

[2023202013]

軽水炉炉内機器の事故時温度履歴推定に向けた 照射後微細組織－温度履歴データベース構築 2

Development of Microstructure - Thermal History Database for Estimation of Temperature History to Reactor Components in Accident

古谷一幸^{A)}, 若井栄一^{B)}, 安堂正己^{C)}, 實川資朗^{A)}
Kazuyuki Furuya^{A)}, Eiichi Wakai^{B)}, Masami Ando^{C)}, Shiro Jitsukawa^{A)}

^{A)} NIT-Hachinohe

^{B)} JAEA-Tokai

^{C)} QST-Rokkasho

Abstract

The microstructures and mechanical properties of bcc iron-based high entropy alloy (HEA) Fe-20Mn-15Cr-10 V-10Al-2.5C (in at.%) without Co and Ni elements have been investigated for applications in fields such as nuclear reactors and magnetic motors in aircraft and automobiles. This alloy was normalized at 1150 °C for 2 h and then water quenched, and it was heated at 800 °C for 10 min and then water quenched. The alloy had body center cubic (BCC)-phase and vanadium carbides with 2–3 μm arranging along grain boundaries, and the Vickers hardness was 520 Hv, harder than pure tungsten. Magnetic domain structure was observed in phase differential contrast method in scanning transmission electron microscope, and the micro-size magnetic domains in grain and sub micro size ones were formed near surface, and it is attractive to the magnetic motor field application. Element distribution in nano scale (20 nm) was observed in matrix, and the presence of crystal lattice disorder in the atomic level region was seen. Very high performance for radiation resistance was confirmed with no irradiation hardening at 300 and 500 °C to 1 dpa. It can be speculated that this is due to irradiation-induced nanoscale concentration changes and strain relaxation in the HEA. These properties are very attractive in application of several fields.

Keyword: High entropy alloy, Radiation hardening, Hardness, Microstructure, Magnetic domain

1. はじめに

原子炉内機器の材料は、中性子等による照射損傷のため微細組織に変化を生じる。これが熱履歴を受けると特徴的な微細組織を形成するので、逆に、微細組織から熱履歴などを推定し得る。このような手法の実用化は、福島第一原発の事故解析などに有用であり、さらに炉内に残存する機器の強度推定等を行うことで、廃炉作業の安全な遂行に対しても重要性を持つ。そこで、原子炉内機器の事故時温度履歴の推定のための、照射後微細組織－温度履歴データベースの構築に向けて、炉内材料の微細組織への照射効果および熱履歴が照射効果に与える影響について調査している。

今回、追加のヘリウムイオン照射を行った炭化ホウ素（制御棒の構成材料の一つ）に対し、高温熱処理（～1600°C）を施した。また、開発中の鉄基低放射化高エントロピー合金（HEA）の強度や微細組織へ与える照射効果を調べるために、前回に引き続き

鉄イオンとヘリウムイオンの同時照射を行った。本報では、HEA の照射前特性の詳細な調査結果について纏める。

2. 実験手法

試料の元素の化学分析では、鉄、クロム、マンガン、バナジウム、アルミニウムは誘導結合プラズマ発光分光分析法により、炭素は高周波誘導炉焼結・赤外吸収法により測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 の組成の鉄基高エントロピー合金を高周波溶解法で溶解し、真空中で鑄造した。均質化処理後、大気中 1150°C で 2 時間熱処理し、水冷した。さらに 800°C で 10 分間熱処理し、再び水中で急冷した。

照射は高崎量子応用研究所(TIARA)のデュアルイオンビームで行った。試料は、10.5MeV の Fe³⁺イオンと 1.05MeV の He⁺イオンの同時デュアルイオンビームで、深さ 1μm で 0.1dpa と 1.0dpa(原子あたりの変位)まで照射された。Fe³⁺イオンビームはタ

Table 1 Chemical composition of ion-base high entropy alloy (at. %)

Fe	Mn	Cr	V	Al	C	Cu	Mg	Na	Si
Bal.	20.7	15.4	10.2	10.0	2.5	0.001	0.001	0.001	0.004

[2023202013]

ンデム加速器で、He+イオンビームはシングルエンド加速器で発生させた。Fe³⁺イオンの損傷ピークは約 1.75 μ m であり、ヘリウム原子による照射は約 0.85~1.30 μ m の深さ範囲で注入するように制御した^[1, 2]。これは、SRIM2000 コード^[3-5]による計算に基づいて、アルミニウム箔のエネルギーを使用することによって達成された。核破碎中性子源(SNS)ターゲット容器の構造材料のシミュレーション照射におけるヘリウム濃度の dpa に対する比(appm/dpa)は約 100appmHe/dpa であり、今回の実験照射は約 100appmHe/dpa の条件下で行われた。照射硬化及びスエリング挙動に対するヘリウム原子の影響を調べるため、照射温度は 300 $^{\circ}$ C及び 500 $^{\circ}$ Cとし、損傷速度は約 7.25 $\times 10^{-4}$ dpa/s とした。

照射後、マイクロピックアップシステムを備えた 30keV から 5keV の集束イオンビーム(FIB)を用いて試料を薄片化した。FIBによる薄片化後、0.5keV の Ar+イオンビームで表面損傷部を除去した。これらの処理後、JOEL 2000F および FEI TITAN3 G2 60-300 を用いた透過型電子顕微鏡/走査型透過型電子顕微鏡(TEM/STEM)による 300keV または 200keV での組織観察および元素分析を行い、JOEL JEM-28006 による X 線エネルギー分散型分光法(EDS)を行った。

ナノ硬さ測定は、島津製作所製ナノ圧子とバーコピッチ型圧子を用いて行った。ナノインデンテーションは、照射試料の照射マスク領域と非照射マスク領域でそれぞれ約 100 点ずつ測定し、有効なデータとした。この測定では、圧痕深さを制御し、TIARA 照射試料では圧痕深さを 395nm とした。

X 線回折(XRD)分析では、Cu-K α X 線(40keV)を用いて結晶構造を同定した。

3. 実験結果及び考察

図 1(a)と(b)は Fe-Mn-Cr-V-Al-C 系高エントロピー合金の 1150 $^{\circ}$ C焼ならし後の明視野像と微分位相差像(DPC)である。図には粒界が見られ、マトリックスには小さな炭化物が観察される。各粒には磁区が形成

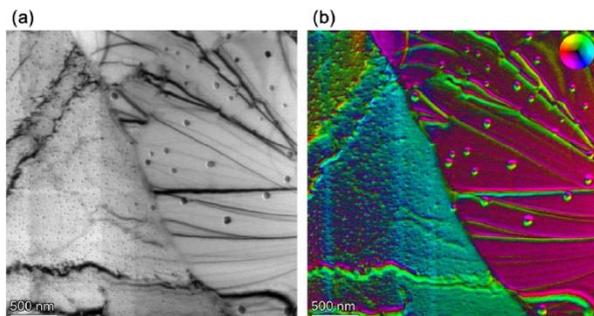


Fig. 1. Microstructures of Fe-Mn-Cr-V-Al-C HEA after the normalizing at 1150 $^{\circ}$ C. (a) a bright-field image and (b) a differential phase contrast image are shown and small carbides are formed in the matrix.

され、粒内の炭化物には微細な磁区構造が観察される。試料がわずかに歪んでいるため、結晶粒内の磁区が徐々に変化しているように見える。

図 2 は、焼ならし後に 800 $^{\circ}$ Cで加熱した Fe-Mn-Cr-V-Al-C 系高エントロピー合金の X 線回折スペクトルである。この合金の結晶構造は単体心立方格子であり、その中に炭化バナジウムが形成されている。図 3 に示すように、炭化バナジウムの析出分布、母相の元素分布、結晶粒径をエネルギー分散型 X 線分光法(EDS) および 15kV の走査型電子顕微鏡(SEM)で調べた。

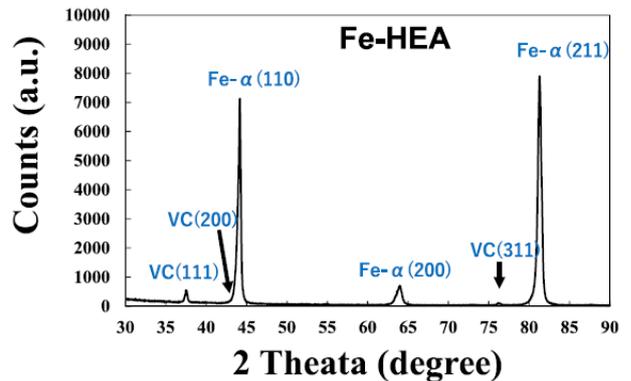


Fig. 2. XRD spectrum measured in Fe-Mn-Cr-V-Al-C HEA.

結晶粒はやや細長く、幅は約 20 μ m、長さは約 40 μ m であった。炭素とバナジウムは粒界で濃縮され、アルミニウム、マンガン、鉄は粒界で還元される。クロム元素はほとんど変化していないようである。炭化バナジウムは粒界で生成しているように見える。また、バナジウムは炭素領域よりも広く見える。結晶粒内には微細な VC もわずかに見られる。粒界に形成された炭化物の大きさは約 2 μ m で、粒内ではそれよりも小さい。炭化物のサイズは、予想されるものより 1~2 桁大きく形成された。粒界に形成された炭化物は、バナジウムが観察されたことから、バナジウム炭化物であった。しかし、粒内の炭素が濃縮された部分ではバナジウムは観察されず、炭化物には鉄とクロムが含まれていることが示唆された。また、元素の分布の特徴から、バナジウムと炭素が濃縮しているのに対し、マンガンは粒界で鉄とアルミ

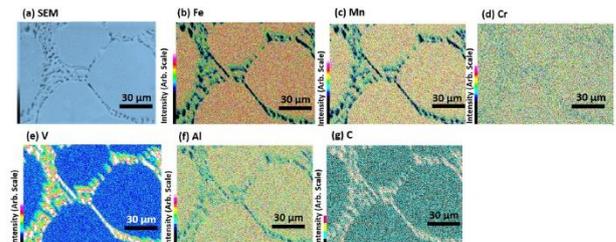


Fig. 3. (a) SEM image and (b)-(g) elemental mappings (Fe, Mn, Cr, V, Al, C) in a Fe-Mn-Cr-V-Al-C high-entropy.

[2023202013]

ニウムが減少しているが、クロムに関してはほぼ均一な分布であった。

図 4(a)と(b)は、それぞれ高角度環状暗視野走査型 TEM(HAADF)と TEM 明視野像である。結晶粒内に転位が線として観察された。表面近傍では、表面に平行な微細な黒いコントラストが観察され、この部分の拡大像を図 4(c)に示す。また、図 4(d)と(e)に表面近傍と内部領域の回折パターンを示す。表面近傍では、拡大像と回折パターンから微細な結晶粒が観察された。この試料の表面近傍に形成された微細結晶粒は、機械研磨の表面研磨工程でエメリーペーパーを#2000 まで用いて仕上げ研磨を行い、その後 FIB 工程で表面を炭化除去した後に FIB 加工を行うことで形成された。その後、炭化したエメリーペーパーで表面をほぼ完全に研磨した後に FIB 加工を行う。しかし、このような表面仕上げは、通常、転位密度を増加させるが、このような微細結晶粒の形成は起こりにくいと考えられる。微細結晶粒は、表面にごく近い領域ではさらに小さく、粒径は約 100nm 以下であることが観察される。

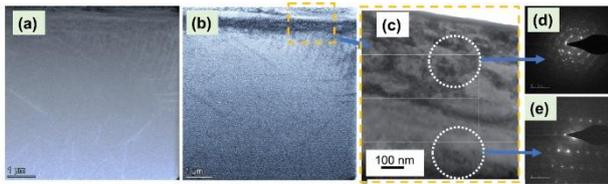


Fig. 4. (a) HAADF image, (b) and (c) TEM image, diffraction patterns (d) near surface region with sub-micro size crystallines and (e) matrix of a Fe-Mn-Cr-V-Al-C high-entropy alloy.

この Fe-Mn-Cr-V-Al-C 系高エントロピー合金の結晶構造は体心立方格子であり、磁性を有している。微分位相コントラスト (DPC) 法による磁区構造の観察を図 5 に示す。図 5(a)は HAADF 像、図 5(b)は DPC 像で、単結晶粒内に異なる磁区構造が観察される。右側には幅約 500nm、長さ数ミクロンの細長い磁区構造が見られ、左側と表面極近傍には微細な磁区構造が形成されている。

特に表面には微細な磁区構造が見える。図 5(c)は、図 5(b)の表面近傍を拡大した DPC 像である。マトリックス中に転位が観察され、転位の面数密度は約 $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であった。中心領域では磁区構造は表面に寄っているが、より表面に近い領域からは幅 100nm 程度の磁区構造が見られる。磁区構造は微細結晶粒が形成されている領域とは異なっており、磁区構造の大きさや形状は微細結晶粒の大きさやひずみ場の影響を受けていると考えられる。

この高エントロピー合金の濃度変動 (偏り) の結果を図 6 に示すが、HAADF 像では約 20nm の領域で黒い領域と白い領域が見られる。合金元素 (Fe, Mn, Cr, V, Al, C) の分布を調べると、Mn, Cr, V, Al の濃度の偏りが増減し、約 20nm の領域で変化しているように見える。図中の右下の画像は、Mn, Cr,

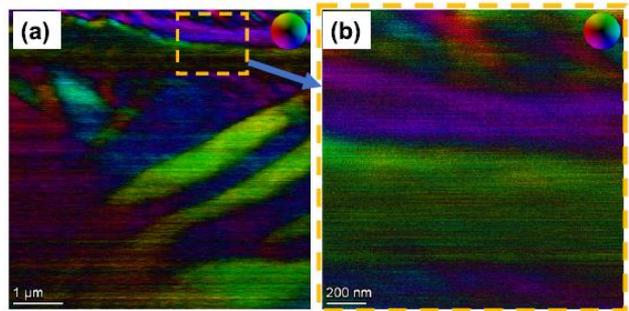


Fig. 5. Differential phase contrast image. The area of (a) corresponds to the area in Fig. 4 (b).

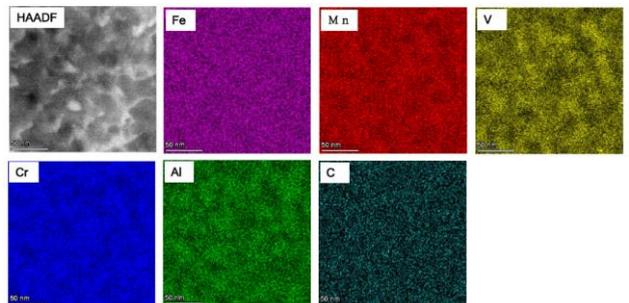


Fig. 6. HAADF image and elemental mappings of a Fe-Mn-Cr-V-Al-C HEA.

V, Al の重ね合わせである。その図では、A1 から A2 の領域間の濃度変化を図の下部に示している。図 7 に示すように、Mn 元素と Cr 元素の濃度は同じ領域で増加し、V 元素と Al 元素の濃度は逆に減少していることがわかった。したがって、Mn と Cr 原子はペアリングしやすく、V と Al 原子もペアリングしやすいようである。

この高エントロピー合金の最終熱処理 (800°C、30 分間) 後のビッカース硬さ測定値は、 $520.7 \pm 8.5 \text{ Hv}$ であった。この値は純タンゲステンよりも高い。

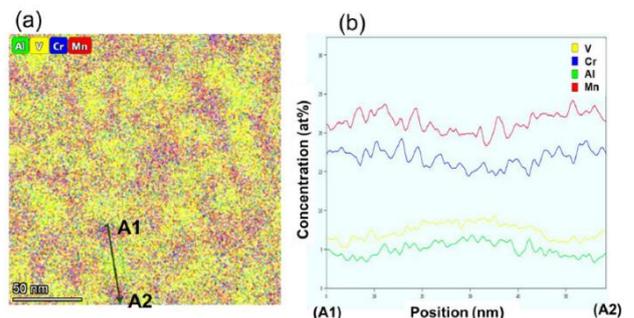


Fig. 7. (a) Elemental distribution image and (b) the concentration of Mn, Cr, V, Al from A1 to A2 as shown in (a) in a Fe-Mn-Cr-V-Al high entropy alloy.

4. まとめ

- (1) 高エントロピー合金 Fe-20Mn-15Cr-10V-10Al-2.5C は XRD 測定と TEM 回折パターン解析で bcc 相であった。
- (2) 20 nm 程度の領域で元素のナノスケールの変調

[2023202013]

が観察され、原子レベル領域で結晶格子の乱れが見られた。

- (3) 硬度は 520Hv で、純タングステンより硬い。この高硬度は、転位密度、炭化物、結晶粒径から説明することは困難であり、このような局所的な元素濃度変化と原子準位領域での結晶格子乱れの存在が、このような高硬度の出現をもたらしたと考えられる。
- (4) STEM の位相差コントラスト法により、結晶粒内にマイクロサイズの磁区、表面近傍にサブマイクロサイズの磁区が観察された。

参考文献

- [1] M.J. Yao, P. Dey, J.-B. Seol, P. Choi, M. Herbig, R.K.W. Marceau, T. Hickel, J. Neugebauer, D. Raabe, Combined atom probe tomography and density functional theory investigation of the Al off-stoichiometry of κ -carbides in an austenitic Fe-Mn-Al-C low density steel, *Acta Mater.* 106 (2016) 229–238.
- [2] E. Welsch, D. Ponge, S.M. Hafez Haghghat, P. Choi, M. Herbig, S. Zaeferrer, D. Raabe, Strain hardening by dynamic slip band refinement in a high-Mn lightweight steel, *Acta Mater.* 116 (2016) 188.
- [3] E. Wakai, K. Kikuchi, S. Yamamoto, T. Aruga, M. Ando, H. Tanigawa, T. Taguchi, T. Sawai, K. Oka, S. Ohnuki, Swelling behavior of F82H steel irradiated by triple/dual ion beams, *J. Nucl. Mater.* 318 (2003) 267–273.
- [4] E. Wakai, T. Sawai, K. Furuya, A. Naito, T. Aruga, K. Kikuchi, S. Yamashita, S. Ohnuki, S. Yamamoto, H. Naramoto, S. Jistukawa, Effect of triple ion beams in ferritic/martensitic steel on swelling behavior, *J. Nucl. Mater.* 307 (2002) 278–282.
- [5] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solid*, Pergamon Press, New York, 1985.