

# アトムプローブによる中性子照射ステンレス鋼の マイクロ組織分析

Atom Probe Tomography Characterization of Neutron Irradiated  
Austenitic Stainless Steel

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) \*<sup>1</sup> 福谷 耕司 (Koji Fukuya) \*<sup>1</sup>

**要約** 軽水炉発電プラント炉内構造物の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マイクロ組織とマイ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原子炉廃止措置研究センター管理区域内に設置されたアトムプローブを用いてPWRで照射されたオーステナイトステンレス鋼のマイクロ組織分析と粒界偏析の測定を実施した。対象は305℃で74dpa照射された冷間加工SUS316ステンレス鋼である。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10nm程度の比較的大きなものと、直径が5nm以下の小さなものからなっており、大きなクラスタの一部についてはMnとPの集積も認められ、3種類のクラスタが存在することが分かった。また、直径が10nm程度でMnとPを含むクラスタはG相に類似の構造であることが推察された。照射誘起偏析については、Ni, Si, P, Cu, Coの濃化とCr, Fe, Mo, Mnの欠乏が確認された。

**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, 照射誘起偏析

**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, microstructural observations and radiation induced segregation measurements of SUS316 stainless steels irradiated in a pressurized water reactor were carried out using the atom probe tomography established at the radiation control area in the Fugen Decommissioning Engineering Center of Japan Atomic Energy Agency. The specimens were cold-worked SUS316 stainless steel, which was irradiated to 74dpa at 305°C. Ni-Si clusters formed inside the grains. The clusters were roughly of two sizes; larger clusters being approximately 10nm in diameter and smaller clusters being less than 5nm. Some of the larger clusters contained concentrations of Mn and P. Altogether three types of clusters were found. Clusters with diameters of approximately 10nm and with Mn and P contents were speculated to have a structure similar to G phase. Enrichment of Ni, Si, P, Cu and Co and depression of Fe, Cr, Mo and Mn were observed at the grain boundaries.

**Keywords** irradiation assisted stress corrosion cracking, core internals, stainless steel, atom probe tomography, solute atom cluster, radiation induced segregation

## 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,  $\gamma'$ 析出物が形成すること, これらの大きさや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

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

る結晶粒界でのニッケル (Ni) の濃化やクロム (Cr) の欠乏等に関する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<sup>(1)</sup>。

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、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<sup>(2)-(8)</sup>。このうち、PWR実機照射されたステンレス鋼に対するAPT測定に関する報告は、Etienneらによるバップルフォーマボルト (15%冷間加工316ステンレス鋼, 照射温度360°C, 照射量12dpa) の分析<sup>(2)</sup>とToyamaらによる燃料ラッパー板 (304ステンレス鋼, 照射温度300°C, 照射量24dpa) の分析<sup>(3,4)</sup>がある。Etienneらは、結晶粒内にシリコン (Si) が濃縮した領域とNi-Siが濃縮したクラスタが形成していることを報告しており、フランクループや転位へのNiやSiの偏析による形成機構を指摘している。Toyamaらは、Ni-Siが濃縮した析出物がTEMで観察されるフランクループの10倍の数密度で形成し、一部の析出物はマンガ (Mn) とリン (P) を含むことを報告している。ただし、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いる。さらに、Ni-SiクラスタはTEMでは観察が難しく、またIASCCや脆化へ寄与が不明であり、より詳細な分析が求められている。

そこで、ステンレス鋼の照射変化に関する知見を充実しIASCCメカニズムを解明することを目的に、APTを用いた照射ステンレス鋼の分析を開始した。本研究では、高照射量までPWR実機照射されたSUS316ステンレス鋼をAPT測定して調べた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は国内の加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) の燃料領域内で照射されたフラックスシングルチューブである。材質は冷間加工SUS316ステンレス鋼であり、材料組成 (wt.%) はFe-0.04C-0.62Si-1.63Mn-0.022P-0.006S-12.6Ni-16.94Cr-2.22Moである。研究に用いたフラックスシ

ングルチューブ材の照射量は74dpa, 損傷速度は $1.5 \times 10^{-7}$ dpa/sであり、照射温度は305°Cである。

### 2.2 分析

APT測定には、日本原子力研究開発機構の原子炉廃止措置研究センターの管理区域内に開設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°C, レーザー出力は0.3nJ, パルス周波数は200kHz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 ( $2 \times 2 \times 10 \mu\text{m}$ ) を切り出した後、タングステンニードルの先端に固定し、FIBの任意形状加工機構を使用しリング状のビームで針状に加工した。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 $0.1 \mu\text{m}$ の針状に加工した。なお、結晶粒界の分析を狙った試料については、大傾角粒界を含む試料に対してFIB加工とTEM観察を繰り返すことで、粒界が先端から100~200nmの位置にくるように針状の試料を作製した。図1は、結晶粒界の配置をTEMで観察した例である。

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



図1 結晶粒界を含むAPT分析試料のTEM像

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の元素として取り扱った。

### 3. 結果

#### 3.1 アトムプローブ測定

図2には、図1に示した試料で測定され結晶粒界を含む原子マップを示した。NiとSiが面状（図では線状）に集積した領域が存在し、試料軸に対する傾きは図1に示した結晶粒界の配置のTEM観察結果と一致した。図3には、図2に示した結晶粒界を含むアトムマップの質量／電荷スペクトルを示した。図2に示した元素以外に有意なピークを示す元

素は確認されなかった。

母相には、NiやSiがともに集積した箇所が観察され、クラスタが形成していることが分かった。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マトリックスに形成していることが分かった。なお、クラスタは直径が10nm程度の比較的大きなものと、直径が5nm程度の小さなものからなっており、大きなクラスタの一部についてはMnとPの集積も認められた。

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。

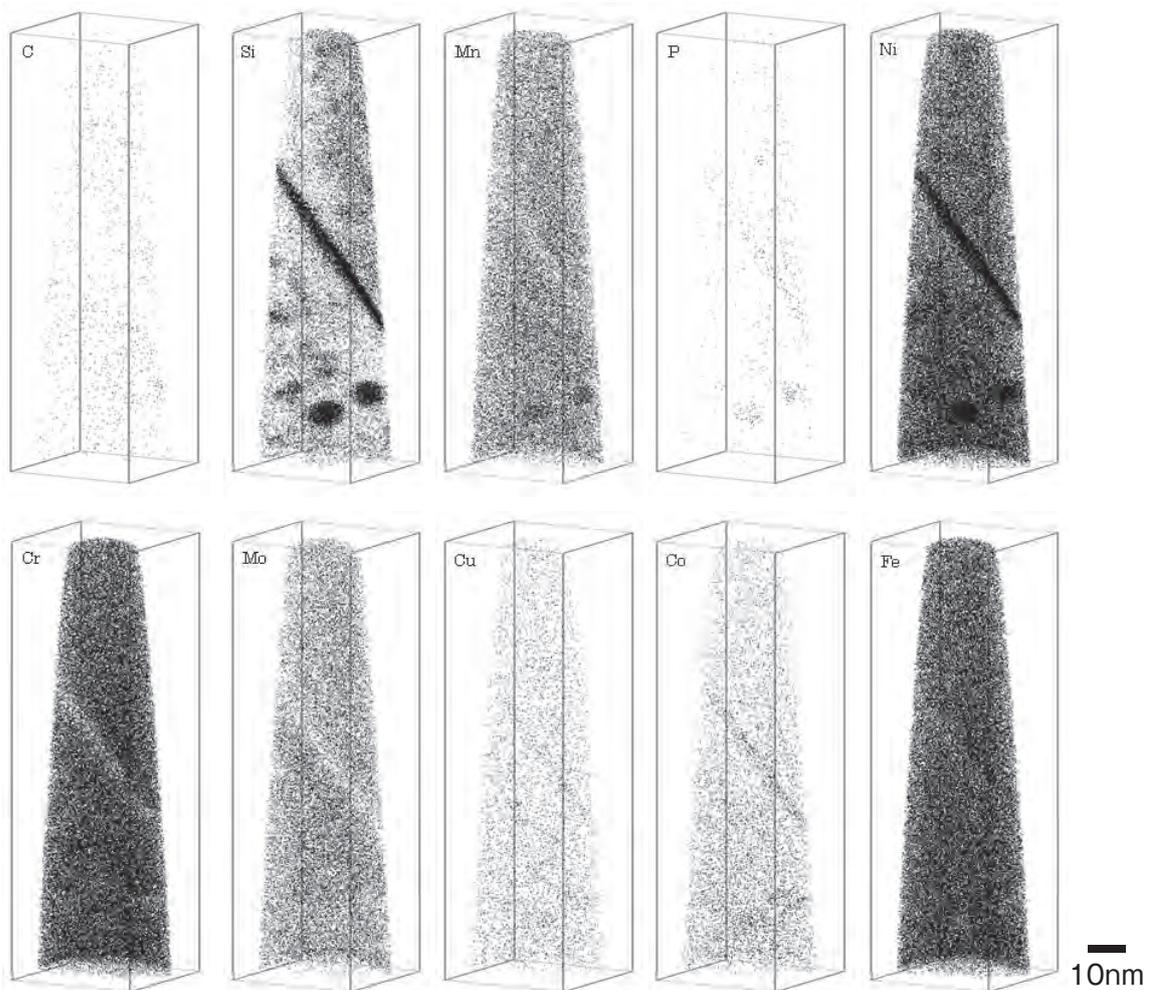


図2 74dpa照射されたSUS316ステンレス鋼の原子マップ (35×35×115nm)

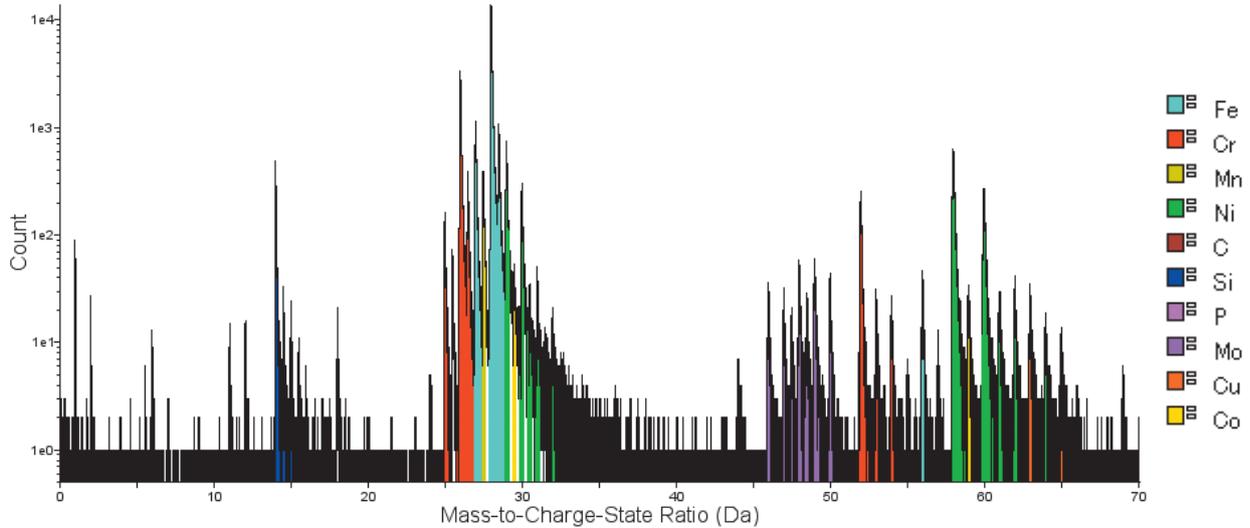


図3 図2に示した原子マップの質量/電荷スペクトル

### 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<sup>(9)</sup>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。この解析法では、クラスタのコア元素を定義し、与えられた距離内で隣接するコア原子でまずクラスタを抽出する。次に、各コア原子から与えられた距離内に存在するすべての原子（周辺原子）を抽出する。最後に、各周辺原子について、その原子から与えられた距離以内に存在するコア原子の数を調べ、これが与えられた個数に満たない周辺原子を取り除く。今回の解析では、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には0.7nmを用い、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。なお、コア原子の抽出に用いるしきい距離については、0.5nmでは大きなクラスタを分割して抽出する傾向があり、小さすぎると判断された。また、0.6nmでは大きく明瞭なクラスタはほぼ的確に抽出できるが、小さなものやディフューズなものが抽出されず、小さすぎると判断された。一方、より大きな値では複数のクラスタを一つのクラスタとして抽出してしまうため、今回の解析ではしきい距離を0.7nmとした。また、Si以外にNiも明確にクラスタに集積しておりコア原子であると考えられるが、ステンレス鋼の主要な成分元素であり濃度が高いためにコア原子と仮定してクラスタを抽出すると、Niの濃度揺らぎに起因した小さなクラスタ

タが高密度に抽出されるとともに、複数のクラスタを一つのクラスタとして抽出してしまう傾向が強くなり適切なクラスタの抽出が不可能であった。このため、今回の解析ではコア原子をSiに限定してクラスタを抽出した。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。

クラスタの一部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、クラスタの大きさとしてはGuinier半径 $r_g$ をクラスタ半径とした。Guinier半径はクラスタの回転半径 $l_g$ を用いて次式で定義される。

$$r_g = \sqrt{\frac{5}{3}} l_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + (z_i - \bar{z})^2\}}{n}}$$

なお、クラスタの数密度の算出には抽出された全てのクラスタを用いたが、直径の算出には測定領域の周辺部に位置するものを除外した。これは、測定領域の周辺部に位置するクラスタはその全体が含まれていない可能性があるためである。今回の解析では、クラスタの重心から測定領域の縁までの距離がそのクラスタの半径の1.0倍以上のものについてクラスタの直径を評価した。

Siの原子マップとクラスタの抽出結果の例を合わせて図4に示した。クラスタの抽出結果においては、異なる色で個々のクラスタは表されている。比較的

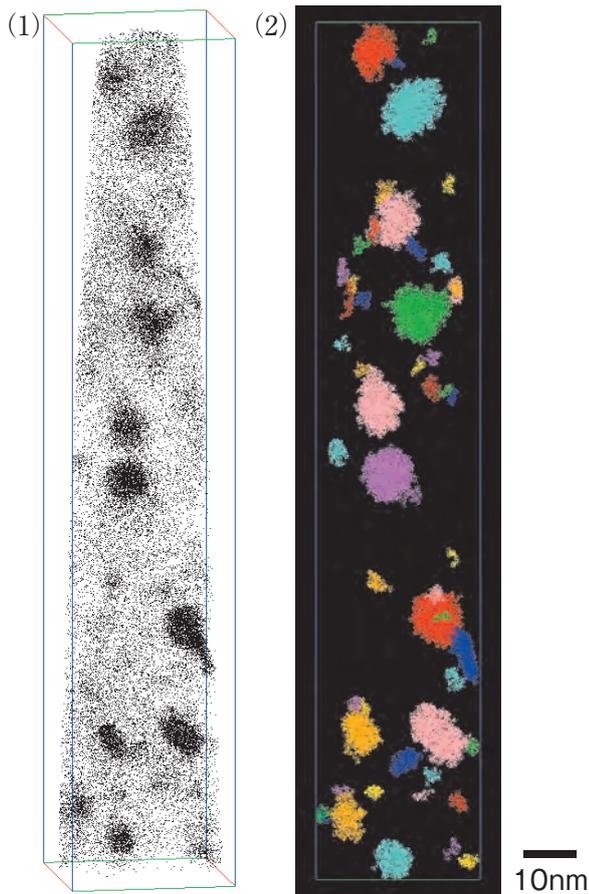


図4 (1) Si原子マップと(2) クラスターの抽出結果の比較  
 大きなクラスターと小さなクラスターが試料全体にわたりほぼ均一に抽出された。図5には、クラスターのサイズ分布を示した。クラスターの数密度は(7.7±2.8)

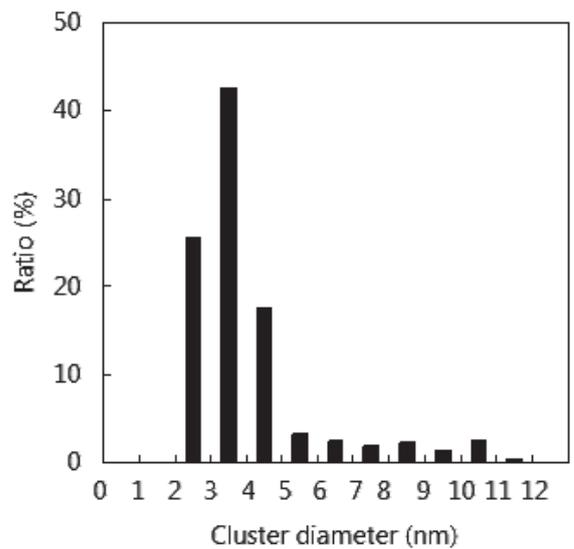


図5 クラスターのサイズ分布

×10<sup>23</sup>m<sup>-3</sup>であり、このうち直径が5nm以上のクラスターの数密度は(9±4)×10<sup>22</sup>m<sup>-3</sup>で全体の10%程度であった。

クラスターの直径と組成の関係を図6に示した。直径が5nm以下のクラスターについては、組成のばらつきは大きい、その分布は正規分布に近いものであり、平均組成は53.5Fe-11.6Cr-1.2Mn-21.6Ni-10.7Si-0.8Mo(at%)であった。バルクの平均組成は68.0Fe-16.7Cr-1.5Mn-10.5Ni-1.6Si-1.2Mo(at%)であり、NiおよびSiが集積したクラスターであることが分かった。一方、直径が5nm以上のクラスターについては、直

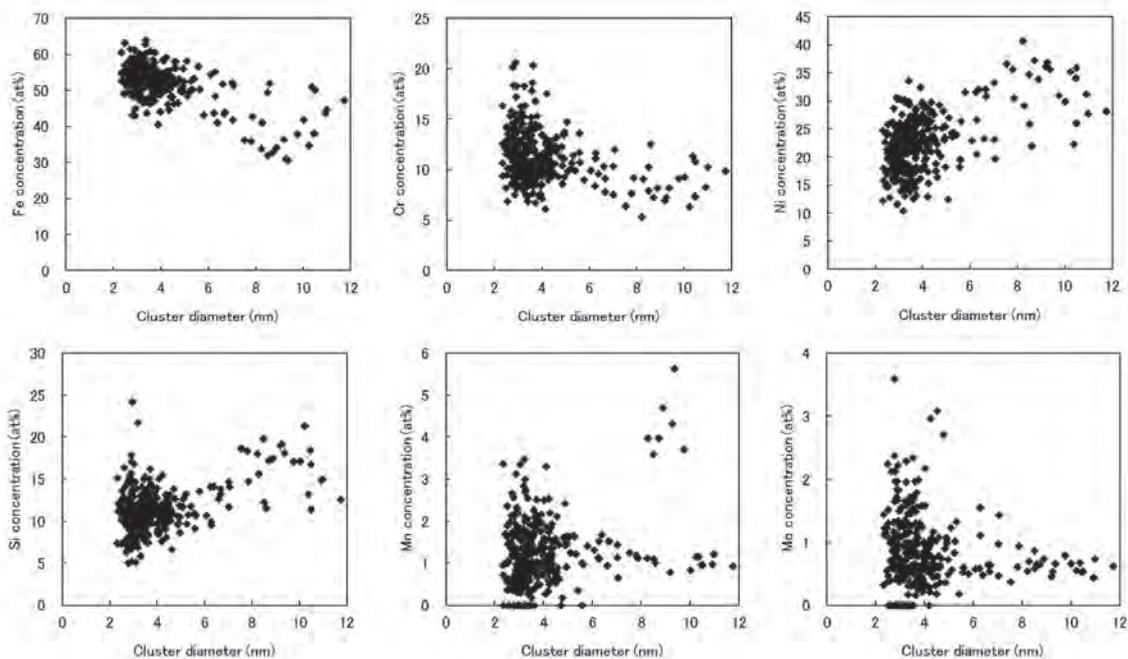


図6 クラスターの直径と組成の関係

径が大きくなるほどNiとSiの濃度は高くなり、FeとCrの濃度は低くなる傾向があった。また、Mnについては一部のクラスタで高い濃度であった。平均組成は44.2Fe-9.4Cr-2.0Mn-28.5Ni-14.4Si-0.8Mo(at%)であった。

図7には、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については、Siの数が増加するのに伴い一定の割合 (Ni/Si=1.9) で増加した。一方、Mnについては、Siの数が多いクラスタで著しく増加した。この結果は、より多くのNiとSiが集積したクラスタはMnを含む組成の異なる析出物であることを示唆する。

Mnを含むクラスタと含まないクラスタのクラスタ内径方向の濃度分布の例を図8に示した。Mnを含むクラスタの方が、クラスタの中心に近い領域のNiとSi濃度が高い傾向があり、クラスタの中心領域のFe濃度が著しく低い傾向があった。APTにおけるLocal magnification effect (周囲の原子がクラスタに取り込まれて観察されることやクラスタが周囲に広がって観察されること) を考慮すると、Mn

を含むクラスタの中心領域は非常にFe濃度が低い組成になっていると考えられる。図8(1)に示したMnを含むクラスタの中心から比較的組成の変化が小さい領域である半径が2nmまでの領域の組成を求めると、45.8Ni-28.7Si-7.7Mn-11.9Fe-4.3Cr(at%)であった。

直径5nm以上のクラスタは少なくともMnの含有量をもとに2つの種類に分けることができ、直径が5nm以下のものも含めて3種類のクラスタが形成していることを確認した。

### 3.3 粒界偏析

結晶粒界に対して垂直方向の濃度変化を図9に示した。異なる2つの結晶粒界についてAPT測定による粒界偏析のデータが得られ、共通してNi, Si, P, Coの富化とFe, Cr, Mo, Mnの欠乏が認められ、Cについては偏析が認められなかった。また、PとCuの偏析はNiやSiの偏析が大きい粒界でより顕著であり、粒界により偏析量は幾分異なる傾向があっ

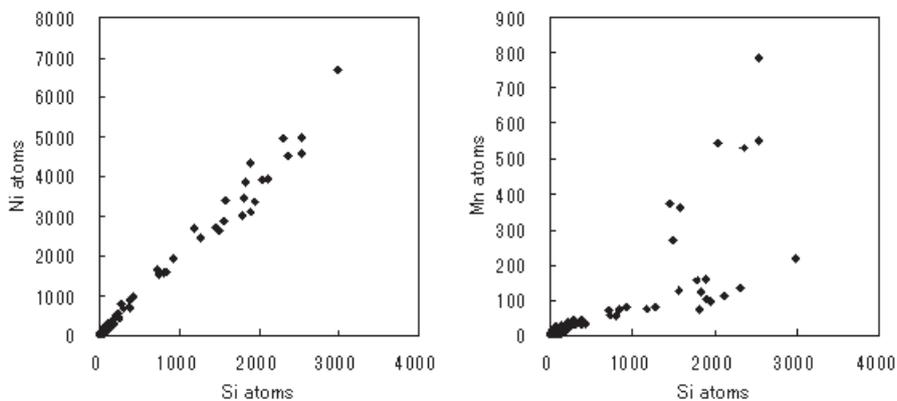


図7 クラスタへのSiとNi, Mnの集積の関係

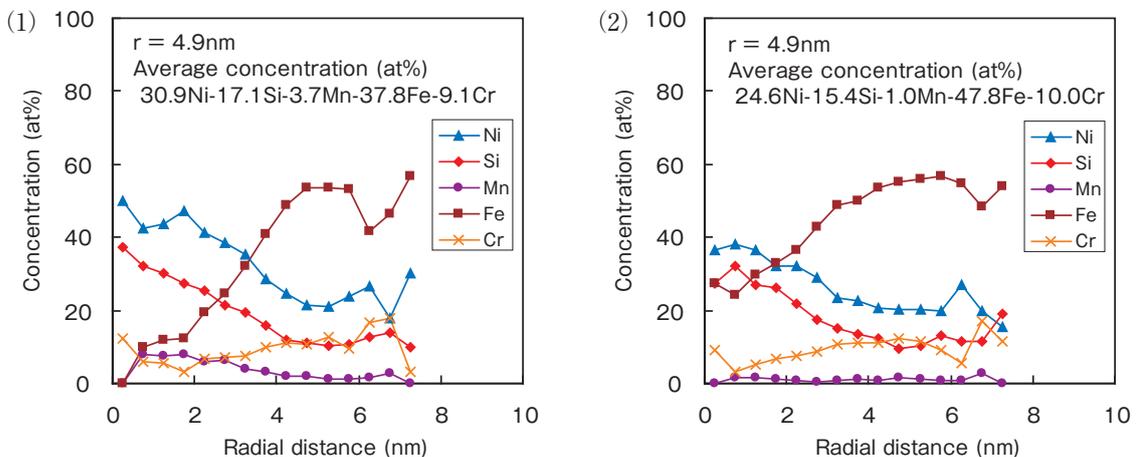


図8 (1) Mnを含むクラスタと (2) 含まないクラスタの径方向の濃度分布

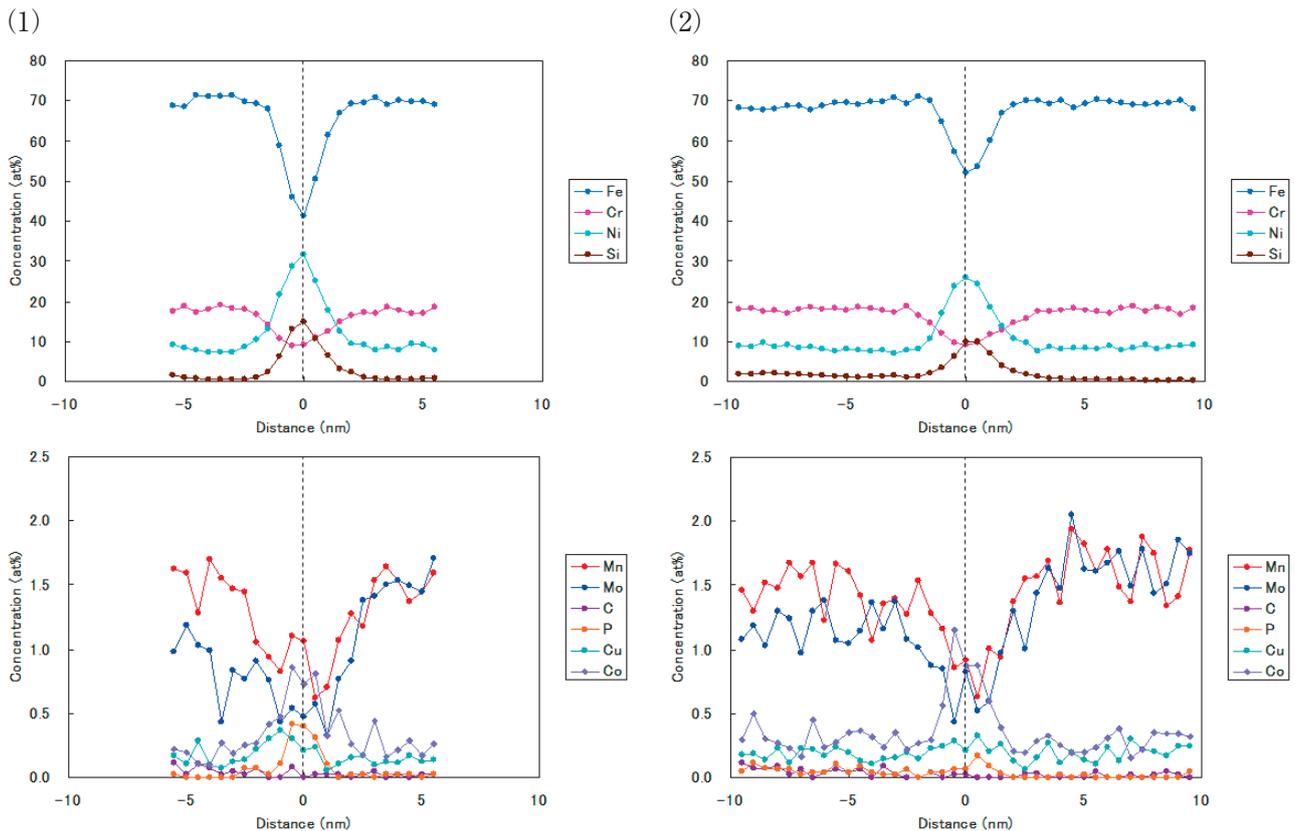


図9 結晶粒界近傍のマイクロ組成変化。(1) 粒界1, (2) 粒界2

た。また、偏析領域の幅は約5nmであった。

図10には、粒界を含む厚さ1nmの領域の原子マップを示した。粒界上に微小なクラスタの形成などのマイクロ組織変化は認められなかった。ただし、孔状に原子が存在しない領域が観察され、その大きさは1~2nmであった。粒界上に形成したHeバブルとの関係が考えられるが、その場所にHeの集積は検出されなかった。また、質量/電荷スペクトルに母相で検出された元素以外の元素は認められなかった。

表1には、それぞれの粒界の平均組成を示した。粒界2に比べて粒界1の方がNiとSiの濃度が高くとともにCrの濃度が低く、より偏析が大きい傾向があった。また、CuとCoについては主要元素のFeやNiによるバックグラウンドの影響で実際よりも高い濃度となっている可能性があり、定量評価にはさらに検討が必要である。

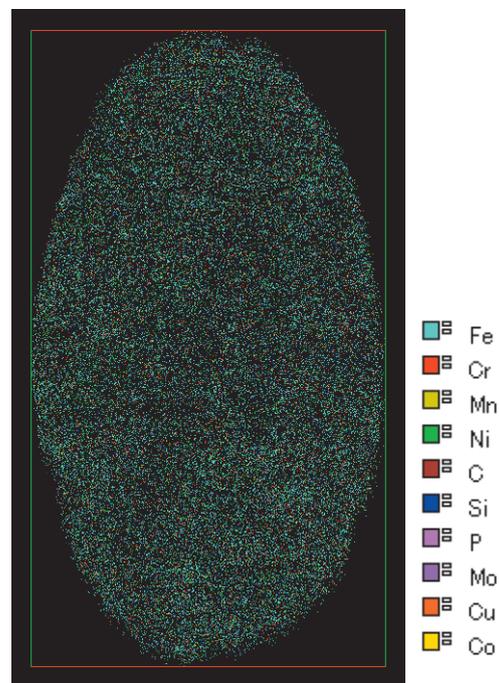


図10 結晶粒界の原子マップ

表1 結晶粒界の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Fe
粒界1	0.007	8.17	1.21	0.23	34.35	8.36	0.98	0.36	0.88	45.47
粒界2	0.003	4.78	1.00	0.07	27.06	9.49	1.01	0.31	0.85	55.44

## 4. 考察

### 4.1 クラスタ生成

今回分析した照射材は、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 $\gamma'$ 相(NiとSiの化合物 $\text{Ni}_3\text{Si}$ )が報告されている<sup>(10)</sup>。表2にそのデータをまとめて示した。

APTで観察されたNiとSiが集積したクラスタは、その組成から $\gamma'$ 相に対応する可能性がある。しかし、APT測定で抽出されたクラスタの数はTEMで観察された $\gamma'$ 相の数密度から計算される数に比べて100倍程度大きい。これはTEM観察の誤差を考慮しても有意な違いであり、APT測定のクラスタがすべて $\gamma'$ 相であるとは考えがたい。クラスタ解析から、直径5nmを境にクラスタのサイズ分布や組成分布が異なること、直径が5nm以上のクラスタでもMnの含有量により2種類のクラスタに分けられることを明らかにした。直径が5nm以上のクラスタの数密度は $9 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ であり、このうちMnを含むクラスタの数密度は $2 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ であった。TEMで観察された $\gamma'$ 相の数密度の $6.4 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ と比べて、すべてのクラスタでは約14倍であり、TEM観察の誤差を考慮しても有意な違いである。一方、Mnを含むクラスタでは約3倍であり、直径5nm以上でMnを含むNi-SiクラスタがTEMで観察される $\gamma'$ 相の可能性もある。また、図8に示したように、Mnを含まないクラスタは径方向の濃度変化が小さく、バルクとの組成の違いも小さい。これに対してMnを含むクラスタは径方向の濃度変化が大きい、中心領域に比較的組成の変化が小さい領域を持ちバルクとの組成の違いが大きい。このことは、Mnを含むクラスタの方がより大きな格子ひずみを生じることを示唆し、TEMにより観察されやすいと考えられる。

ただし、TEMで観察された $\gamma'$ 相とMnを含むク

ラスタでは大きさが必ずしも一致しない。APT測定では一定の条件のもとでクラスタに帰属する原子を抽出するためクラスタとバルクとの組成が連続的に変化し、それも含めてクラスタの大きさが決定される。これに対して、TEM観察ではひずみ場を観察してその大きさから $\gamma'$ 相の大きさを決定する。図8に示したようにMnを含むクラスタは中心領域に比較的組成の変化が小さい領域を持つ。この領域が析出物になっていると仮定するとその直径は約5nmであり、TEMで観察された $\gamma'$ 相の直径とよく一致する。ただし、この点についてはさらに検討が必要である。

ステンレス鋼に生じる析出物のうちNiやSiを含む相には、 $\gamma'$ 相とG相がある。 $\gamma'$ 相はNiとSiの化合物であり、 $\text{Ni}_3\text{Si}$ のfcc構造である。また、G相もNiとSiを主成分としてFe,Mo,Cr,Mnを含むfcc構造であり、 $F_{m-3m}$ 構造の $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ タイプの結晶構造を持つ。原子体積率からThの位置にはMn,Mo,Crが置換すると考えられる。Mnを含むクラスタの中心領域の組成は45.8Ni-28.7Si-7.7Mn-11.9Fe-4.3Cr(at%)であり、NiとSiの存在比はNi:Si=2:1で、MnとFe, Crを含んだ。また、(Mn+Cr+Fe):Ni:Siの割合はG相のM:Ni:Si=6:16:7に近かった。これはMnを含むクラスタがMnを含むことで $\gamma'$ 相というよりはむしろG相のような構造を持つ析出物として析出した可能性を示唆する。

直径が5nm以上のMnを含まないクラスタについては、その数密度と大きさが対応するTEM観察結果はブラックドットがある。ブラックドットとしては微小な格子間原子型フランクループと空孔型ループが混在したものと考えられており、ともにシンクとして働く。Mnを含まないNi-Siクラスタの形成はシンクへの照射誘起偏析によるNiやSiの濃縮が原因と考えられる。

直径が5nm以下のクラスタについては、その数密度に対応するTEM観察結果はキャビティがある。キャビティもシンクとして働き、シンクへの照射誘起偏析によるNiやSiの濃縮が生じる可能性が

表2 73dpa照射サンプルチューブのマイクロ組織データ<sup>(10)</sup>

マイクロ組織		平均直径(nm)	数密度( $\times 10^{22} \text{m}^{-3}$ )
転位成分	フランクループ	12.1	2
	ブラックドット	4.9	4.6
キャビティ	Heバブル	1.1	40
析出物	$\gamma'$ 相	4	0.64

考えられる。また、格子間原子クラスタの形成する際にNiとSi（特にSi）をその周りに集めるが、その後、格子間原子クラスタが消失し、NiとSiの集積のみが残ったとも考えられる。また、カスケード損傷による直接形成も寄与しているかもしれない。これらの点についてはさらなる検討が必要である。

PWR実機照射材等の中性子照射ステンレス鋼に対するAPT測定に関する報告は、Etienneらによるバツフルフォーマボルト（15%冷間加工316ステンレス鋼、照射温度360℃、照射量12 dpa）の分析<sup>(2)</sup>とToyamaらによる燃料ラッパー板（304ステンレス鋼、照射温度300℃、照射量24dpa）の分析<sup>(3,4)</sup>がある。Etienneらは、結晶粒内にSiが濃縮した領域とNi-Siが濃縮したクラスタが形成していることを報告しており、Ni-Siリッチクラスタの数密度は $6 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ でフランクループの数密度の報告値（ $10^{23} \text{m}^{-3}$ オーダー）と類似であることからフランクループや転位へのNiやSiの偏析によるクラスタの形成機構を指摘している。一方、Toyamaらは、Ni-Siが濃縮した析出物がTEMで観察されるフランクループの10倍の数密度で形成し、Ni-Siリッチ析出物のNiとSiの存在比はNi:Si=3:1であること、その半数がMnとPを含むこと、平均直径が9.8nmで数密度が $3.5 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ であることを報告している<sup>(3)</sup>。また、ToyamaらもフランクループへのNiやSiの偏析によるクラスタの形成機構を指摘している。これらは、本研究で測定した74dpa照射された316ステンレス鋼の粒内で観察された直径5nm以上のクラスタと類似のものと考えられる。

最近のAPT測定により、照射ステンレス鋼に転位ループと同等かそれ以上の数密度でNi-Siクラスタが形成していることが明らかになってきている。従来のTEM観察では析出物として主として $\gamma'$ 相が観察されていたが、転位ループと同等かそれ以下であったために硬化に対して付加的な影響をもつものと考えられていた。しかし、APTによる新たな析出物に関する知見は照射ステンレス鋼の主要な硬化要因の見直しを示唆するものかもしれない。ただし、APT測定で観察されるクラスタと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。APT測定で得られるミクロ組成とTEM観察によるミクロ組織の対応を明らかにするには、TEM観察した試料のAPT測定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 粒界偏析

今回分析した照射材は、電界放射型透過電子顕微鏡（field emission gun type TEM, FETEM）による粒界のエネルギー分散分光（energy dispersive spectroscopy, EDS）分析がなされており、3個の大傾角粒界に対する平均値として粒界濃度58.07Fe-11.92Cr-24.88Ni-4.16Si-0.98Mo-0.17P（wt%）が報告されている<sup>(10)</sup>。測定条件は、加速電圧は200kVであり、測定ビーム直径は公称1nmで、実効的には約2nmである。図11にFETEM-EDS分析で測定された粒界近傍の濃度分布の例を示した。粒界において明瞭なCr欠乏とNiとSiの濃化が認められる。偏析領域の幅は約10nmであり、偏析の影響でバルク組成が揺らいでいる範囲は粒界の両側に約20nm程度である。

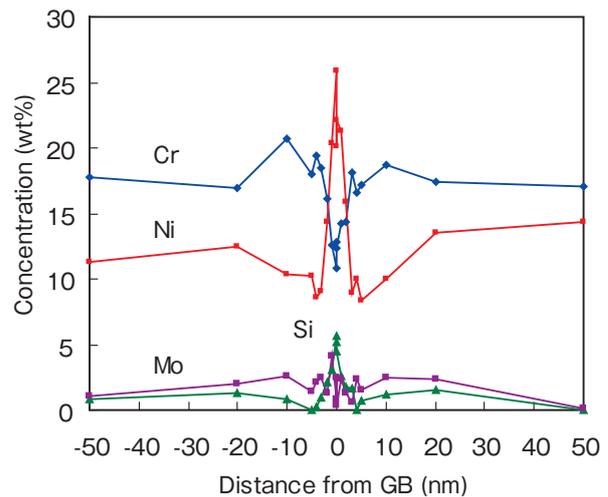


図11 73dpa照射シングルチューブの粒界近傍の濃度分布の例<sup>(10)</sup>

APT測定により得られた粒界組成や粒界近傍の濃度分布と比較すると、主要元素の粒界組成はよく一致した。ただし、APT測定の方がNiとSiの濃度が高くCrの濃度が低い傾向があった。これはFETEM-EDS分析で粒界として測定される領域の幅が大きいために見かけ上濃度変化が小さくなるためと考えられる。軽元素や濃度が低い元素、濃度変化が小さい元素はFETEM-EDS分析のしきい濃度の下限値が比較的高いため粒界での偏析を精度よく知ることは難しかったが、感度の高いAPT測定によりMn、Moの欠乏やP、Cuの濃化がより明確に明らかになった。また、PとCuの偏析はNiやSiの偏析が大きい粒界でより顕著であることなど、よ

り詳細な粒界濃度変化が明らかになった。しかし、SnやSのようにわずかな量であっても粒界の強度を著しく低下させる元素が照射誘起偏析により粒界に集まっているのではないかと推測されたが、その種の元素の偏析は認められなかった。一方、偏析領域の幅については、ATP測定では約5nmであり、FETEM-EDS分析のほぼ半分であった。これはFETEM-EDS分析が実効的なビーム直径約2nmで測定されたために見かけ上より広がった分布となったためと考えられる。

照射ステンレス鋼のマイクロ分析にATPを適用した報告では、軽水炉で24dpa照射された304ステンレス鋼の粒界でSiとNi、Pの濃化とCrの欠乏が認められ、偏析量はTEMで測定された値とよく一致すること、NiとSiの偏析の半値幅が約3nmであることが報告されている<sup>(4)</sup>。これは本研究で測定した74dpa照射された316ステンレス鋼の粒界のマイクロ組成と同じ傾向であり、粒界偏析はTEMで測定されている偏析領域の幅よりも狭いが、PやCの粒界偏析で仮定されるような粒界面のみで生じているのではなく、数nmの領域で生じている現象であることを捉えたものと考えられる。

## 5. まとめ

ATP測定によりPWRで74dpa照射されたSUS316ステンレス鋼のマイクロ組織と粒界偏析を調べた。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10nm程度の比較的大きなものと、直径が5nm以下の小さなものからなっており、大きなクラスタの一部についてはMnとPの集積も認められ、3種類のクラスタが存在することが分かった。また、直径が10nm程度でMnとPを含むクラスタはG相に類似の構造であることが推察された。また、照射誘起偏析による結晶粒界でのNi,Si,P,Cu,Coの濃化とCr,Fe,Mo,Mnの欠乏が確認された。

## 文献

- (1) 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.
- (2) A. Etienne, B. Radiguet, P. Pareige, J.-P. Massoud, C. Pokor, "Tomographic atom probe characterization of the microstructure of a cold worked 316 austenitic stainless steel after neutron irradiation," *Journal of Nuclear Materials* 382 (2008) 64-69.
- (3) T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck, "Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe," *Journal of Nuclear Materials* 418 (2011) 62-68.
- (4) T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck, "Grain boundary segregation in neutron-irradiated 304 stainless steel studied by atom probe tomography," *Journal of Nuclear Materials* 425 (2012) 71-75.
- (5) P. Pareige, A. Etienne, B. Radiguet, "Experimental atomic scale investigation of irradiation effects in CW 316SS and UFG-CW 316SS," *Journal of Nuclear Materials* 389 (2009) 259-264.
- (6) A. Etienne, B. Radiguet, N.J. Cunningham, G.R. Odette, P. Pareige, "Atomic scale investigation of radiation-induced segregation in austenitic stainless steels," *Journal of Nuclear Materials* 406 (2010) 244-250.
- (7) Z. Jiao, G.S. Was, "Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels," *Acta Materialia* 59 (2011) 1220-1238.
- (8) Y. Chen, P.H. Chou, E.A. Marquis, "Quantitative atom probe tomography characterization of microstructures in a proton irradiated 304 stainless steel," *Journal of Nuclear Materials* 451 (2014) 130-136.
- (9) J.M. Hyde, C.A. English, in: *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, vol. 650, 2001, p. R6.6.1.
- (10) K. Fukuya, K. Fujii, M. Nishioka, Y. Kitsunai, "Evolution of microstructure and microchemistry in cold-worked 316 stainless steels under PWR irradiation," *J. Nucl. Sci. Technol.* 43 (2006) 159.