

[17007]

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

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)}, C. Zhao^{A)}
Takeshi Toyama^{#,A)}, Yasuyoshi Nagai^{A)}, Koji Inoue^{A)}, Kenta Yoshida^{A)}, Kazuaki Nagumo^{A)}, Masaki Shimodaira^{A)},
Can Zhao^{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 QST Takasaki has been modified to enable three condition of irradiation temperature simultaneously. Diffusion-couples of copper-iron system and iron-copper dilute alloys were electron irradiated at 250 – 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. The enhancement mechanism is discussed by using reaction equations.

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、QST 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。

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、試料 ($5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度、10 枚程度) を真空中で $200 - 600^\circ\text{C}$ 程度に保持し、電子線照射 (2MeV 、数時間) を行う。照射試料は、通常の拡散実験にならひ、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、拡散対界面からの銅原子濃度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。なお、 500°C 以下の温度では、鉄中の銅の固溶限濃度が非常に低くなり、3D-AP 測定における検出限界濃度 (鉄中の銅の場合、おおよそ $0.05\text{wt.}\%$ 程度) よりも低くなる可能性が考えられる。その場合、銅の濃度プロファイルを測定できず、拡散係数を評価できない恐れがある。そこで、鉄中の銅の析出挙動から拡散係数を評価することを考え、鉄-銅 2 元系希薄合金 (Fe-1.0wt.%Cu 合金) も上記と同様にして電子線照射する。これらにより、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今年度の目的とする。

2. 試料および電子線照射

2.1 試料

銅-鉄拡散対について、母材として純鉄 (5N) を

[17007]

用い、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、真空チャンバー内にてアルゴンガススパッ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) を用い、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。

鉄-銅 2 元系希薄合金について、上記と同様の高純度鉄および銅をアーク溶解し、約 5 mm×5 mm×1 mm の板状に切断し、化学研磨で機械加工層を十分に除去し表面を清浄にした。石英管に真空封入して 825°C で 4 時間保持し、氷水中に焼き入れた。焼き入れ後、再度化学研磨して表面を清浄にした。一部の試料は電子線照射し、残りの試料は電子線照射はせず熱時効した。熱時効条件について、時効温度は照射温度と同一、時効時間は照射時間と同一とした。

2.2 照射

高崎研 1 号加速器にて電子線照射 (2 MeV) を行った。電子線フラックスは約 $3.7 \times 10^{13} \text{ e/cm}^2/\text{s}$ であり、はじき出し照射率は約 $1.3 \times 10^{-9} \text{ dpa/s}$ である。前年度 (平成 28 年度) までに本課題の中で開発した照射装置を用いて照射した。照射温度および照射時間は、250°C×32400 秒、310°C×32400 秒、390°C×32400 秒、475°C×32400 秒、550°C×32400 秒、570°C×14400 秒、620°C×7200 秒である。目標温度の $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内で照射を行なった。試料の酸化を防ぐため、高純度ヘリウムガス雰囲気中で照射した。

3. 3D-AP 測定

3.1 3D-AP 測定用の試料作製

電子線照射された試料を集束イオンビームで加工し、3D-AP 測定用の針状試料を作製した。拡散対では、銅-鉄界面を含むような試料とした。

3.2 3D-AP 測定結果 (拡散対)

図 1 に、電子線照射された拡散対試料の銅および鉄の原子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。

図 2 に、各照射温度で照射された拡散対試料における銅濃度プロファイルを示す。銅-鉄界面からの銅拡散が観察された。なお、500°C 照射では、銅濃度は非常に低く、3D-AP 測定における検出限界程度であった。これは、銅の固溶限濃度が低いためと考えられる。

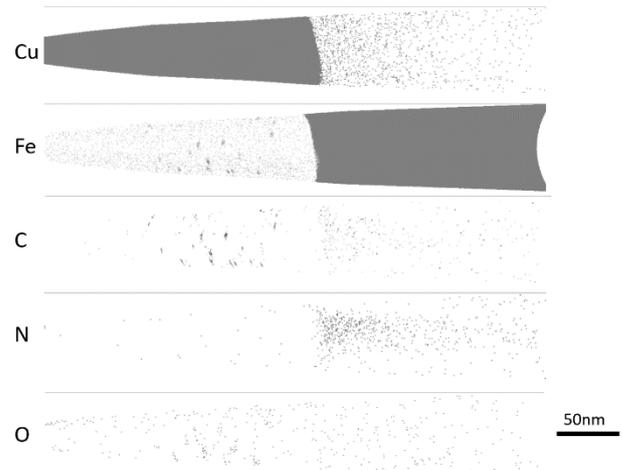


Figure 1. Atom maps for Cu, Fe, C, N and O in the electron-irradiated Cu-Fe diffusion pair. The electron irradiation condition is at 620C for 2 hours.

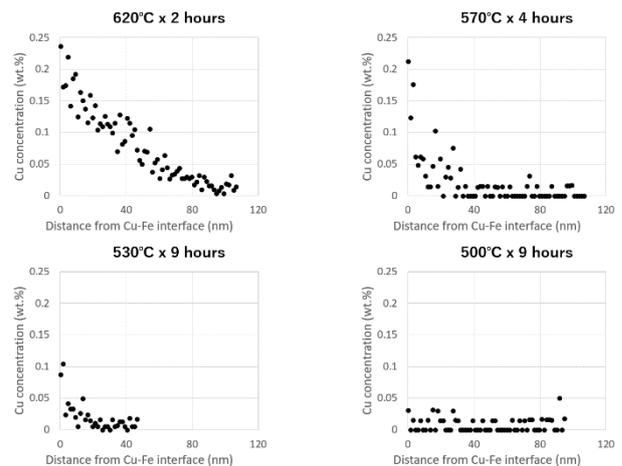


Figure 2. Cu concentration profiles in the electron-irradiated Cu-Fe diffusion pair.

3.3 3D-AP 測定結果 (Fe-Cu 合金)

図 3 に、電子線照射された Fe-Cu 合金および熱時効された Fe-Cu 合金の銅の原子マップをそれぞれ示す。550°C および 475°C で熱時効された試料では、銅析出物が明瞭に観察された。一方、390°C および 310°C で熱時効された試料では、銅原子の分布はほぼ一様であり銅析出物は観察されなかった。電子線照射された試料では、いずれの照射温度でも銅析出物が明瞭に観察された。250-475°C では、銅析出物の寸法や数密度には大きな差異は見られなかった。550°C では、250-475°C に比べて、析出物の寸法が大きく、析出物の数密度は小さかった。

[17007]

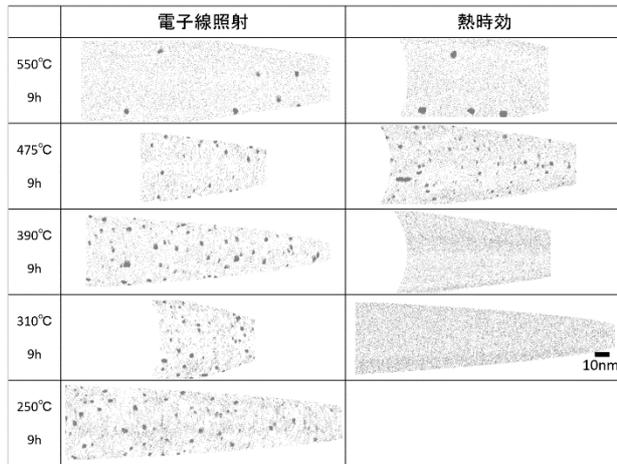


Figure 3. Atom maps for Cu in the electron-irradiated or thermally-aged Fe-1.0wt.%Cu alloys.

4. 拡散係数の導出

4.1 銅濃度プロファイルからの拡散係数の導出

図 2 に示した銅濃度プロファイルから銅の拡散係数および固溶限を求める。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。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (式 1)$$

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、

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

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 2 に適用した。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、フィッティングは行えなかった。

4.2 銅析出挙動からの拡散係数の導出

図 3 に示した銅析出物の形成カイネティクスから銅の拡散係数を求める。鉄中に銅析出物が存在し析出物が成長するとき、成長過程は銅の拡散によって支配されると考えると(図 4)、拡散係数 D は下記の式によって表される[4]。

$$D = \frac{R_s^2}{3t} \left(\frac{c_p - c_l}{c_{M0} - c_l} \right)^{\frac{1}{3}} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1-x^3}{(1-x)^3} - \sqrt{3} \tan^{-1} \left(\frac{2x+1}{\sqrt{3}} \right) + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \right\} \dots \dots \dots (式 3)$$

なお、

$$R_s = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad x = \left(\frac{c_{M0} - c_M}{c_{M0} - c_l} \right)^{\frac{1}{3}}$$

である。ここで、 N は銅析出物の数密度、 c_M は鉄マトリックス中の銅濃度、 c_{M0} は析出前の鉄マトリックス中の銅濃度、 c_p は析出物中の銅濃度、 c_l は析出物とマトリックス界面における銅濃度、 t は拡散時間である。 N 、 c_M 、 c_{M0} 、 c_p は 3D-AP 測定から得られる値を用いた。 c_l も 3D-AP 測定から直接得られるはずだが、3D-AP 測定の位置分解能の限界のため、 c_l を精度良く求めることは困難であった。そこで、今回はその温度での銅固溶限濃度を c_l とした。 t は照射(熱時効)時間とした。

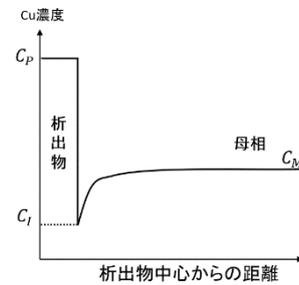


Figure 4. Illustrative drawing for the kinetics of Cu precipitation.

4.3 拡散係数の Arrhenius プロット

図 5 に、上記の方法によって得られた鉄中の銅の拡散係数を Arrhenius プロットで示す。参考のため、熱時効した場合の拡散係数 (Rothman, 1968、Salje, 1977、Toyama, 2014) も併記する。電子線照射下の拡散係数は、620°C の比較的高温の条件で

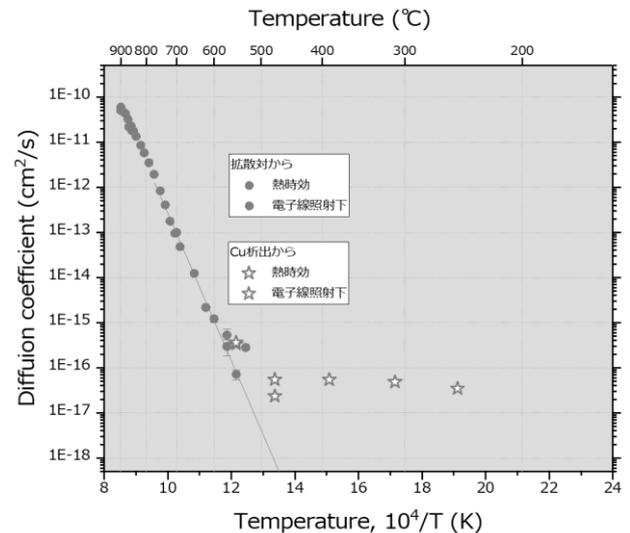


Figure 5. Diffusion coefficient of Cu in Fe.

[17007]

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。さらに低い温度である 475°Cでは、拡散係数は熱時効の場合よりもはるかに高くなることになった。390°C、310°C、250°Cでの拡散係数は、475°Cの場合のそれと比較してほぼ同一であることが分かった。

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。結果を図 6 に示す。

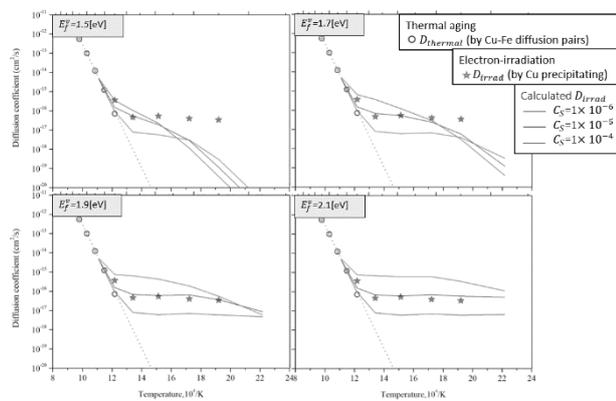


Figure 6. Diffusion coefficient of Cu in Fe estimated by reaction kinetic model.

本実験結果は、原子空孔の sink（一般的には、転位や粒界などが想定される）の濃度が非常に高いと仮定すると反応速度論的な計算で良く表されることが分かった。この場合、本研究で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。これを検討するためには、異なる原子空孔導入速度での実験が有用と考えられる。今後、電子線フラックスを変化させた実験を行ない、今回の実験結果と合わせて、鉄中の銅拡散に対する電子線照射効果の機構を明らかにしていく。

5. まとめ

昨年度までに開発した、QST 高崎研 1 号加速器用の高温電子線照射チェンバーを利用して、250-620°Cで銅-鉄拡散対および Fe-1.0wt.%Cu 合金を電子線照射し、3D-AP 測定によって銅の濃度プロファイルおよび銅の析出挙動を調べ、鉄中の銅の拡散に対する電子線照射効果を調べた。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。今回の実験時要件では、475°C以下では照射下の拡散係数はほぼ一定となることも分かった。今後、異なる電子線照射条件（特にフラックス）での実験を行ない、照射効果の機構を明らかにする。

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.
- [4] J. Burke, The kinetics of phase transformations in metals, Pergamon Press (1965), page 162 – 169.