

電子顕微鏡とアトムプローブによる中性子照射ステンレス鋼の 粒界偏析の評価

Evaluation of Grain Boundary Segregation in Neutron-irradiated Stainless Steel by Electron Microscopy and Atom Probe Tomography

三浦 照光 (Terumitsu Miura) *1 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *1 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *1

要約 中性子照射ステンレス鋼の粒界偏析の定量評価には、ナノメートルサイズに電子ビームを絞った透過電子顕微鏡 (TEM) あるいは走査透過電子顕微鏡 (STEM) とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS) を組み合わせた分析法が広く用いられているが、近年では 3 次元の原子マップが取得可能なアトムプローブ (APT) を用いた分析結果も報告されている。(S)TEM-EDS 分析と APT 分析では同等の分析結果が得られるとの報告があるものの、測定条件や解析条件は研究者により必ずしも統一されておらず、両分析法による結果を統一的に扱う上での測定や解析上の注意点を明らかにする必要がある。本報告では照射量 18.8 dpa の中性子照射ステンレス鋼の同一粒界を対象に STEM-EDS 分析と APT 分析を実施し、(S)TEM-EDS 分析に用いられる薄膜試料の厚さと集束イオンビーム (FIB) 加工による薄膜試料表面のダメージ層の影響を、モデルに基づく計算と APT 分析結果との比較により空間分解能の観点から定量的に検討した。バルク組成については両分析法で大きな違いは認められず、正確に元素濃度が評価できることが確認されたが、粒界組成については STEM-EDS 分析の方が APT 分析よりも粒界偏析量は小さく評価された。この原因として、(1) STEM-EDS 分析では電子ビームが試料内で広がるため、 $\phi 1$ nm の電子ビームで分析しても空間分解能は厚さ 50 nm の薄膜試料で約 3 nm、厚さ 80 nm の薄膜試料で約 6 nm となり、厚さ 1 nm の粒界部の原子マップから評価した粒界組成に比べて偏析がなまって評価されること、(2) FIB 加工によるダメージ層は厚さ数 nm であっても粒界偏析量を小さく評価させる影響があることが考えられた。空間分解能を同じにすれば、STEM-EDS 分析と APT 分析による粒界偏析の評価結果が同等になることが確認された。粒界偏析の定量評価においては、測定データの空間分解能を明示することが肝要である。

キーワード 中性子照射, ステンレス鋼, 粒界偏析, 電子顕微鏡, エネルギー分散型 X 線分光分析, アトムプローブ

Abstract Although analytical methods combining transmission electron microscopy (TEM) with a nanometer-sized electron beam or scanning transmission electron microscopy (STEM) with energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) are widely used for quantitative evaluation of grain boundary (GB) segregation in neutron-irradiated stainless steels, quantitative evaluation using atom probe tomography (APT), which can acquire three-dimensional atom maps, has also been recently reported. It has been reported that (S)TEM-EDS analysis and APT analysis yield equivalent analytical results, although the measurement and analysis conditions are not standardized among researchers. Thus, it is necessary to clarify points to note in measurement and analysis when treating the results of both analytical methods in a unified manner. In the present report, STEM-EDS analysis and APT analysis were performed on the same GB of a neutron-irradiated stainless steel with an irradiation dose of 18.8 dpa, and the effects of the thickness of thin foil specimens used for (S)TEM-EDS analysis and the damage layer on the specimen surface due to focused ion beam (FIB) micro-processing were quantitatively investigated from the viewpoint of spatial resolution by comparing with model-based calculations and the APT analysis results. There was no significant difference in the obtained bulk composition between the two analytical methods, confirming that the elemental concentrations were accurately evaluated. But for the GB composition, the amount of GB segregation was evaluated to be smaller in the STEM-EDS analysis than in the APT analysis. The reasons for this were thought to be as follows. (1) In STEM-EDS analysis, even if the electron beam is $\phi 1$ nm, the electron beam spreads within the thin foil specimen, so the spatial resolution is approximately 3 and 6 nm for thin foil specimens with a thickness of 50 and 80 nm, respectively, thus the GB segregation was evaluated to be smaller than the GB composition evaluated from the atom map of the GB with a thickness of 1 nm. (2) The damage layer due to FIB micro-processing had the effect of underestimating the amount of GB segregation even if the thickness was several nanometers. By making the spatial resolution the same, it was confirmed that the evaluation results of GB segregation by STEM-EDS and APT analyses became equivalent. In the quantitative evaluation of GB segregation, it is important to clarify the spatial resolution of the measurement data.

* 1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

Keywords neutron irradiation, stainless steel, grain boundary segregation, electron microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry, atom probe tomography

1. はじめに

中性子照射に伴うステンレス鋼の粒界偏析は照射誘起応力腐食割れ (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, IASCC) の発生要因の一つとして知られている⁽¹⁻³⁾. 照射を受けたステンレス鋼では、結晶粒界で Cr と Mo が欠乏するとともに、Ni と Si が濃化する照射誘起偏析が生じる. 特に粒界での Cr 欠乏によって粒界偏析は軽水炉等の高温水中で結晶粒界が優先酸化する原因になると考えられており⁽⁴⁾, IASCC 挙動の正確な理解には粒界偏析の精度良い定量評価が必要となる.

粒界偏析の定量評価には、ナノメートルサイズに電子ビームを絞った透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) あるいは走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) を組み合わせた元素分析法が広く用いられているが、最近では 3 次元の原子マップが取得可能なアトムプローブ (Atom Probe Tomography, APT) を用いた分析結果も報告されている⁽⁵⁻⁸⁾. なお、本報告では TEM-EDS 分析と STEM-EDS 分析を合わせて述べる場合、(S)TEM-EDS 分析と表記する. (S)TEM-EDS 分析は、薄膜形状に加工した試料に電子線を入射し、励起作用を経て発生する特性 X 線を半導体検出器で測定して、そのエネルギースペクトル (X 線のエネルギーとその計数) から構成元素の同定や濃度の定量評価を行う方法であり、1 次元や 2 次元の元素分布の評価も可能である. また、APT 分析は、針状形状に加工した試料の先端に高電圧をパルス状に印加し、電界蒸発により試料先端の原子を順次イオン化させて、これらが検出器に到達するまでの時間と位置を測定することで原子の質量分析と 3 次元マッピングを行う方法である. (S)TEM-EDS 分析法と APT 分析法の特徴を表 1 に示す. 元素に対する感度については両分析法で一長一短な部分があり、材料によっては構成元素の同定が難しい場合がある. また、空間分解能については APT 分析法が優位であるものの、(S)TEM-EDS 分析法でも高加速エネルギーかつ細く絞られた電子ビームを用い、薄く作製した試料を用いることで良好な空間分解能を得ることが可能である. 繰り返し測定等の複数回の測定が容易であることや、古くから使われ、確立された手法である点 (研究者ごとのばらつきが小さいと期待される) といった統計精度の観点では (S)TEM-EDS 分析法が優れる. (S)TEM-EDS 分析法と APT 分析法を相補的に用いて、お互いの欠点を補うことが重要と考えられる.

Jiao と Was⁽⁷⁾は、プロトン照射したステンレス鋼について STEM-EDS 分析と APT 分析で粒界偏析量を調べ、両分析法で同等の定量評価結果が得られることを報告している. 一方、Lach ら⁽⁸⁾は、沸騰水型軽水炉 (Boiling Water Reactor, BWR) で中性子照射された 304 ステンレス鋼から作製した粒界分析用の APT 試料について STEM-EDS 分析を実施し、厚さ 90 nm の APT 試料について STEM-EDS 分析で評価した粒界偏析量は APT 分析で評価した偏析量よりも小さくなること、その原因は試料中の電子ビームの広がりによる空間分解能の低下であることを報告している. 両分析法における測定条件や解析条件は研究者により必ずしも統一されておらず、粒界偏析の評価結果を統一的に扱う上では、測定や解析上の注意点を明らかにする必要がある. 特に、(S)TEM-EDS 分析では試料に入射した電子ビームが試料中で散乱により広がるため、空間分解能は入射電子ビーム径よりも大きくなり、厚い試料ほど空間分解能が悪くなる. 両分析法を相補的に使う上でも、空間分解能の観点から (S)TEM-EDS 分析法と APT 分析法の違いを把握しておくことが重要である.

一般的な (S)TEM 用の薄膜試料の厚さは 100 nm 以下であるが、EDS 分析を考慮した薄膜試料の場合はより薄く調整されることが多い. しかし、試料厚さや電子ビーム条件の詳細を明言している研究報告は多くない. また、薄膜試料の作製方法には、大きくは電気化学エッチングを用いる方法とイオンビームを用いた微細加工による方法の二通りがある. イオンビームを用いた方法では試料表面にダメージ層が残る場合があるが、これが定量評価に及ぼす影響の把握も必要である. そこで本報告では、照射量 18.8 dpa (displacements per atom) の中性子照射ステンレス鋼の同一粒界を対象に STEM-EDS 分析と APT 分析を実施し、(S)TEM-EDS 分析に用いられる薄膜試料の厚さと集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 加工による薄膜試料表面のダメージ層の影響を、モデルに基づく計算と APT 分析結果との比較により空間分解能の観点から定量的に検討した. なお、従来の研究では異なる粒界を分析している報告が多いが、粒界の性状により偏析挙動が異なることが知られているため、その影響を排除するため、本報告では同一粒界を対象にそれぞれの分析試料を作製した.

2. 方法

2.1 供試材

表1 (S)TEM-EDS 分析法と APT 分析法の特徴の比較

| | (S)TEM-EDS 分析法 | APT 分析法 |
|----------|--|---|
| 測定範囲 | △：中程度 (μm サイズ) ⁽⁸⁾ . | ×：狭い ($\sim 100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$) ⁽⁸⁾ . |
| 非破壊／破壊分析 | ○：非破壊分析 ⁽⁸⁾ (繰返測定が可能). | ×：破壊分析 ⁽⁸⁾ . |
| 空間分解能 | △：おおむね nm レベル. 電子ビーム条件と試料中の電子ビームの広がり依存. なるべく試料を薄くする必要がある (理想的には 50 nm 以下) ⁽⁸⁾ . | ○：サブ nm レベル ⁽⁹⁾ . ただし, 再構築パラメータの不適切な選定や電界蒸発に伴うアーティファクトが誤差要因になる. また, 3次元の原子マップを取得可能. |
| 感度 | △：特性 X 線の吸収効果等で軽元素の測定は難しくなる傾向にある. 原子番号が C (あるいは B) 以上の元素のみ検出可能. 特性 X 線エネルギーが近い元素同士は区別が困難 (例えば, Mo と S, 等). | ○：周期表の全ての元素に対して, 名目上, 同等の感度を有する ⁽⁸⁾ . ただし, 質量／電荷比が同じイオンは区別できない (例えば, $^{58}\text{Ni}^{2+}$ と $^{58}\text{Fe}^{2+}$, 等). |
| 測定難易度 | ○：試料作製は比較的容易で, 作製法も一般化している. 比較的短時間で良好な精度で測定が可能. | △：試料作製に熟練を要する場合がある (粒界分析, 等). 作製法は一般化している. 照射材等では測定中に試料が破損し易く, 測定が困難な場合がある. |
| 普及度 | ○：装置の普及が進んでおり, 一般的な大学や研究機関で分析が可能. | △：装置の普及は比較的進んでおらず, 一部の先進的な大学や研究機関でのみ分析が可能. |

供試材には, 米国の加圧水型軽水炉 (Pressurized Water Reactor, PWR) で使用され, 中性子照射を受けた冷間加工 316 ステンレス鋼製のバップルフォーマボルト (Baffle Former Bolt, BFB) 材を用いた. なお, BFB 材は原子力安全基盤機構の「照射誘起応力腐食割れ (IASCC) 評価技術」事業⁽¹⁰⁾で使用された C リング試験片の残材である. BFB 材の化学組成を表 2 に示す. 結晶粒径は $74 \mu\text{m}$ であり, 冷間加工度は 20% である. 302°C で $3.8 \times 10^{-8} \text{ dpa/s}$ の照射速度にて, 18.8 dpa まで中性子照射を受けている. BFB 材の機械的性質やマイクロ組織および粒界組成等は Takakura ら⁽¹⁰⁾により報告されている.

日本核燃料開発株式会社のホットラボにて BFB 材の一部を切断し, 機械研磨により厚さ 0.2 mm の薄板試料に加工した後, 鏡面研磨に仕上げた. 次に, 走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) と電子後方散乱回折 (Electron Backscattered Diffraction, EBSD) システムを用いて試料表面の結晶方位解析を行い, 粒界の位置と性格 (方位差と種類) を把握した. 続いて, 方位差が $50 \sim 60$ 度のランダム粒界を選定し, FIB 加工により粒界 1 個を含むマイクロ試料 (寸法: $20 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$) を採取した. 採取したマイクロ試料を, 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 敦賀廃止措置実証部門 新型転換炉原型炉ふげんの高

表 2 供試材の化学組成 (wt%)⁽¹⁰⁾

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Fe |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|---------|
| 0.05 | 0.55 | 1.55 | 0.021 | 0.025 | 12.45 | 17.71 | 2.26 | balance |

経年化分析室(2022年度閉鎖)まで輸送し、STEM-EDS分析とAPT分析に供した。なお、SEMは日立ハイテクノロジーズ製SU-70、EBSDはTSL製OIM Data Collection 6、FIB装置は日立ハイテクノロジーズ製FB-2100を用いた。

2.2 試料作製

集束イオン/電子ビーム加工観察装置(FIB-SEM, 日立ハイテクノロジーズ製NB5000)を用いて、マイクロ試料から同一粒界を含むSTEM-EDS分析用の薄膜試料とAPT分析用の針状試料を40 kVのGaイオンビームで作製した。薄膜試料は2個作製し、粒界部の厚さをそれぞれ50 nmと80 nmに調整した。なお、薄膜試料の厚さは、試料をSTEMで傾斜観察した際の粒界部のコントラストの変化を使って評価した。また、FIB加工により薄膜試料に導入されるダメージ層については、2 kVのGaイオンビームで最終加工することで低減を図った。作製した薄膜試料の例(厚さ50 nm)を図1に示す。

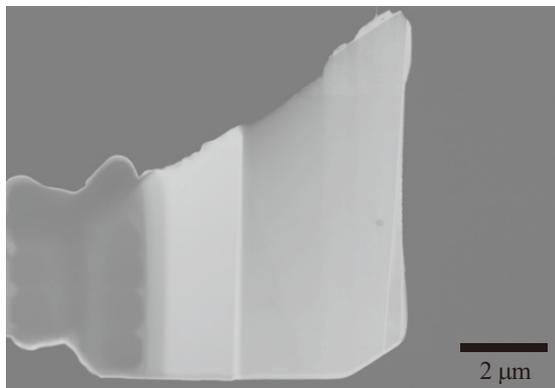
APT分析用の針状試料については、マイクロ試料より粒界を含む幅2 μm の薄片をFIB加工で切断し、タングステン製の針状試料台(Wニードル)にFIB-SEMのタング

ステン蒸着機構で固定した後、試料先端を曲率50 nm程度の針状にFIB加工して作製した。針状試料は6本作製した。なお、最終加工は2 kVのGaイオンビームで実施した。作製した針状試料の例を図2に示す。粒界位置が針状試料の先端から200~300 nmの位置になるように試料を作製した。

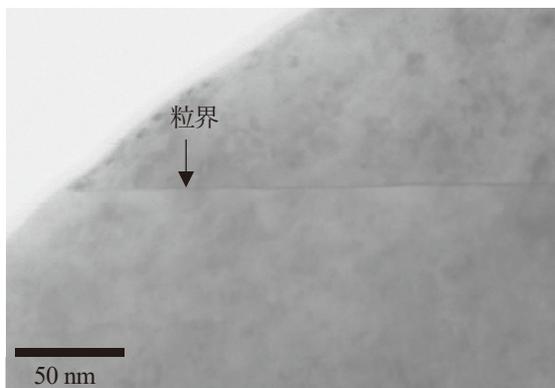
2.3 STEM-EDS分析

STEMと付属のEDSを用いて、元素分析を実施した。分析対象元素はFe, Cr, Ni, Si, Mn, Moの6元素とした。なお、厚さ80 nmの薄膜試料については試料固定に用いたグリッドがMo製であったため、分析対象元素からMoを除いた。加速電圧は200 kVとし、電子ビーム径は $\phi 1$ nm、電子ビームの収束角は15 mradとした。STEMは日立ハイテクノロジーズ製HD-2700、EDSはAMETEK製GENESISとSi(Li)半導体検出器(検出面積30 mm²)を用いた。

粒界上の異なる位置で3点以上の点分析を行うとともに、粒界に垂直な方向について粒界から ± 50 nmの範囲で線分析(直線上に等間隔で点分析を任意回数行う)を複数回行い、粒界近傍の組成変化を調べた。なお、粒界から ± 5

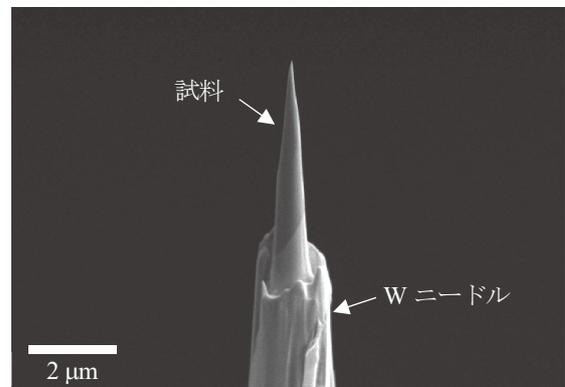


(a) 全体像

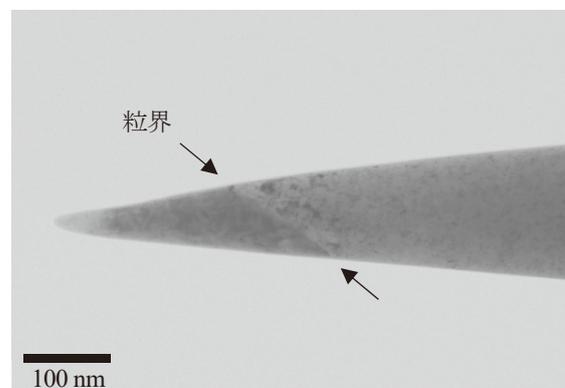


(b) 粒界部の拡大図

図1 STEM-EDS分析用薄膜試料(50 nm厚さ)



(a) 先端のSEM像



(b) 粒界部の拡大図

図2 APT分析用針状試料の例

nm の範囲ではおよそ 1 nm 間隔で測定を行い、それより離れた位置では $\pm 10, 20, 50$ nm の位置について計 6 点測定した。測定時間は 1 点ごとに 30 秒とした。なお、測定中のドリフト（微小な位置ずれ）補正は行わず、粒界上の点分析については測定後に 0.5 nm 以上動いた測定点を分析から除外し、線分析については測定後のドリフト量から各測定点の位置（粒界からの距離）を最終決定した。

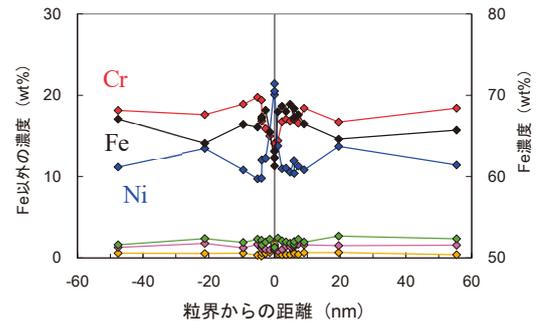
2.4 APT分析

局所電極型 3 次元アトムプローブ（CAMECA 製 LEAP 3000X HR）を用いて、元素分析を実施した。測定条件はレーザーパルスモードとし、試料温度は 35K、レーザー出力 0.2 nJ とした。収集したデータは、専用ソフトウェア（IVAS 3.8.8）上で質量/電荷比ごとに元素の種類を決定し、Fe, Cu, Ni, Mn, Si 等の原子について 3 次元の再構築処理を行い、原子マップを得た。なお、Ni の主要な同位体である ^{58}Ni （存在比 68.077%）と Fe の同位体の一つである ^{58}Fe （存在比 0.282%）については同じ質量/電荷比を持つことになるが、APT 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できない。本処理では、バルク組成と同位体比から計算すると質量数 58 の原子のほとんどが Ni であるため、質量数 58 は Ni として取り扱った。また、再構築処理においては、Evaporation Field = 30 V/nm, Image Compression Factor = 1.65 を用いて、測定方向（原子マップの z 方向）長さを最適化した。

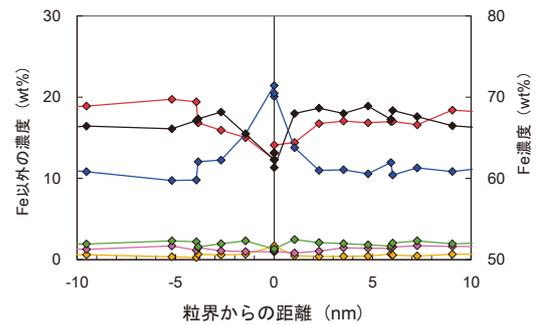
3. 結果

3.1 STEM-EDS分析

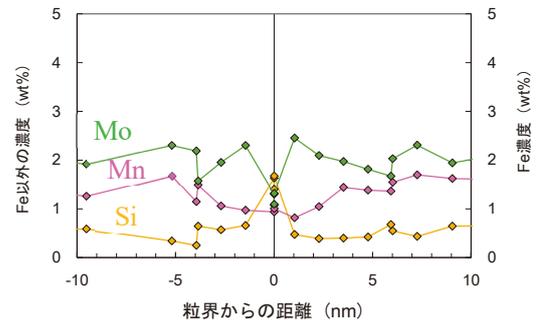
厚さ 50 nm の薄膜試料について STEM-EDS 分析により評価した粒界近傍の元素分布を図 3 に示す。なお、STEM-EDS で分析した元素濃度については、粒界から $\pm 20, 50$ nm の位置における平均組成をバルク組成と定義し、この平均組成が表 2 に示した化学組成と同等となるように分析結果を補正した。補正方法の詳細は文献⁽¹⁾で報告している。粒界で Fe, Cr, Mo の欠乏と Ni, Si の濃化が確認された。同様の粒界偏析は厚さ 80 nm の薄膜試料でも認められた。点分析により評価した粒界組成とその平均値、および粒界組成の平均値とバルク組成との差分で評価した粒界偏析量を表 3 に示す。粒界偏析量は、厚さ 50 nm の薄膜試料では Fe : -3.14wt%, Cr : -4.52wt%, Ni : 8.22wt%, Si : 1.02wt%, Mo : -1.02wt% であり、厚さ 80 nm の薄膜試料では Fe : -



(a) 粒界から ± 50 nm



(b) 粒界から ± 10 nm



(c) 粒界から ± 10 nm (Si, Mn, Mo)

図 3 STEM-EDS 分析による粒界近傍の元素分布 (厚さ 50 nm)

0.43wt%, Cr : -3.31wt%, Ni : 3.55wt%, Si : 0.57wt%であった。薄膜試料が厚いと粒界偏析量の絶対値が小さく評価される傾向が認められた。

3.2 APT分析

測定の結果、6 本の試料のうち 1 本の試料で、粒界が含まれかつ十分な原子数のデータを得ることができた。本測定データから再構築した原子マップを図 4 に示す。また、対応する質量/電荷スペクトルを図 5 に示す。主要な測定ピークの全てに、Fe 等の元素を同定した。原子マップに

表3 STEM-EDS 分析による粒界組成と粒界偏析量

| (a) 薄膜試料 (厚さ 50 nm) | | | | | | | (b) 薄膜試料 (厚さ 80 nm) | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|------|-------|----|
| wt% | Fe | Cr | Ni | Si | Mn | Mo | wt% | Fe | Cr | Ni | Si | Mn | Mo |
| 粒界組成 | | | | | | | 粒界組成 | | | | | | |
| 測定点 1 | 62.30 | 12.31 | 21.43 | 1.63 | 0.94 | 1.30 | 測定点 1 | 64.94 | 14.33 | 16.32 | 1.06 | 0.99 | - |
| 測定点 2 | 63.10 | 13.15 | 20.08 | 1.40 | 1.08 | 1.09 | 測定点 2 | 65.10 | 14.49 | 15.62 | 1.18 | 1.26 | - |
| 測定点 3 | 61.32 | 14.10 | 20.50 | 1.67 | 1.00 | 1.32 | 測定点 3 | 64.81 | 14.38 | 16.07 | 1.12 | 1.27 | - |
| 平均値 | 62.24 | 13.19 | 20.67 | 1.57 | 1.00 | 1.24 | 平均値 | 64.95 | 14.40 | 16.00 | 1.12 | 1.18 | - |
| 粒界偏析量 | -3.14 | -4.52 | 8.22 | 1.02 | -0.55 | -1.02 | 粒界偏析量 | -0.43 | -3.31 | 3.55 | 0.57 | -0.37 | - |

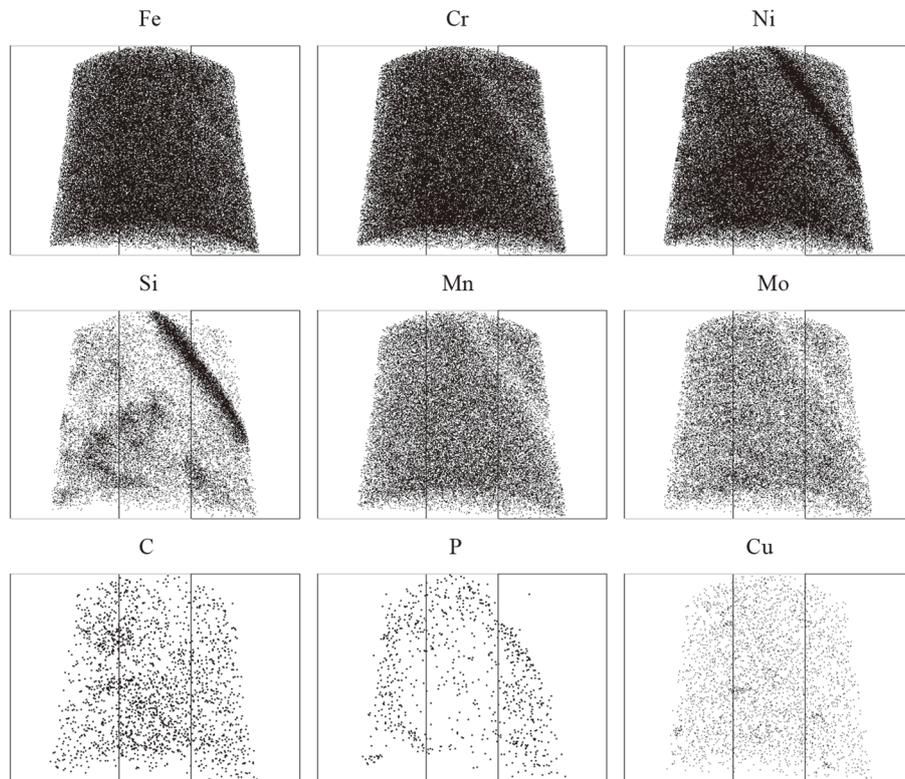


図4 粒界近傍の原子マップ (53×51×53 nm)

おける粒界は試料の軸方向に対して 35 度の角度で入っており、図 2(b)に示した STEM 像における粒界の角度と一致していたことから、再構築処理において設定した Evaporation Field と Image Compression Factor の値が適切であったことが確認された。粒界では Cr, Mn, Mo の欠乏と Ni, Si の濃化が認められた。また、P についても、粒界でわずかに濃化している様子が認められた。

図 4 に示した原子マップの平均組成をバルク組成と定義し、表 4 に示す。バルク組成と表 2 に示した化学組成との濃度の違いは 0.3%以下であり、APT 分析により元素濃度を正しく評価できていることが確認された。図 4 に示した原子マップから、粒界面の垂直方向に粒界から-5 nm～

10 nm の範囲を 20×10 nm の断面積のボクセル (20×10×15 nm) で切り出し、粒界面から 1 nm ごとに濃度分布を評価した結果を図 6 に示す。図 3 に示した STEM-EDS 分析による元素分布と同様に、粒界を中心に±5 nm の範囲で Fe, Cr, Mn, Mo の欠乏と Ni, Si, P の濃化が認められた。また、粒界を中心に 20×20 nm の範囲を厚さ 1 nm で切り出した原子マップを図 7 に示す。粒界面における Fe 以外の溶質原子の分布を示しており、位置によって溶質原子の濃度に揺らぎはあるものの、粒界面に特異な溶質原子の偏りは認められなかった。APT 分析では、測定方向 (針状試料の軸方向) についての空間分解能は比較的良く、最良の状態であれば格子面間隔レベルの空間分解能 (~0.1 nm) を有し、

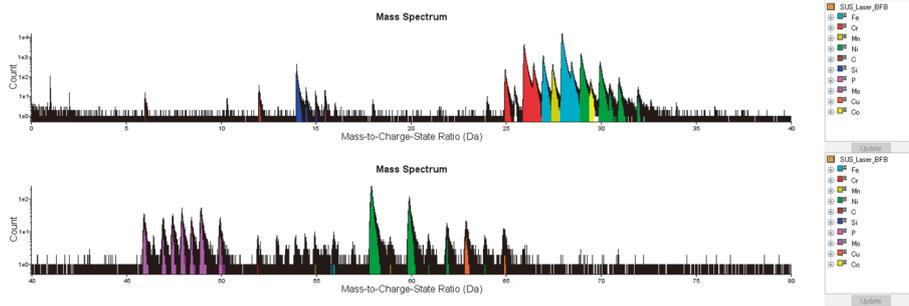


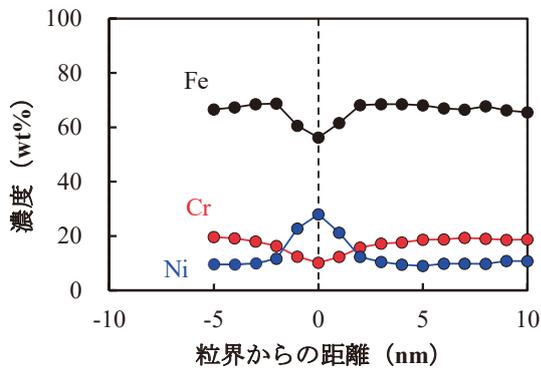
図5 質量/電荷スペクトル

表4 STEM-EDS 分析による粒界組成とバルク組成および粒界偏析量

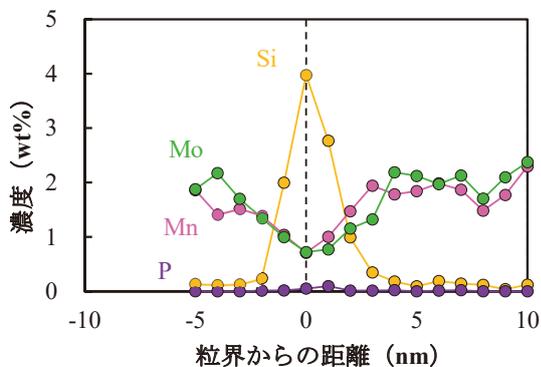
| wt% | Fe | Cr | Ni | Si | Mn | Mo | P | C | Cu |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-------|
| バルク組成 | 65.49 | 17.47 | 12.71 | 0.52 | 1.66 | 1.94 | 0.021 | 0.021 | 0.17 |
| 粒界組成 | 55.79 | 10.29 | 27.62 | 4.02 | 0.70 | 0.89 | 0.073 | 0.013 | 0.14 |
| 粒界偏析量 | -9.70 | -7.17 | 14.91 | 3.50 | -0.95 | -1.05 | 0.052 | -0.007 | -0.03 |

測定垂直方向については~0.5 nm の空間分解能を有する⁹⁾。しかし、電界蒸発のし易さが大きく異なる相がある場合等では、数 nm 程度の位置誤差が生じることがある⁹⁾。本報告では、図7に示した粒界面の原子マップの平均組成

を粒界組成と定義し、空間分解能を 1 nm として粒界組成を評価した。粒界組成と、粒界組成とバルク組成の差分で定義した粒界偏析量を表4に示す。粒界での Cr, Ni, Si, Mo の濃度はそれぞれ 10.29wt%, 27.62wt%, 4.02wt%, 0.89wt% であった。



(a) Fe, Cr, Ni の濃度



(b) Si, Mn, Mo, P の濃度

図6 APT 分析による粒界近傍の元素分布

3.3 STEM-EDS分析とAPT分析の結果の比較

これまでに実機 PWR で中性子照射された冷間加工 SUS316 ステンレス鋼製フラックスシンブルチューブ (Flux Thimble Tube, FTT) 材と BFB 材について TEM-EDS 分析と APT 分析による粒界組成の評価結果を報告^(2,6,11)し

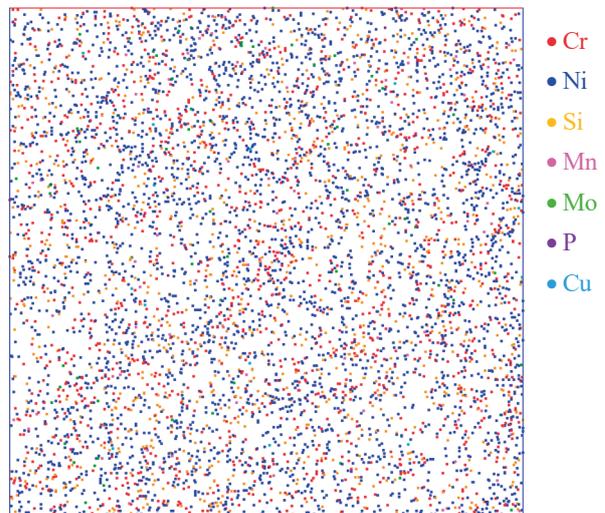


図7 粒界面の原子マップ (20×20×1 nm)

ており、それらと今回の測定結果との比較を図8に示す。なお、今回のSTEM-EDSの結果については、試料厚さ50 nmでの測定結果を示した。また、図中の誤差範囲は、報告値の最大値と最小値を示す。今回の測定結果は、これまで報告している値の照射量に対する傾向から大きく外れるものではないことが確認された。なお、粒界Si濃度については、APT分析による評価値の方が(S)TEM-EDS分析による評価値よりも若干高い傾向が認められるものの、概ね誤差範囲内である。

表3および表4に示したSTEM-EDS分析とAPT分析による粒界偏析量の評価値の比較を図9に示す。なお、バルク組成については、STEM-EDS分析では表2に示した化学組成と同等となるように補正しており、また、APT分析では表2の化学組成と大きな違いはないことを確認しており、両分析法で同等の評価値となっている。粒界偏析

量の絶対値はAPT分析の評価値が最も大きく、次いでSTEM-EDS分析の試料厚さ50 nmと80 nmの順番であった。CrとMoは照射誘起偏析により粒界で減少し、NiとSiは濃化する傾向にある元素である。STEM-EDS分析とAPT分析は、バルク組成を評価する能力は同等であるが、粒界組成の評価についてはAPT分析の方がSTEM-EDS分析よりも照射誘起偏析が大きく評価される結果となった。

4. 考察

4.1 STEM-EDS分析における空間分解能

照射量18.8 dpaの中性子照射ステンレス鋼についてSTEM-EDS分析とAPT分析で粒界偏析を定量評価した結果、STEM-EDS分析ではAPT分析の評価値に比べて粒界

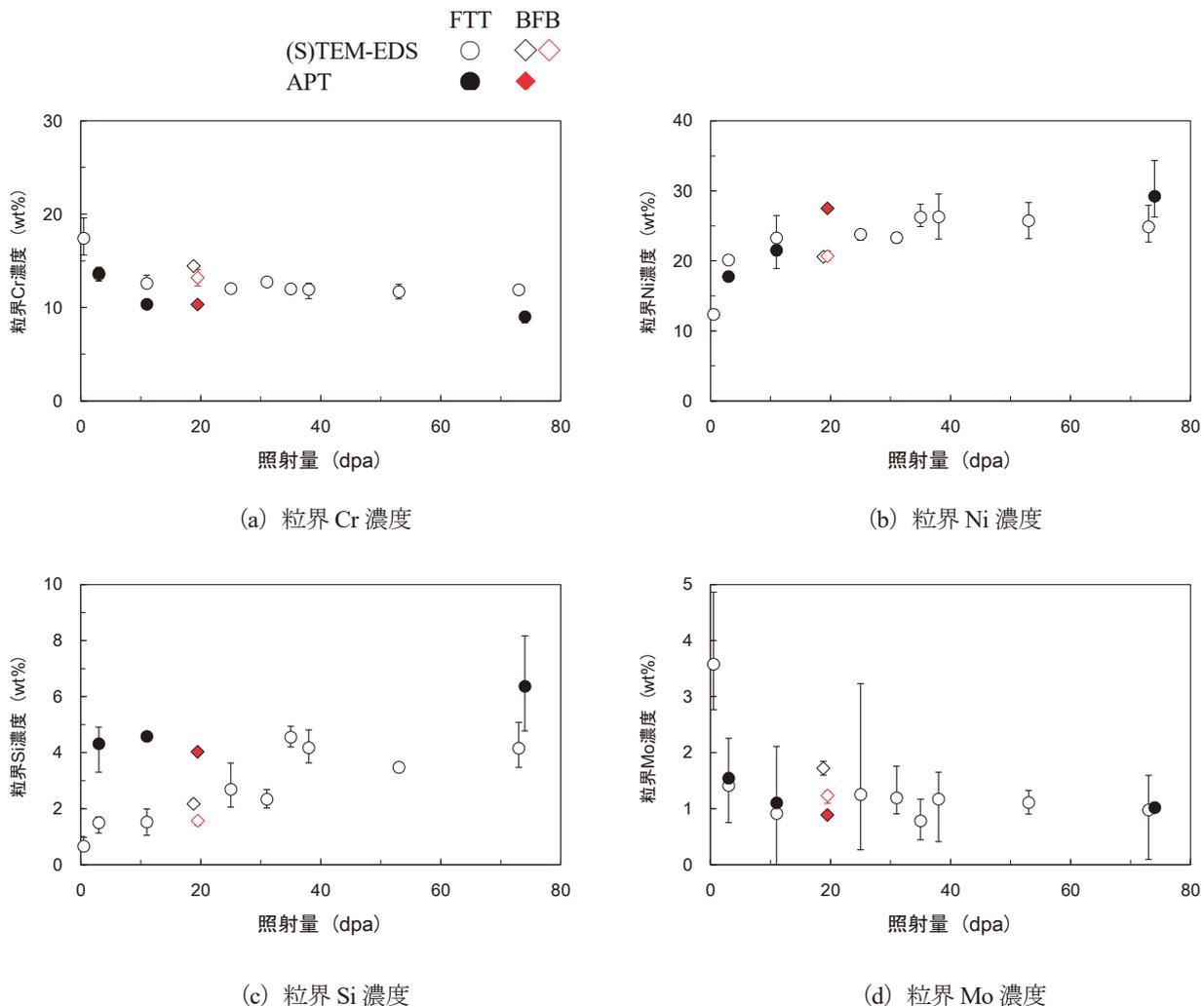


図8 照射ステンレス鋼の粒界組成と照射量の関係^(2,6,11)
(赤が本報告のデータ)

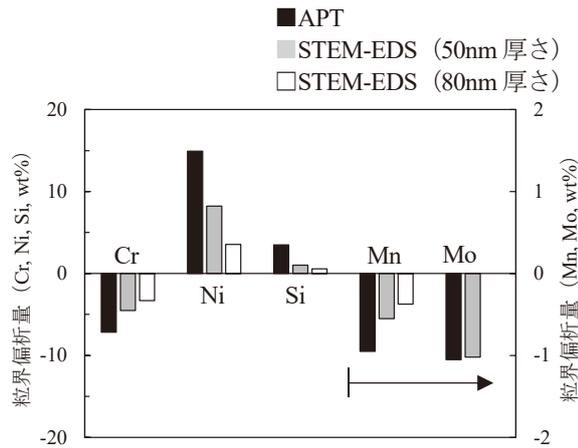


図9 STEM-EDS分析とAPT分析による
粒界偏析量の比較

でのCr, Moの欠乏およびNi, Si濃化が小さく評価され、また、薄膜試料が厚くなると粒界偏析量の絶対値はより小さく評価された。STEM-EDS分析は $\phi 1$ nmの電子ビームで行ったが、試料に入射した電子ビームは試料中で散乱されて広がるため、空間分解能は1 nmよりも悪くなる。このため、厚さ1 nmの原子マップで評価したAPT分析の粒界組成に比べて、STEM-EDS分析での粒界組成は偏析量の絶対値が小さい評価結果になったと考えられる。

電子ビームにより試料が励起されて特性X線が発生する領域は、入射する電子ビーム径と試料中での電子の散乱によるビームの広がりにより求めることができる。電子ビームの広がりについては、Goldsteinら⁽¹²⁾が提案し、Reed⁽¹³⁾により改良されたSingle Scattering Modelに基づく次式が広く用いられている。

$$b = 7.21 \times 10^5 \frac{Z}{E_0} \left(\frac{\rho}{A}\right)^{1/2} t^{3/2} \quad (1)$$

ここで**b**は電子ビームの広がり (cm), **Z**は材料の平均的な原子番号, **E₀**は電子ビームの加速エネルギー (eV), **ρ** は密度 (g/cm³), **A**は材料の平均的な原子量, **t**は薄膜試料の厚さ (cm) である。薄膜試料中を一樣な確率で電子が一回だけ散乱されるとした仮定に基づく計算式である。厚さ50 nmの薄膜試料について、**Z**=26, **E₀**= 2×10^5 , **ρ** =7.8, **A**=55.845の条件のもとで計算すると、電子ビームの広がりには3.92 nmになる。Reed⁽¹³⁾によると、ビーム径**d**の入射電子が試料通過後もガウス分布形状の強度分布を維持しているのであれば、試料通過後の電子ビーム径**d'**は次式により求まる。

$$d' = \sqrt{d^2 + b^2} \quad (2)$$

本測定では $\phi 1$ nmの電子ビームを使用しているが、厚さ50 nmの薄膜試料を通過後は $\phi 4.04$ nmに広がる計算になる。薄膜試料を通過中の電子ビームの平均径**R_s**(すなわち平均的な空間分解能)は、薄膜試料の入射面(表面)での直径を**d**, 出口面(裏面)での直径を**d'**とした円錐台を励起領域と仮定すると、次式⁽¹⁴⁾で表される。

$$R_s = \left(d + \sqrt{d^2 + b^2}\right)/2 \quad (3)$$

厚さ50 nmの薄膜試料については、薄膜試料通過中の電子ビームの平均径は2.52 nmと計算される。なお、式(1)から式(3)で用いているビーム径やビームの広がり、ビーム強度の90%を含む範囲について定義されるものであり、ガウス分布における1/10値幅(Full Width at Tenth Maximum, FWTM)に相当する。単純化されたモデルに基づく空間分解能の評価式であるが、実験結果やモンテカルロ法によるシミュレーションとよく一致した経緯から、特性X線の空間分解能の式として広く認識されている⁽¹⁵⁾。ただし、あくまで電子ビームによる励起領域を考察した式であり、後年、SchmitzとCappellen⁽¹⁶⁾により、Doigら⁽¹⁷⁾が提案したMultiple Scattering Modelをベースに、特性X線の検出器への到達の観点から実効的な励起領域の平均幅(空間分解能)**R_m**を考察した次式が提案された。

$$R_m = q \sqrt{\sigma^2 + \frac{1}{2}\beta(kt)^3} \quad (4)$$

$$\sigma = d/q \quad (5)$$

$$q = 2\sqrt{2\ln\{1/(1-Q)\}} \quad (6)$$

$$\beta = 500 \left(\frac{4Z}{E_0}\right)^2 \frac{\rho}{A} \quad (7)$$

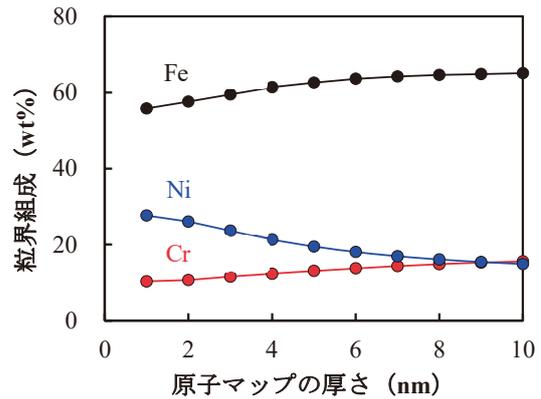
$$k = 0.1345 + 0.6098Q \quad (8)$$

ここで σ は入射電子ビーム径の標準偏差, **q**と**k**は**Q**に関連した定数で, **Q**は発生した特性X線の総数に対する割合である。**Q**=0.90として、発生した特性X線の9割に相当する励起領域について、空間分解能を求めた結果、厚さ50 nmの薄膜試料については2.82 nm, 厚さ80 nmの薄膜試料については5.42 nmと求まった。

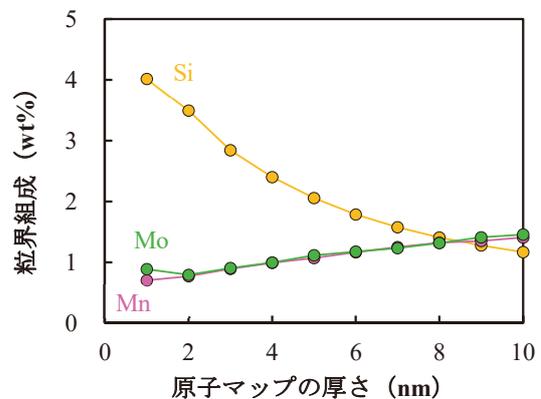
厚さ 50 nm の薄膜試料については、平均 2.82 nm の空間分解能で粒界の組成分析を行っている計算になるため、原子マップから厚さ 1 nm で粒界面を切り出して評価した APT 分析の粒界組成と比べると空間分解能が 3 倍悪いことになる。薄膜試料中の電子ビームの広がり粒界偏析を小さく評価させる主要因であることを検証するため、図 7 に示した粒界面を含む原子マップの厚さを 1 nm から 10 nm まで変化させた際の粒界組成の変化を調べ、APT 分析の空間分解能を低下させた際に STEM-EDS 分析の結果と同等になるか検討した。図 10 に原子マップの厚さと粒界組成の関係を示す。原子マップの厚さが増加するにつれて、粒界で減少する傾向にある Fe, Cr, Mo の濃度は増加し、粒界で濃縮する傾向にある Ni, Si の濃度は減少した。厚さ 50 nm の薄膜試料の空間分解能 2.82 nm に相当する、厚さ 3 nm の原子マップの平均組成は Fe-11.55Cr-23.64Ni-2.84Si-0.89Mn-0.91Mo であった。STEM-EDS 分析の評価結果は Fe-13.19Cr-20.67Ni-1.57Si-1.00Mn-1.24Mo であり、APT 分析による評価値の方がまだ有意に偏析量の絶対値が大きい結果であった。また、厚さ 80 nm の薄膜試料については、空間分解能 5.42 nm に相当する、厚さ 5 nm の原子マップにおける平均組成は Fe-13.08Cr-19.49Ni-2.05Si-1.07Mn-1.11Mo であり、STEM-EDS 分析の評価結果 Fe-14.40Cr-16.00Ni-1.12Si-1.18Mn と比べて、こちらも APT 分析の評価値の方がまだ有意に偏析量の絶対値が大きい結果であった。

4.2 FIBダメージ層の影響

STEM-EDS 分析による粒界偏析量の評価結果が APT 分析による評価結果よりも小さくなった別の要因として、薄膜試料表面の FIB 加工によるダメージ層の影響を次に検討する。FIB 加工の際の Ga イオンビームの入射によって、Si 等ではアモルファス層が生じる場合があり、また、ステンレス鋼では FCC から BCC へ相変態が生じる場合がある⁽¹⁸⁾。STEM-EDS 分析に使用した薄膜試料は FIB 加工で作製しており、最終加工を 2 kV の Ga イオンビームで実施して FIB ダメージ層の低減を図っているものの、試料表面には Ga を含む FIB ダメージ層が若干残ると予想される。最終加工時の Ga イオンの入射深さを、薄膜に対する Ga イオンの入射角度を 10 度、加速エネルギーを 2 kV とし、損傷計算コード SRIM2013⁽¹⁹⁾を用いて計算した結果、3 nm であった。薄膜試料の表面と裏面には、2kV の Ga イオンビームによる合計 6 nm の FIB ダメージ層が残っているものと推測される。



(a) Fe, Cr, Ni の濃度



(b) Si, Mn, Mo の濃度

図 10 粒界面の原子マップの厚さと粒界組成の関係

FIB ダメージ層では、Ga イオンにより転位等の格子欠陥が導入され、また、BCC への相変態も生じていることが予想され、材料本来の状態から大きく逸脱したものになっていると考えられる。元来は粒界であった場所についても、粒界構造や組成（偏析）を維持できているか不明である。もし、FIB ダメージ層では粒界構造や粒界偏析が消失しているとする、粒界偏析のような濃度分布のある試料を FIB ダメージ層を通して測定した場合、濃度分布はなまって測定され、粒界偏析量の絶対値が小さく評価される可能性がある。また、本報告では薄膜試料の厚さを傾斜観察時の粒界部のコントラストの変化を用いて評価しているが、FIB ダメージ層では粒界構造が維持できていないとすると、この方法で評価される厚さは粒界構造のない FIB ダメージ層を含んでおらず、薄膜試料の真の厚さは、厚さ 50 nm の薄膜試料では 56 nm、厚さ 80 nm の薄膜試料では 86 nm である可能性がある。そこで、薄膜試料の厚さを FIB ダメージ層を加えた数値に置き換えるとともに、FIB ダメージ層の組成を偏析が消失してバルク組成と同等になっ

ていると仮定し、FIB ダメージ層を通して粒界組成を評価した場合の影響を次式により検討した。

$$N_i = (N_{i,GB}w_{GB} + N_{i,Bulk}w_{FIB}) / (w_{GB} + w_{FIB}) \quad (9)$$

ここで、 N_i は元素*i*の粒界濃度であり、バルク組成と同等の組成を有すると仮定した FIB ダメージ層を通して評価した場合の計算値である。 $N_{i,GB}$ は APT 分析で得た粒界面の原子マップにおける元素*i*の平均濃度であり、原子マップの厚さは式(4)により計算される空間分解能に相当する値を採用した。 $N_{i,Bulk}$ はバルク組成における元素*i*の濃度であり、 w_{GB} と w_{FIB} はそれぞれ粒界コントラストで評価した薄膜試料の厚さと FIB ダメージ層の厚さである。FIB ダメージ層の厚さの割合だけバルク組成が上乘せされて粒界組成が評価されるものとして計算した。

厚さ 50 nm の薄膜試料については、FIB ダメージ層を加えた試料厚さは 56 nm となり、式(4)より求めた空間分解能は 3.29 nm となる。厚さ 3.29 nm の粒界面の原子マップの平均組成は Fe-11.88Cr-23.00Ni-2.73Si-0.91Mn-0.95Mo であり、計算した粒界組成は Fe-12.48Cr-21.89Ni-2.49Si-0.99Mn-1.06Mo となった。FIB ダメージ層の影響を仮定して計算した粒界組成は、STEM-EDS 分析による評価値 Fe-13.19Cr-20.67Ni-1.57Si-1.00Mn-1.24Mo と比べて、1%程度の差であった。表 3 に示した STEM-EDS 分析による粒界上の点分析の結果では、測定点によっては Ni や Cr の濃度が 1%程度異なっており、粒界組成の測定値と計算値の違いはばらつきの範囲内である。厚さ 80 nm の薄膜試料については、FIB ダメージ層を加えた試料厚さは 86 nm となり、式(4)より求めた空間分解能は 6.02 nm となる。厚さ 6 nm の粒界面の原子マップの平均組成は Fe-13.69Cr-18.04Ni-1.79Si-1.16Mn-1.18Mo であり、粒界組成の計算値は Fe-13.95Cr-17.67Ni-1.70Si-1.20Mn となり、評価値 Fe-14.40Cr-16.00Ni-1.12Si-1.18Mn との差はこちらも 1%程度であった。(S)TEM-EDS 分析で粒界偏析を定量評価する際には、試料中を電子ビームが広がることによる空間分解能の低下と試料表面の FIB ダメージ層の影響で粒界偏析量の絶対値が小さく評価されることに気を付ける必要がある。また、空間分解能を同等にすれば、(S)TEM-EDS 分析と APT 分析による評価結果が同等になることが確認された。

4.3 粒界偏析の定量評価におけるSTEM-EDS分析の注意点

粒界偏析の定量評価におけるSTEM-EDS分析とAPT分析による評価結果の違いは、空間分解能の違い、すなわちSTEM-EDS分析における薄膜試料中の電子ビームの広がりやFIBダメージ層の影響で概ね説明することができた。式(4)に基づく、APT分析による評価値と同等の1nmの空間分解能をSTEM-EDS分析で達成するためには、電子ビーム径を1nm未満にするとともに薄膜試料をできるだけ薄くする必要がある。ビーム径を0.3~0.5nmとした場合、200kVの加速電圧では、薄膜試料の厚さが25nmの際に空間分解能が1nmに相当する。このような薄い試料では、表面にFIBダメージ層が残る場合の影響はより大きくなるため、電気化学エッチングによる試料作製あるいは低加速エネルギーのイオンミリングを用いた最終処理の実施が重要になる。試料が薄くなると、電子ビームの入熱によりEDS測定中に試料が破損する可能性があり、ビームカレントを低くするとともに統計精度の確保のために長時間の測定が必要になり、測定中の試料ドリフトの対応にも注意が必要になる。これらに注意することで、APT分析で実施した1nmの空間分解能と同等の粒界偏析の定量評価が(S)TEM-EDS分析でも可能となる。(S)TEM-EDS分析とAPT分析を相補的に用いて粒界偏析を評価する上でも互いの空間分解能を把握しておくことが大事であり、評価結果を報告する際にも測定データの空間分解能を明示することが肝要である。

5. まとめ

照射量 18.8 dpa の中性子照射ステンレス鋼の同一のランダム粒界を対象に STEM-EDS 分析と APT 分析で粒界組成と粒界偏析量を評価し、(S)TEM-EDS 分析に用いられる薄膜試料の厚さと FIB 加工による薄膜試料表面のダメージ層の影響を、モデルに基づく計算と APT 分析結果との比較により空間分解能の観点から定量的に検討した。

- ・バルク組成を評価した結果については両分析法で大きな違いは認められず、正確に元素濃度を評価できることを確認した。一方、粒界組成については、Fe, Cr, Mo の減少と Ni, Si の濃化が両分析法で確認されたものの、粒界偏析量は STEM-EDS 分析の方が APT 分析よりも小さく評価され、また、薄膜試料が厚くなると粒界偏析量はより小さく評価された。
- ・この原因は STEM-EDS 分析と APT 分析における空間分解能の違いであり、STEM-EDS 分析では ϕ 1 nm の電子ビームで分析しても、空間分解能は厚さ 50 nm の

薄膜試料では約 3 nm、厚さ 80 nm の薄膜試料では約 6 nm になり、厚さ 1 nm の粒界面の原子マップから評価した粒界組成に比べて偏析がなまって評価されることとなった。また、FIB 加工による試料表面のダメージ層は数 nm の厚さであっても粒界偏析量の絶対値を小さくする影響があることが示唆された。

・APT 分析による評価値と同等の 1 nm の空間分解能を STEM-EDS 分析で達成するためには、電子ビーム径を 1 nm 未満にするとともに薄膜試料の厚さを 25 nm 程度まで薄くする必要があり、また薄膜試料の作製には電気化学エッチングあるいは低加速エネルギーのイオンミリングを用いた最終処理の実施も重要になる。粒界偏析の評価結果を報告する際には、測定データの空間分解能を明示することが肝要である。

引用文献

- (1) 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, 株式会社原子力安全システム研究所, (2009).
- (2) K. Fukuya, K. Fujii, H. Nishioka, Y. Kitsunai, Evolution of Microstructure and Microchemistry in Cold-work 316 Stainless Steels under PWR Irradiation, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43 (2006) 159-173.
- (3) M. Song, K. Field, R. Cox, G. Was, Microstructural characterization of cold-worked 316 stainless steel flux thimble tubes irradiated up to 100 dpa in a commercial Pressurized Water Reactor, *J. Nucl. Mater.*, 541 (2020) 152400.
- (4) 福村卓也, 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 橋内裕寿, 照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動, INSS JOURNAL, 27 (2020) NT-8.
- (5) 福谷耕司, 藤井克彦, F. Sefta, B. Allouch, C. Pokor, フランスの PWR 炉内構造物の照射後マイクロ組織の分析, INSS JOURNAL, 26 (2019) NT-8.
- (6) K. Fujii, K. Fukuya, APT analysis of neutron-irradiated stainless steels, in: Proc. 2017 Int. Cong. on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP2017), Fukui & Kyoto, April 24-28, 2017, Paper 17398.
- (7) Z. Jiao and G.S. Was, Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1220-1238.
- (8) T.G. Lach, M.J. Olszta, S.D. Taylor, K.H. Yano, D.J. Edwards, T.S. Byun, P.H. Chou, D.K. Schreiber, Correlative STEM-APT characterization of radiation-induced segregation and precipitation of in-service BWR 304 stainless steel, *J. Nucl. Mater.*, 549 (2021) 152894.
- (9) D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, M. Guttman, Atomic-scale APFIM and TEM investigation of grain boundary microchemistry in Astroloy nickel base superalloys, *Acta Materialia*, 44 (1996) 4995-5005.
- (10) K. Takakura, K. Nakata, K. Fujimoto, K. Sakima, N. Kubo, IASCC Properties of Cold Worked 316 Stainless Steel in PWR Primary Water, in: Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Virginia Beach, VA, August 23-27, 2009.
- (11) 三浦照光, 瀬戸仁史, 藤井克彦, 福谷耕司, 照射ステンレス鋼の粒界偏析の TEM-EDS 分析における k 因子の検討, INSS JOURNAL, 29 (2022) NT-7.
- (12) J.I. Goldstein, J.L. Costley, G.W. Lorimer, S.J.B. Reed, Quantitative X-ray Analysis in the Electron Microscope, in: Proc. Workshop Anal. Electron Microsc., Chicago, IL, USA, March, 1977.
- (13) S.J.B. Reed, The single-scattering model and spatial resolution in X-ray analysis of thin foils, *Ultramicroscopy*, 7 (1982) 405-410.
- (14) J.R. Michael, D.B. Williams, C.F. Klein, R. Ayer, The measurement and calculation of the X-ray spatial resolution obtained in the analytical electron microscope, *J. Microscopy*, 160 (1990) 41-53.
- (15) D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Plenum Publishing Corp., New York, 1996.
- (16) E.V. Cappellen and A. Schmitz, A simple spot-size versus pixel-size criterion for X-ray microanalysis of thin foils, *Ultramicroscopy* 41, (1992) 193-199.
- (17) P. Doig, D. Lonsdale, P.E. Flewitt, in: *Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution*, Vol. 277, Eds. G.W. Lorimer, M.H. Jacobs and P. Doig (The Metals Society, London, 1981) p. 41.
- (18) 鶴田華子, 清水一行, 村上武, 鎌田康寛, 渡邊英雄, Ga イオン照射した SUS304 鋼の構造相変態, 日本金属学会誌, 85 (2021) 239-246.
- (19) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, (1985).