

## 2相ステンレス鋼の照射効果

### Effects of Irradiation on Duplex Stainless Steels

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) \*1      福谷 耕司 (Koji Fukuya) \*1

**要約** 2相ステンレス鋼の照射効果を明らかにすることを目的に、長期熱時効させた2相ステンレス鋼をイオン照射して硬さの変化とマイクロ組織の変化を調べた。その結果、照射効果によりフェライト相の時効硬化が小さくなることを確認するとともに、その原因としてスピノーダル分解によるCr濃度の変調が小さくなることが分かった。イオン照射のように高い損傷速度条件下では、照射は脆化の促進因子ではなく、熱時効のみの場合に比べてスピノーダル分離を抑制することで脆化を低減する可能性が示唆された。

**キーワード** 2相ステンレス鋼, 脆化, 熱時効, イオン照射, スピノーダル分解, 3次元アトムプローブ

**Abstract** Duplex stainless steel specimens embrittled by long-term temperature-accelerated thermal aging were irradiated with 6.4MeV iron ions at 300°C to study effects of irradiation on the steels. The microstructural change was examined by a three-dimensional atom probe observation and the hardness change was measured with an ultra-micro hardness tester. The hardening of the ferrite phase by thermal aging was found to reduce with irradiation. The spinodal decomposition of the ferrite phase into an iron-enriched  $\alpha$  phase and a chromium-enriched  $\alpha'$  phase and G-phase precipitation occurred after the long-term thermal aging. The modulation of the chromium density was found to reduce with irradiation. This suggested that the spinodal decomposition be controlled by the irradiation, not the irradiation-enhanced phase decomposition.

**Keywords** duplex stainless steel, embrittlement, thermal aging, ion irradiation, spinodal decomposition, three dimensional atom probe

### 1. はじめに

加圧水型原子炉 (PWR) の1次系主冷却材管等で使用されている casting austenitic stainless steel (フェライト相とオーステナイト相からなる2相ステンレス鋼) の熱時効脆化は重要な劣化事象の一つである<sup>(1)</sup>。熱時効脆化は、時間と温度に依存したマイクロ組織変化により生じる延性の低下や靱性と衝撃特性の劣化である。また、機械的特性の変化として耐力や引張強さ、硬さの増加を伴う。このため、非常に多くの研究が行われ、PWR温度条件 (< 350°C) では熱時効脆化を起す主なマイクロ組織変化は、フェライト相に生じるスピノーダル分解 (クロム (Cr) が濃化した  $\alpha'$  相と鉄 (Fe) が濃化した  $\alpha$  相への相分離) と析出相 (ニッケル (Ni) リッチなケイ (Si) 化物である G 相

( $M_6Ni_6Si_7$ , M=マンガン (Mn), モリブデン (Mo)) などの形成であることが認められている<sup>(2)~(4)</sup>。スピノーダル分解の進行と析出相の形成によりフェライト相が硬化することで材料全体を脆化させる。このため、フェライト相の含有量が熱時効脆化の指標の一つとなる。

PWR 構造物材料のうちフェライト相とオーステナイト相の2相組織からなるステンレス鋼は、casting austenitic stainless steel 以外にも、その溶接部とオーステナイトステンレス鋼の溶接部がある。ステンレス鋼の溶接部は、casting austenitic stainless steel と同様に熱時効により経年変化を起こす。例えば、延性脆性遷移温度の上昇やフェライト相のスピノーダル分解と G 相の析出が報告されている<sup>(5) (6)</sup>。ただし、casting austenitic stainless steel 中のフェライトの体積率

\*1 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

が10~25%であるのに対して、オーステナイトステンレス鋼の溶接部は5~15%とフェライト相の含有量が少ないため、軽水炉で想定される温度条件下ではオーステナイト鋼の溶接部における熱時効脆化の影響は小さいと考えられている。

一方、中性子照射により引き起こされる脆化現象として照射脆化があり、原子炉容器鋼で重要な劣化事象である。照射脆化を生じる中性子照射量は低く、 $10^{17}\text{n}/\text{cm}^2$  ( $E > 1\text{MeV}$ )においても延性脆性遷移温度を高温側にシフトさせる。このように中性子照射による脆化は低照射量から生じる場合がある。铸造ステンレス鋼は軽水炉炉心の高中性子束部では使用されていないが、炉心周辺部（下部炉心支持構造物等）に使用されている場合があり、 $10^{20}\text{n}/\text{cm}^2$  ( $E > 1\text{MeV}$ )オーダーの中性子照射を受ける。このため、米国では、ライセンスリニューアルに際して熱時効に伴う破壊靱性値の低下に照射効果を加味する必要があるかどうかの検討が原子力規制委員会（NRC）を中心に進められつつある<sup>(7)</sup>。また、オーステナイト鋼の溶接部は数dpaの高照射量の中性子に曝される炉心に存在しており、現在は破壊靱性の低下が問題とはなっていないが、照射の影響を把握しておくことは重要である。このため、米国電力研究所（EPRI）を中心に加速熱時効した铸造ステンレス鋼を高速実験炉BOR-60で中性子照射して照射効果を調べる研究が進められている<sup>(8)</sup>。

そこで本研究では、フェライト相を含むステンレス鋼の照射の影響を把握することを目的として基礎的なイオン照射試験を実施した。熱時効した铸造ステンレス鋼を対象として、イオン照射を行い、熱時効組織の照射による変化を3次元アトムプローブ（3DAP）と透過型電子顕微鏡で調べることにした。本論文では、熱時効により生じたマイクロ組織変化がイオン照射によりどのように変化するかを3DAP観察と硬さ測定で調べた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

400℃で10,000時間と40,000時間時効した铸造オ

ーステナイトステンレス鋼とそのアーカイブ材（SCS14A 遠心铸造材）を供試材として用いた。以下、それぞれ10kh時効材、40kh時効材、未時効材と呼ぶ。表1に化学組成を示すとともに、図1に未時効材の代表的な金相組織を示した。フェライト相の含有量は23%である。フェライト相はオーステナイト下地に幅数 $\mu\text{m}$ と長さ数十 $\mu\text{m}$ の島状に分散しており、連続的に存在していた。なお、400℃の時効による金相組織の変化は認められていない。

### 2.2 イオン照射

京都大学イオン照射設備DuETでイオン照射実験を行った。照射には、6.4 MeVの $\text{Fe}^{3+}$ イオンを用いた。照射温度は300℃であり、深さ600 nmでの損傷速度を $1 \times 10^{-4}$  dpa/sとして照射量1 dpaまで照射した。なお、損傷量の計算にはSRIM2006を用い<sup>(9)</sup>、はじき出しエネルギーを $E_d = 40$  eVとして行った。なお、注入されたFeイオンの600 nm深さ位置での量は最大0.001 at%であり、無視できる量であった。なお、10kh時効材と40kh時効材、未時効材に対してイオン照射した試料をそれぞれ10kh時効照射材、40kh時効照射材、未時効照射材と呼ぶ。

### 2.3 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室温で測定した。6.4 MeV Feイオン照射では、ピーク損傷深さは

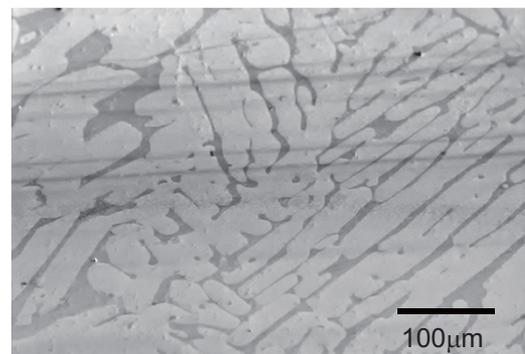


図1 未時効材の金相組織

表1 供試材（SCS14A）の化学組成（wt%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.044	1.46	0.68	0.029	0.016	9.57	20.02	2.23	Balance

1500 nm である。超微小硬さ測定では押し込み深さの 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<sup>(10)</sup>。今回の測定では押し込み深さを 300 nm とすることで損傷領域のみの硬さを測定した。硬さは最大荷重と最大押し込み深さから計算した。なお、測定は各試料に対して 40 点以上行った。

## 2.4 3DAP 測定

3DAP 測定は、(独)日本原子力研究開発機構の廃炉措置研究開発センター(通称、ふげん)の管理区域内に開設された高経年分析室(ホットラボ)に導入されている装置を用いた。この装置は、米国 Imago 社(現 CAMECA 社)製の LEAP3000XHR であり、質量分解能を向上させるためにリフレクトロンが装備されたもので、質量数の違いが少ない元素を多く含む実用の鉄鋼材料の分析には最適なモデルである。また、パルス電圧の印加に代えてレーザー照射を行うことができるため、半導体や酸化物等の電気伝導性の悪いもしくは無い材料や電圧パルスにより破壊されやすい材料に対しても適用することができる。本実験では、電圧パルスによる測定を採用して試料温度 50 K (-223°C)で行った。

イオン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)加工装置を用いて試験片を作製した。使用した FIB は INSS が所有する装置(HITACHI FB2000A)に加えて、3DAP とともに高経年分析室に導入されている装置も用いた。この装置は、HITACHI 製の集束イオン/電子ビーム加工観察装置(nanoDUE'T NB5000)であり、超高速加工 FIB と高分解能 FE-SEM を一体化した最新のモデルで高精度加工が可能である。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 × 2 × 20 μm)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 600 nm の深さが針先端の分析領域になるように加工した。これは、ナノインデンテーションにより硬さが測定される領域の中央付近のマイクロ組織変化を調べるために設定したものである。なお、各試料について 5 × 10<sup>6</sup> 個以上の原子を測定して、測定領域 1.5 × 10<sup>-22</sup> m<sup>3</sup> (150,000 nm<sup>3</sup>) 以上の原子マップを取得した。

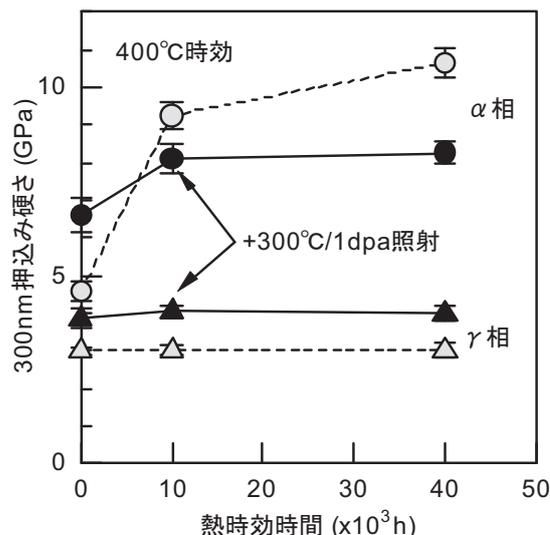


図2 熱時効と照射による硬さの変化

## 3. 結果

### 3.1 硬さ測定

図2には、時効材および時効照射材のフェライト相(α相)とオーステナイト相(γ相)のナノインデンテーション硬さの測定結果を熱時効時間に対して示した。熱時効時間0のデータは未時効材のものである。熱時効によりフェライト相は著しく硬さが増加するのに対して、オーステナイト相では明確な硬さの変化は認められない。照射の効果についてみると、未時効材のフェライト相ではイオン照射により硬さが増加するのに対して、時効材では硬さが減少した。これに対してオーステナイト相では時効によらずほぼ一定量の硬化を示した。

### 3.2 3DAP 測定

図3に40kh時効材と40kh時効照射材のフェライト相の原子マップを示した。クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、シリコン(Si)、マンガン(Mn)について示しており、アトムプローブの原理上Feと分離できない質量58のNiは除外している。また、Cr濃度の変調やNiとSi、Mnの集積を明確に示すために奥行きを5nmとするとともに、両マップのスケールを合わせることで大きさと数密度の直接比較ができるように配慮している。フェライト相の3DAP測定の結果、時効材ではスピノーダル分解によるCr濃度の変調が観

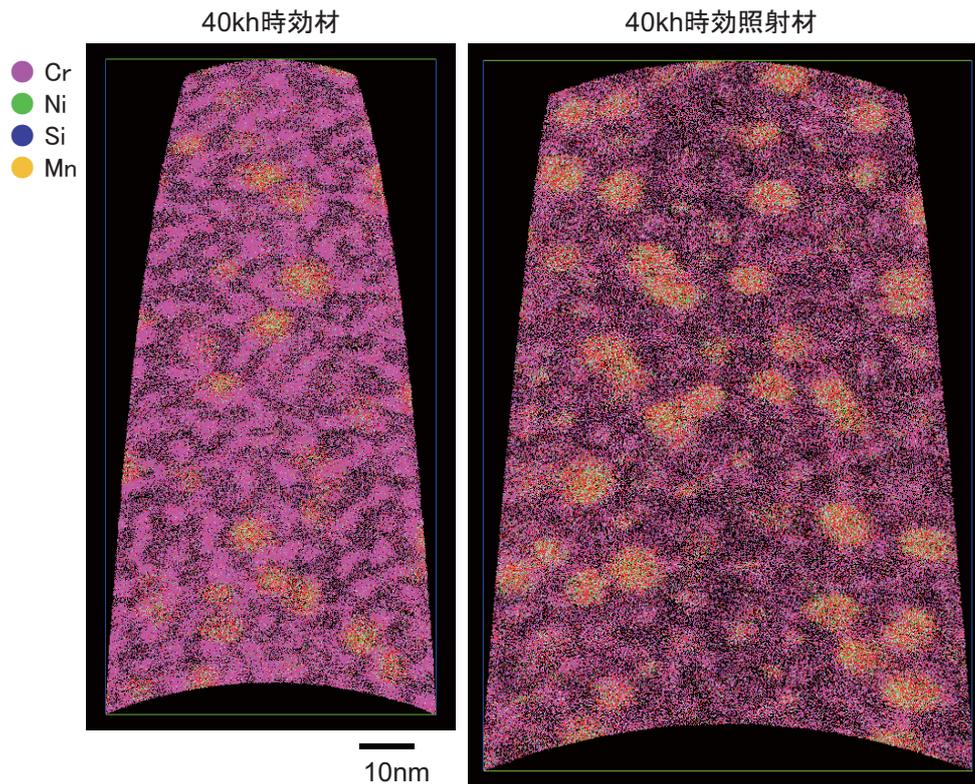


図3 40kh 時効材と 40kh 時効照射材の原子マップ

察され、Cr が濃化した  $\alpha'$  相の形成と Ni と Si, Mn が集積したクラスタが認められた。また、クラスタにはモリブデン (Mo), リン (P), 炭素 (C) の集積も認められ、いわゆる G 相 ( $M_6Ni_6Si_7$ ,  $M=Mn, Mo$ ) と想定される。なお、未時効材では Cr 濃度の変調等のナノメートルスケールでの組成分布の変化は確認されなかった。照射による影響についてみると、時効照射材でも  $\alpha'$  相とクラスタの存在が認められたが、時効したままに比べて Cr 濃度の変調が小さくなるとともにクラスタは成長する傾向が認められた。一方、未時効照射材では Cr 濃度の変調は観察されず、Ni/Si/Mn が集積したクラスタのみが観察された。また、未時効照射材で観察されたクラスタの大きさは時効材で観察されたクラスタに比べて小さい傾向があった。

## 4. 考察

### 4.1 $\alpha'$ 相組織に対する照射の影響

図4に時効材と時効照射材のフェライト相の Cr 原子マップを比較して示した。10,000 時間時効でも時効したままに比べて照射後に Cr 濃度の変調が小さく

なることが分かる。照射の影響を定量的に調べるために、これらの Cr 濃度の分布解析を実施した<sup>(11)</sup>。3DAP 観察で測定された全原子を 100 個ずつのブロックに分けてその中の Cr 濃度を解析して Cr 濃度の頻度分布を求めた。図5(a)に Cr 濃度の頻度分布の解析結果を示した。なお、3DAP 測定で求めた Cr 濃度の平均値と標準偏差から正規分布を仮定して計算した分布も同時に示した。Cr 濃度の変調が小さくなるほど二項分布に近づくことになる。時効材では、Cr が濃化した  $\alpha'$  相の形成に伴う高濃度側の分布のふくらみが存在するとともに、Fe が濃化した  $\alpha$  相の形成に伴いピーク位置が低濃度側にシフトした。10kh 時効材と 40kh 時効材の結果を比較すると、40kh 時効材で高濃度側の分布のふくらみが大きくなっており、スピノーダル分解が 10kh 時効材より進行していることが分かる。時効照射材は、高濃度側の分布のふくらみが時効材と比較して大きく減少しているとともに、ピーク位置も二項分布に近い位置に変化しており、照射により大きく Cr 濃度の変調が回復していることが分かる。また、10kh 時効照射材と 40kh 時効照射材の結果を比較すると、両者は類似した分布であり、同程度まで Cr 濃度の変調が回復していることが推察され

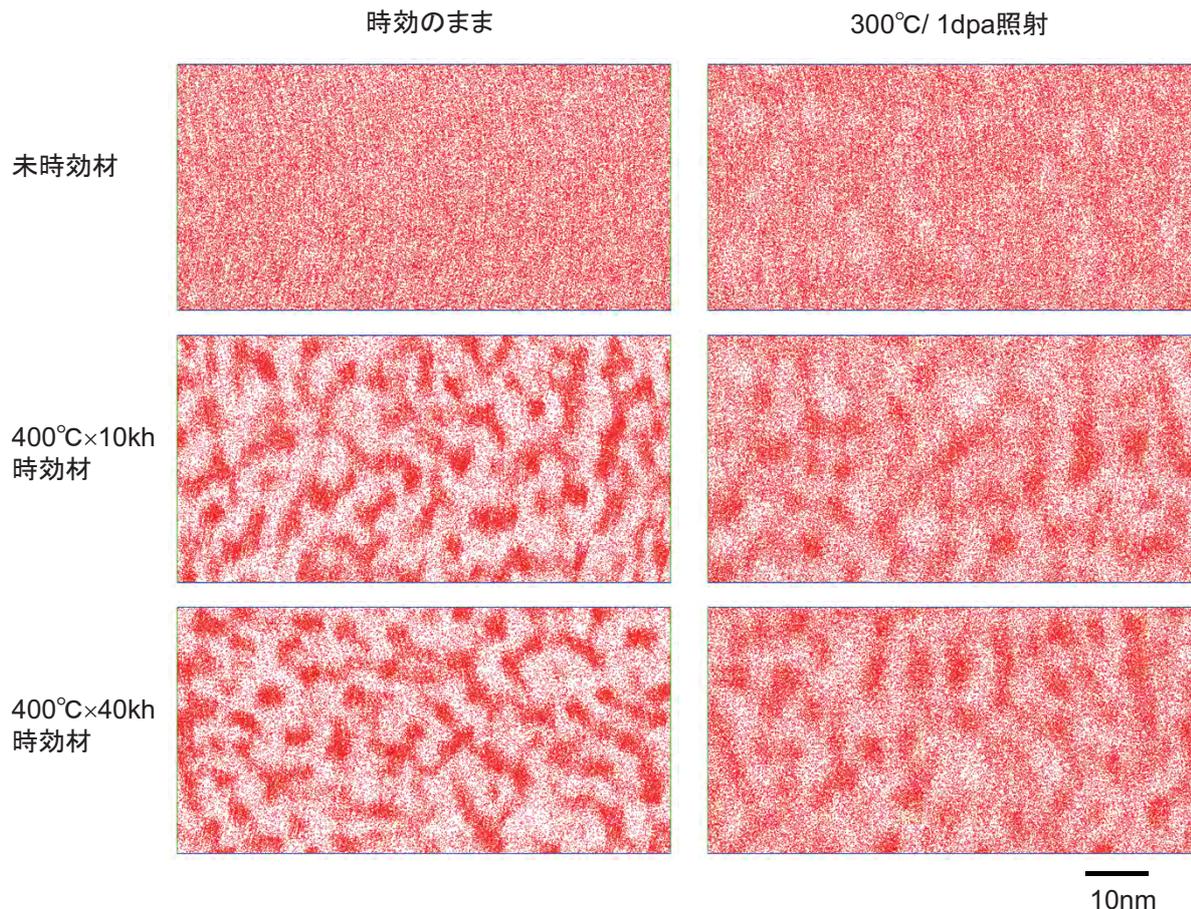


図4 時効材と時効照射材のフェライト相のCr原子マップの比較 (ボックスサイズ:  $40 \times 80 \times 5\text{nm}$ )

る。図5 (b)には、図5 (a)に示したCr濃度の頻度分布と二項分布との差を示した。高Cr濃度側で0以上を示す部分がCrの濃化した領域に対応する。そこで、この部分から $\alpha'$ 相の平均Cr濃度を算出した。図6に求めた $\alpha'$ 相の平均Cr濃度を時効時間に対してプロットした図を示した。時効材では時効時間の増加に伴いスピノーダル分解の進行により $\alpha'$ 相の平均Cr濃度は増加する傾向がある。照射効果についてみると、照射により $\alpha'$ 相の平均Cr濃度は減少しており、10kh時効照射材と40kh時効照射材ではほぼ同じ値であった。10kh時効照射材がよりスピノーダル分解が進行した40kh時効照射材と同程度のCr濃度の変調状態であることは、今回のイオン照射条件下でスピノーダル分解が非平衡定常状態にあることを示唆するものである。

また、未時効照射材ではCr濃度の変調は観察されなかった。これは、今回の照射条件下では照射のみで相分離が生じないことを示している。さらに、Cr濃度の変調の減少はいわゆる照射促進相分離ではなくス

ピノーダル分解が抑制されたことを示しており、照射効果としてスピノーダル分解の抑制が示唆された。なお、スピノーダル分解に対する中性子照射の影響がMillerらによりFe-Crモデル合金について報告されている<sup>(12)</sup>。その中で、温度290°Cで照射量0.03dpa (照射時間2150時間)まで照射されたFe-32%Cr合金に生じたスピノーダル分解は平衡状態から見積もられる程度まで進行しておらず、溶解度ギャップが中性子照射下で狭くなる可能性が述べられている。結晶構造の規則化-不規則化の相変化に対する照射効果については、超高压電子顕微鏡による照射実験などから比較的によく調べられ、優れたレビューも多くまとめられている<sup>(13)</sup>。規則化-不規則化の相変化の平衡状態図は照射により形状が変化し、低温側で閉じたリング状の様相を呈する。また、損傷速度によっても変化し、損傷速度が速くなるほど低温側が閉じる温度が低くなり最終的には規則相は消失する。同様な照射効果がスピノーダル分解等の相分離にも生じることが予測される。材料は異なるが損傷速度の大きく異なるイオ

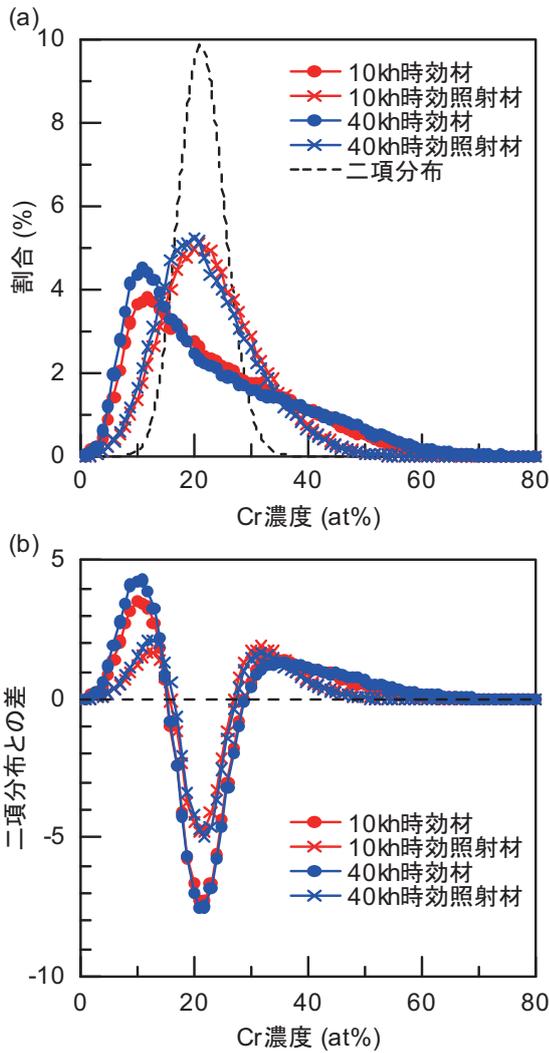


図5 Cr原子分布の分散化分析結果(a)Cr濃度分布(b)二項分布との差

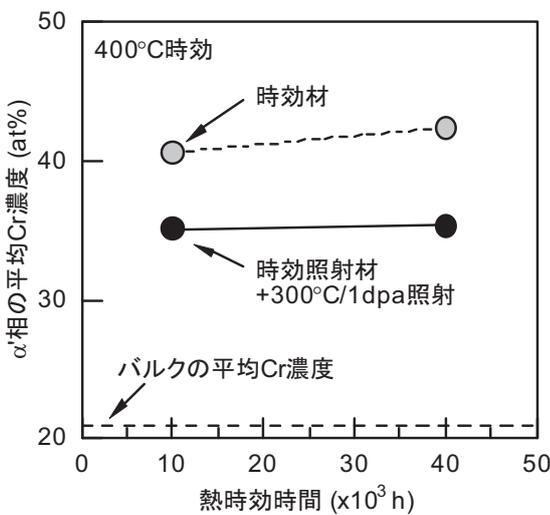


図6  $\alpha$ 相の平均Cr濃度の時効時間と照射による変化

ン照射と中性子照射の結果をあわせて考えると、規則相-不規則相の相図に知られるような照射による閉じた曲線への変化<sup>(13)</sup>といったダイナミックな相図の変化がスピノーダル分解でも生じることを実験的に直接示したものと考えられる。

#### 4.2 クラスタに対する照射の影響

Crが濃化した $\alpha'$ 相の形成とともに観察されたNi/Si等が集積したクラスタに対する照射の影響を検討した。図7は、時効材と時効照射材のフェライト相中のNiとSi, Mn, Moの原子マップを比較したものであり、図4に示したCr原子マップと同じ領域である。時効材では直径10nm程度のMn/Ni/Si/Moが集積したクラスタが観察されG相( $M_6Ni_{16}Si_7$ ,  $M=Mn, Mo$ )に相当する<sup>(4)</sup>。一方、時効照射材では、直径10nm程度のクラスタ以外に、より微細なクラスタが多数観察された。また、同様の微細なクラスタは未時効照射材でも観察された。これらの結果は、イオン照射が新たなクラスタ形成を生じさせていることを示すものである。

クラスタに対する照射の影響を定量的に検討するため、再帰的探索アルゴリズムに基づくクラスタ解析プログラムを用いて解析を行った。本解析の手順は、(1)クラスタを構成するコア原子を定義し、設定した距離(以下、コア原子連鎖距離と呼ぶ)以内にあるコア原子の連鎖からクラスタのコアを抽出する。(2)クラスタを構成するコア原子から設定した距離(以下、周辺原子抽出距離と呼ぶ)以内にあるその他の原子(以下、周辺原子と呼ぶ)を抽出する。(3)周辺原子のうち設定した条件(一定の距離内にあるコア原子の数)に満たないものを取り除く。である。設定が必要なコア原子連鎖距離、周辺原子抽出距離、周辺原子の一部の除去条件については、原子炉容器鋼に中性子照射で形成するナノメートルスケールのクラスタで一般的に用いられる値を用いた。すなわち、コア原子連鎖距離と周辺原子抽出距離は0.5nmとし、周辺原子の一部の除去条件については0.5nm以内に2個以下しかコア原子を含まない場合とした。

まず、スピノーダル分解によるコア原子の局所的な集まりをクラスタと誤判定しないように、微細なクラスタが多数観察された未時効照射材のデータを用いてクラスタとして取り扱う集積したコア原子数の最小値を定めた。本研究におけるクラスタ解析では、特にクラスタへの明確な集積が認められたNiとSiをコア原

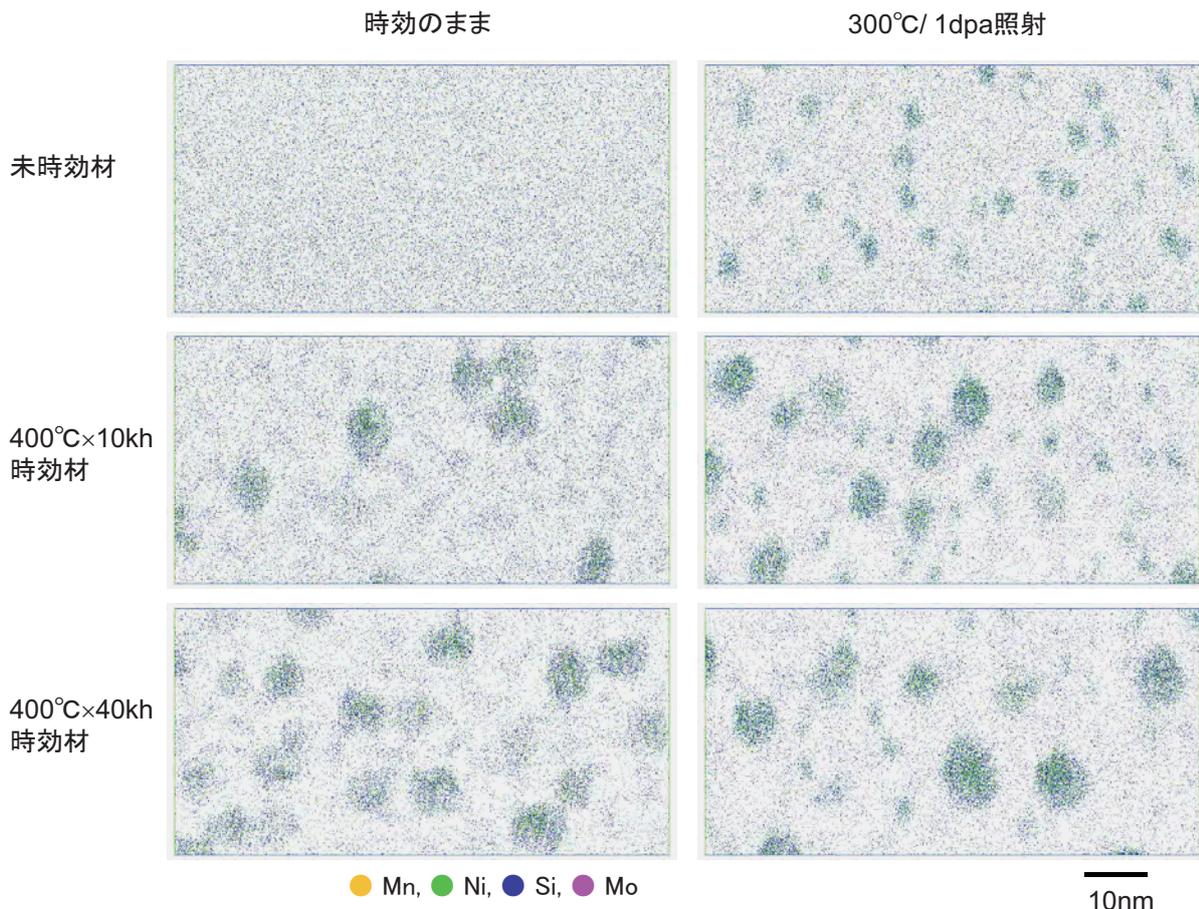


図7 時効材と時効照射材のフェライト相のMn/Ni/Si/Mo集積の比較 (ボックスサイズ：40 × 80 × 5nm)

子と仮定した. 図8に, コア原子数の最小値を 20, 50, 100 とした場合に抽出されたクラスタのサイズ分布を比較して示した. なお, コア原子の最小値 20 は原子炉容器鋼に中性子照射で形成するナノメートルスケールのクラスタでよく用いられる値である. コア原子の最小値 20 ではクラスタ直径が 2nm 付近と 4nm 付近にピークが認められた. これに対して, コア原子の最小値が 50 と 100 ではクラスタ直径が 4nm 付近にのみピークが認められる. また, ピークより小さい側の分布に僅かな違いがあるが, 50 から 100 へ増加させた影響は小さい. 本研究におけるクラスタ解析では, コア原子の最小値 20 で認められたクラスタ直径が 2nm 付近のピークは解析上の誤判定によると判断して, コア原子 (Ni と Si) が 50 個以上集積したものをクラスタとして取り扱うことにした.

図9に, クラスタ直径の分布を示した. ここではクラスタの大きさはギニエ半径で定義した.  $n$ 個の原子で構成されるクラスタのギニエ半径 ( $r_g$ ) は次式で計算される.

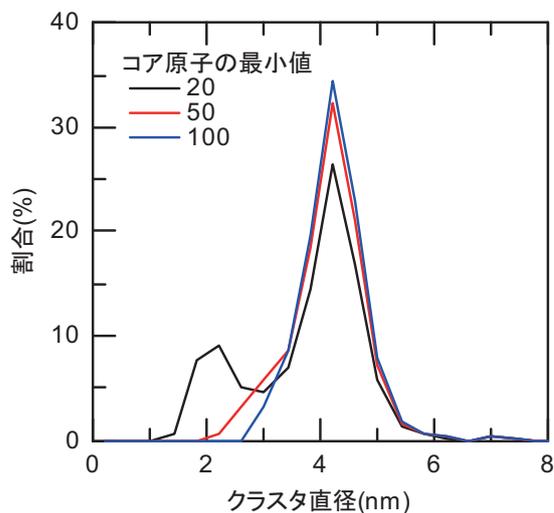


図8 クラスタ解析により抽出されるクラスタサイズ分布のコア原子の最小値による変化 (未時効照射材による)

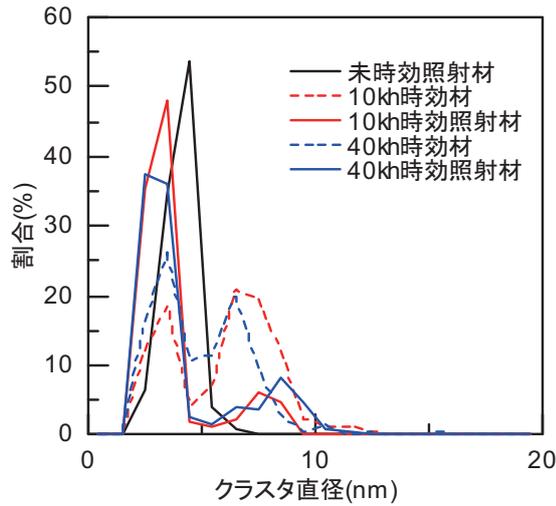


図9 クラスタ直径の分布

$$r_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2 + (z_i - z_0)^2\}}{n}}$$

ここで、 $x_i, y_i, z_i$ はそれぞれ各原子の $x, y, z$ 座標であり、 $x_0, y_0, z_0$ はクラスタの重心位置である。なお、解析により抽出されたクラスタのうちクラスタの重心から原子マップの外周までの距離がギニエ半径以下のものは、クラスタの一部しか原子マップに含まれない可能性があるためにクラスタの大きさの評価には使用しなかった。また、回転楕円体形状のクラスタについては長軸方向にコア原子濃度分布を求めて2個以上のピークがある場合にも大きさの評価には使用せずデータ精度向上を図った。未時効照射材では、クラスタ直径は5nm付近に単一のピークがある分布であり、平均値は4.1nmであった。一方、時効材と時効照射

材では、クラスタ直径は3nm付近と7~8nm付近に2つのピークをもつ分布であり、5nm付近に大きな谷が存在した。このため、直径5nmをしきい値に小クラスタと大クラスタの2種類に分けて評価することとした。クラスタの平均直径、数密度、平均組成を表2にまとめて示した。なお、クラスタ解析で抽出された質量数58の原子はFeの同位体の存在比約0.3%から評価するとほとんどがNiと考えられるため、クラスタ内の質量数58の原子はNiとして取り扱った。

図10にクラスタの直径と数密度の比較を示すとともに、図11にクラスタの平均組成の比較を示した。小クラスタの大きさは照射によりほとんど変化しないが、大クラスタでは照射により大きくなる傾向が認められた。一方、数密度については、小クラスタでは照射により増加する傾向があり、10kh時効材では大きく増加した。また、大クラスタについては、10kh時効材ではほとんど変化しなかったが、40kh時効材では減少する傾向が認められた。なお、直径と数密度の相関を見ると、小クラスタについては一定の関係は認められないが、大クラスタについては直径が小さいほど数密度は大きい関係が認められた。これは、クラスタの体積率で照射の影響を評価すると大クラスタでは照射は大きく影響しないことを示唆する。次に、クラスタの組成についてみると、小クラスタでは時効材と時効照射材で違いがあるのに対して、大クラスタでは40kh時効照射材で僅かに違いが見られるがその差は大きくないことが分かった。時効材中の小クラスタはCr濃度が高くFe濃度が低い傾向がありMoとMn濃度も高い傾向がある。また、時効時間の長い40kh時効材の方がSiとNi濃度が高くCr濃度が低い傾向があり、大クラスタの組成に近づく傾向が認められ

表2 クラスタの解析結果のまとめ

試料	クラスタ分類	直径 (nm)	数密度 ( $\times 10^{23}/m^3$ )	組成 (at%)					
				Fe	Cr	Ni	Si	Mo	Mn
未時効照射材	小クラスタ	4.08	19.7	41.23	13.67	24.33	17.60	1.27	1.20
10kh 時効材	小クラスタ	3.16	1.0	31.65	22.12	19.62	17.21	6.44	2.12
	大クラスタ	7.39	3.9	25.10	13.45	30.13	19.13	6.10	4.68
10kh 時効照射材	小クラスタ	3.12	11.6	46.10	14.19	20.02	17.11	1.62	0.62
	大クラスタ	7.45	4.6	27.48	13.22	30.14	18.94	4.66	4.22
40kh 時効材	小クラスタ	3.43	5.5	30.57	17.39	23.09	21.27	4.87	1.86
	大クラスタ	6.87	4.9	24.39	13.87	29.49	20.98	5.27	4.73
40kh 時効照射材	小クラスタ	3.06	7.0	50.45	14.45	17.61	15.92	0.95	0.36
	大クラスタ	8.22	2.2	34.71	13.34	27.27	18.12	3.15	2.46

クラスタ分類については、「小クラスタ」は半径が5nm以下、「大クラスタ」はそれ以上組成は主要元素についてのみ示す

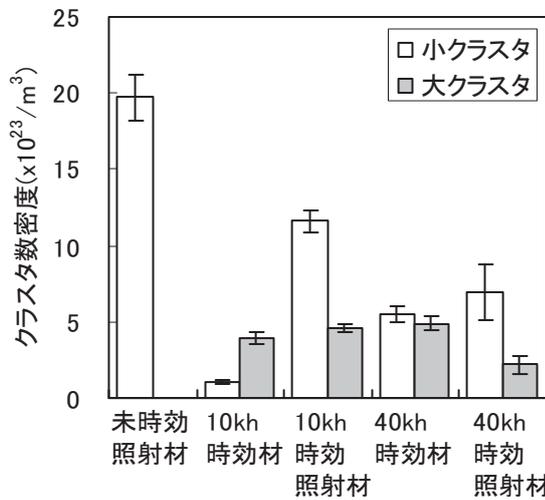
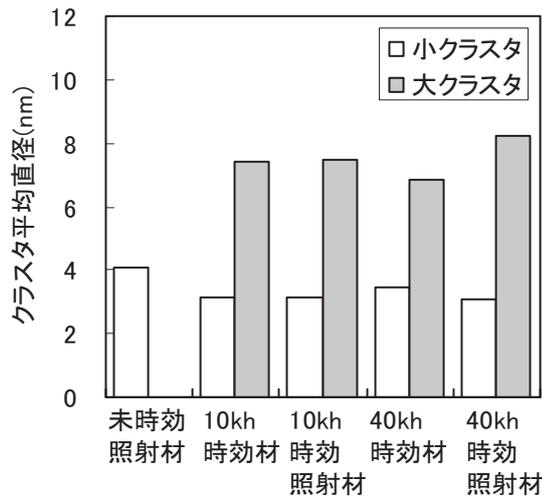
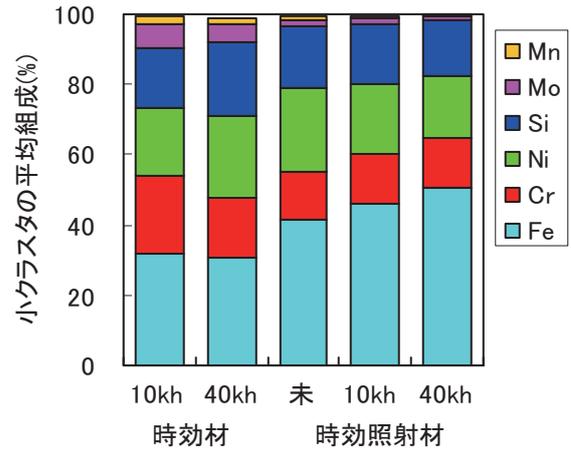
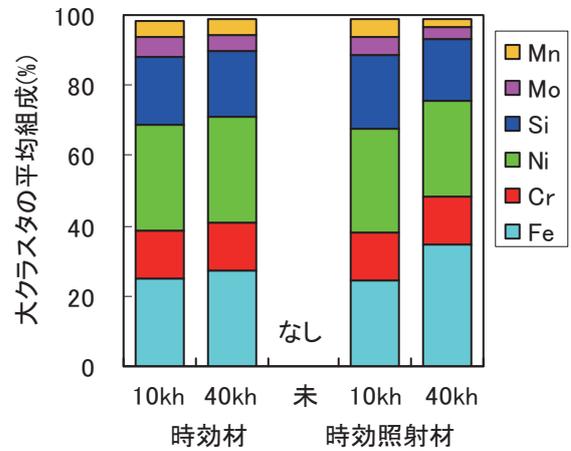


図10 クラスタの直径と数密度に対する照射の影響



(a) 小クラスタ(直径5nm以下)の平均組成



(b) 大クラスタ(直径5nm以上)の平均組成

図11 クラスタの平均組成に対する照射の影響

た。これは時効時間の増加によりクラスタの組成が熱平衡状態に近づくためと考えられる。一方、照射材中の小クラスタは時効材に比べてCr濃度が低くFe濃度が高い傾向がありMoとMn濃度が低い傾向がある。また、時効時間の増加に伴いFe濃度が増加しNiとSiをあわせた濃度が減少する傾向がある。これは長時間時効材の方が照射の影響をより強く受けることを示唆する。クラスタの組成解析の結果から、時効材と照射材でクラスタ解析により抽出されるクラスタは大きさや集積する元素が類似しているが、生成プロセスおよび形成場所が異なるものであることが示唆された。すなわち、照射材中の小クラスタがMnやMoのような母地のFeに対してオーバーサイズの原子をほとんど含まないことは照射下でのクラスタ形成が空孔機構を主因とするのではなくNiやSiのアンダーサイズ元素の格子間原子とのダンベル拡散によりコントロ

ールされていることを示唆する。なお、中性子照射されたフェライト鋼でG相の照射促進析出が起こることがGellesとThomasにより報告されており、その機構としてアンダーサイズ元素のSiが照射欠陥と優先的に相互作用することが提案されている<sup>(14)</sup>。また、時効材中の小クラスタが高い濃度でCrを含むことは、クラスタ解析上Crは周辺原子としてコア原子の周りから取り込むためにクラスタがCr濃度の高い領域に存在していることを示唆する。すなわち、Crが濃化した $\alpha'$ 相内もしくは $\alpha'$ 相とFeが濃化した $\alpha$ 相の相境界に形成することが考えられる。

これらの結果から、クラスタに対する照射の影響としては、微小なクラスタに対しては核生成により数密度を増加させるが、G相と想定される大きいクラスタに対しては成長を促進することが示唆された。

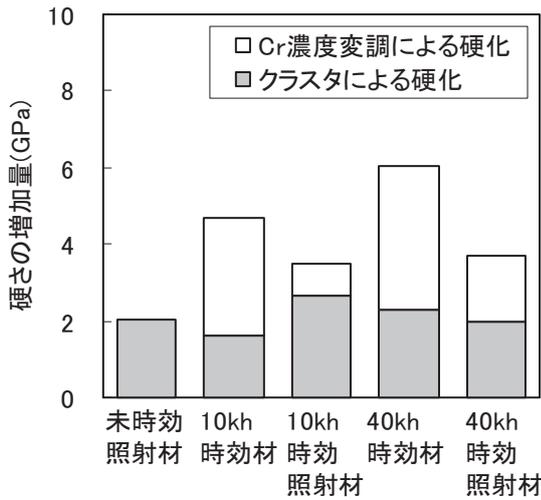


図 12 クラスタ形成および Cr 濃度変動による硬化量の比較

### 4.3 硬さとマイクロ組織との関係

Cr 濃度の変調とクラスタの形成による硬化を検討した。まず、未時効照射材に形成したクラスタと硬化量を検討することでクラスタ形成の硬化への寄与を評価した。クラスタによる硬化の基礎モデルとして Orowan モデルを用いた。このモデルではクラスタ形成による硬化量 $\Delta\sigma_c$ は次式で与えられる。

$$\Delta\sigma_c = \alpha G b \sqrt{N \cdot d}$$

ここで、 $N$ はクラスタの数密度、 $d$ は平均直径、 $G$ はせん断係数、 $b$ はバーガース・ベクトルの大きさ、 $\alpha$ は欠陥の種類により異なる硬化係数である。本検討では、耐力と硬さに比例関係 $\Delta\sigma = k \cdot \Delta H$ が成り立つと仮定して、

$$\Delta H = \frac{\alpha G b}{k} \sqrt{N \cdot d} \quad A = \frac{\alpha G b}{k}$$

硬さの増加量 $\Delta H$ とクラスタの密度と直径の積の平方根 $\sqrt{N \cdot d}$ の比例定数 $A$ を設定した。ここでは、クラスタの大きさの違いにより硬化係数は変化しないと仮定した。表 2 に示した未時効照射材に形成したクラスタの平均直径と数密度およびナノインデンテーション硬さ測定から求めた硬化量を用いて決定した比例定数 $A$ は 22.5N/m と算出された。この値を用いて計算した時効材と時効照射材のクラスタによる硬化量を図 12 に示した。また、測定された硬さとの差を計算することで見積もった Cr 濃度変動による硬化の寄与分も同

時に合わせて示した。なお、Cr 濃度変動による硬化は、Cr リッチフェライト相中では転位の運動が阻止され双晶変形が促進するためと考えられている<sup>(15)</sup>。時効材では硬化に対する Cr 濃度変動の寄与が大きいが、照射材ではクラスタによる寄与の方が大きくなった。この結果は、Cr 原子マップで観察された照射による Cr 濃度変動の緩和と良い一致を示した。

### 5. まとめ

2 相ステンレス鋼への照射の影響を明らかにすることを目的に、長期熱時効脆化させた 2 相ステンレス鋼をイオン照射して硬さの変化とマイクロ組織の変化を調べ、以下のことを確認した。

- 熱時効によりフェライト相中に  $\alpha'$  相と G 相が形成している。
- 照射により時効材中のフェライト相の硬化は回復するのに対して、オーステナイト相の硬さは増加する。
- 照射により G 相は成長し、 $\alpha'$  相は分解する傾向があり、フェライト相の硬化の回復と関係する。

その結果、Cr 濃度の変調の減少はいわゆる照射促進相分離ではなくスピノーダル分解が抑制されたことを示しており、照射効果として、スピノーダル分解の抑制とクラスタリングの促進が示唆された。これにより、イオン照射のように高い損傷速度条件下では、照射は脆化の促進因子ではなく、熱時効のみの場合に比べてスピノーダル分離を抑制することで脆化を低減する可能性が示唆された。

### 文献

- (1) 例えば、O.K.Chopra, NUREG/CR-4744,1992. H. M. Chung, *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, **50** (1992) 179. O.K.Chopra, NUREG/CR-4513 Rev.1 1994.
- (2) A. Trautwein, W. Gysel, ASTM STP 756 (1982) 165.
- (3) H.M. Chung, O.K. Chopra, *Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors*, PA, p. 359 (1988).
- (4) F. Danoix, P. Auger, *Materials Characterization*, **44** (2000) 177.
- (5) K.B. Alexander, M.K. Miller, D.J. Alexander, R.N. Nanstad, *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990) 314.

- (6) S. A. David, J. M. Vitek, D. J. Alexander, *J. Nondestr. Eval.*, **15**, 129 (1996).
- (7) NUREG-1801, Rev. 2, IGALL-17, US NRC (2010)
- (8) H. T. Tang, J. D. Gilreath, *Proc. SMiRT 18*, SMiRT18-D06-1 (2005).
- (9) J.F. Ziegler and J.P. Biersak, SRIM 2006 (Stopping and Range of Ion in Materials).
- (10) Y. Katoh, T. Muroga, T. Iwai, O. Motojima, *J. Japan Inst. Metals*, **61**, 191 (1997).
- (11) F. Danoix, B. Deconihout, A. Bostel, P. Auger, *Surface Sci.*, **266** (1992) 409.
- (12) M.K. Miller, R.E. Stoller, K.F. Russell, *J. Nucl. Mater.*, **230** (1996) 219.
- (13) P. Wilkes, *J. Nucl. Mater.*, **83** (1979) 166.
- (14) D. S. Gelles, L. E. Thomas, *Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies*, June 19-23, 1983, Snowbird, UT.
- (15) R. Wagner, *Czech. J. Phys.*, **31** (1981) 198.