

[16011]

鉄中の溶質・不純物原子の拡散における電子線照射効果の解明 Study on electron-irradiation effects on solute/impurity diffusion in iron matrix

外山健^{#A)}, 永井康介^{A)}, 井上耕治^{A)}, 吉田健太^{A)}, 南雲一章^{A)}, 下平昌樹^{A)}
Takeshi Toyama^{#A)}, Yasuyoshi Nagai^{A)}, Koji Inoue^{A)}, Kenta Yoshida^{A)}, Kazuaki Nagumo^{A)}, Masaki Shimodaira^{A)}
^{A)} Institute for Materials Research, Tohoku University

Abstract

Irradiation-enhanced diffusion of copper in iron matrix was investigated by using three-dimensional atom probe. The irradiation device for high-temperature irradiation at the 1st accelerator in JAEA Takasaki has been modified to enable three condition of irradiation temperature simultaneously. Diffusion-couples of copper-iron system were electron irradiated at 500 – 620 C, and then analyzed by three-dimensional atom probe. An enhancement in diffusivity of copper in iron by electron irradiation was observed below 570 C. On the other hand, almost no effects was observed in the solubility limit.

Keyword: radiation enhanced diffusion, reactor pressure vessel, three-dimensional atom probe

1. はじめに

原子炉圧力容器 (reactor pressure vessel: RPV) は、核燃料や一次冷却水を保持する大型の容器である。RPV は、十分な安全裕度をもった健全性の確保が必要な構造部材であり高靱性の鋼材を用いて造られているが、長期間の原子炉運転中には炉心からの中性子照射によって脆くなってしまう (RPV 鋼の照射脆化)。脆化の主因として、不純物元素である銅や溶質元素であるニッケル、マンガン等の微細析出物が知られている。この微細析出物の形成を理解するうえで、溶質・不純物原子の拡散係数は重要なパラメータであり、例えば、我が国の現行の予測式にも銅の拡散係数が入っている。

RPV 鋼の照射脆化研究で最も重要な鉄中の銅の拡散係数に関しては、従来は電子プローブ微小部分分析法や放射性同位元素を利用した順次切削法などを用いて測定されているが、これら手法の位置分解能の限界から数 μm – 数 $10\mu\text{m}$ といった大きな拡散長が必要だった。そのため、拡散係数の直接測定は 700°C 以上の高温領域に限られていた。これに対して、3次元アトムプローブ (three-dimensional atom probe: 3D-AP) を利用すればわずか数 10nm – 数 100nm の拡散長で十分であり、従来よりも大幅に低い温度領域で拡散係数を直接測定することが期待できる。これは、RPV 鋼の使用温度である 300°C 程度までの外挿をする際の精度と信頼性を向上させる上で重要である。そこで、我々はこれまでに、純 Fe 中および RPV 実用鋼中における拡散係数および析出物形成の駆動力を考える上で重要な固溶限濃度を 3D-AP 測定から求めてきた [1, 2]。

ところで、原子は原子空孔や格子間原子を介して拡散するから、それらが大量に導入される照射下では、一般に拡散が大きく促進される (照射促進拡散) [3]。照射促進効果は計算機シミュレーションや反応速度論などでモデル計算されてはいるが、実験的な研究例は未だほとんど報告されていないのが現状である。そこで、本研究では、JAEA 高崎研 1 号加速

器を用いて基礎的な照射効果を評価可能なフレンケル対を導入し、電子線照射した鉄試料における溶質・不純物原子 (特に銅原子) の拡散を 3D-AP で観察する。これにより、熱時効の結果と比較することで照射促進効果を分離して、照射促進拡散を定量的に評価しようとする。また照射下における固溶限濃度も求める。

我々の最新の測定によれば、鉄中の溶質・不純物原子の拡散係数は室温付近では極めて小さい。そのため、測定可能な拡散長を得るためには、試料をある程度高温に保持した状態で電子線照射する必要があるものと考えられる。そのため、まず、高温照射装置の開発を行う。試料 ($5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度、10 枚程度) を真空中で $300\text{--}600^\circ\text{C}$ 程度に保持し、電子線照射 (2MeV 、数時間) を行う。そのうち、高温電子線照射実験を行う。照射試料は、高純度鉄を母材として銅を接合させた拡散対とする。照射後、東北大金研大洗施設にて 3D-AP 測定を行い、拡散対界面からの溶質・不純物原子プロファイルを求め、拡散係数および固溶限濃度を評価する。

今年度 (平成 28 年度) は、まず、平成 27 年度に作製した高温照射装置を改良し、一度の照射実験で複数の温度条件で照射できるようにする。これにより、実験の効率を上げられるようにする。それを用いて高温電子線照射実験を行ない、鉄中の銅の拡散に対する電子線照射効果を調べることを目的とする。

2. 高温照射装置の改良

高崎研 1 号加速器ご担当者のご協力を得て、前年度作製した高温照射装置を改良した。試料台の数を 3 個に増やし、それぞれの試料台に熱電対およびセラミックヒーターを備え、温度計測および温度制御を独立に行えるようにした。試料をセットした状態の試料台を図 1 に示す。熱電対を純鉄板 (試料と同一材質である純鉄を選定) にスポット溶接し、試料のすぐ近傍に置いた。試料台には冷却水が流され、セラミックヒーターも埋め込まれている。試料や

[16011]

熱電対の酸化を防ぐため、照射中は試料台を含むチェンバー全体に高純度ヘリウムガスが流される。

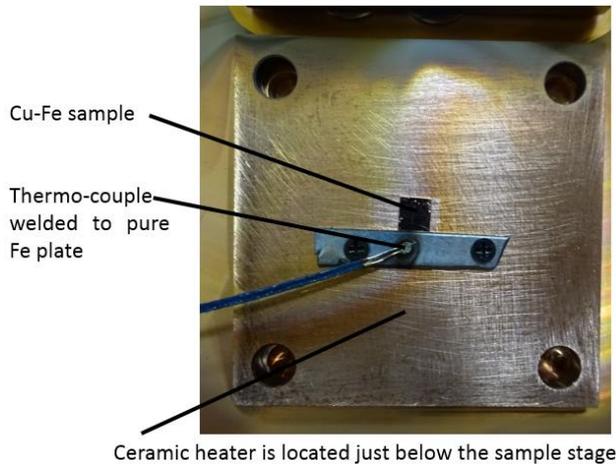


Figure 1. Photograph of the sample stage of the high-temperature-irradiation device for 1st accelerator in JAEA Takasaki.

3. 電子線照射および 3D-AP 測定

3.1 試料

母材として純鉄 (5N) を用いた。約 5 mm×5 mm×1 mm の板状に切断し、試料表面を研磨紙#2000 まで機械研磨した。化学研磨で機械加工層を十分に除去した後、直ちに試料を 10⁻⁵ Pa 以下まで真空引きした。さらに、真空チェンバー内にてアルゴンガスバタリングを施し試料表面を清浄にした後、銅を数 μm 蒸着した。銅の溶解は電子ビーム加熱で行なった。蒸着源である銅は純銅 (5N) を使い、予め硝酸 5% で化学研磨を行い、表面の酸化層を十分に除去しておいた。銅の蒸着厚は、本実験で期待される拡散距離 (数 100nm) に対して十分な大きさである。

3.2 照射

高崎研 1 号加速器にて電子線照射 (2MeV) を行った。電子線フラックスは約 3.7×10¹³ e/cm²/s であり、はじき出し照射率は約 1.3×10⁻⁹ dpa/s である。照射温度および照射時間は、500°C×22000 秒、530°C×22000 秒、570°C×10000 秒、570°C×32000 秒、620°C×7000 秒である。目標温度の±2°C 以内で照射を行なった。

3.3 3D-AP 測定結果

電子線照射された試料を集束イオンビームで加工し、銅-鉄界面を含むような 3D-AP 測定用の針状試料を作製した。3D-AP 測定では、銅-鉄界面での針状試料の破壊頻度を減少させるため、レーザーパルスモードを採用した。測定条件は、試料温度 55 K、レーザー強度 100 pJ、繰返し周波数 200 kHz とした。

図 2 に、銅および鉄のアトムマップをそれぞれ示す。測定領域の先端領域ではほぼ銅のみが検出され

ており、銅蒸着膜領域からの 3D-AP 分析を行えていることが分かる。銅は、銅-鉄界面を通して鉄母材に拡散していること、界面から離れるにしたがって銅原子の濃度が低くなることが分かった。また、銅への鉄の拡散も観察された。鉄は銅の中で析出しているように見られた。

なお、図中には示されていないが炭素、窒素、酸素も鉄母材中でわずかに検出された。その量は小さく、鉄母材に不純物として予め含まれていた量と同程度であった。また、銅-鉄界面近傍におけるこれら不純物元素の偏析や濃化は認められなかった。

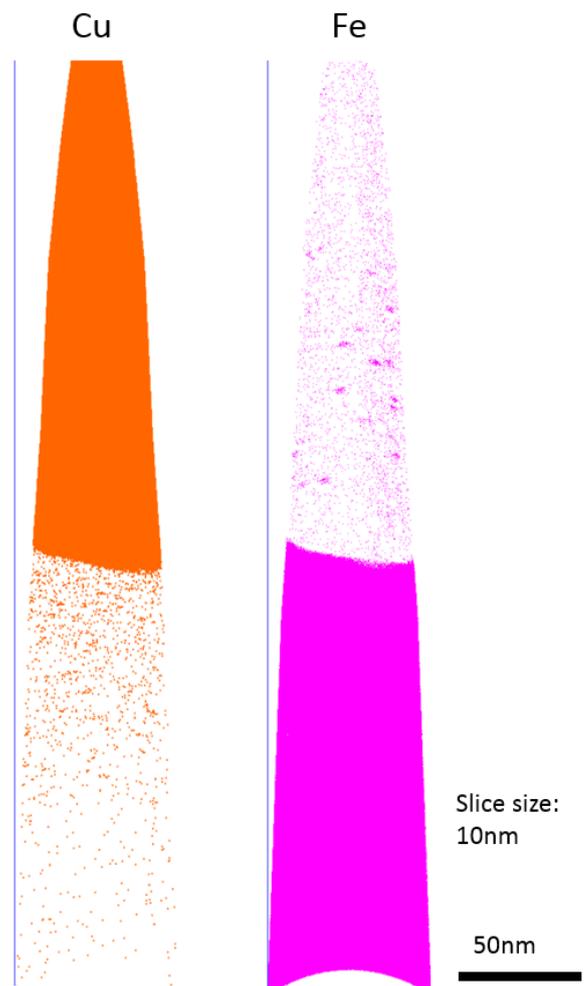


Figure 2. Three-dimensional atom maps of copper and iron for the electron-irradiated Cu-Fe diffusion couple. Diffusion of copper atoms from copper layer towards iron matrix was observed.

以上のアトムプローブ結果から、銅原子の濃度プロファイルを求めた。結果を図 3 に示す。銅-鉄界面を Distance = 0 nm とした。銅濃度は界面からはなれるほど減少しており、銅の拡散をよく測定できていることが分かる。

[16011]

.....(式 2)

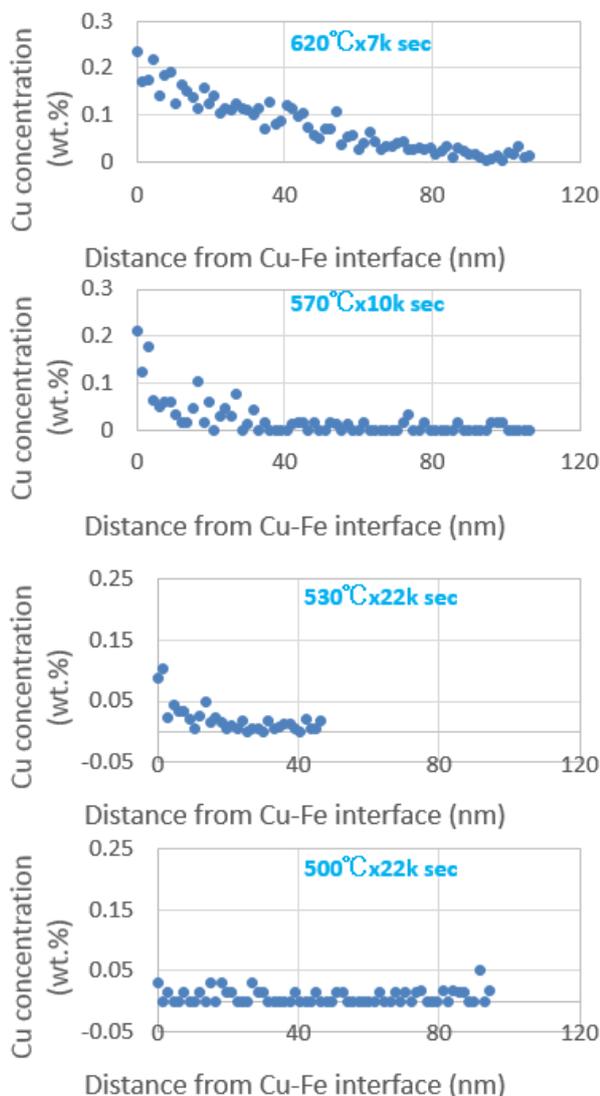


Figure 3. Cu concentration profiles for electron-irradiated Cu-Fe diffusion pairs.

図 3 の銅濃度プロファイルより、銅の拡散係数および固溶限を求める。ここで、非定常状態の拡散に対しては Fick の第 2 則が成り立つが、拡散係数 D が濃度に依存しない場合、以下の式が得られる。

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (式 1)$$

ここで、 c は銅濃度、 t は拡散時間、 x は距離である。本研究で作製した銅-鉄拡散対は、銅の膜厚が拡散長に対して十分厚いため、無限に銅を供給できると考えられる。このような半無限の拡散対での(式 1)の境界条件は、 $t = 0$ で $c = 0$ ($0 \leq x < \infty$)、 $t > 0$ で $c = c_0$ (c_0 は $x = 0$ の銅濃度で、固溶限濃度を与える)となる。このときの(式 1)の解は、

$$c(x, t) = c_0 \{1 - \text{erf}(x / 2\sqrt{Dt})\}$$

となる。ここで、 erf はガウスの誤差関数である。(式 2)を、 D および c_0 をフィッティングパラメータとして図 3 に適用した。得られた鉄中の銅の拡散係数を図 4 に示す。なお、500°C 照射した試料では、鉄中の銅濃度が非常に低かったため(温度が低いために固溶限濃度が非常に低いと考えられる)、フィッティングは行えなかった。参考のため、熱時効した場合の拡散係数 (Rothman, 1968, Salje, 1977, Toyama, 2014) および電子線照射した場合の拡散係数 (Le, 1992) も併記する。本研究の結果は、620°C の比較的高温の条件では、拡散係数は熱時効の場合とほぼ同一だった。すなわち、照射効果はほとんど見られなかった。一方、570°C では熱時効と比較して若干の増加が認められ、530°C では熱時効の場合の約 10 倍の値が得られた。これより、低温では照射によって拡散が促進されることが明らかになった。

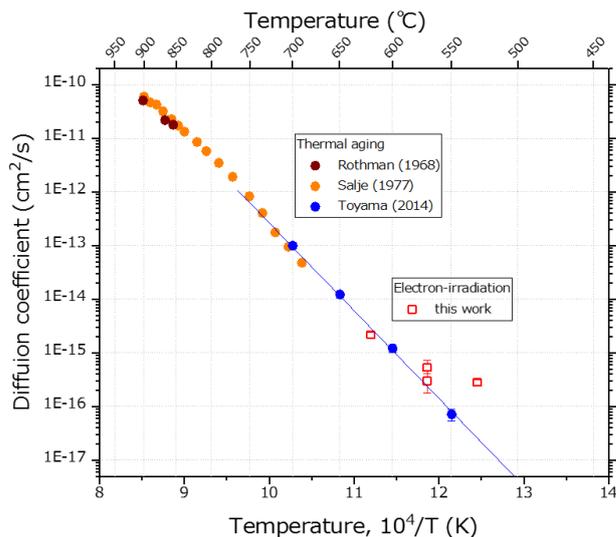


Figure 4. Diffusion coefficient of Cu in Fe.

本研究での電子線照射条件下で存在する原子空孔濃度を反応速度論的に計算したところ、530°C では、照射中に存在する原子空孔濃度 (= 熱平衡空孔濃度 + 照射欠陥濃度) は、熱平衡空孔濃度の約 10 倍と評価された。このことは、観察された照射効果は原子空孔濃度から説明できる可能性を示唆している。一方、電子線照射効果の報告例 (Le, 1992) の結果と比べると、本研究で得られた値は Le らの結果よりも約 1 桁も小さかった。この差異の原因は未だ不明だが、銅-鉄の界面効果が寄与している可能性が考えられる。

図 6 に、鉄中の銅の固溶限濃度を示す。参考のため、熱時効した場合の固溶限濃度 (Salje, 1977, Perez, 2005, Toyama, 2014) も併記する。本研究で得られた値は、熱時効の場合とほぼ同一であった。したがって、鉄中の銅の固溶限に対する照射効果はほとんどなく、過剰な原子空孔の存在による強制固溶は生じていないことが分かった。

[16011]

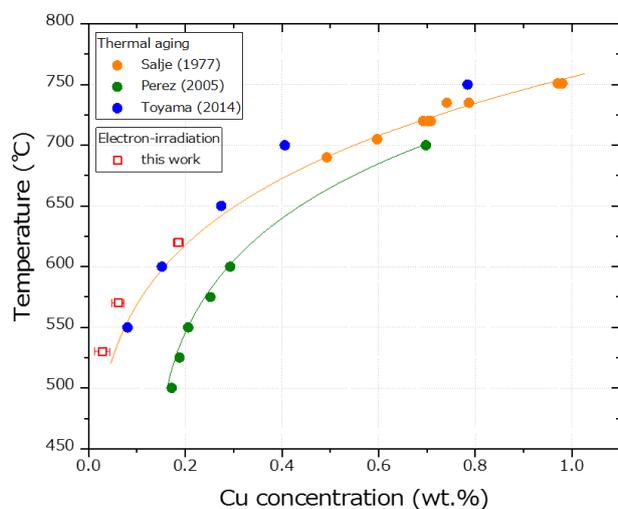


Figure 5. Solubility limit of Cu in Fe.

4. まとめ

1号加速器用の高温電子線照射チェンバーを改造し、3つの温度条件で同時に照射できるようにした。これを利用して銅-鉄拡散対を500-620°Cで照射して3D-AP測定によって銅の濃度プロファイルを求め、鉄中の銅の拡散および固溶限を評価した。570°C以下では照射によって拡散が促進されることが分かった。その程度は、530°Cで熱時効下の約10倍であった。一方、固溶限濃度への照射効果はほとんど見られないことも明らかになった。

参考文献

- [1] T. Toyama, F. Takahama, A. Kuramoto, H. Takamizawa, Y. Nozawa, N. Ebisawa, M. Shimodaira, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, The diffusivity and solubility of copper in ferromagnetic iron at lower temperatures studied by atom probe tomography, *Scr. Mater.* 83 (2014) 5-8.
- [2] M. Shimodaira, T. Toyama, F. Takahama, N. Ebisawa, Y. Nozawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, Diffusivity and Solubility of Cu in a Reactor Pressure Vessel Steel Studied by Atom Probe Tomography, *Mater. Trans.* 9 (2015) 1513-1516.
- [3] R. Sizmann, The effect of radiation upon diffusion in metals, *J. Nucl. Mater.* 69&70 (1968) 386-412.