

[18007]

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)}, C. Zhao^{A)}, 永井康介^{A)}, 井上耕治^{A)}, 吉田健太^{A)}, 南雲一章^{A)}
Takeshi Toyama^{#A)}, Can Zhao^{A)}, Yasuyoshi Nagai^{A)}, Koji Inoue^{A)}, Kenta Yoshida^{A)}, Kazuaki Nagumo^{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マンガン、ニッケル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[1]、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[2, 3]。

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)[4]。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。

昨年度までの本共同利用では、鉄中の銅の拡散に対する照射効果を明らかにした。電子線照射下では銅の拡散が数百–数千倍以上に促進されることを明らかにした。今年度の共同利用では、RPV 鋼の主要添加元素であるマンガンおよびニッケルが、鉄中の銅の拡散およびその照射促進効果に及ぼす影響をあきらかにすることを目的とする。

2. 試料および電子線照射

2.1 試料

母材として純鉄 (5N)、純銅 (5N)、純マンガン (3N)、純ニッケル (4N) を用い、Fe-1.0wt.%Cu、Fe-1.0wt.%Cu-1.5wt.%Mn、Fe-1.0wt.%Cu-0.7wt.%Ni 合金をアーク溶解で作製した。マンガン、ニッケルの濃度は、初期の RPV 鋼の組成に合わせた。約 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 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 電子線照射

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、はじき出し損傷率は約 $1.3 \times 10^{-9} \text{ dpa/s}$ である (はじき出しの閾エネルギーを 40 eV として計算)。前年度までに本課題の中で開発した照射装置を用いて

[18007]

照射した。照射温度は 390 °C または 250 °C とした。照射温度は目標温度の ±3 °C 以内で制御した。照射中の雰囲気は高純度ヘリウムガスとし、試料の酸化を防いだ。

3. 結果

図 1 に、電子線照射された Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-Ni 合金および熱時効された Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-Ni 合金の原子マップをそれぞれ示す。390 °C で熱時効された Fe-Cu-Mn 合金では、わずかに銅析出物が観察された。銅析出物には若干のマンガン偏析が見られた。390 °C で熱時効された Fe-Cu-Ni 合金でも銅析出物が観察されたが、銅析出物へのニッケル偏析ははっきりとは見られなかった。390 °C で電子線照射された Fe-Cu-Mn 合金では、熱時効された場合と比べて銅析出物が高密度に観察された。銅析出物の寸法は熱時効された場合と比べて大きかった。銅析出物にはマンガンの偏析が明瞭に観察された。390 °C で電子線照射された Fe-Cu-Ni 合金でも、熱時効された場合と比べて寸法の大きな銅析出物が高密度に観察された。銅析出物にはニッケルの偏析が明瞭に観察された。250 °C で電子線照射された Fe-Cu-Mn 合金でも銅析出物が観察された。390 °C で電子線照射された Fe-Cu-Mn 合金と比べると、銅析出物の寸法は小さいが、数密度はほぼ同一だった。

4. 議論

図 1 に示した銅析出物の形成カインेट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、拡散係数 D は下記の式によって表される[4]。

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

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。

図 2 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、Fe-Cu 合金の場合、昨年度までに報告したように、620°C の比較的高温の条件では、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

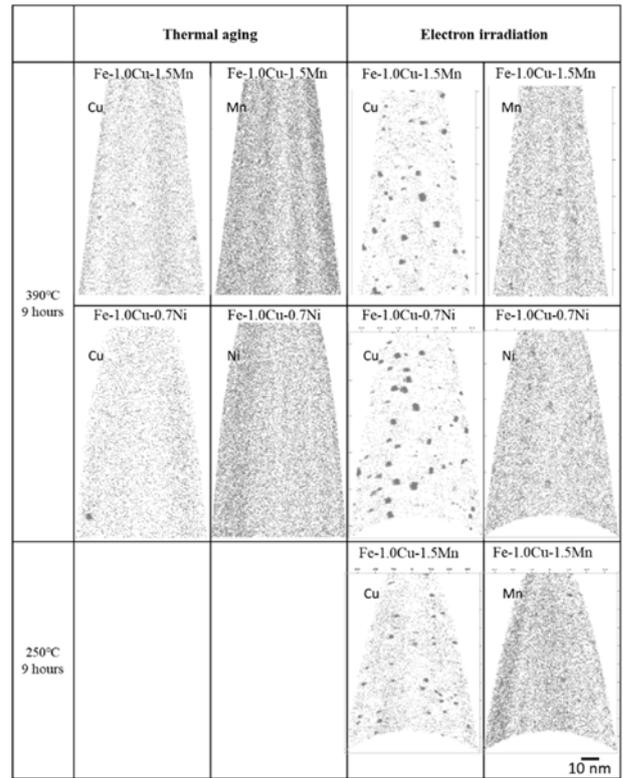


Figure 1. Atom maps for Cu, Mn and Ni in the electron-irradiated or thermally-aged Fe-Cu-Mn and Fe-Cu-Ni alloys.

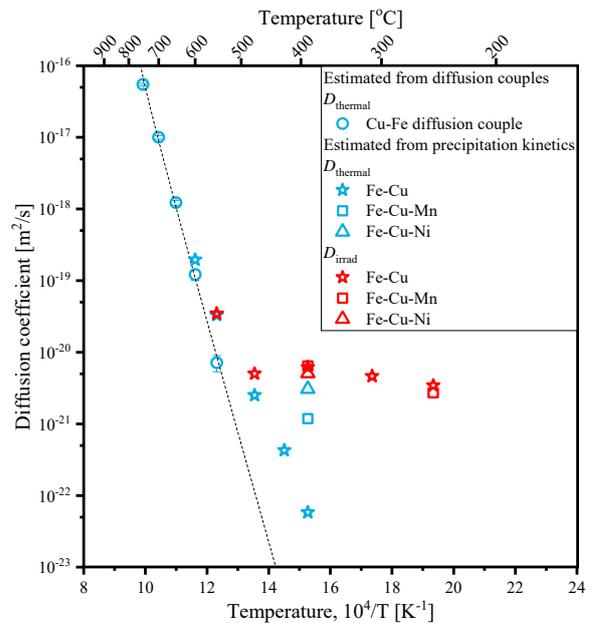


Figure 2. Diffusion coefficient of Cu in Fe matrix.

[18007]

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が明らかになった。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。

マンガンおよびニッケルを添加した場合、電子線照射下の銅の拡散係数は、これらが添加されていない Fe-Cu 合金中の銅の拡散係数に近い値となった。このことは、マンガンおよびニッケルの効果は顕著ではないことを示唆しているものと考えられる。今後、モンテカルロ・シミュレーション法[5]によって銅およびマンガン、ニッケル原子のカイネティクスを評価し、照射下でのこれら原子の振る舞いを理解する。また、RPV 鋼実用鋼 (A533B 鋼など) に対しても同様の電子線照射実験を行い、熱時効の結果[3]と比較することで、実用鋼中の銅の拡散に対する電子線照射効果を明らかにする。

5. まとめ

QST 高崎研 1 号加速器を利用して、390 °C および 250 °C で Fe-Cu-Mn 合金および Fe-Cu-Ni 合金を電子線照射し、3D-AP 測定によって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およびマンガン、ニッケルの添加効果を調べた。電子線照射によって銅の拡散が顕著に促進されること、これに対するマンガンおよびニッケルの添加効果はあまり見られないことが分かった。今後、モンテカルロ・シミュレーションなどにより、照射下の原子の振る舞いを明らかにする。

参考文献

- [1] G. Salje, M. Feller-Kniepmeier, The diffusion and solubility of copper in iron, *Journal of Applied Physics* 48 (1977) 1833.
- [2] 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.
- [3] 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, *Materials Transactions* 56(9) (2015) 1513-1516.
- [4] L.N. Q., S.J. Rothman, Radiation-enhanced diffusion in metals and alloys, 1975.
- [5] F. Soisson, A. Barbu, G. Martin, Monte Carlo simulations of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation, *Acta Materialia* 44(9) (1996) 3789-3800.