

[19008]

鉄鋼材料中の溶質拡散に対する電子線照射効果の解明

Electron-Irradiation Effects on Solute 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)}
Takeshi Toyama^{#,A)}, Can Zhao^{A)}, Yasuyoshi Nagai^{A)}, Koji Inoue^{A)}, Kenta Yoshida^{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. 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

原子炉圧力容器は核燃料や一次冷却水を保持する大型の容器である。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。この脆化の主因として、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ーであり、例えば、我が国の現行の原子炉圧力容器脆化予測式にも銅の拡散係数が取り入れられている。

原子炉圧力容器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[1]。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、原子炉圧力容器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、純鉄中および原子炉圧力容器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てきた。さらに、照射下における固溶限濃度も求めてきた。

今年度は、異なる電子線フラックスでの照射結果と比較することで、照射促進拡散に対する照射損傷速度効果を調べる。さらに、照射下の拡散を反応速度論的に評価する。これにより、鉄中の銅の照射促進拡散のメカニズムを調べ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) および純銅 (5N) を用い、Fe-1.0wt.%Cu 合金をアーク溶解によって作製した。その後、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て表面を清浄にした。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

QST 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。照射温度は (250–620) $\pm 3^\circ\text{C}$ である。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。電子線フラックスによる効果を調べるため、同一試料の別セットを京都大複合研ライナック加速器でも電子線照射 (8 MeV) を行った。電子線フラックスは約 $(1.0\text{--}1.5) \times 10^{14} \text{ e/cm}^2/\text{s}$ 、はじき出し損傷率は (4.5

[19008]

$-6.5) \times 10^{-9}$ dpa/s である。照射温度は (320–475) $\pm 15^\circ\text{C}$ である。試料の酸化を防ぐためヘリウムガス雰囲気中で照射した。

3. 結果と考察

3.1 3D-AP 観察

図 1 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。電子線照射された試料では、銅析出物が明瞭に観察された。250–475 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ では、250–475 $^\circ\text{C}$ 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。一方、熱時効された試料では、390 $^\circ\text{C}$ および 310 $^\circ\text{C}$ 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。

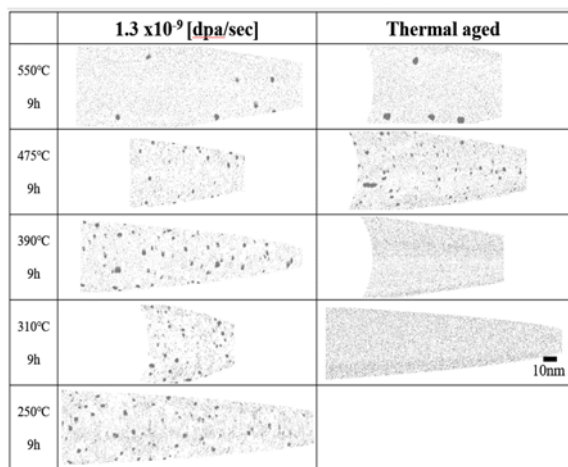
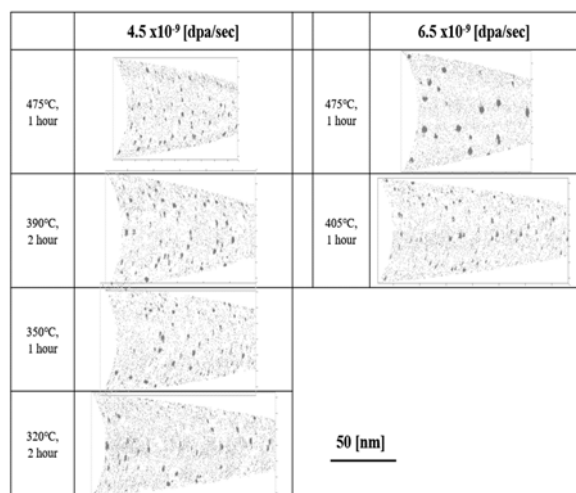


Figure 1. Atom maps for Cu in the electron-irradiated or thermally-aged Fe-Cu alloy.

3.2 拡散係数の導出

図 1 に示した銅析出物の形成カインेटクスから鉄中の銅の拡散係数を求めた。鉄中に銅析出物が存在し析出物が成長するとき、その成長過程が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

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

記の式によって表される[5]。

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_I 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_I 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_I 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_I とした。 t は照射 (熱時効) 時間とした。

図 2 に、このようにした得られた鉄中の銅の拡散係数を Arrhenius プロットで示す。電子線照射下の拡散係数は、620 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ では熱時効と比較して若干の増加が認められ、530 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 、310 $^\circ\text{C}$ 、250 $^\circ\text{C}$ での拡散係数は、475 $^\circ\text{C}$ 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。また、電子線フラックスが高い場合には、拡散係数が大きくなることが分かった。

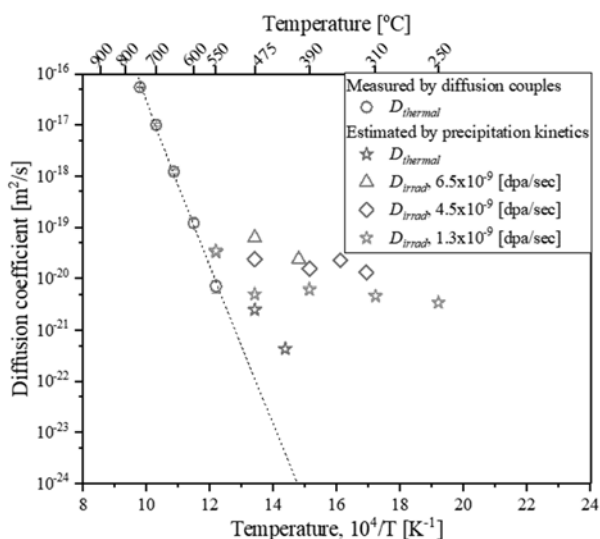


Figure 2. Diffusion coefficient of Cu in Fe matrix.

[19008]

電子線照射下の原子空孔濃度を反応速度論的に計算し、照射下での銅の拡散係数を評価し、実験結果と比較した。まず、空孔の移動エネルギー E_m^v および空孔の形成エネルギー E_f^v はそれぞれよく用いられている値 ($E_m^v=1.3$ eV、 $E_f^v=1.6$ eV [6]) とし、空孔のシンク濃度 C_s を 10^{-5} および 10^{-6} として、照射中の空孔濃度を評価し[7]、銅の拡散係数を

$$D_{\text{irrad}} = D_{\text{thermal}} \left(1 + \frac{c_v^{\text{irrad}}}{c_v^{\text{thermal}}} \right)$$

として計算した。ここで、 D_{irrad} は照射下での鉄中の銅の拡散係数、 D_{thermal} は熱時効下での鉄中の銅の

拡散係数、 c_v^{irrad} は照射中の空孔濃度、 c_v^{thermal} は熱平衡空孔濃度である。得られた拡散係数を図 3 に示す。参照のため、図 2 で示した実験から得られた拡散係数の値も示す。いずれのシンク濃度でも、反応速度論的な計算から得られた拡散係数は実験結果を再現しなかった。次に、最近の報告に基づき、 $E_m^v=0.7$ eV、 $E_f^v=2.2$ eV [8, 9] として同様に銅の拡散係数を計算した。結果を図 4 に示す。シンク濃度を 10^{-5} とすると、実験結果を再現できることが分かった。また、このことは、照射下における鉄中の銅の拡散は空孔機構によることを示唆している。

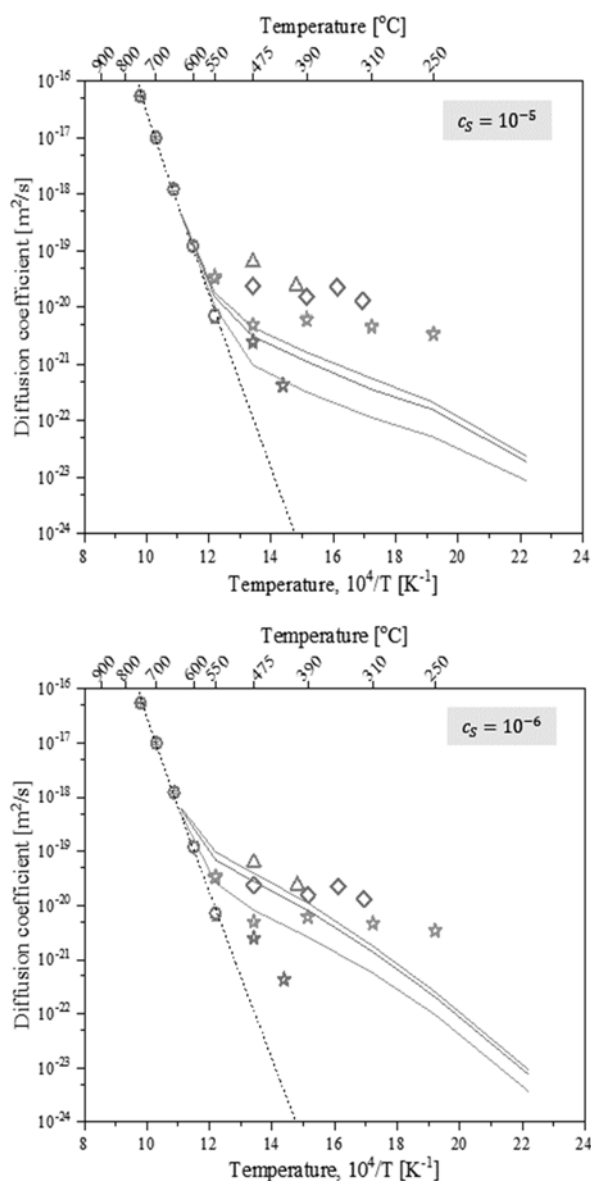


Figure 3. Diffusion coefficient of Cu in Fe matrix estimated with reaction kinetics ($E_m^v=1.3$ eV、 $E_f^v=1.6$ eV [6]).

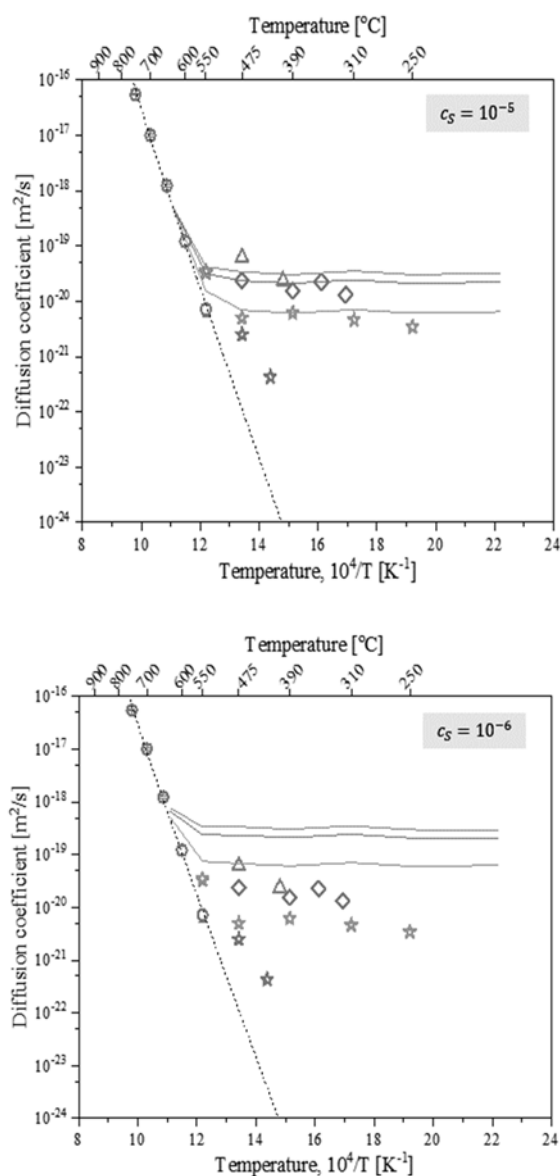


Figure 4. Diffusion coefficient of Cu in Fe matrix estimated with reaction kinetics ($E_m^v=0.7$ eV、 $E_f^v=2.2$ eV [8, 9]).

[19008]

4. まとめ

QST 高崎研 1 号加速器および京都大複合研ライナック加速器を利用して (250–650) °C で Fe-1.0wt.%Cu 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を調べた。その結果を反応速度論的な計算と比較した。照射下における鉄中の銅の拡散は空孔機構によることが示唆された。

参考文献

- [1] G. Salje, M. Feller-Kniepmeier, J. Appl. Phys. 48 (1977) 1833.
- [2] T. Toyama, F. Takahama, A. Kuramoto, H. Takamizawa, Y. Nozawa, N. Ebisawa, M. Shimodaira, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, Scr. Mater. 83 (2014) 5.
- [3] M. Shimodaira, T. Toyama, F. Takahama, N. Ebisawa, Y. Nozawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, Mater. Trans. 56 (2015) 1513.
- [4] R. Sitzman, J. Nucl. Mater., 69 (1968) 386.
- [5] T. N. Le, A. Barbu, D. Liu, F. Maury, Scr. Metall. Mater. 26 (1992) 771.
- [6] 例えば H.E. Schaefer, Scr. Metall. 11 (1977) 803.
- [7] 例えば S. Yanagita, T. Yoshiie, H. Ino, J. Jap. Inst. Metals 64 (2000) 115.
- [8] F. Soisson, A. Barbu, G. Martin, Acta Mater. 44 (1996) 3789.
- [9] F. Soisson, A. Barbu, G. Martin, Phys. Rev. B 76 (2007) 15386.