

転位と照射欠陥の相互作用に及ぼす固溶水素の影響

Effects of hydrogen on interaction between dislocation and radiation-induced defects

三浦 照光 (Terumitsu Miura)*¹

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*¹

西岡 弘雅 (Hiromasa Nishioka)*¹

福谷 耕司 (Koji Fukuya)*¹

要約 照射による変形の局所化に及ぼす固溶水素の効果を調べるため、イオン照射したステンレス鋼を 300℃、75MPa の水素ガス中で引張変形させ、表面に生じるステップと断面のマイクロ組織を観察するとともに、陰極電解法により室温で水素を固溶させて硬さを測定した。水素の固溶によって照射による表面ステップ間隔の増加が小さくなり、固溶水素が照射による変形の局所化を抑制することが示された。しかし、マイクロ組織観察からは固溶水素が転位と照射欠陥の相互作用に有意な影響を及ぼしている事実は認められなかった。水素の固溶によって固溶硬化が生じており、水素が転位運動の阻害要因となることで、照射による表面ステップ間隔の増加が小さくなったと推察された。

キーワード ステンレス鋼, イオン照射, 固溶水素, 照射欠陥, 変形の局所化

Abstract To investigate effects of solute hydrogens on deformation localization due to irradiation, ion-irradiated stainless steels were tensiled under hydrogen gas atmosphere of 75MPa at 300℃ and surface steps and cross sectional microstructures were observed and then the nanoindentation hardness was measured for specimens electrolytic hydrogen charged at the room temperature. It turned out that solute hydrogen diminishes the increase of surface step spacing due to irradiation, indicating that solute hydrogens suppress deformation localization due to irradiation. However, the fact that solute hydrogen significantly affects the interaction between dislocations and radiation-induced defects was not obvious in the microstructure observations. Solution hardening due to hydrogen solution was observed, so it was deduced that the increase of surface step spacing due to irradiation was diminished because solute hydrogens became inhibiting factor for dislocation movement.

Keywords stainless steel, ion irradiation, solute hydrogen, radiation-induced defects, deformation localization

1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) は中性子照射による材質変化に起因して高温高压水中でステンレス鋼に生じる SCC であり、軽水炉の炉内構造物における主要な高経年化課題の一つである。IASCC のメカニズムについては、近年、照射による変形の局所化が重要な役割を果たしていると考えられている⁽¹⁾。照射による変形の局所化とは、照射によって導入された欠陥集合体の一つである転位ループをすべりが消去することによって、照射欠陥による変形抵抗が周囲と比較して小さい転位チャンネルが形成され、変形が

転位チャンネルに集中することを意味する。照射された金属では、変形が転位チャンネルに集中することが知られており⁽²⁾、粒界に局所的に高い応力や歪みが生じる場合がある。照射された金属の変形挙動に関する研究は古くから行われているが、これらの多くは純金属に関するものであり、軽水炉の運転条件に相当する温度条件における実用ステンレス鋼についてはほとんど例がない。著者らはこれまでに、軽水炉内で照射されたステンレス鋼を用いて照射ステンレス鋼の変形挙動について調べ、照射量の増加に伴って転位チャンネルの間隔が増し、変形がより局所化されることや粗大な転位チャンネルと粒界の相互作用によって粒界はく離が発生することを明ら

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

かにしている⁽³⁾。また、試料が放射化せず、照射量や照射温度を高精度かつ比較的容易に変えて実験が行えるイオン照射を用いた研究を行い、照射による変形の局所化が、変形温度の低下によって抑制されることや積層欠陥エネルギーの小さい金属では促進されることを明らかにしている^(4,5)。しかし、供用中のステンレス鋼では数 10wtppm 程度の水素が材料中に固溶しているが⁽⁶⁾、これらが照射による変形の局所化に及ぼす影響を調べた例はない。

金属中に固溶した水素が変形挙動に及ぼす影響は、未照射の材料について室温などの比較的低温の条件でよく調べられており、転位が他の転位や析出物などを行う弾性相互作用を弱め、転位の易動度を増加させることや、交差すべりの発生を抑制してすべり変形を局所化させることが知られている⁽⁷⁾。また、積層欠陥エネルギーを減少させることが報告されており⁽⁸⁾、転位の弾性相互作用への影響や交差すべりの抑制が生じると考えられる。水素の固溶によって固溶硬化が生じることも知られており、水素の固溶は転位の易動度を増加させる一方ですべりを阻害する要因にもなる。照射ステンレス鋼中に固溶した水素は、転位と照射欠陥の弾性相互作用を弱めることで照射欠陥による変形抵抗を軽減し、照射による変形の局所化を抑制する可能性が考えられる。しかし、交差すべりの抑制や積層欠陥エネルギーの減少については、転位と照射欠陥の相互作用に影響を及ぼし、照射欠陥による変形抵抗を増加させると考えられる。また、水素の固溶硬化は系全体の硬化量を増加させ、転位チャンネル内外での変形抵抗に影響を及ぼす。固溶水素が照射による変形の局所化を促進するのか抑制するのかは、固溶水素の個々の影響の強弱により決定されることが考えられるが、固溶水素が実際にどちらの方向に作用するのかは全くわかっていない。

本研究では、照射による変形の局所化に及ぼす固溶水素の効果を調べるため、これまで実施してきたイオン照射を用いた変形挙動の研究手法を適用した。Fe イオン照射した SUS304 ステンレス鋼を 300℃、75MPa の水素ガス中で単軸引張変形させ、表面に生じるステップの間隔を測定し、すべりの間隔に及ぼす照射欠陥の影響を調べるとともにステップ断面のマイクロ組織を透過型電子顕微鏡 (Transmission elec-

tron microscope, TEM) 観察し、転位と照射欠陥の詳細な相互作用を調べた。得られたデータをアルゴンガス中で実施した引張試験のデータ⁽⁵⁾と比較して、固溶水素の効果を検討した。また、硬さの観点から照射による変形の局所化に及ぼす固溶水素の効果を調べるため、室温で陰極電解法により水素を固溶させ、超微小硬さ試験によって照射領域と未照射領域の硬さを測定した。

2. 実験方法

2.1 供試材およびイオン照射

供試材には SUS304 ステンレス鋼の溶体化熱処理材を用いた。表 1 に化学組成を示す。平均粒径は 85 μm と 30 μm である。供試材より図 1 に示す小型引張試験片を作製した。

イオン照射は東京大学重照射研究設備のタンデロン加速器を用いて行った。2.8MeV の Fe²⁺イオンを試験片ゲージ部の片面に 300℃で照射した。弾き出しエネルギーを 40eV とし、損傷計算コード SRIM-2006⁽⁹⁾を用いて評価した損傷のピーク深さは 800nm であり、損傷ピーク深さにおける損傷速度を 5 × 10⁻⁴dpa/s として 1dpa と 5dpa 照射した。同一

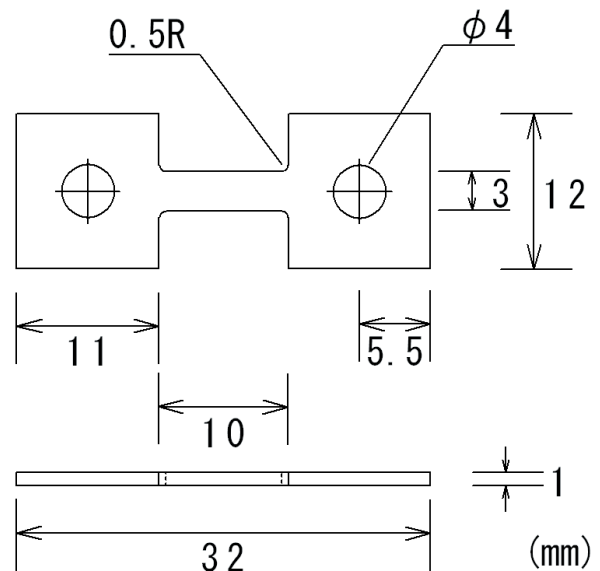


図 1 小型引張試験片の形状

表 1 供試材の化学組成 (wt%)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
balance	0.040	0.31	1.59	0.031	0.001	9.21	18.34	0.37

の照射条件でのマイクロ組織はすでに報告されており(5), 転位ループとボイドが表面から深さ1.2 μm までの領域に形成されている。

2.2 水素ガス中引張試験

300 $^{\circ}\text{C}$, 75MPaの水素ガス(純度:7N)中において引張試験を実施した。試験には, 粒径85 μm で, 1dpaと5dpa照射した試験片を用いた。試験開始前に水素を試験片に固溶させるため, 装置内の温度および水素ガス圧を300 $^{\circ}\text{C}$, 75MPaまで上昇させた後, 試験片を24時間曝露した。曝露の後, クロスヘッド速度 $10^{-7}/\text{s}$ で2%まで引張変形させた。真の変形量は, 試験前に硬度計を用いて形成した圧痕の間隔の変化から求めた。なお, 水素曝露による水素の固溶に関する詳細は次のとおりである。

水素曝露によって試験片に固溶する水素濃度の時間変化を図2に示す。試験片深さ方向における水素濃度分布は, 表面における水素濃度を一定として半無限媒質中への一次元拡散より計算した。計算に用いた式は, $N(x)=1-\text{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ である。ここで, $N(x)$ は t 秒後における表面からの深さ x での水素濃度であり, 表面での水素濃度を1として規格化されている。 D は拡散定数であり, $D=D_0\exp(-E/RT)$ を用いて算出した。ここで, D_0 は前指数因子とよばれる温度に依存しない係数(m^2/s)であり, E は活性化エネルギー(kJ/mol), R は気体定数である。 D_0 と E については多くの測定結果があるが, 本研究では軽水素を用いて測定されたNelsonとSteinの報告値($D_0=2.72\times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$, $E=54.4\text{kJ}/\text{mol}$)⁽¹⁰⁾をSUS304に対する値として用いた。300 $^{\circ}\text{C}$ での拡散定

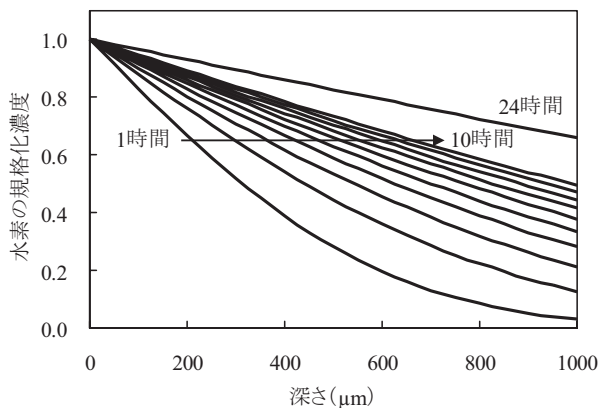


図2 水素曝露後の試験片深さ方向の水素濃度分布(計算値)

数は $2.99\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ である。試験片全面からの水素の固溶を考慮すると, 24時間の曝露によって試験片にほぼ均一に水素が固溶したと考えられる。試験片の水素濃度は, SUS304中の水素の溶解度の式 $C=8.60\times 10^{-3}\sqrt{P}\exp(-9.6/RT)$ ⁽¹⁰⁾を用いて算出した。ここで, C は水素ガス圧 P (Pa)において温度 T のSUS304 1cm^3 中に溶解した水素の体積(cm^3)を基準状態(NPT, 273.15Kおよび0.101MPa)に換算した値である。300 $^{\circ}\text{C}$, 75MPaにおいて 1cm^3 のSUS304中に溶解した水素の体積は 9.927cm^3 (NPT)であり, 原子分率では0.31at%である。

2.3 変形後試験

(1) 表面観察

デジタルマイクロスコープを用いて引張試験後の試験片表面を観察し, 塑性変形で表面に生じた粗大なステップの応力軸に対する角度と平均間隔を結晶粒ごとに測定した。測定は試験片の照射側と未照射側についてそれぞれ行い, 100個の結晶粒についてデータを得た。

(2) 変形後のマイクロ組織観察

5dpa照射した試験片に生じた表面ステップについて, TEM(HITACHI HF-3000)を用いて断面のマイクロ組織を観察した。試験片表面より応力軸に対してほぼ垂直な表面ステップを選び, 集束イオンビーム(Focused ion beam, FIB)加工装置HITACHI FB-2000Aを用いてTEM観察試料を作製した。薄膜に残ったFIB加工によるダメージ層は極低エネルギーArイオンビームスパッタリング装置を用いて, 1kVの電圧条件により除去した。TEM観察は2試料について行った。

2.4 超微小硬さ試験

粒径30 μm で, 5dpa照射した試験片に陰極電解法により水素を固溶させ, 水素の固溶前後における未照射面と照射面の硬さを超微小硬さ試験機ENT-1100a(株式会社エリオニクス)を用いて測定した。圧子はバーコビッチ型を用いた。圧痕形成による塑性変形領域が照射欠陥の形成された表面から深さ1.2 μm までの損傷領域内となるように, 圧子の押し込み深さを150nmに制御した。圧痕同士の間隔は5 μm 以上とし, 隣接する圧痕と塑性変形領域が重複しないようにした。硬さは100点以上ずつ測定し

た。粒界近傍では硬さが粒内と比べて大きくなるため、結晶粒界より $2\mu\text{m}$ 以内で硬さを測定したデータについては測定結果より除外した。なお、陰極電解法による水素の固溶に関する詳細は次のとおりである。

水素の固溶は室温において、溶液に 0.5N-NaOH 水溶液、陽極に白金板を用いて、電流密度を $27\text{mA}/\text{cm}^2$ として4時間実施した。試験片の水素濃度の変化は、水素分析装置 RHEN-602 (LECO ジャパン株式会社) を用いて確認した。表2に水素濃度の測定結果を示す。水素の固溶後の経過時間は、硬さ試験の開始時刻と終了時刻に合わせた。図3に陰極電解法によって試験片に固溶する水素濃度の時間変化を示す。水素ガス中引張試験と同様に半無限媒質中への一次元拡散より計算を行い、室温での SUS304 中の水素の拡散定数は、Tison と Fidelle の報告値 ($D_0 = 2.4 \times 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$, $E = 51.5\text{kJ}/\text{mol}$)⁽¹¹⁾ より計算した $2.6 \times 10^{-16}\text{m}^2/\text{s}$ を用いた。なお、Tison と Fidelle のデータは重水素および三重水素のステンレス鋼中の拡散を対象としており、本研究で用いている軽水素に比べて質量が大きいため、拡散定数が本来の値より小さく評価されている可能性がある。数時間の水素の固溶により、損傷領域よりも十分に深い領域まで水素が拡散する。照射面の硬さに対する固溶水素の効果を調べるためには、損傷領域内に水素が固溶していれば良いと考えられる。図3に示した水素の濃度分布より、試験片表面から深さ $1.2\mu\text{m}$ までの領域における水素濃度を計算し、表面近傍の水素濃度として表2に示した。水素の固溶後に室温で放置すれば、水素は速やかに放出される。水素の固溶時間を4時間とすることで硬さ試験中は損傷領域内に水素が存在する条件とした。表2より、水素導入直後の硬さ測定中には試験片表面近傍の領域に約 $7\text{at}\%$ の水素が保持されていたと考えられる。

3. 実験結果

3.1 表面観察

図4に引張試験後の未照射と 1dpa および 5dpa 照射した試験片の照射側を示す(以下、未照射面、 1dpa 照射面、 5dpa 照射面とよぶ)。塑性変形によって試験片表面にはステップが生じており、応力軸に対する表面ステップの角度は結晶粒ごとに異なった。未照射面に比べて 1dpa および 5dpa 照射面では表面ステップがより鮮明に観察されており、表面ステップの高さが未照射面に比べて大きいことが示唆される。表面ステップの間隔は、未照射面と 1dpa 照射面で有意な違いは認められないが、 5dpa 照射面では間隔が広がる傾向が認められた。

図5に未照射面と 1dpa および 5dpa 照射面における応力軸に対する表面ステップの角度分布を示す。表面ステップの角度は照射の有無や照射量に依らず、 55° 付近をピークとした同じ分布傾向を示した。図5には、表面で見られるすべり線の応力軸に対する角度ごとに求めた一様な引張応力を加えた場合のせん断応力の期待値を同時に示した。表面ステップ角度の分布傾向はせん断応力の期待値の計算結果と比較

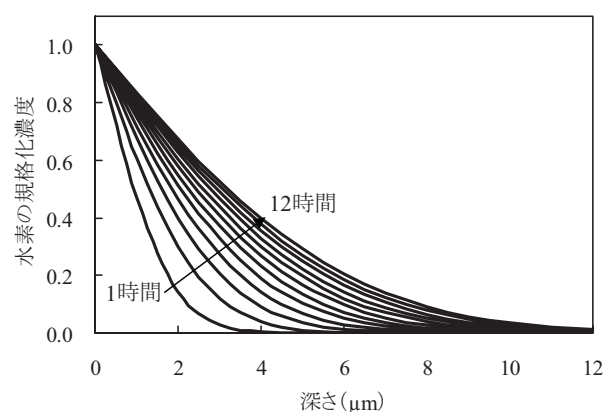


図3 水素固溶後の試験片深さ方向の水素濃度分布 (計算値)

表2 試験片の水素濃度

水素の固溶後の経過時間	試験片全体の 水素濃度 (wtppm)	表面近傍の 水素濃度* (at%)
30分	1.53 ± 0.03	7.1 ± 0.3
3時間	1.54 ± 0.03	7.2 ± 0.3
16時間	0.92 ± 0.02	3.1 ± 0.3
Bg	0.43 ± 0.03	$2.4 \times 10^{-3} \pm 1.9 \times 10^{-4}$

* 表面から深さ $1.2\mu\text{m}$ までの水素濃度

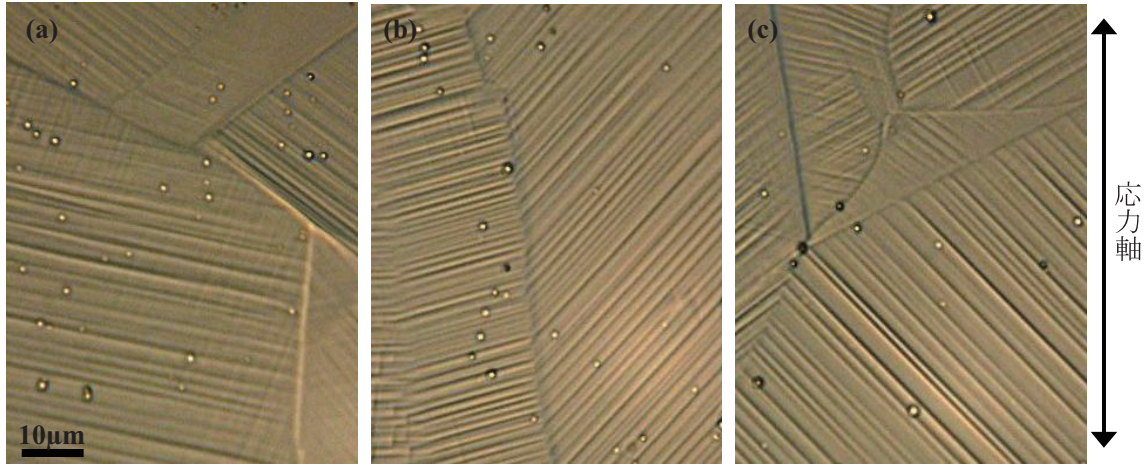


図4 引張試験後の試験片表面

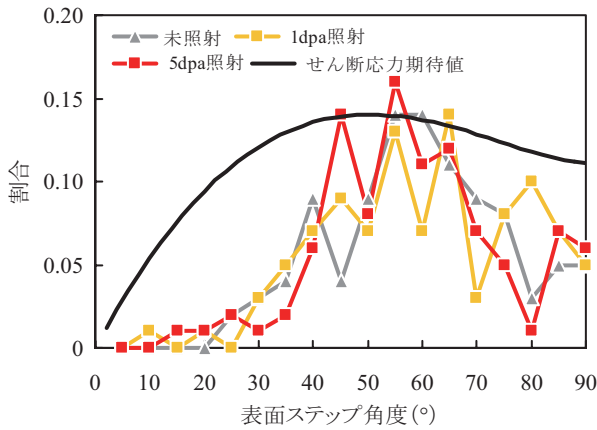


図5 表面ステップの応力軸に対する角度とせん断応力期待値の相対分布

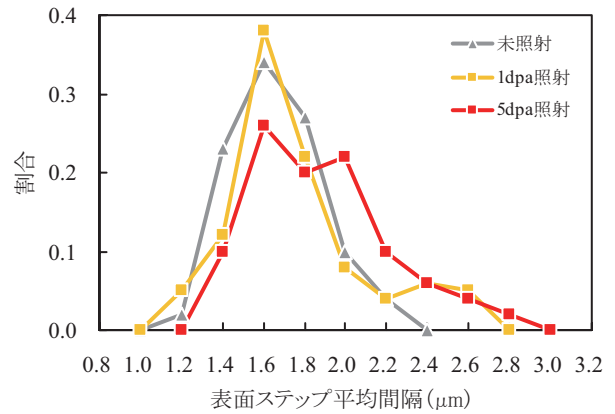


図6 表面ステップ平均間隔の頻度分布

的良く一致しており、本試験で観察された表面ステップの形成はせん断応力に支配されたものであると考えられる。

図6に未照射面と1dpaおよび5dpa照射面における表面ステップの平均間隔の頻度分布を示す。未照射面での表面ステップ平均間隔は1.2~2.2 μm の範囲で分布しており、間隔の平均値は1.58 μm であった。1dpa照射面での表面ステップ平均間隔は1.2~2.6 μm の範囲で分布しており、間隔の平均値は1.66 μm であった。5dpa照射面での表面ステップ平均間隔は1.4~2.8 μm の範囲で分布しており、間隔の平均値は1.78 μm であった。1dpa照射面では未照射面には無い広い間隔のステップが生じており、損傷量が増加するにつれてより間隔の広いステップが生じることがわかった。

3.2 変形後のミクロ組織

図7に、5dpa照射面に生じた表面ステップの断面のミクロ組織について、 $B = [011]$, $g = 200$ の観察条件で撮影した明視野像と転位チャンネルの拡大図を示す。未照射領域からは複数のすべりが生じているが、試験片表面にステップは1つしか形成されておらず、すべりの多くは照射欠陥によって阻害され、損傷領域内で停止していた。すべりが損傷領域内を通過している所では、すべりによって転位ループが消去されて転位チャンネルが形成された。図7(b)はすべり面である(111)面をほぼ垂直な状態で撮影した転位チャンネルの像である。転位ループが消去されている領域の幅を転位チャンネルの幅として測定した結果、図中に見られる転位チャンネルの幅は18nmであった。図7(a)中に見られる表面ステッ

プを $[112]$ 晶帯軸より観察し、ステップの高さから $[011]$ 方向へのすべり量を算出した結果、すべり量は 96nm であった。2 試料について観察した結果、転位チャンネルの幅は $14\sim 18\text{nm}$ 、ステップのすべり量は $35\sim 96\text{nm}$ であった。

図 8 に図 7 (a) と同じ観察視野を、 (111) 面上の積層欠陥に起因したストリークによって観察した暗視野像を示す。損傷領域内に見られる微細な線状の

白いコントラストは、 (111) 面上に存在する $\langle 111 \rangle$ バーガスベクトルを持つ転位ループである。未照射領域での線状の白いコントラストは、転位が 2 本の部分転位に分かれた間に形成している積層欠陥がコントラストとして観察される。イオン照射材では照射量の分布により照射欠陥の大きさと数密度に深さ方向の分布がある。照射欠陥による変形抵抗は照射欠陥の種類や大きさ、数密度によって決まる。す

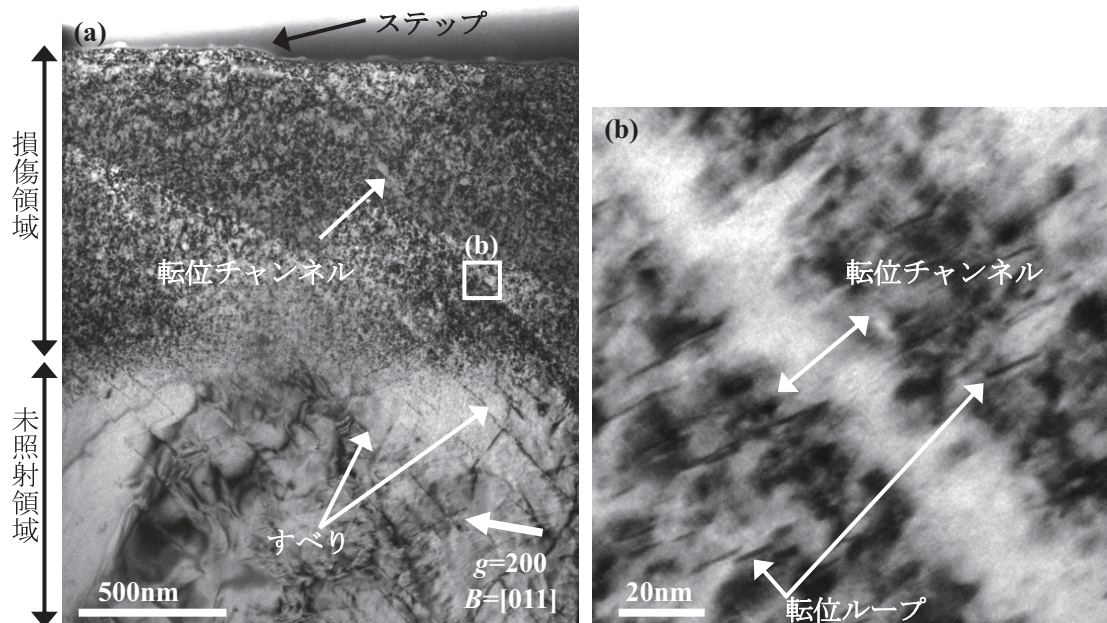


図 7 表面ステップ断面の明視野像

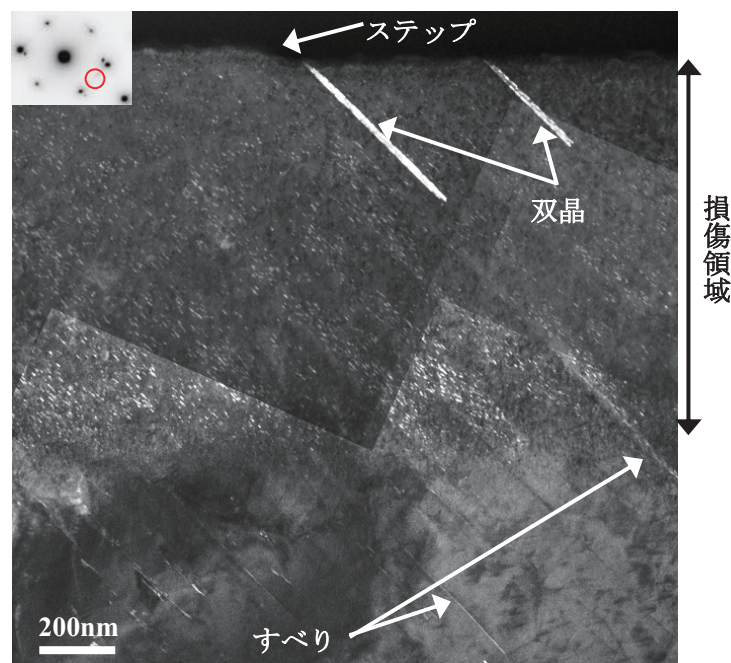


図 8 表面ステップ断面の暗視野像

べりが損傷領域内で停止している深さを測定することで、すべりを停止させるために必要な照射欠陥による変形抵抗を検討することができる。照射欠陥の密度が多く、明視野像からは損傷領域内に侵入した転位のコントラストを周囲の照射欠陥によるコントラストと区別することは困難であるが、(111) ストリークにより撮影した暗視野像であれば、コントラストを生じる欠陥の数が減るため、損傷領域内での転位のコントラストを判別することが可能となる。ただし、暗視野像で判別される転位のコントラストは転位が形成する積層欠陥を示しており、転位の全長については明確ではない。明視野像で損傷領域内に侵入しているすべりを確認した後、暗視野像で転位の積層欠陥コントラストが損傷領域内で観察される深さを測定し、すべりの停止深さとして評価した結果、すべりの多くが損傷領域の下端付近の深さ1100nm 辺りで停止していることがわかった。損傷領域の一部では双晶が観察されたが、変形の大部分はすべりによって生じており、双晶変形の寄与は小さいと考えられた。

3.3 超微小硬さ試験

図9に5dpa 照射面と未照射面における水素固溶前後の硬さを示す。5dpa 照射面では、水素固溶後に硬さが4.63GPaより0.30GPa増加した。固溶した水素がほぼ放出したと考えられる水素固溶70時間後について硬さを測定した結果、水素固溶前とほぼ同じ硬さであった。未照射面では水素の固溶により硬さが3.28GPaから1.06GPa増加した。表面近傍の水素濃度が3at%まで低下した水素固溶16時間後では、硬さの増加量は0.34GPaまで減少していた。水

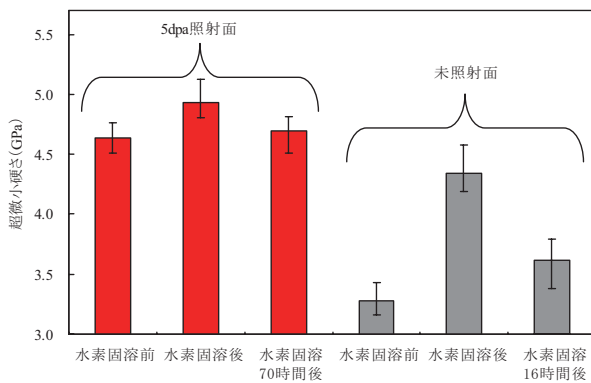


図9 水素固溶前後における硬さ

素の固溶硬化は5dpa 照射面では小さいが、未照射面では大きく、水素濃度により変化した。

4. 考察

4.1 アルゴンガス中引張試験との比較

照射による変形の局所化に及ぼす固溶水素の効果を検討するため、水素ガス中引張試験のデータを報告済みの300°Cのアルゴンガス中で実施した引張試験のデータ⁽⁵⁾と比較した。図10に水素ガス中およびアルゴンガス中引張試験後の未照射面と1dpaおよび5dpa 照射面における表面ステップ平均間隔の平均値の比較を示す。使用した試験片の材料・照射条件および変形条件は同一であり、引張試験機と雰囲気異なる。未照射では水素ガス中でステップ間隔が広く、水素の固溶によってすべり変形が局所化したと考えられる。アルゴンガス中においても水素ガス中と同様に、照射量の増加に伴ってステップ間隔が増加した。ただし、5dpa 照射後では、水素ガス中でステップ間隔が狭く、照射によるステップ間隔の増加が水素ガス中では小さくなった。また、アルゴンガス中引張試験後の5dpa 照射面における表面ステップ断面のTEM観察によれば、未照射領域からのすべりの多くは損傷領域の下端付近の深さ1100nm 辺りで停止しており、一部のすべりが損傷領域内に転位チャンネルを形成して通過し、表面にステップを形成しており、双晶変形は生じていない。2試料について観察された転位チャンネルの幅は10~16nmであり、ステップのすべり量については60~157nmである。

アルゴンガス中と比較すると、照射に伴う表面ス

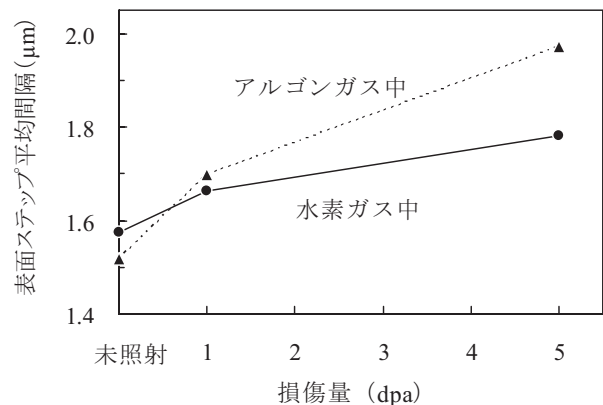


図10 表面ステップ平均間隔の損傷量依存性

テップ間隔の増加が小さく、すべりの停止深さや転位チャンネルの幅には有意な違いは認められず、すべり量は小さい傾向が認められた。水素ガス中で照射による表面ステップ間隔の増加が小さくなったことは、固溶水素が照射による変形の局所化を抑制したことを示す。水素ガス中とアルゴンガス中ですべりの停止深さが同じであることは、水素が固溶してもすべりを停止させるために必要な照射欠陥の大きさや数密度は同じであることを示しており、転位と照射欠陥の相互作用に対して固溶水素が有意な影響を及ぼしておらず、照射欠陥による変形抵抗への固溶水素の効果は小さいことが示される。また、転位チャンネルの幅が同じであることは、前述と同様に、すべりが転位ループを消去する際の転位と転位ループ間の相互作用に固溶水素が有意な影響を及ぼしていないことを示している。水素ガス中ですべり量が小さいことは、すべりの間隔がアルゴンガス中では比較して狭くなっているため、個々の転位チャンネルに集中するすべり量が減少していることと対応する。アルゴンガス中引張試験との比較より、照射欠陥による変形抵抗に対する固溶水素の効果は小さいが、照射による変形の局所化は水素の固溶により抑制されたことがわかった。

4.2 メカニズムの検討

固溶水素が照射による変形の局所化を抑制したメカニズムについて検討を行った。図 11 にイオン照射材における変形の局所化の概念図を示す。なお、簡単のため、損傷領域内の照射欠陥は転位ループとボイドのみとする。まず、未照射領域からのすべりが表面近傍の損傷領域に到達した際、照射欠陥によって転位がピン止めされ、すべりは停止する。すべりが照射欠陥を通過するためには高い応力が必要とな

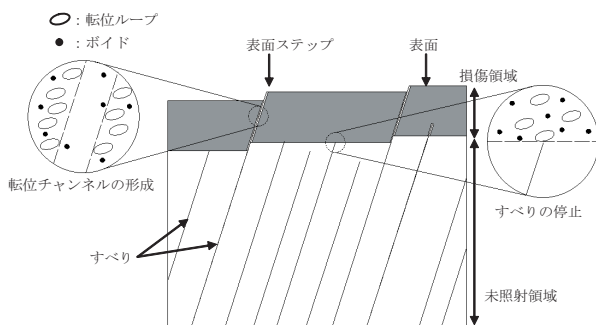


図 11 イオン照射材における変形の局所化の概念図

るが、停止しているすべりには後続のすべりがパイラップするため、先頭の転位にかかる応力が増加し、照射欠陥を通過することが可能となる。すべりは、転位ループについては消去して転位チャンネルを形成し、ボイドについてはせん断あるいは迂回して、照射欠陥を通過する。すべりが損傷領域内を通過して表面まで到達すると、すべりの通過跡に転位チャンネルが形成されている。支配的な照射欠陥が転位ループである場合、転位チャンネル内の変形抵抗は転位チャンネル外に比べて大きく低下するため、転位チャンネルにすべり変形が集中するようになる。

照射による変形の局所化には、すべりを阻害する照射欠陥による変形抵抗と転位チャンネル内外での変形抵抗の差が影響する。照射欠陥による変形抵抗に対する固溶水素の効果としては、近年提唱されている水素助長局所塑性変形理論 (Hydrogen-Enhances Localized Plasticity, HELP) より考察することができる。HELP 理論では、水素が金属中に存在することにより生じる弾性応力場が、転位が他の転位や析出物などを行う弾性相互作用を弱める方向に作用し、転位運動が助長されると提唱している⁽¹²⁾。すべりが照射欠陥を通過するためには、まず互いが接近する必要があるが、転位と転位ループでは互いの接近に対してそれぞれが持つ歪場により斥力が働くと考えられる。固溶水素が存在することによってこの斥力が軽減されるのであれば、すべりが転位ループと相互作用し易くなり、通過する際に必要となる応力が減少し、変形抵抗は小さくなる。未照射においてすべり変形の局所化が生じていたことから、固溶水素が転位の弾性相互作用を軽減していることが確認される。しかし、5dpa 照射面のミクロ組織観察からは、照射欠陥による変形抵抗に対する固溶水素の効果は小さいと推察された。これは、積層欠陥エネルギーの減少によって照射欠陥による変形抵抗の増加が同時に影響している可能性が考えられる。積層欠陥エネルギーの小さい金属では、転位が2本の部分転位に分かれている距離が広くなるために照射欠陥の通過が困難となり、照射による変形の局所化が促進されることが著者らより報告されている⁽⁵⁾。固溶水素が転位の弾性相互作用を軽減する効果と積層欠陥エネルギーの低下によって照射欠陥の通過が困難になる効果が相殺され、見かけ上、照射欠陥の変形抵抗に対して固溶水素が明確な効果を生じていないと推察される。しかし、照射欠陥による変形抵抗に対する固溶水素の効果が小さいのであれば、

HELP 理論からでは固溶水素が照射による変形の局所化を抑制したメカニズムを十分に説明できない。

転位チャンネル内外での変形抵抗の差については、材料中のボイドが水素と結合してボイドの変形抵抗を増加させる可能性と水素の固溶硬化が転位チャンネル内外の変形抵抗の差を変化させる可能性が考えられる。空孔集合体であるボイドはガス原子と安定なバブルを作ることが知られており、固溶した水素の一部がボイドに取り込まれる可能性がある。水素が取り込まれることによってボイドの内圧が上昇し、格子歪が増加すれば、すべりに対する変形抵抗を増加させることになる。しかし、照射によるボイド形成に及ぼす水素の影響は小さいことが報告されており⁽¹³⁾、固溶した水素がボイドに大量に取り込まれ、著しくボイドの変形抵抗を増加させるとは考えられない。水素の固溶硬化については、水素が損傷領域内に一様に固溶しており、すべりによって除去されずに転位チャンネル内に残っている場合、固溶水素はボイドと合わせて転位チャンネル内の変形抵抗となる。水素の固溶硬化は転位チャンネル外における変形抵抗も増加させるが、硬化要因が複数ある場合、それぞれの寄与は単純には足し算にならないことが知られており、支配的な硬化要因が硬化に最も影響する。本研究で用いたイオン照射材では、損傷領域の支配的な硬化要因は転位ループであり、損傷領域における水素の固溶硬化の影響は、転位ループが消去された転位チャンネル内に比べて小さいと考えられる。硬さ試験においても、5dpa 照射面では固溶硬化による硬さの増加は小さいが、照射欠陥の無い未照射面では硬さの増加は大きくなっており、強固な硬化要因が存在する場合の固溶硬化の影響は小さい。水素の固溶硬化量は水素濃度によって変化しており、転位チャンネル内の水素濃度や変形抵抗については定量的なことは言及できないが、定性的には水素の固溶は転位チャンネル内外における変形抵抗の差を小さくし、既存の転位チャンネルにすべりが集中する傾向を小さくすると考えられる。これが、本研究において固溶水素が照射による変形の局所化を抑制したメカニズムであると推察される。

5. まとめ

イオン照射したステンレス鋼を用いて、照射による変形の局所化に及ぼす固溶水素の効果を調べた。水素ガス中では照射による表面ステップ間隔の増加

が小さくなり、照射による変形の局所化が固溶水素によって抑制された。損傷領域内でのすべりの停止深さや転位チャンネルの幅は水素ガス中で有意に変化せず、転位と照射欠陥の相互作用に対する固溶水素の効果は小さいことが示唆された。水素の固溶硬化により転位チャンネル内外における変形抵抗の差が小さくなり、既存の転位チャンネルへ変形が集中する傾向が小さくなったことが、照射による変形の局所化を固溶水素が抑制したメカニズムであると推察された。

文献

- (1) G. S. Was, Z. Jiao, J. T. Busby, "Recent Developments in Understanding the Mechanism of IASCC", Proc. of Int. Symp. Research for Aging Management of Light Water Reactors, 8-1, (2007).
- (2) 例えば、北島貞吉、篠原和敏, "転位チャンネルリングの立場から見た結晶塑性 中性子照射を中心として", 日本金属学会会報, 第15巻, 第11号, P. 675, (1976).
- (3) H. Nishioka, K. Fukuya, K. Fujii, Y. Kitsunai, "Deformation Structure in highly Irradiated Stainless Steels", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 45, P. 274, (2008)
- (4) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 川岸礼佳, 伊藤慶文, "イオン照射したステンレス鋼の変形挙動", INSS JOURNAL, Vol. 14, P. 167, (2007).
- (5) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, "Interaction between Dislocation Sliding and Damage Structure in Ion-irradiated Stainless Steels", Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1125, 1125-R07-07, (2008).
- (6) 例えば、福田耕司, 西岡弘雅, 藤井克彦, "ステンレス鋼の軽水炉照射挙動" INSS MONOGRAPHS No. 4, 原子力安全システム研究所, (2009).
- (7) I. M. Robertson, "The effect of hydrogen on dislocation dynamics", Engineering Fracture Mechanics, Vol. 64, P. 649, (1999).
- (8) A. E. Pontini, J. D. Hermida, "X-ray diffraction measurement of the stacking fault

- energy reduction induced by hydrogen in an AISI 304 steel” , Scripta Materialia, Vol. 37, P. 1831, (1997).
- (9) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Solids” , Pergamon, New York, (1985).
- (10) H. G. Nelson, J. E. Stein, “Gas-phase hydrogen permeation through alpha iron, 4130 steel, and 304 stainless steel from less than 100°C to near 600°C” , NASA TN D-7265, (1972).
- (11) P. Tison, J. P. Fidelle, Report CEA-N-2231 (Centre d’Etudes Bruyères-le-Châtel, France. 1981).
- (12) H. K. Bringbaum, P. Sofronis, “Hydrogen-enhanced localized plasticity –a mechanism for hydrogen-related fracture-” , Materials Science and Engineering, Vol. A176, P. 191, (1994).
- (13) 長谷川晃, “講座 核融合炉材料の照射損傷 5. 照射損傷による材料特性変化～核変換によって生成する不純物原子の影響”, Journal of Plasma Fusion Research, Vol. 84, No. 8, P. 541, (2008).