steels after High Dose Ion Irradiation (2)

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)\*<sup>1</sup> 福谷 耕司 (Koji Fukuya)\*<sup>1</sup> 大久保 忠勝 (Tadakatsu Ohkubo)\*<sup>2</sup>

**要約** Cu 濃度 0.16wt% の A533B 鋼を、温度 290°C で 3MeV の Ni<sup>2+</sup> イオンを損傷量 1000mdpa ままで照射し、照射硬化を調べるとともに、ミクロ組織を 3次元アトムプローブ分析および TEM 観察により調べた。アトムプローブ分析の結果、溶質原子クラスタとして、Cu リッチクラスタと銅をほとんど含まず、マンガン、ニッケル、シリコンが主成分のクラスタ (Mn-Ni-Si クラスタ) が観察された。クラスタの直径は 3nm 程度であり、Cu リッチクラスタが大きい傾向があり、照射量の増加に伴い成長した。クラスタの密度は照射量の増加に伴い増加した。TEM 観察の結果、直径 3nm 程度の転位ループの形成が確認されたが、数密度はクラスタに比べ 1桁以上低く、クラスタの形成が主要なミクロ組織変化であることが分かった。Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタを合わせた体積率と照射硬化量には比例関係があり、クラスタにより照射硬化を説明できることが示唆された。クラスタの組成の違いによる照射硬化への寄与の差を検討した結果、Mn-Ni-Si クラスタの硬化係数は Cu リッチクラスタに比べ同等もしくはわずかに小さいことが示唆された。同じイオン照射実験で得ている低 Cu 材 (0.03wt%Cu) のデータとの比較から、クラスタの形成に対して Cu のみならず Si が重要な役割をもつことが分かった。

**キーワード** 低合金鋼, 照射脆化, 照射硬化, イオン照射, アトムプローブ分析, Cu リッチクラスタ, Mn-Ni-Si クラスタ, 転位ループ

**Abstract** Radiation hardening and microstructural evolution in medium Cu A533B steel (0.16 wt%Cu) irradiated by 3 MeV Ni<sup>2+</sup> ions at 290°C to 1000 mdpa were investigated by ultra-micro hardness measurement, laser-type three-dimensional atom probe analysis and transmission electron microscopy (TEM). Cu-rich clusters and Mn-Ni-Si clusters without Cu were observed as a result of atom probe analysis. The diameter of clusters was about 3 nm, Cu-rich clusters tended to be large, and the clusters slightly grew with the increase of irradiation dose. The density of clusters increased with the increase of irradiation dose. The formation of dislocation loops of about 3 nm diameter was confirmed by TEM observations. However, the number density of dislocation loops was less than one-tenth that of clusters, clarifying that the formation of clusters is the main microstructural change. There was a proportional relation between the volume fraction of clusters and the amount of irradiation hardening. This result indicated that the irradiation hardening resulted from the clusters. The hardening efficiency of Mn-Ni-Si clusters was estimated to be equal to or slightly smaller than that of Cu-rich clusters. The result of comparison with the data for low Cu A533B steel (0.03 wt%Cu) obtained by the same ion-irradiation experiments showed that not only Cu but also Si played an important role in the formation of clusters.

**Keywords** low alloy steels, radiation embrittlement, irradiation hardening, ion irradiation, atom probe analysis, Cu-rich cluster, Mn-Ni-Si cluster, dislocation loop.

### 1. はじめに

軽水型発電炉の原子炉容器鋼の照射脆化は重要な高経年化事象の一つである。このため、非常に多くの研究が行われ、延性-脆性遷移温度の上昇や上部棚エネルギーの低下に関するデータの蓄積とこれを用いた現象論的な脆化予測式の改良が行われてき

た<sup>(1)~(5)</sup>。また、脆化因子の実体が次第に明らかになるにつれ、物理的な脆化機構に立脚したより精度の高い予測式の開発が求められるようになっている。現在考えられている照射脆化は、原子炉容器に使用されている A533B 鋼等の低合金鋼の場合、ナノメートル (nm) ・スケールの極めて微細な材料変化、例えば銅 (Cu) リッチクラスタやマトリックス損傷の

\* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\* 2 物質・材料研究機構

形成やリン等の不純物の粒界への偏析に起因すると考えられている<sup>(6)(7)</sup>。このため、最新の分析手法である高分解能透過型電子顕微鏡 (high resolution transmission electron microscope, HR-TEM)、小角中性子散乱 (small angle neutron scattering, SANS)、陽電子消滅 (positron annihilation, PA)、3次元アトムプローブ (three dimensional atom probe, 3DAP)、オージェ電子分光分析 (Auger electron spectroscopy, AES) 等を用いて研究が行われている<sup>(8)~(17)</sup>。照射脆化因子のうち、Cu リッチクラスタについては3DAP等で測定できるためある程度理解されてきている。しかし、Cu含有量の低い材料でも照射脆化を示すことからその寄与が考えられているマトリックス損傷については、イオン照射したA533B鋼中で格子間型転位ループの形成が報告されているが<sup>(18)</sup>、その実体と寄与はまだよく分かっていない。さらに、高照射下ではCuリッチクラスタ以外の溶質原子クラスタの形成が予測されているが<sup>(7)</sup>、その実体は未解明である。

そこで軽水炉内で高照射されたA533B鋼中のミクロ組織変化を明らかにするために、実際の監視試験片のミクロ組織を前述の最新の分析手法を用いて調べ、照射量50mdpa以上でのミクロ組織変化の把握を進めその結果を報告してきた<sup>(17)(19)</sup>。さらに、研究炉照射や電子線照射、イオン照射による模擬照射を行い、照射量が50mdpa以下の低照射量での組織変化や100mdpaを超える高照射での組織変化を調べることで組織変化の基礎過程の解明を進めている<sup>(18)(20)~(22)</sup>。本研究では、中程度Cuを含み中性子照射下ではCuリッチクラスタが形成することが分かっている低合金鋼 (中Cu材) の高照射量での組織変化を把握することを目的に、Niイオン照射により材料に最大で1000mdpaの損傷を導入し、クラスタの形成をレーザー誘起型3次元アトムプローブ分析により調べた。また、TEM観察によりマトリックス損傷の一つである転位ループの形成を調べた。さらに、超微小硬さを測定することで、観察されたクラスタと転位ループの照射硬化への寄与度を検討した。あわせて、既に報告した同じイオン照射実験で得ている0.03% Cu材 (低Cu材) のデータとの比較を行い、Cu量のミクロ組織変化に対する影響

についても検討した。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材および照射条件

供試材としてCu含有量が0.16wt%のA533B鋼材を用いた。化学組成を表1に示す。なお、この材料は国内プラントの原子炉容器鋼材としては中程度Cuを含む材料に分類され、国内初期プラントの鋼材に対応する。

イオン照射には、米国Materials Diagnostics社のタンデム加速器によるイオン注入ラインを使用した。イオンには、3MeV Ni<sup>2+</sup>イオンを用いた。照射温度は290 ± 3°Cであり、照射中の試料温度は試料にスポット溶接した熱電対で測定した。注入イオンのイオンビームのフラックスは1.6 × 10<sup>11</sup> ions/cm<sup>2</sup>/sとし、フルエンスは最大1.6 × 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>とした。はじき出しエネルギーをE<sub>d</sub> = 40eVとしてSRIM2000<sup>(34)</sup>から計算される損傷速度は、表面から300nmの深さで1.0 × 10<sup>-4</sup> dpa/sであり、損傷量は最大1000mdpaである。また、300nm深さ位置での注入されたNiイオンの量は最大0.002wt%である。この量は母材のNi濃度である0.57wt%に比べて非常に小さく、導入されたNiに直接起因するミクロ組織の変化は無視できると考えられる。なお、本論文では特に断りの無い限り各試料の損傷量 (単位: dpa) は300nm深さでの値で定義する。

### 2.2 材料試験および分析

#### (1) 硬さ測定

硬さは、超微小硬さ測定機 (ELIONIX ENT1100) を用い、ナノインデンテーションにより押し込み深さ150nmで測定した。3MeV Ni<sup>2+</sup>イオン照射では、ピーク損傷深さは約750nmであり、最大深さは約1000nmである。超微小硬さ測定では押し込み深さの3~4倍の深さ領域が塑性変形し、この領域の硬さの平均値が測定される。今回の測定では押し込み深さを150nmとすることで損傷領域のみの硬さを得た。なお、測定は各試料に対して20点以上行った。

表1 供試材の化学組成 (wt%)

| C    | Si   | Mn   | P     | Ni   | Cr   | Mo   | Cu   | Fe      |
|------|------|------|-------|------|------|------|------|---------|
| 0.18 | 0.29 | 1.45 | 0.011 | 0.55 | 0.11 | 0.50 | 0.16 | Balance |

## (2) 3次元アトムプローブ分析

3DAP 分析は、未照射材および 100mdpa 照射材、1000mdpa 照射材を対象として、物質・材料研究機構のレーザーパルス誘起型の位置敏感型 3次元アトムプローブを使用して実施した。分析は試料温度 30K で行った。未照射材については電解研磨法によりアトムプローブ分析用の針状の試験片を作製した。照射材の試料については、表面近傍に限定される損傷領域を分析する必要があるため、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置 (HITACHI FB-2000A および FB-2100) を用いて試験片を作製した。FIB のマイクロサンプリング機構を用いて微小サンプル ( $2 \times 2 \times 20\mu\text{m}$ ) を切り出した後、W ニードルの先端に固定し、FIB の任意形状加工機構を用いて表面から 300nm の深さが針先端の分析領域になるように加工した。なお、各試料について  $1 \times 10^6$  原子以上を測定し、原子マップを作成した。なお、アトムプローブ分析では Fe-58 と分離できない Ni-58 については、今回の Ni の評価に使用しなかった。

## (3) TEM 観察

TEM 観察は、照射欠陥集合体組織が発達していると考えられる最も照射量の高い 1000mdpa 照射材を対象として、加速電圧 300kV の FE-TEM (HITACHI HF-3000) を用いて行った。試料は、FIB 加工装置 (HITACHI FB-2000A) を用いて作製した。FIB のマイクロサンプリング機構を用いて微小サンプル ( $20 \times 20 \times 10\mu\text{m}$ ) を切り出した後、Mo 製の TEM 観察用メッシュに固定した。次に、表面から 300nm の深さが表面に平行に薄膜になるように加工した。なお、FIB 加工に伴い薄膜表面に導入される加工層は極低エネルギー Ar イオンスパッタリング装置 (日本フィジテック GENTLE MILL Model IV5) で 1kV と 100V の電圧条件でスパッタリングを行い除去した。転位ループ等のマイクロ組織観察には、通常の明視野観察と Weak-beam 法<sup>(35)</sup>による暗視野観察を用いた。

## 3. 結果

### 3.1 硬さ測定

損傷量に対する超微小硬さの変化を図 1 に示す。押し込み深さ 150nm で測定した結果であり、表面から約 500nm 深さまでの損傷領域の平均の硬さである。

また、誤差は測定値の標準偏差で示した。未照射材の硬さに比べ、50mdpa 照射で 70 程度の硬化量の増加が認められ、硬化量は照射量の増加に伴い増加し、1000mdpa 照射では約 200 の硬化量の増加が認められた。

### 3.2 3次元アトムプローブ分析

未照射材を 3DAP 観察して得られた原子マップの一例を図 2 に示す。図には、Cu, Mn, Ni, Si, P の同一領域の原子マップを示した。各元素について

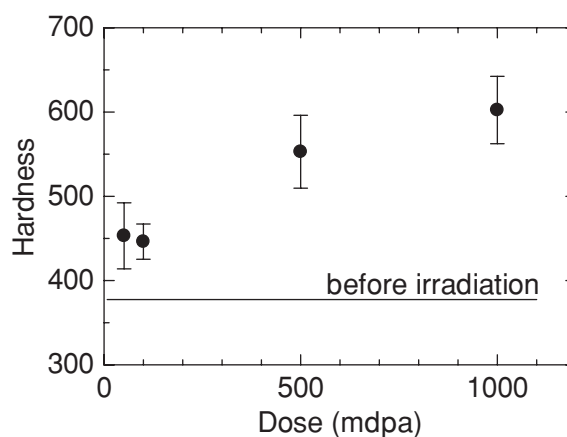


図 1 照射に伴う硬さの変化

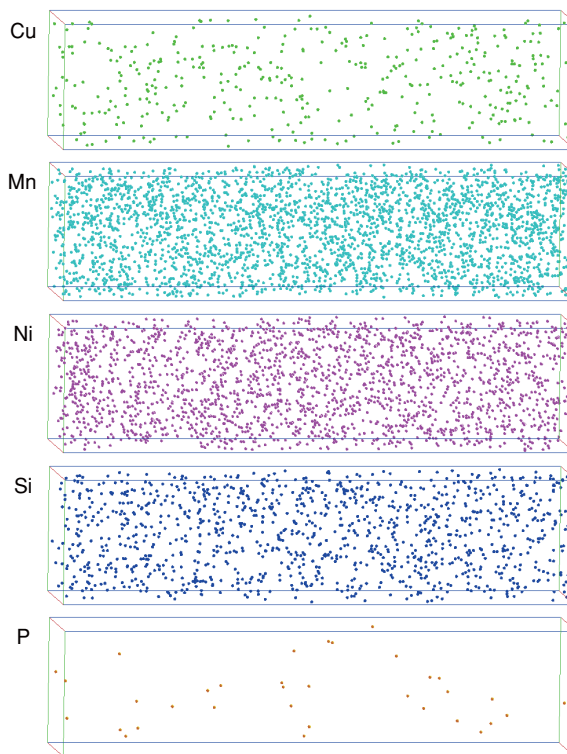


図 2 未照射材の原子マップ (体積  $12 \times 12 \times 50\text{nm}$ )

明確な集積は認められなかった。未照射の状態では、Cu, Mn, Ni, Si 原子はランダムに分布しており、クラスタの核となるような初期析出はほとんど存在していないことが確認された。

1000mdpa 照射した試料を 3DAP 観察して得られた原子マップの一例を図 3 に示す。図には、Cu, Mn, Ni, Si, P の同一領域の原子マップを示した。同じ位置に Cu, Mn, Ni, Si が高密度に集積している箇所が確認された。図 4 には、Cu, Mn, Ni, Si

が集積した領域を拡大した例を示す。溶質元素に集積が見られる箇所を破線の丸で示した。図 4(a) に示すように、Cu 原子の集積が認められるところで Mn, Ni, Si 原子の集積があるいわゆる Cu リッチクラスタと、図 4(b) に示すように、Cu 原子の集積は認められず、Mn, Ni, Si 原子が集積したクラスタが形成していることが確認された。

3DAP 観察により得られた原子マップから溶質原子クラスタを抽出するためには、クラスタを構成す

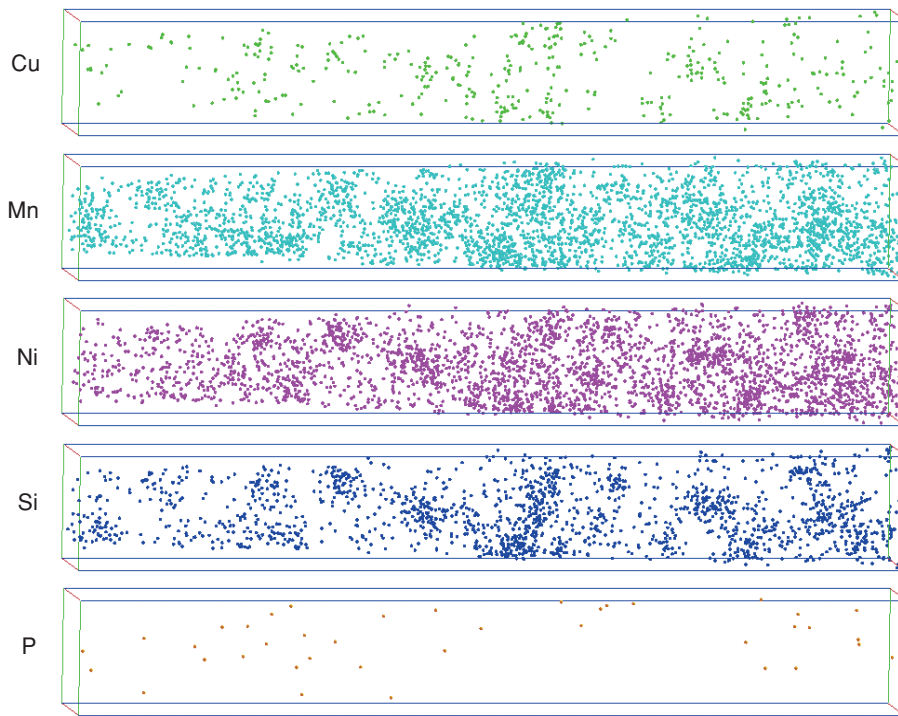


図 3 1000mdpa 照射材の原子マップ (体積  $13 \times 13 \times 97\text{nm}$ )

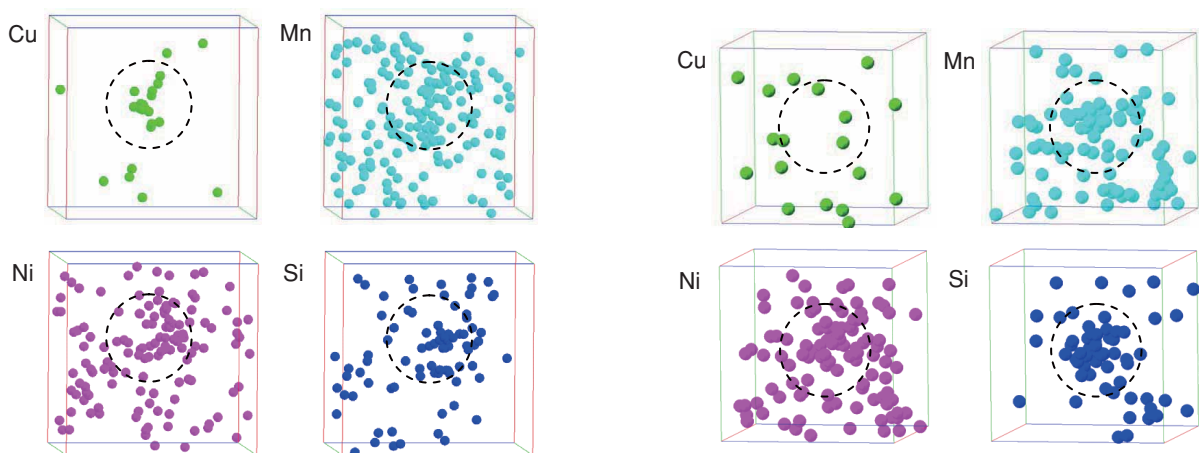


図 4 (a) 1000mdpa 照射材中の Cu リッチクラスタ (体積  $8 \times 8 \times 8\text{nm}$ )

図 4 (b) 1000mdpa 照射材中の Mn-Ni-Si クラスタ (体積  $8 \times 8 \times 8\text{nm}$ )



る原子を定義する基準が必要である。本研究では、クラスタの中心部により濃縮する傾向が認められたCu原子とSi原子によりクラスタを解析した。先の研究<sup>(20)</sup>でCuリッチクラスタの中心部を構成するCu原子に適用したのと同じ基準をSi原子にも適用して、Cu原子もしくはSi原子が0.7nm以内の間隔で5個以上集まっているものをCu核もしくはSi核と定義してクラスタを同定した。以降、本論文では、Cu核によるものをCuリッチクラスタと呼び、Si核によるものをMn-Ni-Siクラスタと呼ぶ。なお、Cu核とSi核の両方によるものについてはCuリッチクラスタと定義した。次に、クラスタを構成する原子については、各原子の位置から半径1.0nm以内にクラスタ核を構成するCu原子もしくはSi原子を4個以上含むものを定義した。また、クラスタの大きさについては、クラスタを構成する全原子の分布データを基に下式で得られる回転半径 (gyration 半径  $r_g$ ) をクラスタ半径と定義し、これを指標とした。

$$r_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + (z_i - \bar{z})^2)}{n}} \quad (1)$$

ここで、 $x_i, y_i, z_i$ はクラスタを構成する原子  $i$  の座標であり、 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ はクラスタの重心座標であり、 $n$ はクラスタを構成する原子の数である。

1000mdpa 照射材の分析データを解析した結果、測定体積  $42,000\text{nm}^3$  (領域: 約  $16 \times 16 \times 160\text{nm}$ ) において、総数 68 個のクラスタが検出された。このうち、Cuリッチクラスタは 37 個であり、Mn-Ni-Si

クラスタは 31 個であり、Cuリッチクラスタの方が高い傾向が認められた。なお、数密度を算出するとクラスタ全体では  $1.7 \times 10^{24}\text{m}^{-3}$ であった。図5には、CuリッチクラスタおよびMn-Ni-Siクラスタの半径の分布を示した。Mn-Ni-Siクラスタの半径は1.0nmから2.0nmで分布しているのに対してCuリッチクラスタの半径は1.0nmから2.4nmで分布しており、平均値はそれぞれ1.3nmと1.6nmであった。Mn-Ni-Siクラスタと比べてCuリッチクラスタの方が大きい傾向があることが分かった。図6には、すべてのクラスタについてクラスタ中のCu, Mn, Ni, Si濃度とクラスタの大きさの関係を示した。クラスタの組成は比較的ばらつきが大きく、クラスタ全体での組成 (at%) 範囲は Fe- (0-1.9) Cu- (0-5.2) Mn- (0-7.1) Ni- (2.7-8.1) Siであった。ただし、クラスタの大きさに依存した組成の有意な違いは認められない。また、Cuリッチクラスタの平均組成は Fe-0.8Cu-2.8Mn-2.4Ni-5.4Siであり、Mn-Ni-Siクラスタの平均組成は Fe-2.3Mn-1.8Ni-5.4Siであった。Si濃度は両クラスタでほぼ等しく、MnとNi濃度はCuリッチクラスタが高い傾向が見られた。未照射材の材料組成 Fe-0.14Cu-1.46Mn-0.52Ni-0.57Si (at%) と比較すると、溶質原子 Cu, Mn, Ni, SiのCuリッチクラスタへの濃縮はそれぞれ約5倍、2倍、5倍、9倍であり、Si濃縮が最も大きいことが分かる。また、溶質原子の濃縮の傾向はMn-Ni-Siクラスタでも同様であり、Siがクラスタリングの主要な元素であることが示唆される。

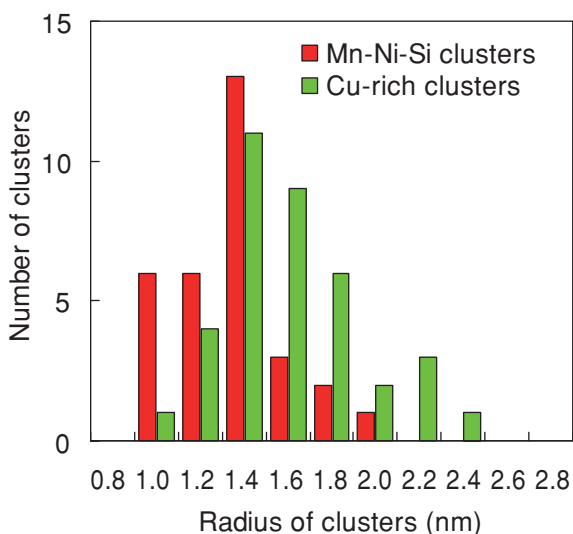


図5 1000mdpa 照射材中のクラスタの半径分布

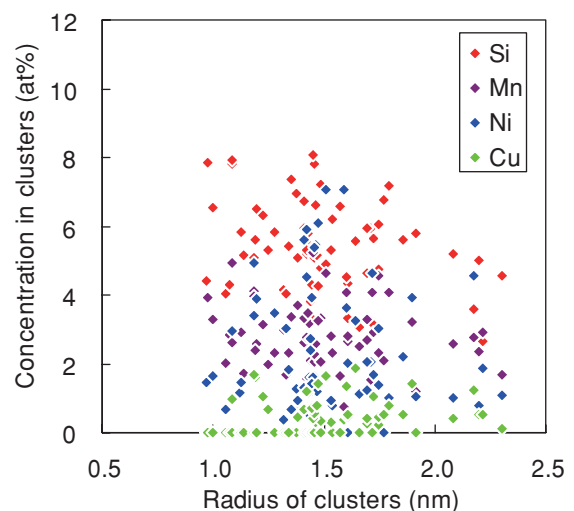


図6 Ni イオン 1000mdpa 照射材中のクラスタの大きさと組成の関係

100mdpa 照射した試料の観察結果の一例を図 7 に示す。Cu 原子および Si 原子の分布に粗密な領域が認められるが、1000mdpa 照射材のような明確な Cu, Si, Mn, Ni の集積はこのマップでは見られ $\mu$ ない。しかし、クラスタリング解析の結果、測定した体積  $52,000\text{nm}^3$  (領域: 約  $22 \times 22 \times 110\text{nm}$ ) において、総数 31 個のクラスタが検出された。数密度を算出すると  $6.0 \times 10^{23}\text{m}^{-3}$  であった。検出されたクラスタのうち Cu リッチクラスタは 11 個であり、Mn-Ni-Si クラスタは 20 個であった。低照射量においても両クラスタが共存して形成していることが確認された。また、クラスタの半径は  $0.8\text{nm}$  から  $2.0\text{nm}$  で分布しており、Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタの半径の平均値はそれぞれ  $1.2\text{nm}$  と  $1.1\text{nm}$  であり、Cu リッチクラスタの方が大きい傾向が認められた。図 8 には、クラスタ中の Cu, Mn, Ni, Si 濃度とクラスタの大きさの関係を示した。クラスタの組成のばらつきは比較的大きく、クラスタの組成範囲は Fe- (0-1.5) Cu- (0-6.0) Mn- (0-2.8) Ni- (3.1-10.0) Si であった。ただ

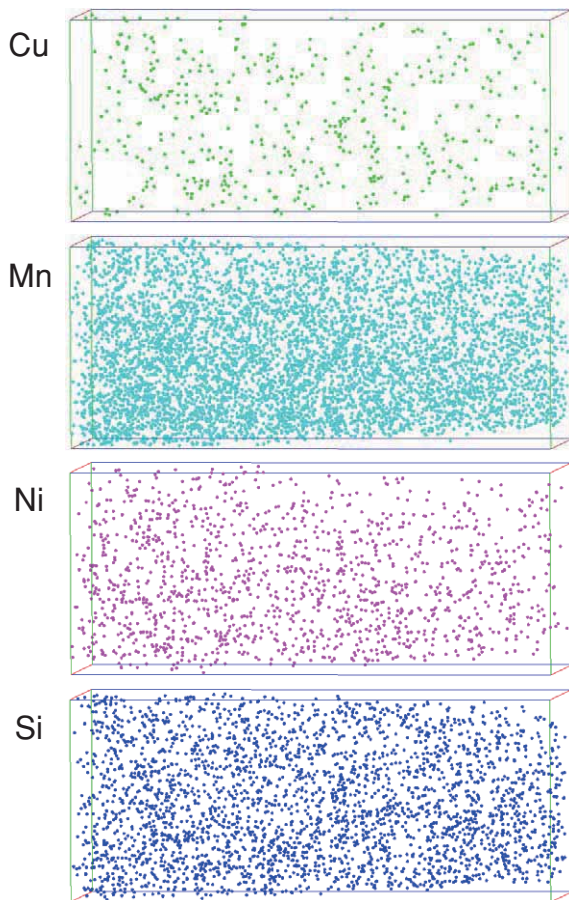


図 7 Ni イオン 100mdpa 照射材の原子マップ (体積  $20 \times 20 \times 48\text{nm}$ )

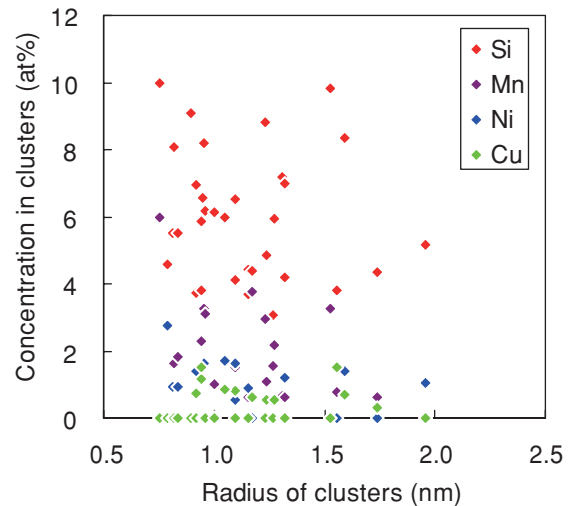


図 8 Ni イオン 100mdpa 照射材中のクラスタの大きさと組成の関係

し、クラスタの大きさに依存した組成の違いは認められない。また、Cu リッチクラスタの平均組成は Fe-0.9Cu-1.4Mn-0.4Ni-5.0Si であり、Mn-Ni-Si クラスタの平均組成は Fe-1.5Mn-0.6Ni-6.5Si であった。未照射材の材料組成 Fe-0.14Cu-1.46Mn-0.52Ni-0.57Si (at%) と比較すると、溶質原子 Cu, Mn, Ni, Si の Cu リッチクラスタへの濃縮はそれぞれ約 6 倍, 1 倍, 1 倍, 9 倍であり、Si 濃縮が最も大きく Mn と Ni の濃縮はほとんど生じていないことが分かる。また、溶質原子の濃縮の傾向は Mn-Ni-Si クラスタでも同様であった。

### 3.3 TEM 観察

図 9 に、1000mdpa 照射した試料の  $300\text{nm}$  深さの領域の代表的な TEM 像を示す。図 9(a), (b) は同一の場所を明視野と暗視野で観察した結果であり、観察条件を示す電子線回折パターンを明視野像中に示すとともに、暗視野像中に電子線の入射方向  $B$  と散乱ベクトル  $g$  を示した。明視野像では線状の初期ネットワーク転位に加えて、微細な黒い点状の照射欠陥の形成を示唆するコントラストが観察された。一方、暗視野像では微細な白い輝点が観察された。図 9(b) 中の代表的な白い輝点を矢印で示した。通常、暗視野像では微細な転位ループは白い輝点として観察される。散乱ベクトル  $g$  を変えて同一の視野を観察して暗視野像を解析した結果、マトリックス損傷として微細な転位ループが形成していることが

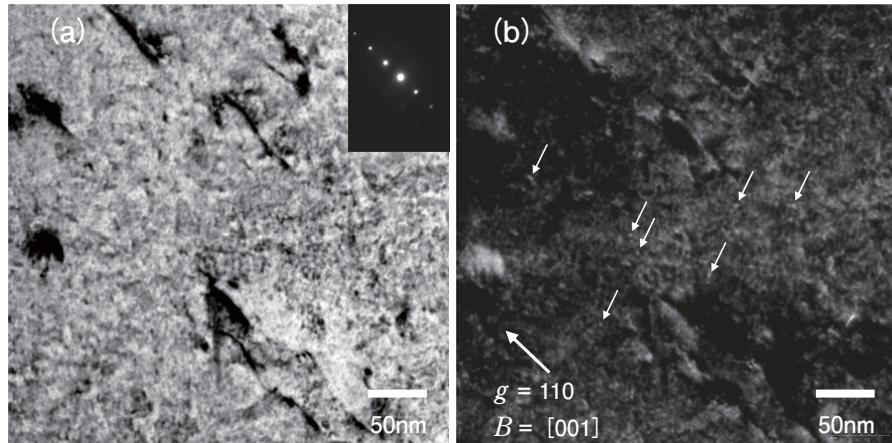


図9 Ni イオン 1000mdpa 照射材の TEM 像. (a) 明視野像. (b) 暗視野像.

確認された. 転位ループは全体に渡りほぼ均一に形成している様子が観察された. 平均直径は  $d = 2.7\text{nm}$  であり, 数密度は  $2 \times 10^{22}\text{m}^{-3}$  であった.

## 4. 考察

### 4.1 クラスタ形成への Cu 量の影響

損傷速度  $1 \times 10^{-4}\text{dpa/s}$  で Ni イオン照射した Cu 濃度 0.16wt% の低合金鋼において, 100mdpa 照射からクラスタの形成がアトムプローブ観察により確認された. 表 2 にクラスタの大きさ, 密度, 体積率および組成をまとめて示した. クラスタのデータは Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタに分けて整理しており, 大きさと組成は平均値を示している. なお, 表には著者らがこれまでに同じイオン照射実験で得ている低 Cu 濃度 (0.03wt%) の低合金鋼のデータ<sup>(22)</sup>も同時に示した. ただし, アトムプローブ分析データについては本研究で適用した解析法により再評価しており, 既報告の値は見直されている. 図 10 には, 照射による変化と Cu 量の影響を詳しく

見るために, クラスタの平均直径, 数密度および体積率の比較を示した. 本研究のような中 Cu 材では, 100mdpa 照射で Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタがともに形成しており, 損傷量の増加に伴い成長するが, 1000mdpa においても直径 3nm 程度であり, その変化は比較的小さい. また, Cu リッチクラスタの方が大きな傾向がある. これに対して, 前報告の低 Cu 材では, 100mdpa 照射では Cu リッチクラスタは観察されず, Mn-Ni-Si クラスタのみである. しかし, 1000mdpa まで照射が進むと Mn-Ni-Si クラスタが主であるが, Cu リッチクラスタも存在した. 大きさについては, 両クラスタが共存する場合には Cu リッチクラスタの方が大きな傾向がある点は共通しているが, 1000mdpa 照射では低 Cu 材の方が幾分大きい傾向がある. 密度については, 中 Cu 材では, 100mdpa 照射では Mn-Ni-Si クラスタの割合が大きいが, 1000mdpa まで照射が進むと逆転し Cu リッチクラスタの割合が大きくなる. これに伴い体積率でも 1000mdpa 照射では Cu リッチクラスタが支配的になる. これに対して, 低 Cu 材では, 1000mdpa 照射でも Mn-Ni-Si クラスタ

表 2 イオン照射した実用 A533B 鋼中のクラスタデータのまとめ

|              | 材料 ID | 組成 (wt%) |      |      |      | 照射条件    |         |            |                    | クラスタ    |                             |        |          |        |     |     |
|--------------|-------|----------|------|------|------|---------|---------|------------|--------------------|---------|-----------------------------|--------|----------|--------|-----|-----|
|              |       | Cu       | Mn   | Ni   | Si   | 照射イオン   | 温度 (°C) | 照射量 (mdpa) | 損傷速度 (dpa/s)       | 直径 (nm) | 密度 ( $10^{23}/\text{m}^3$ ) | 体積率    | 組成 (at%) |        |     |     |
|              |       |          |      |      |      |         |         |            |                    |         |                             |        | Cu       | Mn     | Ni  | Si  |
| 本研究 (中 Cu 材) | B     | 0.16     | 1.45 | 0.55 | 0.29 | 3MeV Ni | 290     | 100        | $1 \times 10^{-4}$ | 2.2     | 3.9                         | 0.0021 | 0.0      | 1.5    | 0.6 | 6.5 |
|              |       |          |      |      |      |         |         |            |                    | 2.5     | 2.1                         | 0.0016 | 0.9      | 1.4    | 0.4 | 5.0 |
|              |       |          |      |      |      |         |         | 1000       | $1 \times 10^{-4}$ | 2.7     | 7.5                         | 0.0077 | 0.0      | 2.3    | 1.8 | 5.4 |
| 3.2          | 9.0   | 0.0153   | 0.8  | 2.8  | 2.4  | 5.4     |         |            |                    |         |                             |        |          |        |     |     |
| 既報告 (低 Cu 材) | C     | 0.03     | 1.39 | 0.57 | 0.23 | 3MeV Ni | 290     | 100        | $1 \times 10^{-4}$ | 2.1     | 1.3                         | 0.0006 | 0.0      | 1.1    | 3.0 | 5.5 |
|              |       |          |      |      |      |         |         |            |                    | 1000    | $1 \times 10^{-4}$          | 3.0    | 8.4      | 0.0118 | 0.0 | 2.4 |
|              |       |          |      |      |      |         |         | 3.9        | 4.0                |         |                             | 0.0119 | 0.4      | 2.4    | 1.5 | 5.8 |



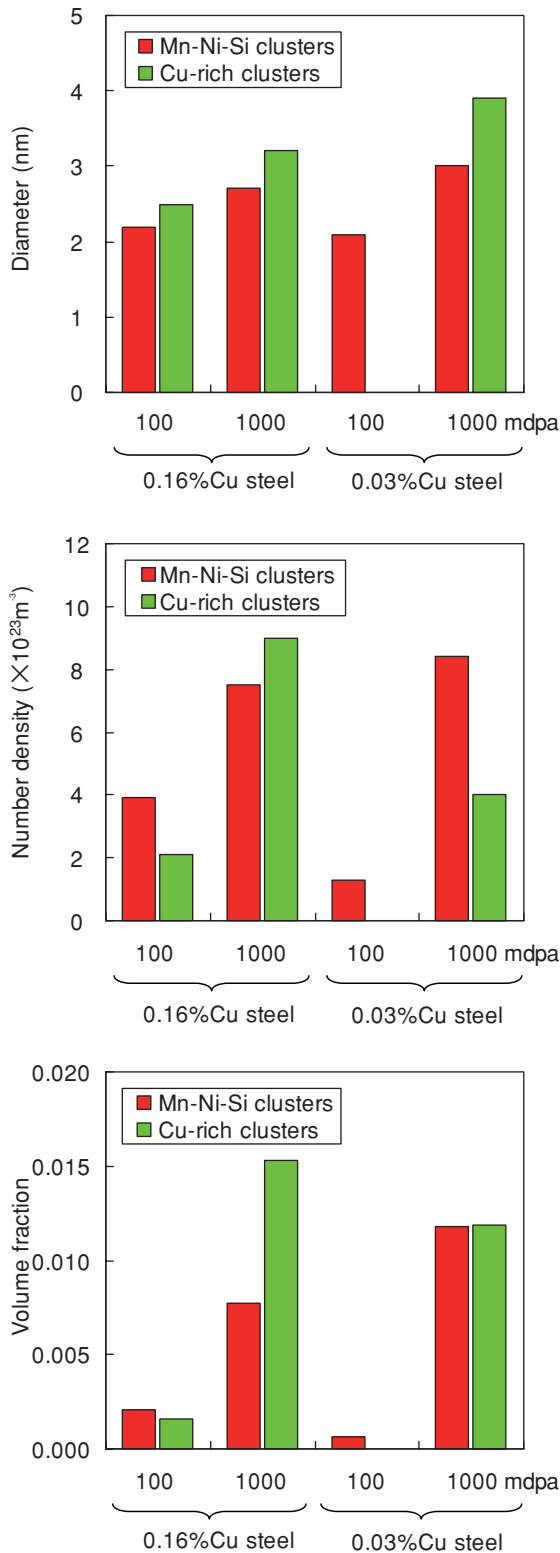


図10 Ni イオン照射に伴うクラスタの大きさ, 密度, 体積率の変化  
(上から順にクラスタの平均直径, 数密度, 体積率を示す)

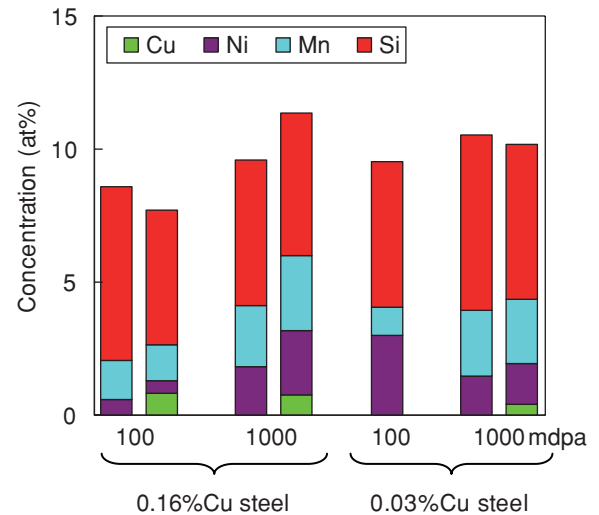


図11 Ni イオン照射に伴うクラスタの組成の変化

タの割合が大きく, Cu 量が形成するクラスタに大きく影響していることが分かる. 図11には, クラスタの組成の照射による変化と Cu 量の影響を詳しく見るために, クラスタの組成の比較を示した. 中 Cu 材と低 Cu 材でともに形成しているクラスタで Si が主要な集積元素であることが分かる. 中 Cu 材での照射に伴う変化を見ると, Mn-Ni-Si クラスタについては, Si 濃度に変化は見られないが, 他の元素 (Mn, Ni) はクラスタに集積する傾向が見られる. Cu リッチクラスタについては, Cu と Si 濃度に変化は見られないが, Mn, Ni はクラスタに集積する傾向が見られる. また, 両クラスタで Mn と Ni 濃度の増加に伴いクラスタに含まれる Fe 以外の溶質元素の割合が増加する. この結果は, Cu を核とする Cu リッチクラスタと Si を核とする Mn-Ni-Si クラスタに Mn と Ni が集まることでクラスタが成長する過程が存在することを示唆する. 一方, 低 Cu 材では, クラスタ中の Si 濃度に変化が見られないとともに, 1000mdpa 照射では Cu の有無の違いはあるが Si, Mn, Ni 濃度はほぼ等しい. この結果は, Si を核とする Mn-Ni-Si クラスタに Cu, Mn, Ni が集まることでクラスタが成長する過程が存在し, この溶質元素の集積過程で一部のクラスタに Cu が集まることで Cu を含むクラスタと Cu を含まないクラスタが形成される過程の可能性を示唆する.

本研究において高 dpa までイオン照射した低合金鋼中のクラスタを分析した結果, Cu を核とするクラスタと Si を核とするクラスタが共存して形成するとともに, Si がクラスタ形成に重要な寄与をしてい



ることが明らかになった。これらの結果から、低 Cu 材および中 Cu 材について、次のクラスタの形成メカニズムが提案される。低 Cu 材では、Cu クラスタが形成するのに十分な Cu が存在しないため照射により Cu の核は形成しない。このため、Si を核にしたクラスタのみが形成し、Mn, Ni, Cu を吸収することで成長する。一方、中 Cu 材では、Cu クラスタが形成するのに十分な Cu 量であり照射により Cu を核にしたクラスタが形成し、Si, Mn, Ni を吸収することで成長する。さらに、低 Cu 材と同様な Si を核にしたクラスタも形成し、Mn, Ni, Cu を吸収することで成長する。このように、材料に含まれる Cu 量により形成可能なクラスタ核が異なり、形成するクラスタの種類や組成を変化させる。このようなメカニズムに基づき溶質元素の集積過程で一部のクラスタに Cu が集積すると考えれば、低 Cu 材の高照射材で低濃度の Cu を含むクラスタと Cu を含まないクラスタが存在した理由が説明できる。また、Cu 核のクラスタにおいても Si 濃度が高いことは、Fe に比べてアンダーサイズの元素である Si が格子間原子（主に Fe）と複合体を形成し、空孔機構と比べて速い格子間原子機構によりクラスタに運ばれるため速やかに集積した結果と考えられる。Si 核の形成については、アンダーサイズの Si が格子間原子（主に Fe）と複合体を形成して格子間原子機構によりシンクに集積することで形成される過程、もしくはカスケード損傷により直接生成される自己格子間原子（SIA: self-interstitial atom）クラスタの形成に伴い形成される過程が考えられる。観察される Mn-Ni-Si クラスタは材料中に均一に分布しており、Si クラスタの形成サイトとしてネットワーク転位は考えにくい。格子間原子型の転位ループが形成することが明らかになっており<sup>(18)</sup>、Si クラスタの形成サ

イトとして転位ループが考えられるが、少なくとも TEM で観察される転位ループとは数密度が合わない。TEM では観察されない歪が十分でない極めて微小な転位ループも考えられるが、転位ループへの Si の偏析を示す明確な実験データは報告されておらず、転位ループの寄与の解明については今後の課題である。一方、SIA クラスタ形成に伴う Si のクラスタリングについてはこれまで研究された例はなく、今後、シミュレーション等により検討する必要がある。

## 4.2 クラスタ形成への照射条件の影響

これまでに、著者らは本研究で使用した供試材と同一の中 Cu 材を中性子照射や電子照射しミクロ組織変化を調べ報告している<sup>(18)(20)(21)</sup>。中性子照射と電子照射では、ほぼ同様な照射硬化とクラスタの形成が確認されており、クラスタについては Cu が中心部に集積したいわゆる Cu リッチクラスタのみが観察され、これが硬化の主要因であると評価している。イオン照射および中性子照射、電子照射で観察されたクラスタのサイズ、密度、体積率および組成について表 3 にまとめて示した。図 12 に平均直径および数密度の照射条件による違いを比較した。中性子照射材と電子照射材のデータは Cu リッチクラスタについてのものである。イオン照射材のデータは、Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタが観察されたため、それぞれのデータを示した。なお、密度についてはクラスタの総量を比較するために Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタを合わせた値 (Total) も同時に示した。クラスタのサイズについては、照射量の増加に伴い大きくなる傾向があり、照射条件によらずほぼ同一線上にある。クラスタの

表 3 実用 A533B 鋼(0.16wt% Cu)中のクラスタデータの比較

|     | 照射条件        |         |            |                    | クラスタ    |                             |        |          |     |     |     |     |
|-----|-------------|---------|------------|--------------------|---------|-----------------------------|--------|----------|-----|-----|-----|-----|
|     | 照射          | 温度 (°C) | 照射量 (mdpa) | 損傷速度 (dpa/s)       | 直径 (nm) | 密度 ( $10^{23}/\text{m}^3$ ) | 体積率    | 組成 (at%) |     |     |     | 種類  |
|     |             |         |            |                    |         |                             |        | Cu       | Mn  | Ni  | Si  |     |
| 本研究 | 3MeV Ni ion | 290     | 100        | $1 \times 10^{-4}$ | 2.2     | 3.9                         | 0.0021 | 0.0      | 1.5 | 0.6 | 6.5 | MNS |
|     |             |         |            |                    | 2.5     | 2.1                         | 0.0016 | 0.9      | 1.4 | 0.4 | 5.0 | CRC |
|     |             |         | 1000       | $1 \times 10^{-4}$ | 2.7     | 7.5                         | 0.0077 | 0.0      | 2.3 | 1.8 | 5.4 | MNS |
|     |             |         |            |                    | 3.2     | 9.0                         | 0.0153 | 0.8      | 2.8 | 2.4 | 5.4 | CRC |
| 既報告 | KUR         | 290     | 10         | $1 \times 10^{-8}$ | 1-2     | 9                           | ~0.003 | 6        | 2   | 2   | 1   | CRC |
|     |             |         | 54         | $4 \times 10^{-9}$ | 2.1     | 11                          | 0.0053 | 11       | 4   | 7   | 2   | CRC |
|     | MTR         | 290     | 94         | $8 \times 10^{-9}$ | 2.1     | 13                          | 0.0064 | 9        | 5   | 6   | 3   | CRC |
|     |             |         | 22         | $2 \times 10^{-8}$ | 1-2     | 16                          | ~0.004 | 5        | 4   | 1   | 1   | CRC |

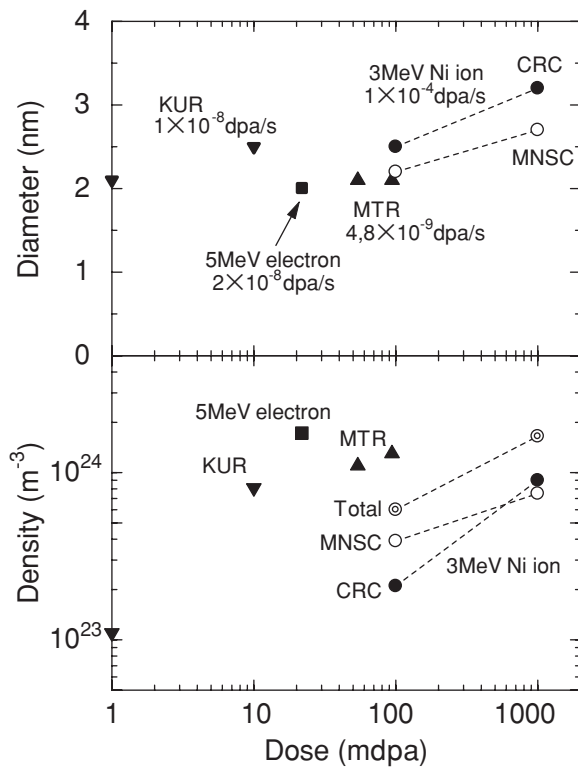


図12 照射に伴う A533B 鋼 (0.16wt% Cu) 中のクラスタの平均直径および数密度の比較  
CRC (Cu リッチクラスタ), MNSC (Mn-Ni-Si クラスタ), Total (両クラスタの和)  
中性子・電子照射材のデータは CRC

密度については、Cu リッチクラスタに着目した場合にはイオン照射で低い傾向が見られる。しかし、Mn-Ni-Si クラスタも合わせたクラスタ全体の密度で比較すると、100mdpa のイオン照射で幾分低い傾向が認められるが、 $10^{24} \text{m}^{-3}$  程度のクラスタが形成しており、照射条件による著しい差は認められない。

これに対して、クラスタの組成については、照射条件の影響が認められる。イオン照射では、損傷速度が  $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{dpa/s}$  の中性子照射や電子照射では観察されない Mn-Ni-Si クラスタが存在している。また、Cu リッチクラスタにおいては、中性子照射や電子照射に比べて、Cu 濃度が著しく低いとともに Si 濃度が高い傾向がある。ただし、これまでの研究で得られているデータはクラスタの中心 (クラスタリングしている Cu 原子の重心位置) から 1.5nm の立方体内に含まれる元素の数比で求められている。本研究の解析ではクラスタの周辺部の元素を過大にクラスタに取り込んでいる可能性があり、特に Fe 濃度を高く見積もり、中心部の他の元素濃度を低めに評価している可能性があるが、このような解析法

の違いを考慮しても、Cu 濃度が低く Si 濃度が高い傾向がある。

このように、照射条件の違いにより形成するクラスタの組成の異なる原因として損傷速度の違いが考えられる。イオン照射が  $10^{-4} \text{dpa/s}$  と非常に速い損傷速度であり、中性子や電子照射と比べて 4~5 桁速い損傷速度である。一般に高損傷速度では単位時間あたり生成する点欠陥 (空孔, 格子間原子) 濃度が高いため、再結合で消滅する点欠陥の割合が高い。また、低損傷速度では単位時間あたりの点欠陥濃度が低いため、再結合から逃れ、シンク消滅する点欠陥の割合が高いと考えられている。しかし、このような損傷速度による点欠陥濃度の違いからだけでは、クラスタのサイズや密度の違いを説明できても組成の違いを説明することは難しい。そこで、先に提案したクラスタの形成メカニズムの仮説に基づき、Cu 核および Si 核の形成に対する損傷速度の影響、および Cu 核および Si 核への Si, Cu, Mn, Ni の集積挙動に対する損傷速度の影響を検討してみる。これら溶質元素のクラスタリング挙動は点欠陥、すなわち空孔と格子間原子の拡散挙動に基づく。Cu, Mn, Ni は主に空孔との位置交換により拡散する空孔機構で運ばれるのに対して、Si は格子間原子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で運ばれる。しかし、これら点欠陥の拡散挙動に対する損傷速度の影響についてはよく分かっていない。空孔の拡散挙動に対する損傷速度の影響については、最近、Soneda らにより照射下での Fe 中の空孔の拡散挙動に対して動的モンテカルロ (kinetic Monte Carlo, KMC) シミュレーションが行われ、空孔のジャンプ数に対する損傷速度の影響が報告されている<sup>(30)</sup>。高損傷速度領域と低損傷速度領域では空孔の総ジャンプ数は損傷速度に依存し、中間領域では損傷速度に依存しない結果が示されている。照射温度 600K で軽水炉照射を想定した計算結果では、 $10^{-10} \text{dpa/s}$  までは損傷速度が速くなるのに伴い空孔のジャンプ数が低下するが、 $10^{-6} \text{dpa/s}$  まではほぼ一定であり、これ以上の損傷速度では再び空孔のジャンプ数は低下する。この結果は、中性子・電子照射に比べイオン照射条件下では空孔機構による溶質元素のクラスタへの集積が小さいことを示唆している。一方、格子間原子の拡散挙動に対する損傷速度の影響については、直接的な評価が行われた例はないが、損傷速度が速い方が SIA クラスタの数密度が増加する傾向が報告されており<sup>(30)</sup>、これは損傷速度が速い

ほど格子間原子機構が強く作用することを示唆する。これらの点欠陥の拡散挙動に対する損傷速度の影響に関する知見から、高損傷速度のイオン照射では、クラスタの形成・成長に対して格子間原子機構が空孔機構よりも強く作用して、低損傷速度の中性子・電子照射に比べて Si 濃度の高いクラスタが形成するとともに Cu 濃度が低くなったと考えられる。

次に、Cu リッチクラスタで観察される Ni や Mn のクラスタへの集積や Mn-Ni リッチ析出物の形成の機構について検討する。Mn と Ni の集積に関しては、照射促進拡散を考慮した熱時効的な析出過程 (Fe-Cu-Mn-Ni の熱力学モデルによる相平衡過程) が Odette らにより提案されている<sup>(7)</sup>。このモデルにより、材料中の Cu 濃度が低く、損傷速度が遅いほど Mn と Ni のクラスタリングが促進され、低損傷速度で高照射された低 Cu 材において Mn-Ni リッチな析出物が形成することが予測された。一方、中性子照射された Cu 含有量が 0.1wt% 以下の実用低合金鋼においては、Mn-Ni リッチ析出物の形成を示唆する硬さや小角中性子散乱のデータがいくつか報告されている<sup>(7) (31) (32)</sup>。しかし、本研究および著者らの既存の研究からイオン照射した低 Cu 材と中 Cu 材中に Mn-Ni-Si クラスタの形成が確認されており、必ずしも低損傷速度の照射条件と低 Cu 量が Mn や Ni の集積に必要なことが明らかになっている。また、クラスタへの濃化度は Si が最も高くなっており、クラスタの形成に対して Si の影響が重要と考えられるが、上述の Odette らのモデルでは Si を考慮していない。今後、空孔機構のみならず格子間原子機構も含んだ溶質原子のクラスタ形成に関するモデルの検討が必要であると考えられる。

### 4.3 マトリックス損傷

照射温度 290°C で損傷量 1000mdpa までイオン照射した Cu 濃度 0.16wt% の A533B 鋼 (中 Cu 材) に対して、マトリックス損傷の一つと考えられている転位ループを TEM 観察した結果、試料内全体に渡りほぼ均一に形成している様子が観察された。転位ループの形成状態は、著者らがこれまでに同じイオン照射実験で得ている Cu 濃度 0.03wt% の低 Cu 材のデータ<sup>(18)</sup>と同様であった。Hoelzer ら<sup>(23)</sup>が純鉄で報告しているような転位線の片側に選択的に転位ループが形成するといった不均一な形成は認められず、試料内全体に渡りほぼ均一に形成していた。観

察された転位ループの大きさと密度については、平均直径は  $d = 2.7\text{nm}$  であり、数密度は  $2 \times 10^{22}\text{m}^{-3}$  であった。同じ照射条件でイオン照射された低 Cu 材中の転位ループの平均直径および数密度はそれぞれ  $d = 2.5\text{nm}$ ,  $1 \times 10^{22}\text{m}^{-3}$  であり、Cu 濃度に寄らずほぼ同様に転位ループが形成していることが確認された。この結果は、0.03~0.16wt% の材料中の Cu 濃度の違いでは転位ループ形成に対する Cu 濃度の影響は小さく、転位ループの形成に対する材料の差は小さいことを示唆する。低 Cu 材中の転位ループはバーガスベクトルが  $b = a \langle 100 \rangle$  であり、格子間型であることが分かっている。中 Cu 材でも同様なタイプの転位ループが形成していると考えられる。また、Hoelzer ら<sup>(23)</sup>や Nicol ら<sup>(24)</sup>によって、温度 280°C で損傷量 0.06dpa まで中性子照射された純鉄に近い材料でバーガスベクトルが  $b = a \langle 100 \rangle$  の格子間型転位ループが観察されているとともに、550°C で電子線照射された軟鋼でも  $b = a \langle 100 \rangle$  の格子間型転位ループが観察されており<sup>(25)</sup>、われわれの A533B 鋼におけるマトリックス損傷の観察結果と一致する。

### 4.4 照射硬化

#### (1) 中性子照射と電子照射との比較

本研究でシミュレーション照射に用いた 3MeV Ni イオンの場合、表面の極めて近傍に損傷形成領域は限定される。このため、ナノインデンテーションを用いて超微小硬度として損傷領域のうち表面から約 500nm までの平均硬さを測定している。超微小硬度には押し込み荷重依存性があり、荷重が小さくなるほど測定される硬さは大きくなる傾向がある。このため、超微小硬度は中性子照射材や電子照射材で測定されるビッカース硬さと直接比較することができない。しかし、超微小硬度とビッカース硬さ、耐力を結びつける手法がいくつか提案されている<sup>(26)</sup>。ここでは、ビッカース硬さ ( $\Delta Hv$ ) と超微小硬度 ( $\Delta H$ ) の関係として、 $\Delta Hv = \alpha(P) \cdot \Delta H$  を用いる。 $\alpha(P)$  は比例定数であり、材料に無関係で、超微小硬度測定荷重 ( $P$ ) にのみ依存する。未照射材で測定された超微小硬度は測定荷重  $P = 250\text{mgf}$  で  $H = 378 \pm 25$  であり、荷重 500g でのビッカース硬さの測定値は  $Hv = 201 \pm 7$  である。未照射材のデータから  $\alpha(250\text{mgf}) = 0.53$  が算出される。本研究での測定荷重範囲は 250mgf (未照射材) ~ 390mgf



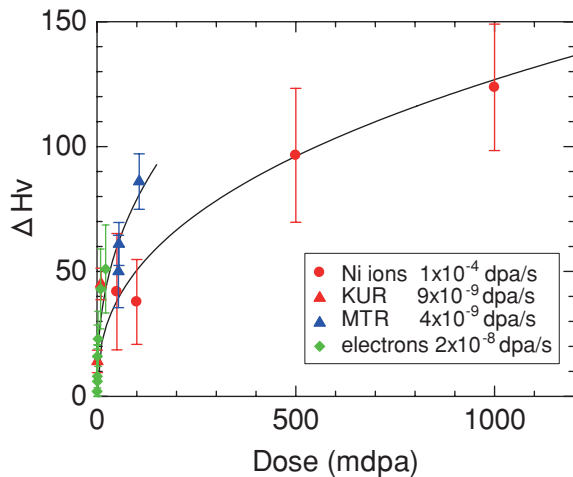


図13 照射に伴う A533B 鋼 (0.16wt% Cu) の硬化量の比較

(1000mdpa 照射材) である。また、この測定荷重条件下で Cu や Fe で評価されている  $\alpha(P)$  の値は 0.55~0.60 である<sup>(26)</sup>。本研究では測定荷重範囲が比較的狭く、 $\alpha(P)$  の値の変化も小さいと考えられるため、荷重依存性を無視して、 $\alpha(P) = 0.55$  と仮定して超微小硬度からビッカース硬さを換算した。

イオン照射材の照射硬化量を中性子照射および電子照射したデータと比較した結果を図 13 に示す。イオン照射の 500mdpa および 1000mdpa 照射でそれぞれ  $\Delta H_v = 97$  および 124 の硬化量であり、中性子照射の最大損傷量の 94mdpa での硬化量  $\Delta H_v = 86$  と比較して増加傾向にある。しかし、同一の照射量で比較すると、高損傷速度の 100mdpa 照射での硬化量は  $\Delta H_v = 38$  であり、測定誤差と損傷量の誤差を考慮しても、100mdpa 以下の損傷量ではイオン照射の照射硬化量が低い傾向がある。このことから従来の中性子照射や電子照射のデータとイオン照射のデータが必ずしも同一線上に載らないことが考えられる。図 13 中に実線で示したように、照射硬化の照射量依存性に損傷速度による差が示唆された。

しかし、イオン照射では表面の極めて近傍に損傷領域が限定されるだけでなく、損傷領域内で表面から深さ方向に損傷量の分布がある。このため、照射に伴うマイクロ組織変化も深さにより異なる。ナノインデンテーションで測定される硬さはこれらマイクロ組織変化の分布を反映した値になる。3MeV Ni イオン照射では本研究で損傷量を定義した 300nm の損傷量が 1000mdpa の場合、表面から深さ 500nm で損傷量は 600mdpa から 1400mdpa に変化する。本研究

で測定した超微小硬度は 150nm に押し込み深さを制御して表面から約 500nm までの平均硬さを測定しており、600~1400mdpa の損傷量で生じるマイクロ組織変化の分布を反映した硬さを測定していることになる。このため、厳密には得られた硬さのデータは 1000mdpa の値とはいえない。この点も、イオン照射材の超微小硬度データを中性子照射材や電子照射材のビッカース硬さと比較する際には損傷量の誤差として考慮する必要がある。また、マイクロ組織データと硬さの関係の検討においても考慮する必要がある。

## (2) マトリックス損傷の寄与

Ni イオン照射 (損傷速度  $1 \times 10^{-4}$  dpa/s) した中 Cu 材において、マイクロ組織変化として Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタの形成とともに、マトリックス損傷として転位ループの形成が確認された。1000mdpa 照射材で観察された転位ループの平均直径は 2.7nm であり、数密度は  $2 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$  であった。同時に観察されるクラスタの数密度は  $1.7 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$  であり、転位ループに比べて 2 桁程度多い。すなわち、転位ループの形成は主要なマイクロ組織変化ではないことが分かり、硬化に対する影響も小さいことが推測される。転位ループの硬化への寄与を定量的に評価することを目的に、転位ループ形成に伴う耐力の増加を Orowan モデルにより検討した。このモデルでは、耐力増加  $\Delta \sigma_{\text{loop}}$  は次式で表される。

$$\Delta \sigma_{\text{loop}} = \alpha G b \sqrt{N \cdot d} \quad (2)$$

ここで、 $N$  は欠陥の密度、 $d$  は欠陥の直径、 $G$  はせん断係数、 $b$  はバーガスベクトルの大きさであり、 $\alpha$  は欠陥の種類により異なる定数である。 $\alpha$  は 0.2~1 の範囲であり<sup>(33)</sup>、転位ループに対しては 0.4 がよく使用される。1000mdpa イオン照射した中 Cu 材で観察された転位ループの平均直径および密度はそれぞれ 2.7nm および  $2 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$  であり、バーガスベクトルが  $b = a \langle 100 \rangle$  の格子間原子型である。これらのデータを用いて転位ループ形成による耐力増加は 37MPa と計算される。なお、 $G$  は 49GPa、 $\alpha$  は 0.4 とした。転位ループ形成に伴う耐力の増加分は、硬さの増加量から見積もられる耐力の増加量 (約 250MPa) に比べてかなり小さい。マトリックス損傷として転位ループは存在するが、照射脆化への寄与は小さいことが確認された。

## (3) クラスタの寄与

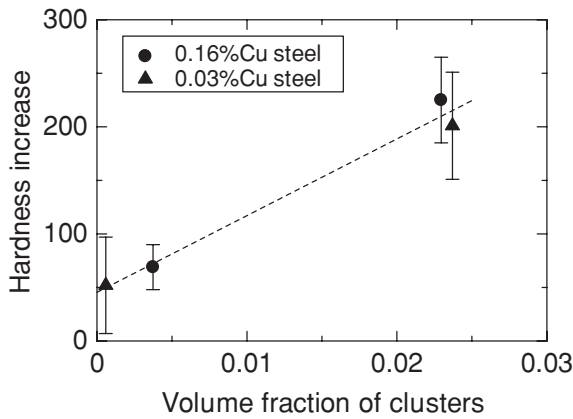


図 14 Ni イオン照射により形成したクラスタの体積率と硬さの増加量の関係

照射硬化量をアトムプローブで観察された全てのクラスタの体積率で整理した結果を図 14 に示す。中 Cu 材とともに同じ照射条件でイオン照射した低 Cu 材のデータ<sup>(22)</sup>も同時に示した。クラスタのデータは損傷深さ 300nm のもので硬さの測定領域の一部ではあるが、硬さの増加量はクラスタの体積率データと比例関係にあり、中 Cu 材と低 Cu 材ではほぼ同一直線上にあった。この結果は、測定された硬さのデータが 300nm 深さのマイクロ組織データで比較的良好に説明できることを示唆している。また、図 11 に示したように、中 Cu 材と低 Cu 材中にイオン照射で形成するクラスタの組成は異なるが、その差は比較的小さく、中性子や電子線照射と比較して非常に Si 濃度が高いクラスタを形成している。このような高濃度 Si のクラスタについては、多少 Cu や Mn, Ni 濃度が異なっても Si がクラスタの硬化係数を支配的に決定し、硬化に対して同等の寄与を示したことが考えられる。

図 15 に中 Cu 材中のクラスタの体積率に対してビッカース硬さの増加量をプロットした結果を示す。イオン照射材のデータと中性子および電子照射材のデータは同一線上になく、高い損傷量のイオン照射材の硬化が小さい傾向がある。表 3 に示したようにイオン照射材と中性子および電子照射材中のクラスタの組成は異なっており、高損傷速度のイオン照射では Cu をほとんど含まない Si 濃度の高いクラスタが形成しているのに対し、低損傷速度の中性子および電子照射では中心部で Cu 濃度が高く周辺部に Mn/Ni/Si が濃化したシェル構造を持つ Cu リッチクラスタが形成している。高 Si なクラスタが高密度に形成している高照射量のイオン照射材でクラスタの

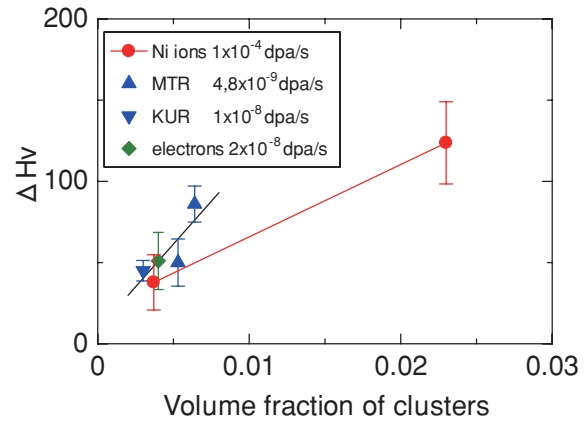


図 15 A533B 鋼 (0.16wt% Cu) 中のクラスタの体積率とビッカース硬さの増加量の関係の比較

体積率に対して硬化が小さい傾向は、Cu リッチクラスタと高 Si なクラスタの硬化係数が異なる可能性を示唆する。クラスタの組成および構造による硬化係数の違いを明らかにすることはクラスタの脆化への寄与度を評価する上で重要である。

高 Si なクラスタも Cu リッチクラスタと同様な硬化モデルが適用できると考えられ、Cu リッチクラスタの硬化モデルとして広く適用されている Russell-Brown モデル<sup>(27)</sup>を用いて硬化係数を検討した。Russell-Brown モデルでは、耐力増加  $\Delta \sigma_{ppt}$  は次式で表される。

$$\Delta \sigma_{ppt} = \tau \cdot F_s \quad (3)$$

$$\tau = \frac{Gb}{L} \left( 1 - \left( \frac{E_{ppt}}{E} \right)^2 \right)^{3/4} \quad (4)$$

$$\frac{E_{ppt}}{E} = \frac{1}{\ln(r_c/r_0)} \left[ \frac{G_{ppt}}{G} \ln \left( \frac{r_{ppt}}{r_0} \right) + \ln \left( \frac{r_c}{r_{ppt}} \right) \right] \quad (5)$$

ここで、 $F_s$  はシュミット係数、 $\tau$  はせん断応力 (MPa)、 $G_{ppt}$  はクラスタのせん断弾性係数、 $G$  はマトリックスのせん断弾性係数 (= 49GPa)、 $b$  はバースベクトル (= 0.25nm)、 $r_0$  は転位の内側のカットオフ半径 (=  $2.5 \times b$ )、 $r_c$  は転位の外側のカットオフ半径 (=  $1000 \times r_0$ )、 $r$  はクラスタ半径 (nm)、 $L$  はクラスタ間距離 (=  $1.77r/V_f^{1/2}$ )、 $V_f$  はクラスタの体積割合である。なお、この式では転位をらせん転位と仮定し、転位に関する定数  $b$ 、 $r_0$ 、 $r_c$  はよく使用される値を用いた<sup>(28)</sup>。クラスタのせん断弾性係数  $G_{ppt}$  の値はクラスタの組成や形状に依存し、球形の純 Cu クラスタでは 30GPa であることが知られている。また、中程度 Cu を含有する実用低合金鋼の Cu リッチクラスタでは  $G_{ppt}/G =$

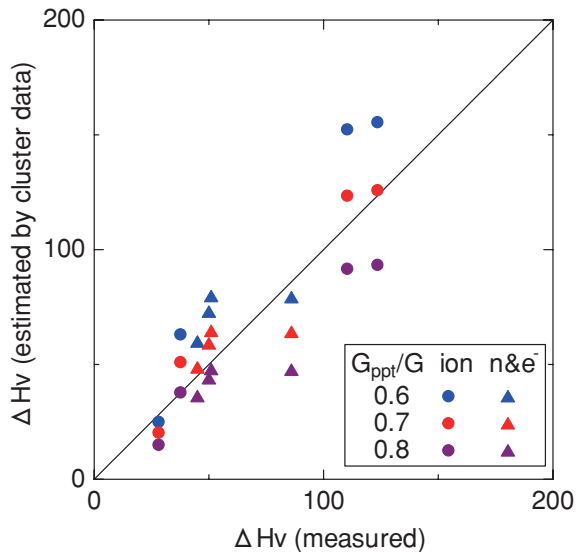


図 16 イオン照射および中性子・電子照射下でのクラスタのせん断係数比 ( $G_{ppt}/G$ )

0.65~0.7 が報告され<sup>(19)</sup>, Cu を 0.2~0.4% 含む溶接金属では  $G_{ppt}/G = 0.6$  が報告されている<sup>(29)</sup>が, 本研究で観察されたような組成のクラスタについてはよく分かっていない. 表 2 および 3 にまとめたクラスタの平均直径, 数密度および体積率のデータを用いて,  $G_{ppt}/G$  をパラメータとしてイオン照射および中性子・電子照射下で形成したクラスタによる耐力の増加量を計算した. なお, イオン照射材ではクラスタを区別せず全クラスタに対するデータを用いた. 得られた耐力の増加量をビッカース硬さの増加量に換算し, 硬さの測定データと比較した結果を図 16 に示す. ビッカース硬さと耐力の関係として経験的によく  $\Delta\sigma = 3.27 \cdot \Delta Hv$ <sup>(31)</sup> の関係が用いられるが, 実用低合金鋼やそのモデル合金では 3 以下の比例定数となる報告もあり, ここでは中程度 Cu を含有する実用低合金鋼の硬さと耐力データの関係<sup>(19)</sup> から  $\Delta\sigma = 2 \cdot \Delta Hv$  として換算した. イオン照射下で形成した高 Si なクラスタについては  $G_{ppt}/G = 0.7 \sim 0.8$  で計算値と測定値が 1 対 1 の関係になる. 一方, 中性子・電子照射下で形成する Cu リッチクラスタについては  $G_{ppt}/G = 0.6 \sim 0.7$  で計算値と測定値が 1 対 1 の関係になる. データが限られるとともに比較的ばらつきが大きい, Cu リッチクラスタと比較して今回観察された高 Si なクラスタの硬化係数が同様なしくは僅かに小さいことが分かった.

## 5. まとめ

Cu 濃度 0.16wt% の A533B 鋼 (中 Cu 材) の照射に伴う材料変化を詳細に把握するために, イオン照射により材料に最大で 1000mdpa の損傷を導入し, 照射硬化を調べるとともに, クラスタの形成を 3 次元アトムプローブ分析により調べ, 転位ループの形成を TEM 観察により調べた. 得られた主な成果は以下のとおりである.

- (1) 押し込み深さを制御したナノインデンテーション硬さ測定の結果, 照射損傷領域の硬さは照射量の増加に伴い増加した.  $10^{-9} \sim 10^{-8}$  dpa/s の損傷速度の中性子および電子照射のデータとの比較により, 硬さ増加の損傷量依存性は高損傷速度 ( $1 \times 10^{-4}$  dpa/s) で異なり, 高損傷速度の方が低損傷領域での立ち上がりが緩やかであることが示唆された.
- (2) アトムプローブ分析の結果, 100mdpa および 1000mdpa 照射した試料で, Si 濃度の高い Cu リッチクラスタと Mn-Ni-Si クラスタが共存して形成することが確認された. 直径は 2~3nm であり, Cu リッチクラスタの方が大きく, 照射量の増加に伴い成長する傾向が認められた. また, クラスタの密度は照射量の増加に伴い増加した.
- (3) TEM 観察の結果, 1000mdpa 照射した試料で転位ループの形成が確認された. 転位ループの平均直径は 2.7nm であり, 数密度は  $2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  であった. クラスタの数密度 ( $1.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) に比べ 2 桁程度低く, 転位ループの形成は主要なマイクロ組織変化ではないことが分かった.
- (4) 照射に伴う硬さの増加量はクラスタの体積率で整理可能であり, 高照射量までクラスタの形成が主要なマイクロ組織変化であることが分かった.
- (5) クラスタの組成の違いによる照射硬化への影響の差を検討した結果, 高 Si なクラスタの硬化係数が Cu リッチクラスタに比べ同等もしくは僅かに小さいことが分かった.
- (6) クラスタの形成に対して, Cu のみならず Si が重要な役割をもつことが分かった. これを基に, 低 Cu 材では Si 核に Mn, Ni, Cu が空孔拡散機構で集積することでクラスタが形成し, 中 Cu 材では Cu 核と Si 核に Mn, Ni が空孔拡



散機構でSiが格子間原子機構で集積することでクラスタが形成されるというクラスタ形成機構の仮説を提案し、その成立性についての検討を通して、今後の研究の方向性について有益な情報を得ることができた。

## 文献

- (1) J.R. Hawthorne, *Proc. International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 484, 96 (1970).
- (2) ASME Sec. XI Appendix A (1974).
- (3) USNRC Regulatory Guide (R.G.) 1.99 Rev.1 (1977).
- (4) USNRC Regulatory Guide (R.G.) 1.99 Rev.2 (1988).
- (5) E. D. Eason, J. E. Wright, G. R. Odette, NUREG/CR-6551 MCS 970501, November 1998.
- (6) S.B. Fisher, J.E. Harbottle, N. Aldridge, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A315**, 301 (1985).
- (7) G.R. Odette, G.E. Lucas, *Rad. Eff. & Defects in Solids*, **144**, 189 (1998).
- (8) M.G. Burke, S.P. Grant, M.K. Miller, *Proc. 4th International Symposium on Environmental Degradation on Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, p.2 (1989).
- (9) C.A. English, W.J. Phythian, J.T. Buswell, J.R. Hawthorne, P.H.N. Ray, *Proc. 15th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1125, ASTM, p. 93 (1992).
- (10) J.-C. Van Duysen, J. Bourgoïn, C. Janot, J.M. Penisson, *Proc. 15th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1125, ASTM, p.117 (1992).
- (11) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, J.-C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.*, **211**, 194 (1994).
- (12) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, D. Blavette, *J. Nucl. Mater.*, **225**, 225 (1995).
- (13) S. Miloudi, J.-C. Van Duysen, P. Auger, P. Pareige, *Proc. 7th International Symposium on Environmental Degradation on Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, p.1179 (1995).
- (14) P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.*, **280**, 331 (2000).
- (15) P. Pareige, P. Auger, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, S. Miloudi, *Proc. 19th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1366, ASTM, p.435 (2000).
- (16) A. Hempel, M. Saneyasu, Z. Tang, M. Hasegawa, G. Brauer, F. Plazaola, S. Yamaguchi, F. Kano, A. Kawai, *Proc. 19th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1366, ASTM, p.560 (2000).
- (17) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J.M. Hyde, *J. Nucl. Mater.*, **312**, 163 (2003).
- (18) K. Fujii and K. Fukuya, *J. Nucl. Mater.*, **336**, 323 (2005).
- (19) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, *INSS MONO-GRAPHS No. 1*, Institute of Nuclear Safety System, Incorporated, Japan (2001), [in Japanese].
- (20) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai and M. Hasegawa, *J. Nucl. Mater.*, **340**, 247 (2005).
- (21) K. Fujii, K. Fukuya, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Hono, T. Yoshiie, *INSS Journal*, **12**, 240 (2005).
- (22) K. Fujii, K. Fukuya, T. Ohkubo, K. Hono, *INSS Journal*, **13**, 137 (2006).
- (23) D.T. Hoelzer, F. Ebrahimi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Materials Research Society)*, **373** (1995) 57.
- (24) A.C. Nicol, M.L. Jenkins, M.A. Kirk, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **650** (2001) R1.3.1.
- (25) E.A. Little, B.L. Eyre, *Metal Science Journ.*, **7** (1973) 100.
- (26) 微小試験片材料評価技術の進歩, 日本原子力学会, (1992).
- (27) K.C. Russell and L.M. Brown, *Acta Metallurgica*, **20**, 969 (1972).
- (28) R. Kampmann et al., *Proc. 7th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, NACE, p.679, (1995).
- (29) R.G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J.M. Hyde, C.A. English and W.L. Server, *J. Nucl. Mater.*, **298**, 211 (2001).

- (30) N. Soneda, S. Ishino, A. Takahashi, K. Dohi, *J. Nucl. Mater.*, **323**, 169 (2003).
- (31) J.M. Hyde, D. Ellis, C.A. English, T.J. Williams, *Proc. 20th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1405, ASTM, p.262 (2001).
- (32) T.J. Williams and W.J. Pythian, *Proc. 17th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1270, ASTM, p. 191 (1996).
- (33) G.E. Lucas, *J. Nucl. Mater.*, **206**, 287 (1993).
- (34) J. F. Ziegler, J. P. Biersak, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1985.
- (35) D.B Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.