

中性子照射ステンレス鋼の硬化機構

Hardening factors of Neutron-Irradiated Austenitic Stainless Steels

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *¹ 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *¹

要約 軽水炉の炉内構造物に発生が懸念される照射誘起応力腐食割れのメカニズム解明には、中性子照射によるステンレス鋼のミクロ組織とミクロ組成の変化を把握することが重要である。本研究では、日本原子力研究開発機構の新型転換炉原型炉ふげんの管理区域内に設置されたアトムプローブを用いて、これまでIASCC研究に用いてきた国内のPWRで照射されたフラックスシンプルチューブ材（冷間加工316ステンレス鋼，最大照射量74dpa）を分析して溶質原子クラスタの形成に対する照射影響を調べ、TEM観察による損傷組織と溶質原子クラスタとの関係とその硬化への寄与を検討した。照射量3dpaからNi-Siクラスタが高密度に結晶粒内に観察され、クラスタは直径が6～10nm程度の比較的大きなものと、直径が3～4nmの小さなものからなっていた。クラスタの大きさと数密度、平均組成は照射量11dpa以上で変化は小さく、11dpa以上でクラスタの形成が飽和傾向にあることが確認されたが、35dpa以上の高照射量でのみMnが集積した大きなNi-Si-Mnクラスタが存在した。Ni-Si-MnクラスタはG相析出物に類似の組成であった。これまでに報告済みのTEM観察による損傷組織と比較し、溶質原子クラスタと欠陥クラスタの関係とその硬化への寄与を検討した結果、大小のNi-Siクラスタはキャビティやブラックドット等への偏析であるとともに、大きなNi-Si-MnクラスタはTEMで観察される析出物もしくはその前駆体であると考えられた。この仮定のもとでは、Ni-Si-Mnクラスタの硬化係数はブラックドットやキャビティと同じ程度であり、フランクループと同程度の硬化への寄与となる場合がある。

キーワード 照射誘起応力腐食割れ，炉内構造物，ステンレス鋼，アトムプローブ，溶質原子クラスタ，G相析出物，照射硬化

Abstract Characterization of the microstructure and microchemistry of stainless steels irradiated by neutrons is important to understand mechanisms of radiation induced stress corrosion cracking in core internal materials of light water reactors. In this study, microchemical observations of 316 stainless steels irradiated to 74 dpa in a pressurized water reactor were carried out using the atom probe tomography (APT) established at the radiation control area in the Fugen Decommissioning Engineering Center of Japan Atomic Energy Agency. The solute clusters observed by APT were compared to the defect clusters observed by transmission electron microscope (TEM) in the same materials, then hardening by the formation of solute and defect clusters was estimated by the simple Rowan's hardening mechanism. APT analysis confirmed that the clusters mainly enriched in Ni and Si were formed: small clusters with diameters from 3 to 4 nm and large cluster with diameters from 6 to 10 nm inside the grains of all specimens. The size, number density and average composition of Ni-Si clusters were similar above 11 dpa, suggesting that the cluster evolution tended to saturate above 11 dpa while Ni-Si-Mn clusters were formed above 35 dpa. The composition of the center part in Ni-Si-Mn clusters was similar to that of G phase ($M_6Ni_{16}Si_7$). The comparison between the solute clusters observed by APT and the defect clusters observed by TEM indicated that the small and large Ni-Si clusters were Ni and Si segregation to defect clusters such as cavities and black dots and the Ni-Si-Mn clusters were precipitates observed by TEM and its precursor. The increase in yield strength due to radiation-induced defects was estimated. It was suggested that the estimated hardening efficiency of Ni-Si-Mn clusters is the similar to those of cavities and black dots and the Ni-Si-Mn clusters has contribution to radiation hardening of stainless steels as much as that of Frank loops, cavities and black dots.

Keywords irradiation assisted stress corrosion cracking, core internals, stainless steel, atom probe tomography, solute atom cluster, G-phase precipitate, radiation hardening

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

1. はじめに

軽水型発電プラントの炉内構造物材料として使用されるオーステナイトステンレス鋼は、中性子照射によりマイクロ組織やマイクロ組成が変化し、照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) の発生や靱性の低下を引き起こす場合がある。これまで、主として透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) による照射ステンレス鋼の観察や分析が行われ、転位ループやブラックドット、キャビティ等の欠陥クラスタや析出物等の析出物が形成すること、これらの大きさや数密度は照射温度や損傷速度等の照射条件により影響を受けることが知られている。また、照射誘起偏析による結晶粒界でのニッケル (Ni) の濃化やクロム (Cr) の欠乏等に関しても多くの測定がなされ、ステンレス鋼の照射変化に関するデータベースが構築されている^{(1)~(3)}。

近年、原子レベルの空間分解能を有する質量分析法である3次元アトムプローブ (atom probe tomography, APT) 分析が中性子やイオンで照射されたオーステナイトステンレス鋼に対して試みられ、その結果、溶質原子クラスタの形成や照射誘起偏析に関して報告されつつある^{(4)~(13)}。ただし、多くで報告されるNi-Siクラスタ等の溶質原子クラスタはTEMでは観察が難しく、TEMで観察される欠陥クラスタとの関係や硬化への寄与度は不明であり、より詳細な分析が求められている。さらに、照射ステンレス鋼のAPT測定データの数はまだ少なく、材料と照射条件も限られており、同じ材料で中性子照射量の異なるいわゆる照射量依存性を直接検討できるデータはない。

そこで、これまでIASCC研究に用いてきた国内のPWRで照射されたフラックスシンプルチューブ材 (冷間加工316ステンレス鋼) をAPTで分析して溶質原子クラスタの形成に対する照射影響を調べ

た。また、これまでに報告済みのTEM観察による損傷組織^{(14)~(16)}と比較検討するとともに、溶質原子クラスタと欠陥クラスタの関係とその硬化への寄与を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は中性子照射量の異なるフラックスシンプルチューブ材である。材料は冷間加工316ステンレス鋼であり、化学組成 (wt.%) はFe-0.04C-0.62Si-1.63Mn-0.022P-0.006S-12.6Ni-16.94Cr-2.22Moである。照射条件は表1にまとめて示したとおりであり、照射量は3, 11, 35, 53, 74dpaの5条件である。なお、照射量3, 11, 74dpaのデータについては既に報告済みである^{(13),(17)}。

2.2 分析

APT測定には、日本原子力研究開発機構の新型転換炉原型炉ふげんの管理区域内に設置された高経年分析室に導入されたCAMECA社製のLEAP3000XHRを用いた。測定はレーザーパルスモードで行い、試料温度は-238℃、レーザー出力は0.2-0.3nJ、パルス周波数は200-250kHzとした。

測定用の針状の試料は、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置 (HITACHI製NB5000) を用いて作製した。FIBのマイクロサンプリング機構を用いて微小サンプル (2×2×10μm) を切り出した後、タングステンニードルの先端に固定し、リング状にビームを走査して試験片を削り円錐状に加工した。なお、加工の進行に伴いリングの大きさとイオンビームの強度と加速電圧を小さくすることで、加工ビームの影響を極力排除しつつ先端径0.1μmの針状に加工した。

表1 PWRで照射された冷間加工316ステンレス鋼試料の照射条件

Dose / dpa	Neutron fluence / n/m ² (E>0.1MeV)	Dose rate / dpa/s	Temperature / °C
3	5.0×10^{25}	8.3×10^{-9}	324
11	1.7×10^{26}	2.8×10^{-8}	323
35	5.3×10^{26}	1.3×10^{-7}	313
53	8.1×10^{26}	1.4×10^{-7}	304
74	1.1×10^{27}	1.5×10^{-7}	305

APT測定で収集したデータは、質量／電荷比ごとに元素の種類を決定した。なお、APTでは元素を決定する際に、イオンの質量／電荷比を用いる。多くの元素において、質量／電荷比は元素固有の値となるが、いくつかの元素では、異なる元素が同じ質量／電荷比を持つ。鉄鋼に含まれる元素の場合、質量数58のFeとNiが同じ質量／電荷比を持つことになり、データからは個々の原子がどちらの元素であるかを決定することは不可能である。バルクの平均組成を調べる場合には、同じ質量／電荷比を持つ元素の濃度を同位体の存在比を基に配分することで値を求めることができるが、個々の元素の局所的な濃度変化を評価する場合にはこの方法は妥当でない。そこで本研究では質量数58の元素として仮に取り扱った。

また、APT測定データから原子マップを作成するデータの再構築については、Evaporation field = 30.0V/nm, Image compression factor = 1.65を使用して、原子マップのZ方向の最適化を図った。

3. 結果

3.1 アトムプローブ測定

図1には、測定された原子マップの例を示した。母相には、NiとSiがともに集積した箇所が観察され、照射量3dpaからNi-Siクラスタが形成していることが分かる。また、測定したすべての試料に同様なクラスタが観察され、Ni-Siクラスタが高密度に結晶粒内に形成していることが分かった。なお、クラスタは直径が6～10nm程度の比較的大きなものと、直径が3～4nmの小きなものからなっていた。また、照射量が35dpaより低い試料で、大きなNi-Siクラスタの一部にPとCの集積も認められた。一方、照射量が35dpa以上の試料で、大きなNi-Siクラスタの一部にMnとPの集積が認められ、高照射量ではNi-Siクラスタとは性状の異なる溶質原子クラスタが形成していることが示唆された。今回観察された溶質原子クラスタは、これまでに照射ステンレス鋼で形成が報告されている溶質原子クラスタと類似のものであった^{(4)-(6),(8),(9)}。また、溶質原子クラスタの大きさは2nmから12nmであった。

レーザーパルスモードによるアトムプローブ測定では、入射レーザーの熱影響によりSiやP等の軽元素が試料表面を拡散し密度分布を生じる場合がある

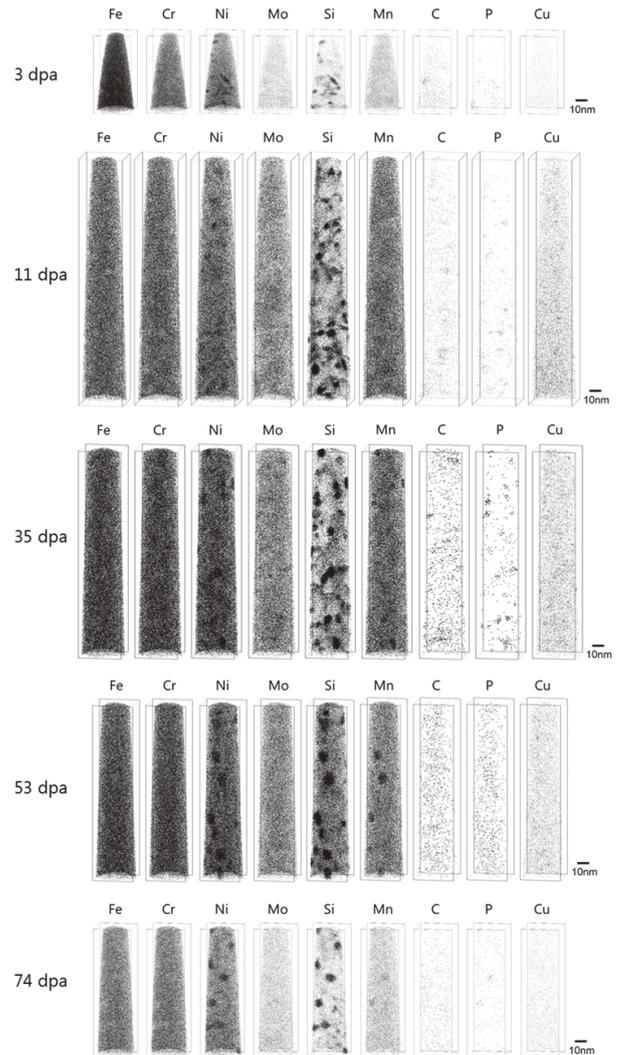


図1 PWRで照射された冷間加工316ステンレス鋼試料の原子マップ

が、今回の測定ではSiやPに特異な密度分布は観察されず、母相の組織が適切に測定されていると考えられる。また、FIB加工に使用したGaもほとんど検出されず、母相の組織が適切に測定されていると考えられる。

3.2 クラスタ解析

測定された原子マップに対して、マキシマム・セパレーション法に基づいた再帰的検索手法を用いてクラスタ解析⁽¹⁸⁾を行った。本手法は、原子炉圧力容器鋼に中性子照射により形成する直径数nmの溶質原子クラスタの抽出に用いられる方法である。溶質原子クラスタの解析条件は、前報⁽¹³⁾と同じである。Siをクラスタのコア元素と定義し、コア原子の抽出に用いるしきい距離は0.7nmとし、コア原子

が20個以上のものだけをクラスタとして取り扱った。また、周辺原子の抽出に用いるしきい距離には0.5nmを用いて周辺原子を含めたクラスタを抽出した。最後に、周辺原子のうち0.5nm以内にSiもしくはNiが3個未満しかないものを取り除いた。

溶質原子クラスタとして抽出された原子を解析することで、クラスタの大きさ、クラスタ内の元素の分布、クラスタの数密度を求めた。なお、溶質原子クラスタの大きさとしてはギニエ半径 r_g をクラスタ半径とした。

溶質原子クラスタの大きさは、直径2~3nmと6~10nmにピークを持つ明確なバイモーダルなサイズ分布で、直径5nmを境にして、小さいNi-Siクラスタ（直径が2~4nm）と大きいNi-Siクラスタ（直径>5nm）に大別された。抽出された溶質原子クラスタは直径5nm以下が多く、これ以上の大きさのものは少ない。そこで、以下では溶質原子クラスタを大きさで2つのグループに分けて議論する。

図2と図3には、溶質原子クラスタの平均直径と数密度の比較を示した。小さいクラスタの平均直径は照射量が3dpaから74dpaでほとんど同じであったが、大きいクラスタの平均直径は照射量の増加に伴わずかに増加する傾向を示した。数密度については、全クラスタについて比較するとともに、直径が5nm未満のもの（Small）と5nm以上のもの（Large）に分けて示した。大きいクラスタの数密度は照射量が3dpaから11dpaに増加するのに伴い減少したが、小さいクラスタの数密度は逆に増加した。なお、照射量が11dpa以上では数密度の変化は小さい。全クラスタの数密度は照射量が3dpaか

ら11dpaに増加するのに伴い増加したが、照射量が11dpaではほとんど同じであった。Ni-Siクラスタは11dpaまでは形成が進行するが、11dpa以上では飽和傾向にあることが確認された。この結果は、小さなクラスタは中性子照射により蓄積する照射欠陥と関係があること、大きなクラスタは照射初期（照射により形成した損傷組織が互いに影響を及ぼしあう分布状態にまで到達する時間）に形成したものが照射欠陥等との反応で再固溶して消失するプロセスがあることを示唆する。

図4に溶質原子クラスタの平均組成を直径が5nm未満のもの（Small）と5nm以上のもの（Large）に分けて照射量による比較を示した。小さいクラスタ、大きいクラスタともに照射量による平均組成の違いは小さく、ほぼ同じ組成のクラスタが生成していることが分かった。ただし、大きいクラスタの方が小さいクラスタに比べてNiとSi、Mnの濃度が高い傾向があった。バルクの平均組成と比較すると、大きいクラスタではNiおよびSiがバルクの約3倍と約8倍に集積していることが分かった。図5には、溶質原子クラスタへの集積が認められたNiとMnについて、Siとの数の関係を示した。Niの数は、Siの数が増加するのに伴い照射量によらず一定の割合（Ni/Si = 2）で増加する傾向があった。Mnの数についても、Siの数が増加するのに伴い増加する傾向があった。ただし、データ点はクラスタの直径が5nm以上に対応するSi数が1000以上の大きなNi-Siクラスタについては2つの分布に分かれており、それぞれの分布に対して最小二乗法でMn/Siを求めると0.06と0.37であった。Mn/Si = 0.37のグループ

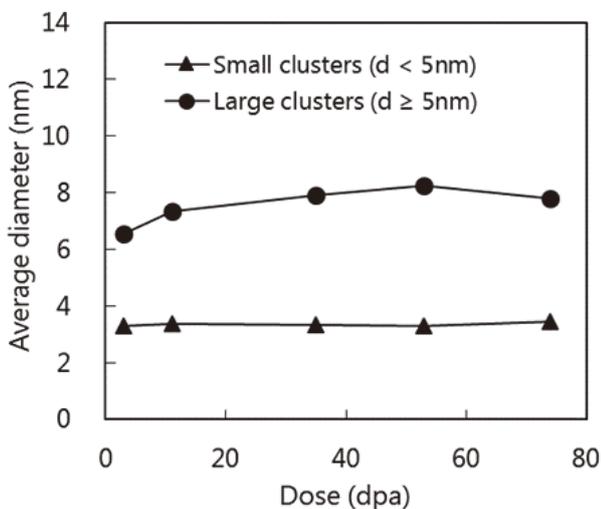


図2 溶質原子クラスタの平均直径の比較

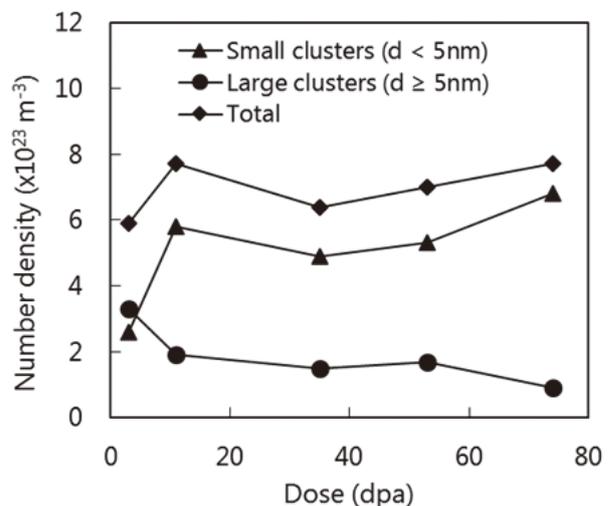


図3 溶質原子クラスタの数密度の比較

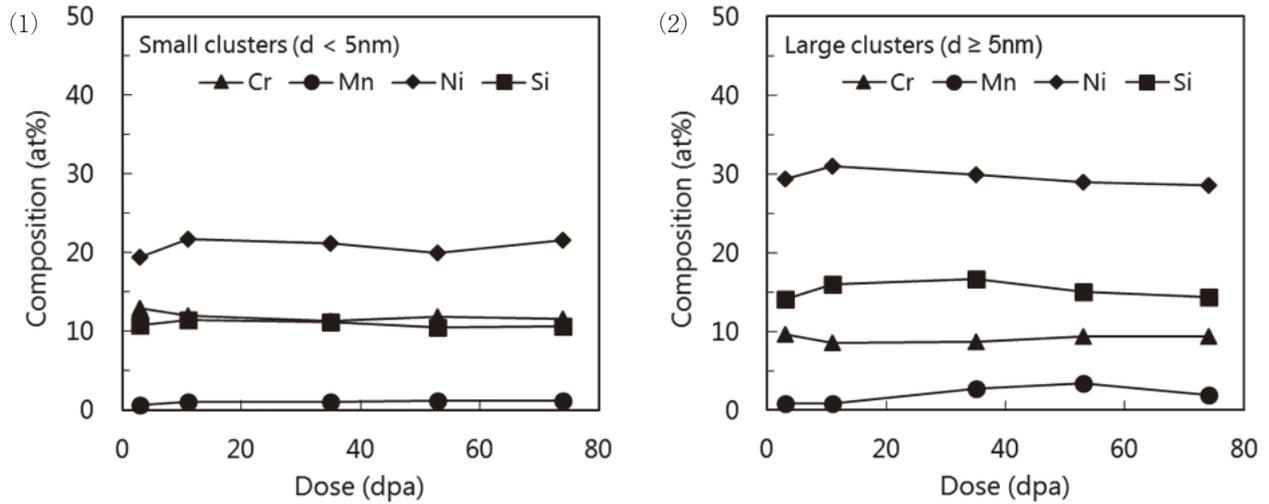


図4 溶質原子クラスタの平均組成の比較

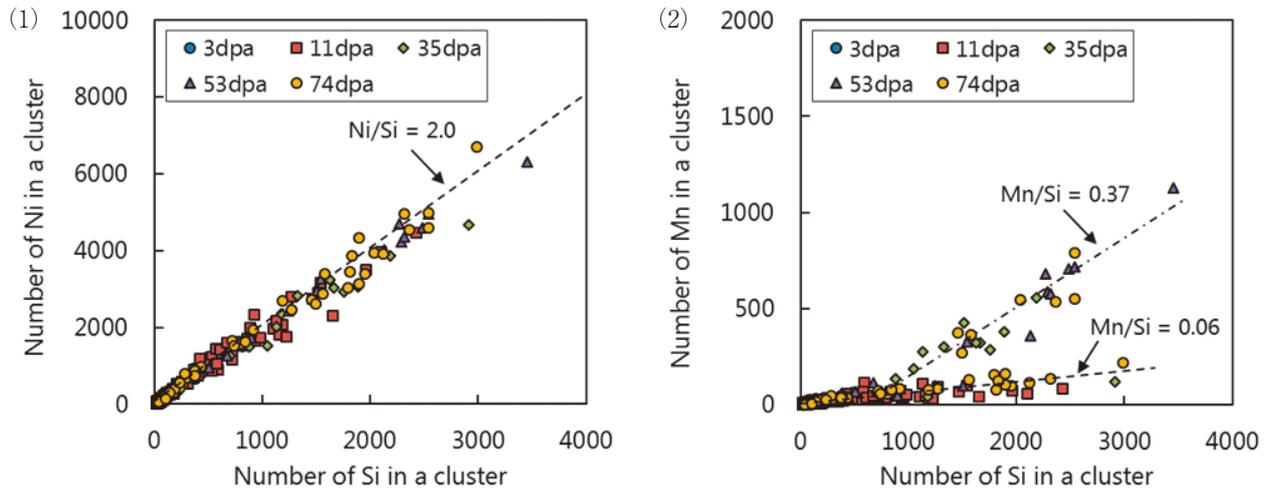


図5 溶質原子クラスタ中のNi/SiとMn/Siの関係

は照射量が35dpa以上の試料で観察された溶質原子クラスタのみであった。大きな溶質原子クラスタが2つのタイプ、Ni-SiクラスタとNi-Si-Mnクラスタに分けられることが示唆された。

図6には、53dpa照射材で観察された大きいクラスタの内部の組成変化の例を示す。図6(1)はMnを含むNi-Si-Mnクラスタの例であり、図6(2)はMnを含まないNi-Siクラスタの例である。直径はともに約10nmであり、類似の大きさのものである。中心部でともにNiとSi濃度が高く、FeとCr濃度は低い。

Ni-Si-Mnクラスタについては、中心部のもっともMn濃度の高いところでは25at%であり、Si濃度と同程度であり、Ni濃度の50at%のおよそ1/2であった。また、Feはほとんど含まれない。このこ

とからNi:Si:Mn = 2:1:1の組成が考えられる。TEMで観察される析出物は γ' 析出物(Ni₃Si)とされるが、APTで観察された溶質原子クラスタは熱力学的安定相の一つであるG相(M₆Ni₁₆Si₇)に近い組成を示した。Ni-Si-MnクラスタはG相もしくはその前駆体であると考えられ、高照射ではG相が形成することが示唆される。軽水炉の温度条件での照射ではTEM観察でG相の観察が報告されない理由としては、析出物の数密度とサイズが小さいため電子線回折像に明確な回折斑点を観察することができないため、 γ' 析出物(Ni₃Si)を想定した暗視野観察により観察されるイメージを γ' 析出物として評価してきたことによると考えられる。G相は γ' 析出物と近い結晶構造であり、明確に回折斑点が生じない条件での暗視野観察による両者の識別は非常に困難で

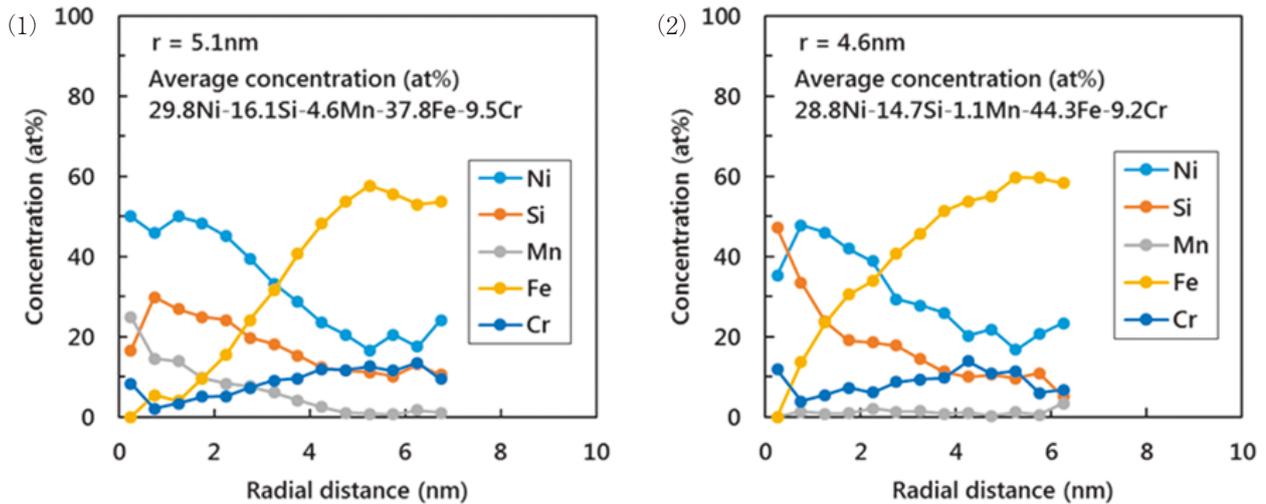


図6 53dpa 試料における溶質原子クラスタの中心からの組成変化
(1) Ni-Si-Mn クラスタ, (2) Ni-Si クラスタ

ある。

Ni-Si-Mn クラスタの生成機構については、転位組織変化がほぼ完了する高照射量で生成することから、転位組織の変化に影響されないものが考えられる。Mnは粒界のようなシンクで減少するような元素であり、Ni-Si-Mn クラスタは単純なシンクへの偏析で生じるものではないと考えられ、照射誘起偏析以外の機構で照射の進行とともに現れるクラスタと考えられる。そのメカニズムは熱力学的安定相の照射による変化などが考えられるが、現状では不明であり、照射量の異なるデータをさらに得ることによりクラスタの発達の知見をさらに蓄積する必要がある。

一方、Ni-Si クラスタについては、中心部はNiとSiのみでFeは含まれず、中心に向かいSi濃度が高くなり、中心ではNiとSiの比はほぼ1となっている。クラスタはSiとNiの集積が核となって生成していることを示唆する。クラスタ中心部でのNiとSiの比率は、 γ' 析出物 (Ni_3Si) に比べてSiの割合が非常に大きい。また、数密度を比較すると、Ni-Si クラスタは γ' 析出物 (Ni_3Si) の約100倍である。このことは、Ni-Si クラスタは γ' 析出物 (Ni_3Si) の前駆体および点欠陥クラスタへのNiとSiの偏析であると考えられる。

4. 考察

4.1 TEM 観察組織との比較

本研究に用いた照射材 (シンプルチューブ材) は、TEM 観察による内部欠陥の同定と定量化がなされており、転位成分としてフランクループとブラックドット、キャビティとしてHeバブル、析出物として γ' 相 (NiとSiの化合物 Ni_3Si) が報告されている^{(14)~(16)}。表2にAPT 観察による溶質原子クラスタの評価結果とTEM 観察による欠陥クラスタの評価結果をまとめて示した。

溶質原子クラスタが主としてNiとSiからなるので、 γ' 相 (Ni_3Si) やG相 ($\text{M}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) との関係が示唆される。溶質原子クラスタのNiとSiの比率は約2であり、 γ' 析出物の3よりは小さい値である。また、TEM 観察により γ' 析出物の回折斑点位置で撮影された暗視野像から測定された析出物は、3 dpaでは観察されず、11 dpa以上で観察されている。ただし、数密度は溶質原子クラスタの数密度の1/100以下であり大きな違いがある。

シンプルチューブ材では硬さデータが得られており、3dpaでは337、11dpaでは375、74dpaでは373であり、3dpaから11dpaでは硬化が進行するが、11dpa以上ではすでに飽和レベルに達している。この飽和傾向は転位ループの数密度が飽和することが原因と考えられている。Ni-Si クラスタの数密度の変化は硬さの変化と傾向が同じであるので、硬化に対して何らかの寄与をもつと考えられる

表2 PWR で照射された冷間加工316 ステンレス鋼試料に観察された溶質原子クラスタと損傷組織および照射硬化の測定結果のまとめ

Dose / dpa	d / nm		APT			TEM [13]				$\Delta \sigma$ / MPa [13]
	N / $\times 10^{23}/\text{m}^3$	Small Ni-Si cluster	Large Ni-Si cluster	Large Ni-Si-Mn cluster	Frank loop	Black dot	Cavity	γ' precipitate		
3	d	3.3	6.6	-	10.7	4.3	0.9	-	382	
	N	2.6	3.3	-	0.25	0.25	3.6	-		
11	d	3.4	7.3	-	12.4	4.2	0.9	3.7	540	
	N	5.8	1.9	-	0.23	0.21	5.0	0.037		
35	d	3.4	7.3	8.4	12.5	4.8	1.0	4.0	533	
	N	4.9	0.68	0.83	0.21	0.25	4.2	0.040		
53	d	3.3	6.9	9.4	11.5	4.3	1.1	4.4	544	
	N	5.3	0.80	0.90	0.14	0.57	5.8	0.044		
74	d	3.4	7.7	8.3	12.1	4.9	1.1	4.0	533	
	N	6.8	0.71	0.19	0.20	0.46	4.0	0.040		

が、転位ループの寄与との相対関係などは不明である。ただし、転位ループはシンクとして作用するため溶質元素の偏析が起こり“pure”な転位ループはおそらく存在しないと考えられる。これはNiやSiで“decorate”された転位ループがほとんどであることを示唆する。APT観察でもリング状のNiやSiの分布が多く認められている。また、キャビティへの内面へのNiやSiの偏析を示唆する結果もAPT観察により認められている⁽¹⁹⁾。これまでの照射欠陥の硬化因子の検討では、“decorate”された転位ループのような複合効果を加味すべき欠陥は議論されておらず、転位ループや溶質原子クラスタの硬化因子を総合的に再評価する必要がある。ただし、APTで観察される溶質原子クラスタとTEMで観察される損傷組織との対応が必ずしも明確ではないため、同じ硬化因子を見ている可能性もある。溶質原子クラスタと欠陥クラスタの対応を明らかにするには、TEM観察した試料の原子プローブ分析などの高度な実験によるデータで確認することが望まれる。

4.2 溶質原子クラスタの照射硬化への寄与

軽水炉で照射されたステンレス鋼の低歪速度引張試験や定荷重試験からIASCC発生の特徴が調べられ、照射量が1~5dpaでIASCC感受性が現れることが明らかにされている。また、IASCCが発生するしきい応力線図が照射量に対して求められており、約10dpaでは約900MPaであり、30dpaでは約

450MPaまで低下し、それ以上の照射量ではほとんど低下しない⁽²⁰⁾。このようなIASCC特性を理解するために、照射ステンレス鋼のミクロ組織変化の把握が進められてきた。ただし、APTで観察される溶質原子クラスタがIASCC特性や機械的性質などの巨視的な性質へどの程度影響しているかはまだよく分かっていない。

照射硬化に対する溶質原子クラスタ形成の影響を調べるために、表2に示した溶質原子クラスタと欠陥クラスタのデータを用いて硬化量を算出して測定値と比較した。照射により形成する溶質原子クラスタと欠陥クラスタで増加する耐力 $\Delta\sigma_m$ は、次式で算出した。

$$\Delta\sigma_m = (\sum \Delta\sigma_k^2)^{1/2}$$

$$\Delta\sigma_k = \alpha_k M \mu b (N_k d_k)^{1/2}$$

$\Delta\sigma_k$ は硬化因子kにより増加する耐力であり、 α_k と N_k 、 d_k は硬化因子kのそれぞれ硬化係数と数密度、直径であり、 M はTaylor factor (3.06)、 μ はせん断係数 (76,000MPa)、 b はバーガスベクトル (0.255nm) である。

本研究では、小さなNi-Siクラスタと大きなNi-Siクラスタ、大きなNi-Si-Mnクラスタの3種類の溶質原子クラスタが観察されている。なお、大きな溶質原子クラスタに占める大きなNi-Si-Mnクラスタの割合は、35dpa照射材、53dpa照射材および74dpa照射材でそれぞれ55%、53%および21%である。

小さなクラスタやバブル，ループに対しては，硬化係数0.2がこれまでよく用いられてきた⁽²¹⁾．硬化係数0.2を3種類の溶質原子クラスタに適用してクラスタ形成による耐力の増加を算出すると， 657 ± 20 MPaとなる．表2に示した硬さの測定データから算出された耐力の増加量に比べて，溶質原子クラスタのみで見積もられた硬化量は大きすぎる．さらに，フランクループ等の硬化への寄与を考慮すると，マイクロ組織変化から見積もられる硬化量は測定結果を大きく上回ることになる．硬化の見積もりを測定結果に合わせるためには，より小さな硬化係数を溶質原子クラスタに想定するか，APTで観察される溶質原子クラスタとTEMで観察される損傷組織との対応を考慮して硬化因子の重複を除く必要がある．

サイズと数密度の関係から，APTで観察される溶質原子クラスタとTEMで観察される損傷組織との対応について，次のように仮定して硬化量を見積もった．

- (1) 小さなNi-Siクラスタはキャビティやブラックドット等への偏析であり，それ自身は硬化因子として考慮しない．キャビティやブラックドット等としてカウントする．
- (2) 大きなNi-Siクラスタもブラックドット等への偏析であり，それ自身は硬化因子として考慮しない．ブラックドット等としてカウントする．
- (3) TEMで観察される γ' 析出物等の析出物はNi-Si-Mnクラスタの一部であり，Ni-Si-Mnクラスタの硬化への寄与として扱う．
- (4) 硬化係数はNi-Si-Mnクラスタを0.2，フランクループを0.4，ブラックドットを0.2，キャビティを0.2とする．

図7に，マイクロ組織変化から見積もった硬化量の増加と測定結果との関係を示した．図7には本研究と同じ条件のTEM観察とAPT分析で取得されたフランスのPWR炉内構造物（Chooz Aバブル；SA304ステンレス鋼，照射温度328℃，照射量38dpa）のデータも合わせて示した⁽²²⁾．マイクロ組織変化から見積もった硬化量の増加と測定結果はよい相関を示した．また，照射量35 dpa以上のフラックスシンプルチューブ材におけるNi-Si-Mnクラスタ，フランクループ，ブラックドットおよびキャビティの硬化量はそれぞれ148-346MPa，301-384MPa，130-186MPaおよび243-300MPaであり，

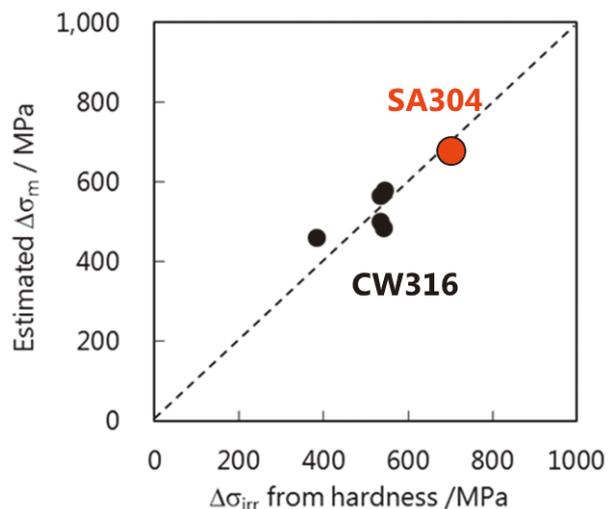


図7 ミクロ組織から見積もった硬さの増加と測定結果との比較

硬化の主要因はフランクループである．ただし，今回仮定したAPTで観察される溶質原子クラスタとTEMで観察される損傷組織との関係によれば，溶質原子クラスタの一部はフランクループ等の欠陥クラスタに近い硬化因子として寄与すると考えられる．しかし，APTで観察される溶質原子クラスタとTEMで観察される損傷組織との対応が必ずしも明確ではないため，高分解STEM観察等による更なる研究が必要である．

5. まとめ

APT観察によりPWRで最大74dpa照射された316ステンレス鋼の溶質原子クラスタの形成を調べた．照射量3dpaからNi-Siクラスタが高密度に結晶粒内に観察された．クラスタは直径が6~10nm程度の比較的大きなものと，直径が3~4nmの小さなものからなっていた．クラスタの大きさや数密度，平均組成は照射量11dpa以上で変化は小さく，11dpa以上でクラスタの形成が飽和傾向にあることが確認されたが，35dpa以上の高照射量でのみMnが集積した大きなNi-Si-Mnクラスタが存在した．Ni-Si-MnクラスタはG相析出物に類似の組成であった．

これまでに報告済みのTEM観察による損傷組織と比較し，溶質原子クラスタと欠陥クラスタの関係とその硬化への寄与を検討した結果，大小のNi-Siクラスタはキャビティやブラックドット等への偏析であるとともに，大きなNi-Si-MnクラスタはTEM

で観察される析出物もしくはその前駆体であると考えられた。この仮定のもとでは、Ni-Si-Mnクラスターの硬化係数はブラックドットやキャビティと同じ程度であり、フランクループと同程度の硬化への寄与となる場合がある。

文 献

- (1) G.S. Was, P.L. Andresen, *Corrosion*, 63, 19 (2007).
- (2) T.R Allen, J.T Busby, *JOM*, 61, 29 (2009) .
- (3) K. Fukuya, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 50, 213 (2013).
- (4) A. Etienne, B. Radiguet, P. Pareige, J.-P. Massoud, C. Poker, *J. Nucl. Mater.*, 382, 64 (2008).
- (5) P. Pareige, A. Etienne, B. Radiguet, *J. Nucl. Mater.*, 389, 259 (2009).
- (6) A. Etienne, B. Radiguet, N.J. Cunningham, G.R. Odette, P. Pareige, *J. Nucl. Mater.*, 406, 244 (2010).
- (7) Z. Jiao, G.S. Was, *Acta Mater.*, 59, 1220 (2011).
- (8) T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. AlMazouzi, S. Van Dyck, *J. Nucl. Mater.*, 418, 62 (2011).
- (9) T. Toyama, N. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyke, *J. Nucl. Mater.*, 425, 71 (2012).
- (10) P. Chou, N. Soneda, K. Nishida, K. Dohi, E.A. Marquis, Y. Chen, *Proc. Fontevraud 8 - Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability*, Avignon, (2014).
- (11) Z. Jiao, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.*, 449, 200 (2014).
- (12) Y. Chen, P.H. Chou, E.A. Marguis, *J. Nucl. Mater.*, 451, 130 (2014).
- (13) K. Fujii, K. Fukuya, *J. Nucl. Mater.*, 469, 82 (2016).
- (14) K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii and T. Torimaru, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 41, 673 (2004).
- (15) K. Fukuya, K. Fujii, H. Nishioka and Y. Kitsunai, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 43, 159 (2006).
- (16) H. Nishioka, K. Fukuya, K. Fujii and Y. Kitsunai, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 45, 274 (2008).
- (17) 藤井克彦, 福谷耕司, *INSS Journal*, vol.23, 2016, p.70.
- (18) J.M. Hyde, C.A. English, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* 650, R6.6.1 (2001).
- (19) K. Fujii, K. Fukuya, "Microstructural characteristics of baffle former bolt irradiated 17 dpa by using atom probe tomography," *Nuclear Materials Conference, Seattle, October 14-18, (2018)*.
- (20) たとえば, 福谷耕司, 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 2009*.
O.K. Chopra, A.S. Rao, *J. Nucl. Mater.* 409,235 (2011).
- (21) G.E. Lucas, *J. Nucl. Mater.*, 205, 287 (1993).
- (22) K. Fukuya, K. Fujii, F. Sefta, B. Allouch, C. Pokor, "Atom Probe Tomography and Transmission Electron Microscopy Analyses for French CP0 Baffle Bolt and CHOOZ A Corner," *Proc. Fontevraud 9, 2018*.