

中性子照射された SUS316 のミクロ組織変化

Microstructural Evolution in 316 stainless steels under neutron irradiation

福谷 耕司 (Koji Fukuya)* 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)* 西岡 弘雅 (Hiromasa Nishioka)*

要約 PWR 炉内温度290~320°Cで最大73 dpa まで中性子照射を受けた冷間加工 SUS316 ステンレス鋼について、透過型電子顕微鏡によりミクロ組織変化を詳細に調べた。その結果、高密度のフランクループ、ブラックドット、キャビティ、 γ' 析出物が一様に形成されていることが確認された。フランクループとブラックドットは平均直径がそれぞれ約12 nm と約4 nm であり、密度は両者とも $10^{22}/\text{m}^3$ のオーダーであった。3 dpa 以上では照射量によるサイズと密度の違いはほとんど見られず、転位組織としては飽和状態であった。照射後焼鈍による変化等から性状を検討し、フランクループは格子間原子型であり、ブラックドットは微細な格子間原子型フランクループと空隙クラスターであると考えられた。キャビティは平均直径が1 nm の極めて微細なヘリウムバブルであり、これによるスエリングは0.1%以下であった。最大照射量でもボイド等は形成されていなかった。 γ' 析出物は4 dpa 以上で形成され、照射量が高いほど密度が増加し、照射とともに形成が進行していることがわかった。これらのミクロ組織データから硬化モデルに基づいて計算した耐力増加量は硬さから換算した値とほぼ一致した。

キーワード ステンレス鋼, 中性子照射, ミクロ組織, 転位ループ, ヘリウムバブル, 析出物

Abstract Microstructural evolution in cold-worked SUS316 stainless steels after PWR core irradiation up to 73 dpa at 290~320°C was characterized by transmission electron microscopy. Frank loops, black dots, cavities and γ' precipitates were identified being homogeneously distributed. The mean diameter of Frank loops and black dots was ~12 nm and ~4 nm, respectively, and the density was in the same order of $10^{22}/\text{m}^3$. The size and density were almost constant at doses higher than 3 dpa, indicating that the dislocation structure was saturated. Post-irradiation annealing behavior of the Frank loops and black dots suggested that the Frank loops were of interstitial type and that the black dots were a mixture of small interstitial type Frank loops and vacancy clusters. The cavities were identified as fine-scale helium bubbles and the induced swelling was less than 0.1%. No void was formed even at the highest dose of 53 dpa. The γ' precipitates were detected at doses higher than 4 dpa and their density was higher for higher doses indicating that irradiation caused continuous nucleation of the precipitates. The yield strength increases estimated from the microstructural data and a hardening model were coincident with those from hardness increase.

Keywords stainless steel, neutron irradiation, microstructure, Frank loop, helium bubble, precipitate

1. はじめに

軽水炉の炉内構造物に使用されているステンレス鋼は使用期間中に多量の高速中性子を受けて、その機械的性質や耐食性が変化する。こうした変化の中でも、応力腐食割れの感受性が増加する現象は照射誘起応力腐食割れ (IASCC) と呼ばれ、プラント長期運転時における炉内構造物の健全性に関する重要な課題となっている。IASCC の寿命評価手法と対策技術の確立のためにはそれらの根拠となるメカニズム

の解明が重要であり研究が進められている。IASCC は、材料・環境・応力のそれぞれに照射の影響がある複合的な現象であるが、中性子照射により発生する材料の材質的変化が本質的に重要であると認識されている^{(1)~(3)}。ステンレス鋼が中性子照射を受けると、軽水炉温度である300°C付近ではミクロ組織の変化、それに起因する機械的性質の変化、照射誘起偏析が顕著に生ずるので、こうした変化が IASCC に対してどのような役割をもつかを解明することが課題となっている。最近では、照射材の機械的性質、中

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

でも変形特性が重要な役割をもつと考えられるようになっており、機械的性質と直接関連するマイクロ組織の変化自体を正確かつ定量的に把握することが重要であると考えられる。

ステンレス鋼は各種の原子炉の炉内構造物として広く使用されているため、中性子照射によるマイクロ組織や機械的性質の変化については低温から数100°Cの高温まで調べられているが^{(4)~(6)}、300°C付近で実際に軽水炉で使用された材料についてのデータは少ない。最近、軽水炉炉内から取り出されたステンレス鋼の詳細なマイクロ組織が報告されるようになってきたが^{(7)~(12)}、数10 dpa の高い照射量まで系統的に調べたデータはほとんどないのが現状である。こうした背景から、本研究ではPWRで高照射を受けたステンレス鋼のマイクロ組織変化を解明することを目的に、冷間加工 SUS 316 ステンレス鋼製シンプルチューブのマイクロ組織の系統的な分析を行った。シンプルチューブはPWRの燃料内に挿入されたチューブで定期的な交換が実施される部材であり、照射量が高いため IASCC 研究に広く用いられ^{(13)~(17)}、今回分析したシンプルチューブについてもこれまでに IASCC 特性や機械的性質等を調べている^{(15)~(17)}。本報告ではマイクロ組織自体の詳細を述べるとともに、マイクロ組織の特徴や機械的性質との関係を検討した結果をまとめる。

2. 試験方法

2.1 供試材

本研究で分析したシンプルチューブは15%冷間加工した SUS 316 ステンレス鋼製であり、化学組成は表1のとおりである。シンプルチューブは外径7.6mm 内径5.1mm であり、PWR燃料集合体の中心に挿入されている。シンプルチューブの照射温度と中性子束は燃料の軸方向に図1に示すような分布をもっている。温度は下部の約290°Cから上部の約320°Cとなっており、中性子束は燃料領域内では平坦であるがその上側および下側では急峻に減少する。本研究では、9 サイクルおよび16 サイクル照射されたシンプルチューブ（燃料領域のみ）と13 サイクル照射されたシンプ

表1 供試材の化学組成(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.04	0.62	1.63	0.022	0.006	12.61	16.94	2.22	Balance

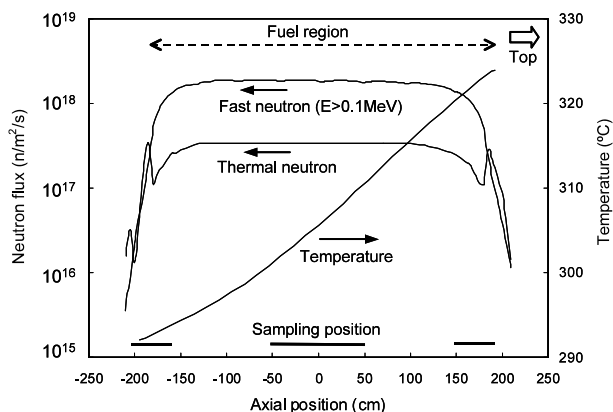


図1 シンプルチューブの炉心内高さ方向の温度、中性子束分布の例

ルチューブ（燃料領域外を含む）を使用して、後者からは様々な位置の試料を採取して温度や照射量の異なる条件でのデータを得ることとした。未照射材は同一シンプルチューブの原子炉容器外の部分から採取した。データを採取した位置の高速中性子照射量は $0.01 \sim 1.1 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) であり、はじき出し損傷量にして $0.7 \sim 73 \text{ dpa}$ の範囲である。なお、本報告では照射量は損傷量の単位 dpa であらわすこととし、中性子スペクトルと ASTM E693-84⁽¹⁸⁾ の Fe の dpa 断面積で計算した。個別データの温度、損傷速度、照射量は結果とあわせて示すこととする。なお、本研究のデータは異なる中性子束のもとで照射を受けたものであり、同一中性子束で時間を変えて照射量を変化させた場合とは異なることに注意が必要である。

2.2 ミクロ組織観察

透過型電子顕微鏡（TEM）観察試料は、シンプルチューブから切り出した0.2mm厚板を3mmφに打ち抜いて作成したディスクであり、5%過塩素酸を含む酢酸溶液中で電圧30V、温度-40°Cで電界研磨することにより薄膜化した。観察には200kVの日立製作所製のH800型TEMを使用した。また、局所的な組成分析には、200kVの日立製作所製のHF 2000型FE TEMと付設のエネルギー分散型X線分光分析装置を使用した。分析ビームサイズは約1nmである。

3. 結果

未照射材では、冷間加工により導入されたネットワーク転位とすべり帯が観察された。ネットワーク転位の密度は $3 \times 10^{18} / \text{m}^2$ であった。照射材では、転

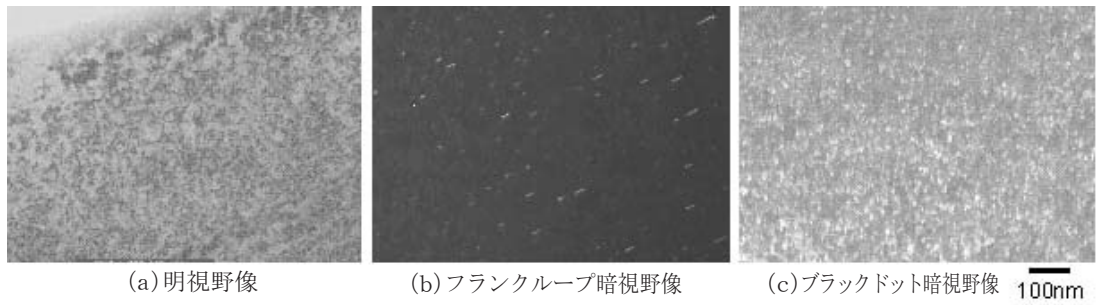


図2 転位組織のTEM像の例(310°C, 35dpa)

位ループ, ブラックドット(点状の像を示す欠陥集合体), キャビティ, 析出物が均一に生成しているのが観察された. 以下にそれぞれの組織の詳細を示す.

3.1 転位組織

照射材の典型的な転位組織のTEM像を図2に示す. 図2(a)は $g=200(z=[110])$ の2波条件での明視野像であり, 転位ループ等の像を示しているが, 歪コントラストが強く, 欠陥の判別や定量が困難である. 図2(b)は $1/3\langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルをもつフランクリン型転位ループ((111)面上の積層欠陥型転位ループ, 以下フランクリンループとする)のみの暗視野像を示している. この暗視野像は, (111)面上の積層欠陥に起因する $g=200$ 付近の $\langle 111 \rangle$ ストリーク($z=[110])$

から得られるものであり, フランクリンループの定量化によく用いられる. 図2(c)は $g=200(z=[110])$ の2波条件の暗視野像であり, 均一に分布する点状のコントラストが認められる. 図2(b)のフランクリンループの直径が2~30 nmであるのに対し, 点状コントラストは平均直径約4 nmの微細な像である. これらの点状コントラストは極めてサイズが小さいため正確な同定は困難であった. このようなコントラストは「ブラックドット」と呼ばれ, フランクリンループとは区別して解析される場合が多いので, 本研究では従来例に従い区別して定量化した. なお, 積層欠陥四面体は観察されなかった. 照射前から存在するネットワーク転位は3 dpa以上ではほとんど観察されない.

表2はフランクリンループとブラックドットの平均直径と密度のデータを示す. また, 図3にはサイズ分

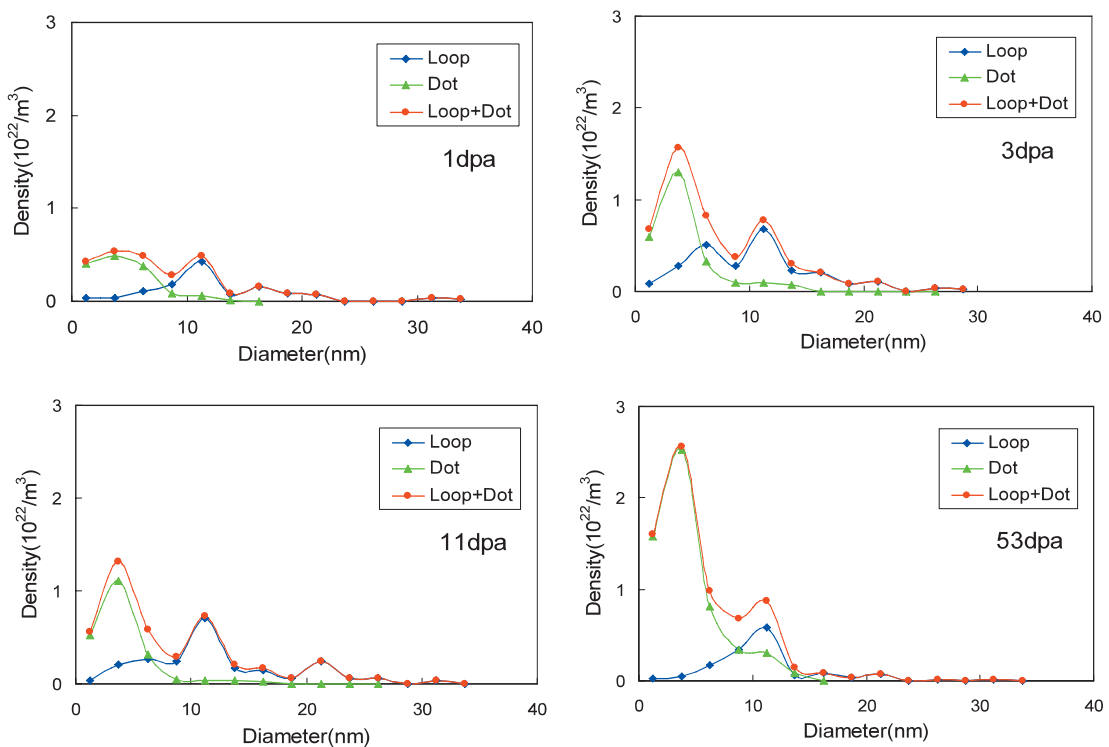


図3 フランクリンループとブラックドットのサイズ分布

表2 転位組織データのまとめ

照射条件			フランクループ		ブラックドット	
照射量 (dpa)	損傷速度 (dpa/s)	温度 (°C)	平均直径 (nm)	密度 (m ⁻³)	平均直径 (nm)	密度 (m ⁻³)
1	2×10 ⁻⁹	292	13.7	1.2×10 ²²	4.3	1.4×10 ²²
3	8×10 ⁻⁹	293	10.6	2.5×10 ²²	4.3	2.5×10 ²²
4	1×10 ⁻⁸	323	12.2	1.5×10 ²²	4.1	3.8×10 ²²
11	2.9×10 ⁻⁸	323	12.5	2.3×10 ²²	4.2	2.1×10 ²²
25	6.3×10 ⁻⁸	323	11.2	2.8×10 ²²	4.0	3.7×10 ²²
31	7.8×10 ⁻⁸	294	12.4	4.0×10 ²²	4.3	2.5×10 ²²
35	1.3×10 ⁻⁷	313	12.5	2.1×10 ²²	4.8	2.5×10 ²²
38	7.8×10 ⁻⁸	298	11.8	2.9×10 ²²	4.3	3.4×10 ²²
53	1.4×10 ⁻⁷	304	11.5	1.4×10 ²²	4.3	5.7×10 ²²
73	1.5×10 ⁻⁷	305	12.1	2.0×10 ²²	4.9	4.6×10 ²²

表3 キャビティデータのまとめ

照射条件			キャビティ		スエリング (%)
照射量 (dpa)	損傷速度 (dpa/s)	温度 (°C)	平均直径 (nm)	密度 (m ⁻³)	
0.7	2×10 ⁻⁹	292	ND	ND	ND
1	3×10 ⁻⁹	292	0.9	1.2×10 ²³	0.004
3	8×10 ⁻⁹	293	0.9	3.6×10 ²³	0.015
4	1×10 ⁻⁸	323	0.9	2.1×10 ²³	0.009
11	2.9×10 ⁻⁸	323	0.9	5.0×10 ²³	0.020
25	6.3×10 ⁻⁸	323	1.0	4.0×10 ²³	0.018
29	7.3×10 ⁻⁸	322	1.0	9.4×10 ²³	0.042
31	7.8×10 ⁻⁸	294	1.0	6.9×10 ²³	0.038
34	8.7×10 ⁻⁸	322	1.0	3.1×10 ²³	0.018
35	1.3×10 ⁻⁷	313	1.0	4.2×10 ²³	0.020
53	1.4×10 ⁻⁷	304	1.1	5.8×10 ²³	0.036
73	1.5×10 ⁻⁷	305	1.1	4.0×10 ²³	0.024

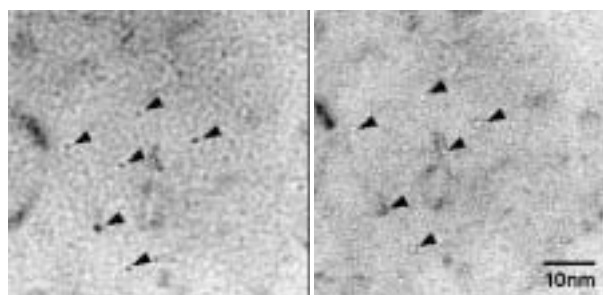
ND: 観察されず

布の例を示す。フランクループの平均直径は10~14 nmの範囲であり、平均値付近にサイズ分布のピークをもち最大直径は30 nm程度である。密度は1~4×10²²/m³の範囲であり、照射量による違いは大きくない。ブラックドットの平均サイズは約4 nmでサイズ分布の範囲は10 nm以下であり照射量により変化しない。ブラックドットの密度は1~6×10²²/m³の範囲でフランクループの密度とほぼ同じである。フランクループとブラックドットからなる転位組織は3 dpaでほぼ飽和している。

3.2 キャビティ

キャビティの吸収コントラスト像をアンダーフォーカスとオーバーフォーカスの組を図4に示す。キャビティは0.7 dpaでは観察されず1 dpa以上で認められ

る。観察されたいずれの照射量でも球形で試料内にほぼ一様に分布している。表3はキャビティの平均直径と密度のデータおよび計算したスエリング量(キャビティの体積率)を示す。キャビティのサイズ分布は0.5~1.5 nmの極めて狭い範囲にあり、単一ピークで照射量が異なってもほとんど変化していない。



アンダーフォーカス像 オーバーフォーカス像
図4 キャビティのTEM像の例 (300°C, 53 dpa)

密度は $10^{23}/\text{m}^3$ のオーダーであり，フランクグループやブラックドットよりも1桁高い．形態からみて微細なヘリウムバブルと判断される．キャビティによるスエリング量は0.05%以下であり極めて小さい．数nm以上に成長したいわゆるボイドは観察されなかった．

3.3 γ' 析出物

観察された析出物は γ' (ガンマプライム)相のみであった．図5に γ' 析出物の暗視野像の例を示す．回折パターン上に γ' 析出物の回折斑点は見られなかったが，予想される回折斑点位置で暗視野像を撮影すると粒状の像が得られることから， γ' 析出物が生成していることが確認された． γ' は Ni_3Si 組成の整合析出物であり，照射誘起相として知られている．1 dpaと3 dpaでは観察されず，4 dpa以上の照射量で観察された．表4は平均直径と密度のデータを示す．また，図6にはサイズ分布の例を示す． γ' 析出物の平均直径は約4 nmで照射量が異なってもほとんど変わらない．密度は照射量が高いほど大きいが，照射量が高い場合でもフランクグループよりも一桁小さいオーダーである．

γ' 析出物の形成は転位ループ等のシンクへのNiと

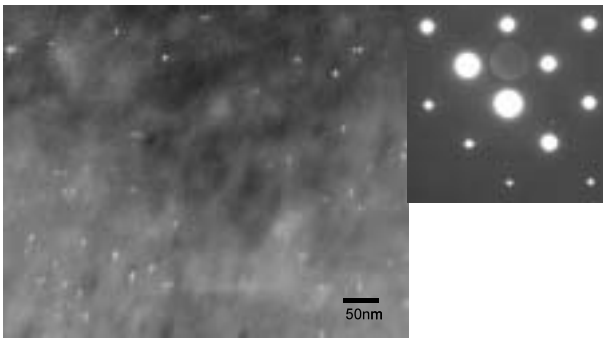


図5 γ' 析出物の暗視野像の例 (320°C, 25 dpa)

表4 γ' 析出物データのまとめ

照射条件			γ' 析出物	
照射量 (dpa)	損傷速度 (dpa/s)	温度 (°C)	平均直径 (nm)	密度 (m^{-3})
1	3×10^{-9}	292	ND	ND
3	8×10^{-9}	293	ND	ND
4	1×10^{-8}	323	3.1	$< 3 \times 10^{20}$
11	2.9×10^{-8}	323	3.7	1.6×10^{21}
25	6.3×10^{-8}	323	3.7	1.2×10^{21}
35	1.3×10^{-7}	313	4.0	5.6×10^{21}
53	1.4×10^{-7}	304	4.4	7.1×10^{21}
73	1.5×10^{-7}	305	5.6	6.4×10^{21}

ND: 観察されず

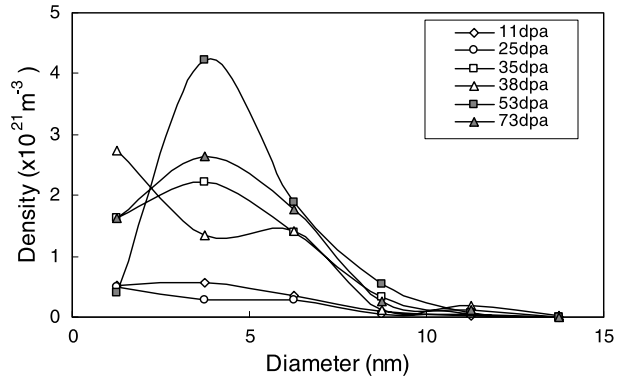


図6 γ' 析出物のサイズ分布

Siの照射誘起偏析による濃縮が原因と考えられているので⁽⁶⁾，1, 3, 4, 11, 25, 35, 53, 73 dpaの照射材についてフランクグループ上の組成分析を実施した．電子顕微鏡試料のごく薄い領域内のフランクグループから試料面に垂直なものを選択し，グループ上とその周辺の組成を比較する方法で実施した．しかし，いずれの照射材についてもフランクグループにNiとSiが濃縮しているという明確なデータは得られなかった．測定方法自体に，測定位置の試料厚さ (<100 nm) に対してフランクグループへの偏析領域が極めて小さく感度が非常に悪いという問題があるため，NiとSiの偏析が生じていないということは結論できないが，少なくとも今回の方法で容易に検出できるほどの濃縮は起こっていないと考えられる．また，試料内の γ' 析出物とフランクグループの位置関係にも対応は見られず，フランクグループへのNiとSiの濃縮が γ' 析出物の成因であるという証拠は得られなかった．

4. 考察

4.1 ミクロ組織の特徴

本研究ではPWR炉内で最大73 dpaまで照射された冷間加工316ステンレス鋼のミクロ組織データが得られた．ここでは，類似の照射条件の文献データ^{(7)~(12)}および既に報告した25 dpa照射材の照射後焼鈍の結果⁽¹⁹⁾を参照しつつシンプルチューブのミクロ組織の特徴を検討した．

(1) 転位組織

ステンレス鋼の照射組織では，300°C付近の照射温度領域においてフランクグループとブラックドットが形成されることが知られている．これより高い温度では，低照射量 (<1 dpa) ではブラックドットのみ

られるが急速に成長して数10 nm以上のフランクループになり、フランクループが主な転位組織となる。一方、300°C以下、特に200°C以下の温度では、成長するフランクループはほとんどみられず高密度($>10^{23}/\text{m}^3$)のブラックドットのみが観察される。300°C付近は、こうした温度による転位組織の変化の遷移領域にあたり、空孔集合体の安定性が失われ分解をはじめめる温度であることに対応している。転位組織としては高照射量でもフランクループとブラックドットが存在する。ブラックドットについては、微細で正確な判定が困難であるためその性状に対する見解が分かれており、以前はカスケードから生成する空孔クラスターであるとする説が有力であったが⁶⁾、最近ではフランクループの微細なものとする説も提案されている⁷⁾。本研究でも電子顕微鏡技術によるブラックドットの性状判定は困難であったため、これまでの知見に基づきブラックドットとフランクループの性状について検討した。

300°C付近で形成されるブラックドットとフランクループの関係について、次のような観察例が最近報告されている。Edwardらは、275°CでBWR照射した304ステンレス鋼と316ステンレス鋼を調べ、ブラックドットは微細なフランクループと判定でき、フランクループのすべてが格子間原子型ではなく一部は空孔型であると主張している⁸⁾。また、1 dpa付近の単一ピークのサイズ分布が、数 dpaになると5 nm付近と10 nm付近にダブルピークをもつことを示し、格子間原子型フランクループがあるサイズ以上で成長が早まる可能性を指摘している。Victoriaらは、BWRで275°C、1.5 dpaまで照射された304Lステンレス鋼を調べ、ブラックドットとフランクループを同等なものとして判定している¹²⁾。サイズ分布データではピーク位置が5.7 nmと12 nmのダブルピークが報告されている。また、Pokerらは、研究炉で330°C、0.8 dpa照射した溶体化304鋼を調べ、積層欠陥の暗視野像によるフランクループのサイズ分布と明視野像のブラックドットのサイズ分布が一致することから、ブラックドットも含めて格子間原子型フランクループと判定している²⁰⁾。ただ、このデータは照射量が低くサイズ分布は単一ピークとなっている。以上のように、ブラックドットをフランクループの微細なものとして判断するケースが多くなっているが、それらの性状については実験的に同定できず、格子間原子型のみと推定されたり、空孔型が混在すると推定されたりしている。

本研究の結果では、図3に示すように1 dpaから53 dpaまでの広い範囲で、フランクループは12 nm付近にピークを、ブラックドットは4 nm付近にピークをもち、両者のサイズ分布は明瞭に分かれている。両者のピーク位置はEdwardsらやVictoriaらが示したフランクループの2つのピーク位置にほぼ対応している。1 dpaでは、フランクループ、ブラックドットともに密度がやや低く組織的には発達途上にあるが、12 nm付近のフランクループのピークも明瞭でありフランクループの成長が速いことを示している。3 dpa以上ではフランクループ、ブラックドットともに密度はほとんど変化せず組織発達が飽和している状態であり、それぞれのサイズ分布もほとんど変化していない。欠陥の性状を調べるにはその熱的な安定性

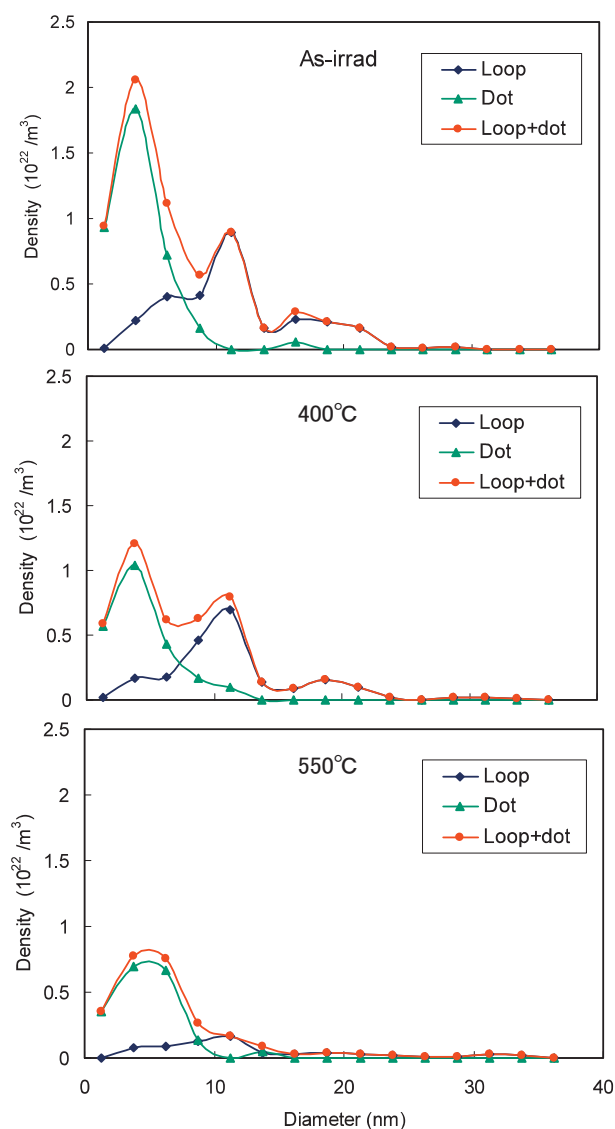


図7 フランクループとブラックドットのサイズ分布の照射後焼鈍による変化

を調べる必要があり、照射後に照射温度以上の温度で保持する照射後焼鈍試験が有効である。本研究と同じシンプルチューブの25 dpa 照射材を用いて実施した結果があり⁽¹⁶⁾、図7にフランクグループとブラックドットのサイズ分布の照射後焼鈍による変化を示す。400°Cの焼鈍ではブラックドットのピーク密度が大きく減少するが、フランクグループの分布はほとんど変化しない。このことは、ブラックドットの一部は熱分解の速い性質をもつ空孔型であり、フランクグループは熱的な安定性が高い格子間原子型であると考えると説明できる。550°Cの焼鈍ではフランクグループのピークがなくなり単一ピークになっている。これは、空孔型のブラックドットは消失し残った格子間原子型のブラックドットと、空孔を吸収してサイズが縮小したフランクグループとが合わさった分布を示していると考えられる。照射材におけるサイズ分布が広い範囲の照射量でフランクグループとブラックドットに分かれる原因は、これらの欠陥クラスターの生成・成長が異なっているためと考えられる。12 nm 付近に

サイズのピークをもつフランクグループは格子間原子型であり、バイアス効果により格子間原子を優先吸収して成長するものと考えられる。一方、4 nm 付近にサイズのピークをもつブラックドットは高い照射量でも観察されることから、少なくとも一部は、中性子照射によるカスケードから直接生成する微細な空孔クラスター（おそらくループ）と思われる。カスケードから直接生成する微細な空孔クラスターは照射中は常に生成が継続するとともに、バイアス効果があると格子間原子を吸収して収縮し成長は抑制されるので、高い照射量でも常に一定割合で存在できる。以上のような考察から、ブラックドットは微細な格子間原子型フランクグループと空孔クラスター（おそらくループ）が混在したものと判断される。空孔クラスターの割合について正確な予想は難しいが、400~450°Cの照射後焼鈍で空孔クラスターはほぼ熱分解して消滅する仮定すると、おおよそ50%と推定される。

本研究で得られたフランクグループの平均直径と密度を文献データと比較した結果を図8に示す。文献

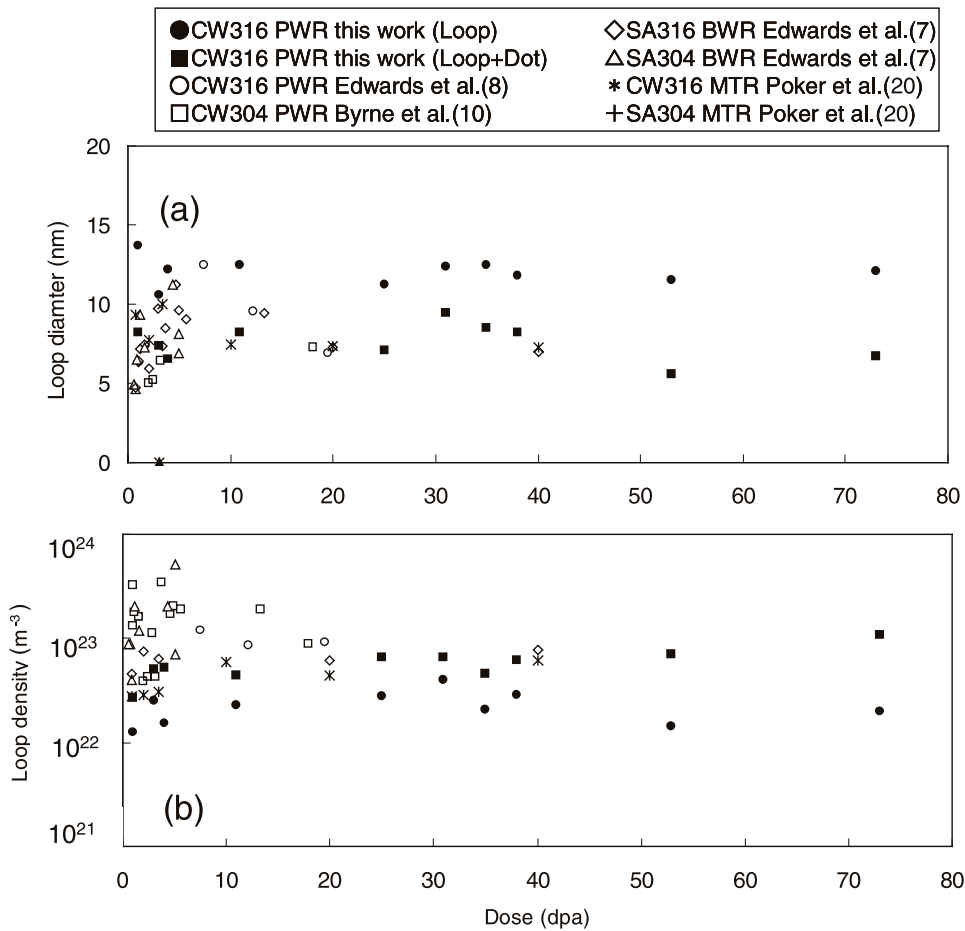


図8 フランクグループの(a)サイズと(b)密度についての文献との比較

データは、270～340°Cの軽水炉温度で照射された304および316ステンレス鋼のデータである。本研究のデータについては、フランクグループのみのデータとフランクグループとブラックドットを合わせたデータをプロットしている。本研究のデータをフランクグループのみでプロットした場合は文献データと比較して平均直径は大きく密度は低くなっているが、ブラックドットと合わせた場合は平均直径、密度ともに文献データとの整合がよい。図中のデータの鋼種や照射条件が異なっているため明確な結論は困難ではあるが、ブラックドット（すくなくともその一部）はフランクグループと同じ性状をもつとの判断はデータベースの観点でも大きな矛盾はないことを示している。

(2) キャビティ

本研究のシンプルチューブでは、微細なヘリウムバブルが均一に生成し、照射量が異なってもサイズ・密度ともにほとんど変わらないことが確認された。既に報告したように、このようなヘリウムバブルの生成は、ステンレス鋼を300°C付近で照射した場合に起こることが報告されており、特にdpaに対するHe生成量の比(He/dpa)が高い場合に共通する⁽⁴⁸⁾。最近、報告されるようになってきたバップルフォーマボルトの例では、Edwardsら⁽⁸⁾がTihangeプラントの冷間加工316ステンレス鋼製のボルトについて、333°C、7.5 dpaで平均直径7.7 nm、密度 $1 \times 10^{22}/\text{m}^3$ 、343°C、12.25 dpaで平均直径8.6 nm、密度 $6 \times 10^{21}/\text{m}^3$ のボイドを報告している。また、Byrneらは米国のボルト（冷間加工316および347ステンレス鋼）を調べ、最高温度396°Cとされるボルトで10 dpaで平均直径6 nm、密度 $9.3 \times 10^{20}/\text{m}^3$ のボイドを観察しているが、330°C以下とされるボルトではボイドはないとしている⁽¹⁰⁾。本研究のシンプルチューブの結果は、温度290～320°Cで損傷速度 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ dpa/sという条件は、高い照射量まで微細バブルのみが生成する範囲であることを示している。上記の文献データは320～330°Cよりも高い温度領域はボイドの生成する領域であることを示している。キャビティの生成と性質は温度、中性子束、材料組成等に敏感であり予測が容易ではない。PWR炉内構造物でのキャビティ生成とスエリングを精度良く予測するためには、より温度の高い条件でのデータの充実が重要である。

(3) γ' 析出物

本研究のシンプルチューブでは、 γ' 析出物は4 dpa以上で観察され、平均直径は約4 nmであり、照射量が高いほど密度が高くなることが確認された。これは照射の進行とともに γ' 析出物の核生成が進行することを示している。最近の報告では、BWRで275°C、13 dpaの照射をうけた304と316ステンレス鋼では析出物は観察されていない⁽⁷⁾。Tihangeプラントの冷間加工316ステンレス鋼製ボルト（343°C、12 dpa）では、平均直径約3 nm、密度 $6 \times 10^{22}/\text{m}^3$ の γ' 析出物が観察されており、同時に平均8.5 nm、 $2 \times 10^{22}/\text{m}^3$ の別の未同定析出物が観察されている⁽⁸⁾。また、米国のボルト（冷間加工316および347ステンレス鋼）を調べた報告では直径5～7 nmの γ' 析出物が報告されているが、304ステンレス鋼製部品では γ' 析出物は稀で炭化物が観察されている⁽¹⁰⁾。本研究のデータは密度は低いサイズは文献データの範囲にある。 γ' 析出物の生成は、300°C以上の温度で照射された316鋼では一般的な現象であり、照射とともに進行する現象であると考えられる。本研究の結果も含めて、 γ' 析出物は粒内に一様に分散するように形成されることがわかっており、粒界での形成は知られていない。

γ' 析出物の形成はシンクへの照射誘起偏析によるNiやSiの濃縮が原因とされているが、結果のところに述べたように、フランクグループでは明確な偏析の証拠は得られなかった。同じシンプルチューブの25 dpa照射材の照射後焼鈍試験では、焼鈍により γ' 析出物の新たな生成が確認されており、この原因としてNiとSiが偏析したシンクでのNiとSiの熱的再配分の可能性が考えられる⁽⁴⁹⁾。 γ' 析出物は熱時効では形成されない照射誘起相であり、NiとSiが集まる過程が必要である。また、照射後焼鈍での形成については、短時間の加熱によりNiとSiが集まることは考えられないため、既にNiとSiが濃縮している場所での原子再配列を想定せざるを得ない。こうした詳細な振舞いについては今後さらに検討が必要である。

γ' 析出物が材料のマクロ特性に及ぼす効果としては硬化への寄与が考えられる。しかし γ' 析出物の密度はフランクグループと同等かそれ以下であり、硬化に対して付加的な影響をもつものと考えられる。

4.2 硬さとミクロ組織の対応

中性子照射によって材料強度が増加する原因は、転位運動の障害物となるフランクグループ等の形成に

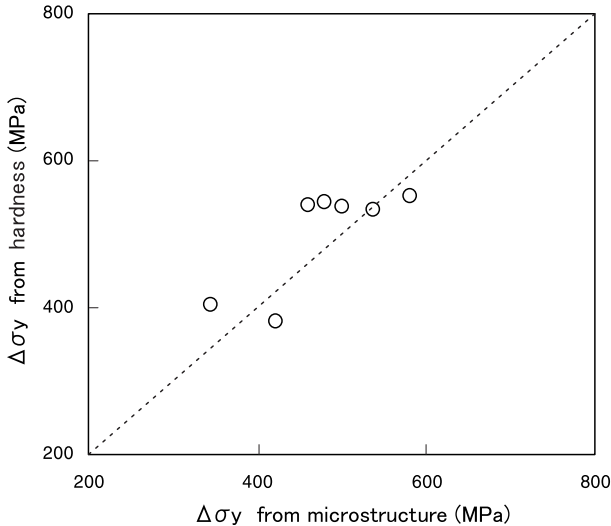


図9 ミクロ組織から計算した耐力増加と硬さ増加から計算した耐力増加の比較

よっている。ここでは、観察されたミクロ組織データと材料強度増加の定量的な対応関係を検討した。

照射による耐力増加量 $\Delta\sigma_y$ は、フランクループ、ブラックドット、ヘリウムバブル、 γ' 析出物、完全転位による個別の耐力増加寄与分をそれぞれ $\Delta\sigma_{FL}$, $\Delta\sigma_{BD}$, $\Delta\sigma_{HB}$, $\Delta\sigma_{GP}$, $\Delta\sigma_{NT}$ とすると、

$$\Delta\sigma_y = (\Delta\sigma_{FL}^2 + \Delta\sigma_{BD}^2 + \Delta\sigma_{HB}^2 + \Delta\sigma_{GP}^2)^{1/2} + \Delta\sigma_{NT}$$
 で求められる。括弧内の個別の耐力寄与分 $\Delta\sigma$ は、その欠陥種の密度 N と直径 d を用いて、

$$\Delta\sigma = \alpha M \mu b \sqrt{N d}$$

で求められる。また、完全転位の場合は、転位密度を ρ として、

$$\Delta\sigma_{NT} = \alpha M \mu b \sqrt{\rho}$$

で求められる。ここで、 α は硬化係数、 M はテイラー係数 (=3.06)、 μ はせん断係数 (=76000MPa)、 b は転位のバーガスベクトルの大きさ (=0.255 nm) である。フランクループ、ブラックドット、ヘリウムバブル、 γ' 析出物に対する硬化係数は、文献で用いられる値としてそれぞれ0.4, 0.2, 0.2, 0.4と仮定した⁽⁴⁾。なお、完全転位については、照射材での定量化が困難であることから除外した。耐力増加量は引張試験によるデータおよび硬さ測定による硬さ増加量から $\Delta\sigma_y = 3.6 \Delta H_v$ という関係で換算したデータを用いた。図9は硬さ増加から計算した耐力増加量とミクロ組織から計算した耐力増加量を比較して示す。ミクロ組織から計算した値は、 ± 100 MPaの範囲で硬さから計算した値と一致している。この結果は、

本研究で得られたミクロ組織の要素とその定量的な測定値がマクロ特性をほぼ説明しうることを示しており、電子顕微鏡の分解能以下のサイズの何らかの組織や、定量化の難しい完全転位等は、少なくともマクロ特性に影響するような量で存在していないことを示唆している。

5. まとめ

PWR炉内で290~320°Cの温度範囲で最大73 dpaまで中性子照射を受けた冷間加工 SUS 316 ステンレス鋼について、ミクロ組織変化を詳細に調べた。

- (1) 1~73 dpaの広い照射量範囲にわたり、フランクループ、ブラックドット、キャビティ、 γ' 析出物が一様に形成されていた。
- (2) フランクループとブラックドットの平均直径はそれぞれ約12 nmと4 nmであり明瞭に分かれているが、密度は両者とも $10^{22}/m^3$ のオーダーであった。照射量による違いはほとんど見られず、転位組織としては飽和状態であった。照射後焼鈍による変化および文献データとの比較から性状を検討すると、フランクループは格子間原子型であり、ブラックドットは微細な格子間原子型フランクループと空孔クラスターであると考えられる。
- (3) キャビティは平均直径1 nmの微細なヘリウムバブルであり、これによるスエリングは0.05%以下であった。最大照射量でもボイド等は形成されていなかった。文献データと比較すると、このような組織は300°C付近の高He/dpaの照射条件に共通な組織である。
- (4) γ' 析出物は4 dpa以上で形成され、照射量が高いほど密度が増加し照射とともに形成が進行している。
- (5) 得られたミクロ組織データに基づいて硬化モデルで計算した耐力増加量は、硬さから換算した耐力増加量とよく一致した。

謝辞

照射材の電子顕微鏡観察にご協力いただいた日本核燃料開発(株)の橋内裕寿氏および鳥丸忠彦氏に深く謝意を表す。

文献

- (1) P. Scott, *J. Nucl. Mater.*, 211, 101(1994).
- (2) S. M. Bruemmer et al., *J. Nucl. Mater.*, 274, 299(1999).
- (3) S. M. Bruemmer, *Proc. of 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, NACE (2001).
- (4) G. E. Lucas, *J. Nucl. Mater.*, 206, 287 (1993).
- (5) S. J. Zinkle et al., *J. Nucl. Mater.*, 206, 266 (1993).
- (6) P. J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.*, 205, 118(1993).
- (7) D. J. Edwards et al., *J. Nucl. Mater.*, 317, 13 (2003).
- (8) D. J. Edwards et al., *J. Nucl. Mater.*, 317, 32 (2003).
- (9) J. F. Williams et al., *Proc. of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p. 725, NACE (1997).
- (10) S. T. Byrne et al., *Proc. of International Symposium on Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors (Fontevraud 5)*, 2002.
- (11) I. Monnet et al., *ibid.* (10).
- (12) M. Victoria et al, *J. Nucl. Mater.*, 276, 114 (2000).
- (13) R. P. Shogan and T. R. Mager, *ibid.* (3).
- (14) I. Suzuki et al., *Proc. of 5th Int. Conf. on Nuclear Engineering*, vol.5, p.205 (1996).
- (15) G. Furutani et al., *J. Nucl. Mater.*, 288, 179 (2001).
- (16) K. Fukuya et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 41, 673 (2004).
- (17) K. Fukuya et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 41, 1218 (2004).
- (18) Standard Practice for Characterizing Neutron Exposures in Ferritic Steels in Terms of Displacements Per Atoms (DPA), ASTM E693-84, ASTM (1984).
- (19) K. Fukuya et al, *ibid.*(3) および *INSS Journal*, 10, 163 (2003).
- (20) C. Poker et al., *J. Nucl. Mater.*, 326, 19 (2004).
- (21) K. Fukuya et al., *ibid.*(3) および *INSS Journal*, 8, 156 (2001).