

[15006]

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)}, 下平昌樹^{A)}, 永井康介^{B)},
Takeshi Toyama^{#A)}, Masaki Shimodaira^{A)}, Yasuyoshi Nagai^{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. As the first task of this fiscal year, a vacuum chamber has been developed to enable high-temperature irradiation in the 1st accelerator in JAEA Takasaki. Then diffusion-couples of copper-iron system were electron irradiated at around 540 C and then analyzed by three-dimensional atom probe. The diffusion coefficient and solubility limit of copper in iron were successfully estimated and the effects of electron-irradiation on copper diffusion was observed.

Keyword: irradiation-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[1, 2]。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[3, 4]。

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)。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、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、試料をある程度的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 $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 程度に保持し、電子線照射 (2MeV 、数時間) を行う。そののち、高温電子線照射実験を行う。照射試料は、高純度鉄あるいは鉄基合金を母材として銅・ニッケル・マンガン・シリコン・クロムなど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。

2. 高温照射装置の作製

高崎研 1 号加速器ご担当者のご指導の下、高温照射チェンバーを作製した。照射チェンバーを照射台



Figure 1. Overview of the chamber for

[15006]

high-temperature irradiation at 1st accelerator in JAEA Takasaki.

に設置した様子を図 1 に示す。照射中、チェンバーはターボ真空ポンプで排気され、試料は真空中に保持される。試料は冷却水の通った試料台に置かれ、試料近傍および試料台に熱電対が設置され、照射中の温度がモニターされる。

3. 電子線照射および 3D-AP 測定

3.1 試料

母材として、純鉄（東邦亜鉛製高純度鉄、5N）を用いた。5 mm×5 mm×1 mm の板状に切断し、試料表面を研磨紙#2000 まで機械研磨したのち、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。その後、直ちに試料を 10⁻⁵ Pa 以下まで真空引きし、電子ビーム蒸着によって銅を数 μm 蒸着した。これは、本実験で期待される拡散距離（数 100nm）に対して十分な膜厚である。なお、蒸着源である Cu はジョンソン-マッセイ社製純 Cu（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。

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 2×10¹³ e/cm²/s、照射量は約 1×10¹⁷ e/cm² である。照射中の試料の温度履歴を図 2 に示す。試料の照射温度はおよそ 540℃であった。

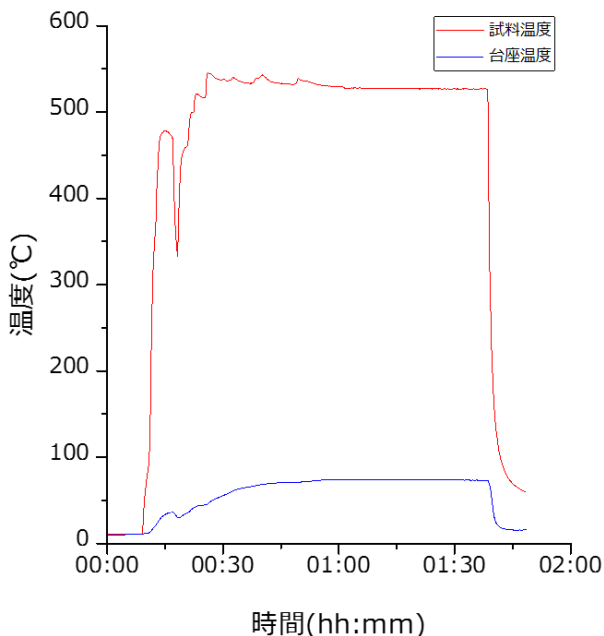
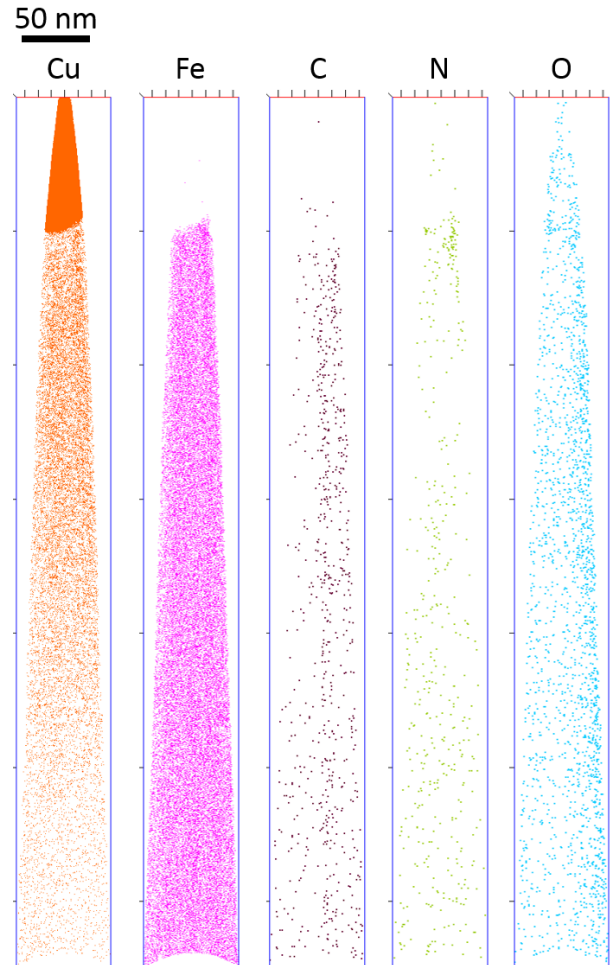


Figure 2. Temperature of the samples during electron-irradiation.

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 Figure 3. Three-dimensional atom maps of copper, iron,



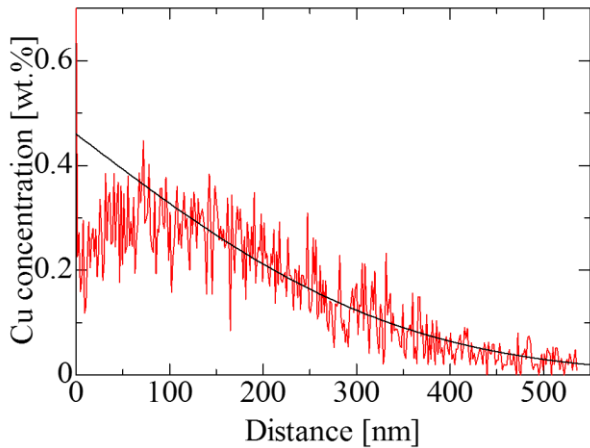
carbon, nitrogen and oxygen for the electron-irradiated Cu-Fe diffusion couple. Diffusion of copper atoms from copper layer towards iron matrix was observed. No segregation of impurities; carbon, nitrogen and oxygen was observed.

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 3 に、銅、鉄、炭素、窒素、酸素の 3 次元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、代表的な不純物元素である炭素、窒素、酸素は、鉄母材中でわずかに検出されたが、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。

[15006]

図 3 に示す結果から、銅原子の濃度プロファイルを求めた。結果を図 4 に赤線で示す。図 4 では、銅-鉄界面を Distance = 0 とした。銅濃度は、Distance = 100 nm から 500 nm にかけて一様に減少しており、銅の拡散をよく測定できていることが分かる。なお、銅-鉄界面近傍 (Distance = 100 nm 以下) の領域では、銅濃度に若干の落ち込みが見られるが、これは界面近傍での電界蒸発の不確かさなどに起因する可



能性が考えられる。

Figure 4. Concentration of copper in iron matrix (shown in red solid line). The origin of distance is set to be the interface between copper layer and iron matrix. The fitting curve with the equation 2 is also shown in black solid line.

図 4 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。

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

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く無限に銅を供給できる。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 $c = 0$ ($0 \leq x \leq \infty$)、 $t > 0$ 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

$$(式 2) \quad c(x, t) = (c_0 - c_{A533B}) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + c_{A533B}$$

となる。ここで、 erf はガウス誤差関数である。

(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 4 の Distance > 100 nm の領域に適用した。その結果を図 4 に黒実線で示す。実験結果はよくフィッティングされていることが分かる。拡散係数および固溶限濃度は、それぞれ $D = 8.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $c_0 =$

0.46 wt.%と求められた。これまでに我々が熱時効した銅-鉄拡散対を用いて調べた鉄中の銅の拡散係数および固溶限濃度[3]と比較すると、今回得られた値は、拡散係数および固溶限濃度とも、約 700°C で熱時効した場合のそれぞれの値に相当することが分かった。今回の照射温度は約 540°C であるから、照射促進拡散が生じていることが明らかになった。

今後、照射条件 (具体的には照射温度および電子線フラックス) を変えて照射し、今回の結果とも合わせて照射促進拡散を定量的に評価する。また、反応速度論による計算も行っており、それとの比較も行う予定である。

4. まとめ

高温電子線照射チェンバーの作製を完了した。それを用いて銅-鉄拡散対を 540°C 程度で照射し、3D-AP 測定によって銅の濃度プロファイルを求めて拡散係数および固溶限濃度を評価した。700°C 程度に相当する拡散が生じたことを明らかにし、照射促進拡散を実験的に直接観察した。平成 28 年度は、種々の照射条件について同様の測定を行い、照射促進拡散を定量評価しようとする。

参考文献

- [1] S.J. Rothman, N.L. Peterson, C.M. Walter, L.J. Nowicki, J. Appl. Phys., 39 (1968) 5041-&.
- [2] G. Salje, M. Feller-Kniepmeier, J. Appl. Phys., 48 (1977) 1833.
- [3] T. Toyama, F. Takahama, A. Kuramoto, H. Takamizawa, Y. Nozawa, N. Ebisawa, M. Shimodaira, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, Scripta Materialia, 83 (2014) 5-8.
- [4] M. Shimodaira, T. Toyama, F. Takahama, N. Ebisawa, Y. Nozawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, Mater. Trans., 9 (2015) 1513-1516.