

# 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

An examination of k-factor in TEM-EDS analysis for grain boundary segregation in neutron-irradiated stainless steels

三浦 照光 (Terumitsu Miura)<sup>\*1</sup>

瀬戸 仁史 (Hitoshi Seto)<sup>\*2</sup>

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)<sup>\*1</sup>

福谷 耕司 (Koji Fukuya)<sup>\*1</sup>

**要約** 中性子照射によりステンレス鋼に生じる粒界偏析は照射誘起応力腐食割れ (IASCC) の原因の一つと考えられており、精度良い定量評価がIASCC挙動の理解のために求められる。粒界偏析の測定には透過型電子顕微鏡 (TEM) とエネルギー分散型X線分光分析装置 (EDS) が広く用いられ、各元素の濃度は特性X線の強度比と元素の濃度比が比例するとするCliff-Lorimer法により求められるのが一般的である。比例定数であるk因子の決定には複数の方法があるが、粒界偏析の測定値に及ぼす影響の程度については良く調べられていない。本研究では、照射量18.8 dpaのバッフルボルトの粒界について測定されたTEM-EDSデータに対して、3種類の方法で決定したk因子を用いて算出した濃度を比較し、その影響の程度を調べた。CrとMn, Moについてはk因子の決定法を変えてでも粒界組成と粒界偏析量の測定値は大きく変わらないが、NiとSiについてはその影響が比較的大きいことが分かった。k因子の決定法の違いによる粒界偏析量の変化は報告されているCrやNiの粒界偏析量のばらつきと比べて小さく、k因子の決定法の違いが粒界偏析の評価結果に及ぼす影響は小さいことが確認された。また、化学組成を用いてk因子を補正する方法が、簡便かつ正確に粒界偏析を定量評価できるk因子の決定法であることが分かった。

**キーワード** 中性子照射、ステンレス鋼、照射誘起偏析、粒界、Cliff-Lorimer法

**Abstract** Grain boundary(GB)segregation in stainless steels due to neutron irradiations is considered to be one of the factors causing irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC); therefore, accurate quantitative evaluations are required to understand the IASCC behavior. GB segregation is typically evaluated by using transmission electron microscope(TEM) and energy dispersive X-ray spectroscope(EDS). To quantify the concentration of each element, the Cliff-Lorimer method is generally used, which assumes that the intensity ratio of the characteristic X-rays is proportional to the concentration ratio of the elements. There are some methods for determining the proportionality constant for each element, the “k-factor”, however, there are only a few studies about the effect of the difference in k-factor determination methods on quantified values of GB segregations. In the present study, the extent of the effect was investigated by comparing the elemental concentrations quantified with k-factors determined by three methods with respect to TEM-EDS data obtained for a GB of a baffle former bolt that had irradiated to a dose of 18.8 dpa(displacements per atom). For Cr, Mn, and Mo, there was not much difference for the GB composition and the amount of GB segregation even if the k-factor determination methods were different, while for Ni and Si, the effect of the difference in k-factor determination methods was relatively large. The change in the amount of GB segregation due to the difference in the k-factor determination methods was smaller than the reported variation in the amount of GB segregation of Cr and Ni; therefore, the effect of the difference in the k-factor determination methods on the quantified values of GB segregation was confirmed to be small. It was also found that the method to correct each k-factor using the chemical composition of the material being analyzed is the most convenient and the most accurate for quantifying GB segregation among the three k-factor determination methods.

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\*2 日本核燃料開発(株)

**Keywords** neutron irradiation, stainless steel, radiation-induced segregation, grain boundary, Cliff-Lorimer method

## 1. はじめに

中性子照射を受けたステンレス鋼では、照射誘起偏析によって結晶粒界でクロム (Cr) とモリブデン (Mo) が欠乏し、ニッケル (Ni) とシリコン (Si) が濃化することが知られている<sup>(1)~(3)</sup>。特に粒界でのCr欠乏により、照射誘起偏析は軽水炉等の高温水中でステンレス鋼の粒界が優先酸化する原因と考えられており<sup>(4)</sup>、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されている。IASCC挙動の正確な理解には、粒界での照射誘起偏析（以降、粒界偏析とする）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透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) あるいは走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) とエネルギー分散型X線分光分析装置 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) を用いた粒界とその近傍の元素濃度の測定が古くから行われており、軽水炉で照射された照射量100 dpa (displacements per atom) までの材料についての評価結果がこれまでに報告されて

いる<sup>(1)~(3)</sup>。また、近年では3次元アトムプローブ (atom probe tomography, APT) を用いた粒界偏析の定量評価も行われるようになっており、TEM-EDS分析とAPT分析のどちらの方法でも同等な値が得られることが確認されている<sup>(5)(6)</sup>。照射ステンレス鋼について報告されている粒界偏析量（粒界とバルクの組成の差）と照射量の関係を図1に示す<sup>(1)</sup>。なお、これらのデータはTEM-EDS分析により評価されたものである。粒界偏析量は照射量とともに増加する傾向にあり、およそ10 dpaまでは急激に増加し、それ以上の照射量では緩やかに増加する。CrやNi, Siについては、IASCCが問題となるバッフルフォーマボルト (baffle former bolt, BFB) で70年間の運転に相当する照射量である70 dpaの中性子照射を受けても、偏析が飽和せずに継続している様子がある<sup>(1)(2)</sup>。しかし、CrやSi, Moの粒界偏析量には同じ照射量と材料であっても±1%程度のばらつきが認められ、Niについては±3%程度のばらつきが認められる。このばらつきの範囲は別の報告者あるいは材料による評価結果も含めるとさらに大きくなり、照射量に対する変化が小さくなる高照射量側での粒界偏析の傾向を正確に推定することを

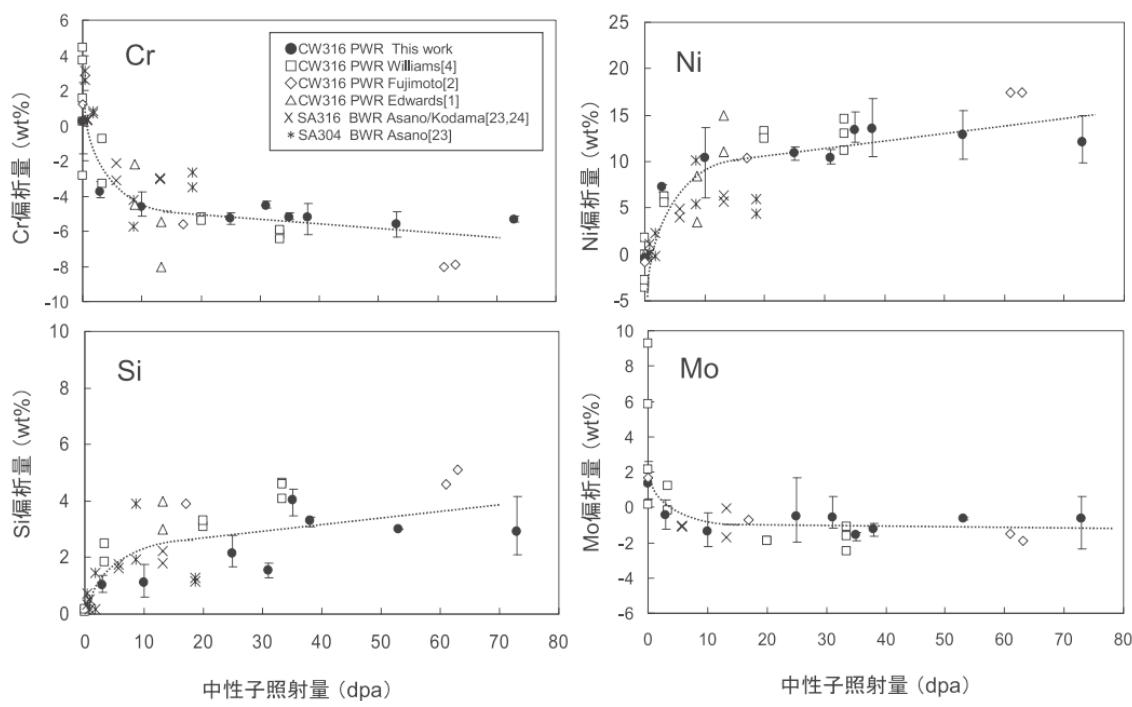


図1 軽水炉照射したステンレス鋼の粒界偏析量<sup>(1)</sup>

難しくさせる。

TEM-EDS分析では分析試料の厚さが数10 nmから数100 nmと薄いことから、次節で述べるCliff-Lorimer法（薄膜近似法）と呼ばれる方法で元素濃度が定量評価されることが一般的である。この方法では、分析試料が薄いことにより特性X線の吸収や蛍光励起の効果を近似的に無視し、特性X線の強度比から比例定数（k因子）を用いて元素濃度が定量評価される。比較的良い精度で定量評価できる方法であるが、k因子の決定については複数の方法があり、研究者により必ずしも統一されていない。k因子決定の任意性が粒界偏析量の報告値に認められるばらつきの一因になっている可能性があるものの、照射ステンレス鋼の粒界偏析についてk因子の決定法の違いが評価結果に及ぼす影響の程度を系統的に調べた例はほとんどない。そこで本研究では、照射量18.8 dpaのBFB材の粒界について測定されたTEM-EDSスペクトルデータに対して、複数の方法で決定したk因子を用いて算出した粒界組成と粒界偏析量を比較し、k因子の決定法の違いが照射ステンレス鋼の粒界偏析の定量評価結果に及ぼす影響の程度を調べた。なお、本研究は、フランス電力（Électricité de France）のMaterial Aging Instituteとの共同研究の一環として行ったものである。

## 2. TEM-EDSによる元素濃度の定量分析

### 2.1 定量分析の原理とk因子

電子線を物質に入射すると散乱や励起等の相互作用を経て、二次電子や反跳電子、特性X線等が発生する。このうち、特性X線はそのエネルギーが元素固有の値を示すことから、元素分析に利用することができる。特性X線のスペクトル（X線のエネルギーとその計数）を半導体検出器により測定し、対象物質を構成する元素の特定やその濃度の定量評価を行う方法がEDS分析法である。EDS装置は、一般に走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM）やTEM, STEMと組み合わせて使用される。TEMでは厚さが100 nm以下の薄膜試料を用いることが多い、かつ電子線のプローブ径が1 nm程度と非常に小さいことから、入射電子と相互作用する試料体積がバルク試料を用いるSEMに比べて小さくなり、EDS分析の分解能をnmオーダーにまで小さくすることができる<sup>(7)</sup>。このため、粒界とその周囲数nmの範囲で生じる偏析による組成変化の評価にはTEM-EDS分析法が用いられる。

ステンレス鋼のTEM-EDSスペクトルの例を図2に示す。図中にはステンレス鋼の構成元素から発生する主要な特性X線の位置（エネルギー）も合わ

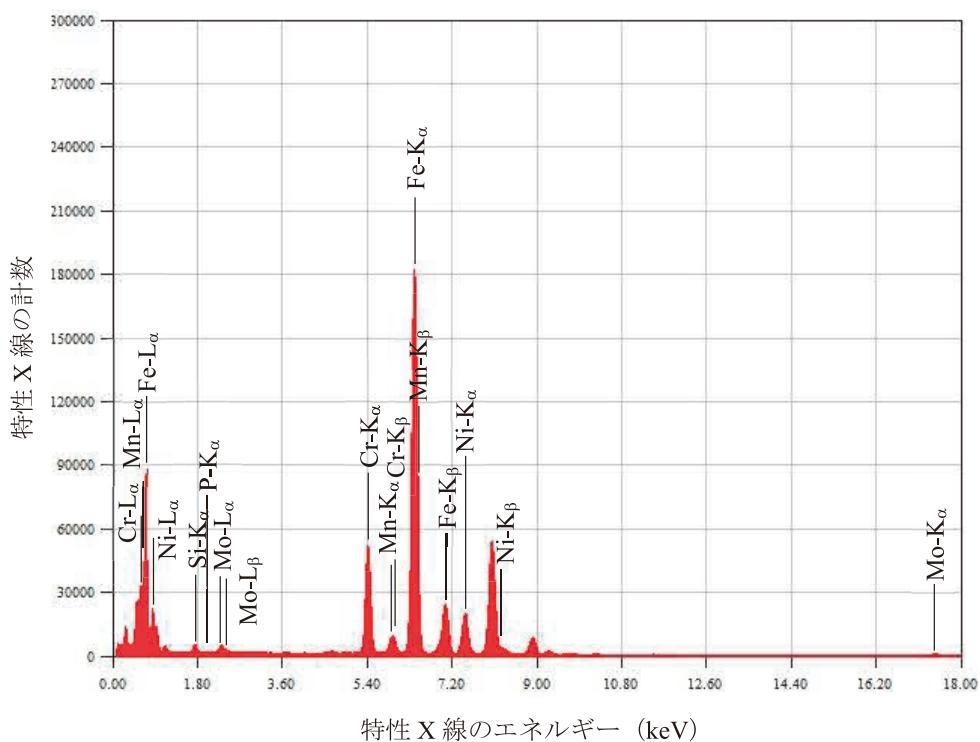


図2 SUS316ステンレス鋼のEDSスペクトルの例

せて示した。複数のピークが生じており、鉄(Fe)やCr, Ni等からの特性X線と対応している。単一の元素からエネルギーが異なる複数の特性X線が発生しており、それぞれK<sub>a</sub>線やK<sub>b</sub>線, L<sub>a</sub>線等に区別されている。特性X線は、電子線等からエネルギーを受けることで原子の内殻電子が放出あるいは高いエネルギー準位の電子軌道へ遷移することにより生じた電子軌道の空席に、よりエネルギーの高い電子軌道から電子が遷移してくる過程で放出されるX線である。特性X線のエネルギーは電子軌道間のエネルギー準位の差に相当し、遷移先と遷移元の電子軌道の組み合わせにより特性X線の種類(K<sub>a</sub>線等)が定義されている。濃度の高い元素ほど特性X線の計数も大きくなるので、主要構成元素であるFeやCr, Niについては対応する特性X線のピークが明確に認められるが、微量元素のSiやマンガン(Mn), Moについてはピークの高さが低く、ほとんど含まれないリン(P)についてはバックグラウンドに近い計数になっている。

EDS分析による元素濃度の定量評価は、原理的には各元素の濃度比が対応する特性X線の強度比と等しくなるとの考えに基づいて行われる。ただし、実際には後述する要因により各元素の濃度比と特性X線の強度比は等しくならず、正確な定量評価には補正が必要になる。なお、特性X線のエネルギーは検出器の分解能に依存して一定の幅をもって検出されるため、濃度の定量評価には特性X線のピーク位置から一定のエネルギー幅の領域について積算された計数が強度として用いられる。バルク試料を対象とするSEM-EDS分析では、対象物質や入射エネルギーにもよるが、試料に入射した電子は入射面直下の数100 nm～数μm程度の範囲と相互作用するため、その範囲から発生する特性X線を分析することとなる。この際に、

- 入射電子が対象物質の特性X線を発生させる効率が物質の原子番号により異なることを考慮した原子番号補正(Atomic number (Z) correction)
- 試料内部で発生した特性X線が検出器に届くまでに試料中の元素によって吸収され、X線の強度が低下してしまう影響を考慮した吸収補正(Absorption correction)
- 試料中の別の元素から発生したエネルギーの高い特性X線によって二次的に対象元素の特性X

線が発生し、強度が増す影響を考慮した蛍光励起補正(Fluorescent correction)

を行う必要がある。これらの補正を総称してZAF補正と呼び、SEM-EDS分析においては一般的に用いられる補正法である。

一方、薄膜試料を対象とするTEM-EDS分析では、特性X線の強度に対する吸収効果と蛍光励起効果が小さくなり、近似的に無視できるとされる<sup>(7)</sup>。CliffとLorimer<sup>(8)</sup>が報告した次式で示す関係式に基づいて対象物質の元素濃度を評価する方法、Cliff-Lorimer法(薄膜近似法)がTEM-EDS分析では広く利用されている。

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{M_A Q_B \omega_B a_B \epsilon_B}{M_B Q_A \omega_A a_A \epsilon_A} \cdot \frac{I_A}{I_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B}, \quad (1)$$

ここで、CとIは添え字で示した対象元素(A, B, ...)の濃度(wt%)とバックグラウンド強度を差し引いた特性X線(K<sub>a</sub>線)の強度であり、Mは原子量、Qはイオン化断面積である。ωは蛍光収率であり、イオン化した原子が特性X線(K線)を発生する確率である。aは全K線に対するK<sub>a</sub>線の強度比であり、εはK線に対する検出器効率である。なお、C<sub>A</sub>+C<sub>B</sub>+…=100である。また、対象がLまたはM線の場合は、K線の箇所がLまたはM線になる。k<sub>AB</sub>は元素Bの特性X線に対する元素Aの特性X線のk因子であり、X線の発生と検出の相対効率を考慮した定数である。

実際の定量評価においては、図2に示したスペクトルにおけるCr-K<sub>b</sub>線とMn-K<sub>a</sub>線のように、エネルギーの近いX線同士は分離されずに一つのピークを形成しているため、K<sub>a</sub>線の強度を正確に求めるには重なっている特性X線のピークを分離して評価する必要がある。この処理にはdeconvolutionやcurve fittingと呼ばれるスペクトル解析手法<sup>(9)</sup>が用いられるが、その詳細については本稿では割愛する。

## 2.2 k因子の決定法

k因子は計算や実測により決定することができ、その決定法は下記の3つに大きく分けられる。

- 計算により求めるスタンダードレス法
- 標準試料で実測するスタンダード法

- 分析対象の化学組成で補正する等の上記以外の方法

スタンダードレス法は、イオン化断面積等の報告値を用いて計算によりk因子を求める方法である。EDSソフトウェアにはメーカーにより設定されたk因子がデフォルトとして用意されており、デフォルトのk因子を用いる方法もスタンダードレス法に含まれる。

スタンダード法は、組成が既知の標準試料を用いてk因子を実測する方法である。k因子を正確に求めるためには、近似的に無視できるとは言え、試料の吸収効果や蛍光励起効果を考慮して分析対象とする材料と可能な限り近い組成の材料を標準試料としてEDSスペクトルを取得し、k因子を決定することが望ましい。

スタンダードレス法とスタンダード法の特徴等は、堀田ら<sup>(10)</sup>の報告によくまとめられている。k因子の計算値と測定値は、重元素のK線については比較的一致するものの、特性X線のエネルギーが比較的低い軽元素や重元素でもL, M線については一致しない傾向にあり、検出器の検出感度が低エネルギー側で敏感に変化するためとされている。また、検出器と試料との位置関係のずれや検出器の冷却能の劣化、検出器ウインドウのコンタミネーション等によって検出器感度が経時変化し、同型の分析装置であっても装置ごとにk因子が異なる場合や、同じ検出器でも日によってk因子が変化する場合がある。最近のEDS装置では昔に比べて真空度が改善し、コンタミネーションも起り難くなっている、冷却能も安定しているが、これらの要因による検出器感度の変化を完全に無くすことは難しい。TEM-EDS分析で正確に元素濃度を定量評価するためには、分析に用いる装置を用いて、一連の分析ごとに標準試料からEDSスペクトルを取得し、k因子を測定することが望ましいとされる<sup>(7)(10)</sup>。

分析対象の化学組成でk因子を補正する方法は、計算や実測以外でk因子を決定する方法の一つである。この方法は、次式で示すように、デフォルトのk因子を用いて評価した粒内における元素濃度をミルシート値等の化学分析により評価された分析対象の化学組成と同等値となるように補正するものであり、結果的にk因子を補正していることと同義になる。

$$\frac{C_A^*}{C_B^*} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \cdot \left( \frac{N_A}{N_B} / \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_B} \right) = k_{AB}^* \cdot \frac{I_A}{I_B}, \quad (2)$$

ここで、 $C^*$ は添え字で示した対象元素(A, B, ...)の補正後の濃度(wt%)であり、 $N$ は化学組成(wt%)、 $\bar{C}$ はデフォルトのk因子を用いて評価した粒内の平均濃度(wt%)である。なお、 $C_A^* + C_B^* + \dots = 100$ である。また、 $k_{AB}^*$ は見かけ上補正されたk因子である。スタンダード法では分析対象によって標準試料の入手が難しい場合があり、また、正確なk因子の測定には標準試料と分析対象とで試料厚さやビーム電流量等の測定条件がなるべく同等となるように注意する必要があるが、この補正法では標準試料を別途準備する必要がなく、標準試料と分析対象との組成や試料厚さ等の測定条件の違いによる影響も考慮する必要がなく、かつ必要であればスタンダードレス法による評価結果に戻すことができる利便性の高い方法である。当研究所(INSS)では、照射ステンレス鋼の粒界偏析の定量評価には化学組成で補正したk因子を用いている。なお、粒内の平均濃度の算出に用いる測定データについては、粒内の平均的な組成を適切に代表していることに注意する必要があり、析出物等による局所的な組成変化が認められるデータは選定から除外する必要がある。

本研究では、k因子の決定法の違いが照射ステンレス鋼の粒界偏析の定量評価結果に及ぼす影響の程度を、前述の3つの決定法に対応するk因子として、下記の3種類のk因子について調べた。

- デフォルトのk因子
- 標準試料で測定したk因子
- 化学組成で補正したk因子

### 3. 方法

#### 3.1 BFB材のEDSスペクトルの測定

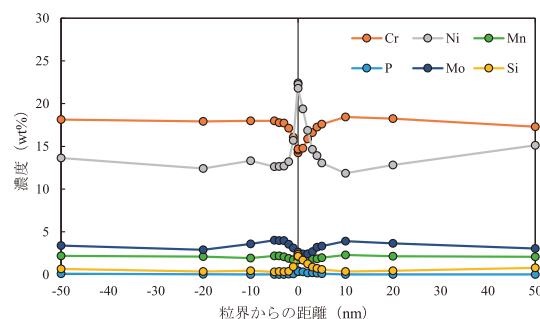
k因子の決定法の違いが粒界偏析の定量評価結果に及ぼす影響の程度を検討するため、加圧水型軽水炉(pressurized water reactor, PWR)で使用されたBFB材の粒界についてTEM-EDS測定により取得されたスペクトルデータを検討に用いた。ここではデータの測定方法と測定したデータについて述べる。なお、BFB材は原子力安全基盤機構の「照射誘起応力腐食割れ(IASCC)評価技術」事業<sup>(11)</sup>で

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1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 $3.8 \times 10^{-8}$  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材の機械的性質やミクロ組織および粒界組成等はTakakuraら<sup>(11)</sup>により報告されている。

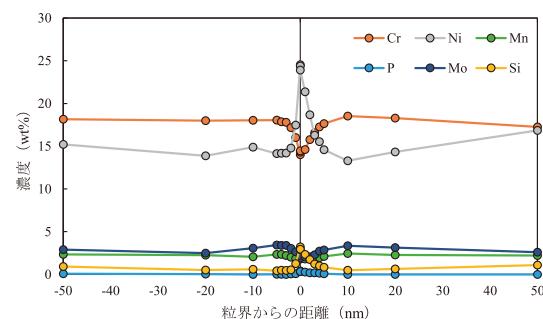
日本核燃料開発のホットラボにてBFB材の一部を切断し、研磨により薄板とした後に $\phi 3$  mmディスク形状に打ち抜き、ツインジェット電解研磨によりTEM-EDS測定用の薄膜試料を作製した。分析対象としたランダム粒界を図3に示す。なお、粒界面が電子ビームと平行になるように(紙面に対して粒界が垂直に立つように)、薄膜試料の角度を調整した。TEM(日本電子製JEM-F200)とEDS(日本電子製JED-2300T)を用いて、粒界上で3点と粒界に垂直な方向に $\pm 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50$  nm離れた位置において1点ずつ点分析により元素濃度を測定した。なお、加速電圧は200 kVとし、分析対象元素はFe, Cr, Ni, Si, P, Mn, Moの7元素とした。測定視野の試料厚さは100 nm以下である。

表1 供試材の化学組成 (wt%)<sup>(11)</sup>

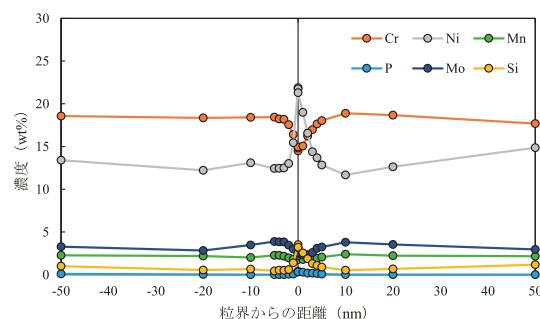
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.05	0.55	1.55	0.021	0.025	12.45	17.71	2.26	balance



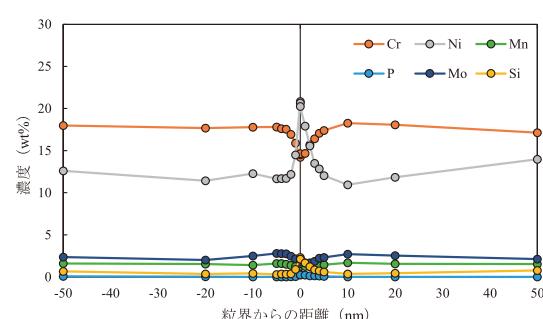
(a) デフォルトのk因子



(b) 標準試料のk因子 (JSS 316)



(c) 標準試料のk因子 (JSS 304)



(d) 化学組成補正のk因子

図4 各決定法で求めたk因子により評価したBFB材の粒界近傍の元素分布

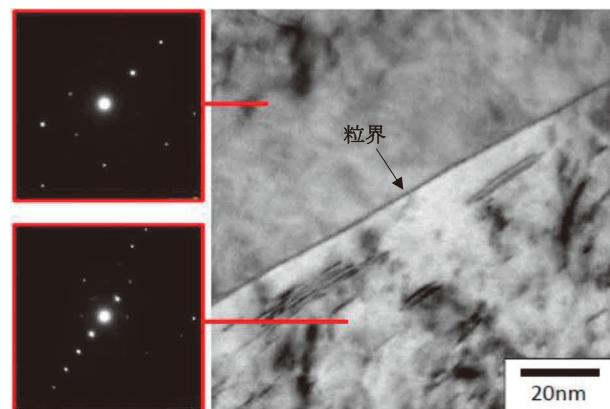


図3 BFB材の粒界のTEM像と隣接粒の回折图形

取得したTEM-EDSスペクトルに対して、デフォルトのk因子を用いて評価した粒界近傍の元素濃度の分布を図4(a)に示す。粒界でのCrとMoの欠乏およびNiとSiの濃縮が明確に確認される。

### 3.2 k因子の決定

#### 3.2.1 デフォルトのk因子

本研究では、BFB材のTEM-EDS測定に使用したEDSシステム（日本電子製JED-2300T）に内蔵されている各元素のk因子をデフォルトのk因子として使用した。デフォルトのk因子の値を表2に示す。

#### 3.2.2 標準試料で測定したk因子

ステンレス鋼の標準試料をk因子の測定に用いた。ステンレス鋼についてはTEM-EDS分析用とし

ての標準試料は販売されておらず、本研究では表3に示す化学分析用の標準試料を候補材として調達した。標準試料の化学組成を表4に示す。なお、JSS 316とJSS 304はJIS規格における認証標準物質であり、その化学組成には認証値と不確かさ（ばらつきの範囲）が明示されている。ただし、調達した材料はいずれも化学分析用のため、 $\mu\text{m}$ オーダーの均一性は担保されていない。

一般に、ステンレス鋼は製造過程で析出物が形成されることが珍しくない。析出物が形成している場合、位置によって組成が異なるということであり、TEM-EDS分析を行う場所の組成が化学組成値と異なる可能性がある。そこで、調達した標準試料について、日本核燃料開発の電界放出型走査型電子顕微

表2 各決定法で求めたk因子とばらつきの範囲

k因子の決定法	$k_{\text{CrFe}}$	$k_{\text{NiFe}}$	$k_{\text{SiFe}}$	$k_{\text{PFe}}$	$k_{\text{MnFe}}$	$k_{\text{MoFe}}$
デフォルト	0.89	1.13	0.61	0.66	0.96	2.47
標準試料 (JSS 316)	0.92	1.29	0.89	0.66*	1.05	2.21
標準試料 (JSS 304)	0.93	1.12	0.95	0.66*	1.01	2.47*
化学組成補正	0.85	1.00	0.57	0.44	0.67	1.64
ばらつきの範囲	$0.89 \pm 0.04$	$1.14 \pm 0.15$	$0.76 \pm 0.19$	$0.55 \pm 0.11$	$0.86 \pm 0.19$	$2.06 \pm 0.41$

\* デフォルトの値を使用

表3 本研究で使用した標準試料

名称	略称	鋼種	認証／販売機関
日本鉄鋼認証標準物質 JSS652-16	JSS 316	SUS316	日本鉄鋼連盟
日本鉄鋼認証標準物質 JSS651-16	JSS 304	SUS304	日本鉄鋼連盟
ステンレス鋼標準試料 JSM M205 8-a	JSM 316L	SUS316L	JFEテクノリサーチ
ステンレス鋼標準試料 JSM M205 4-a	JSM 304L	SUS304L	JFEテクノリサーチ

表4 標準試料の化学組成 (wt%)

標準試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
JSS 316	0.0369	0.628	0.938	0.0327	0.00148	10.06	16.8
JSS 304	0.0514	0.557	0.925	0.0353	0.00384	8.04	18.12
JSM 316L	0.022	0.51	1.28	0.036	0.017	12.1	17.2
JSM 304L	0.028	0.27	1.85	0.035	0.010	9.09	19.4

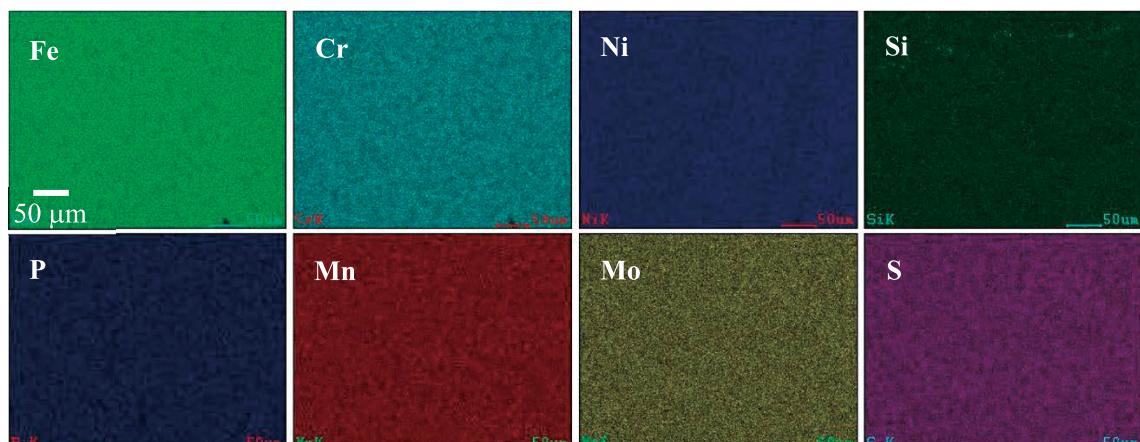
標準試料	Mo	Cu	V	Co	Al	N	Fe
JSS 316	2.06	0.272	0.0892	0.209	0.00222	0.0224	balance
JSS 304	0.278	0.3502	0.0746	0.217	0.00172	0.0604	balance
JSM 316L	2.02	0.27	0.046	0.17	<0.005	0.0432	balance
JSM 304L	0.31	0.52	0.10	0.19	<0.005	0.0760	balance

鏡 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, 日立ハイテクノロジーズ製SU-70) と EDS (AMETEK 製, GENESIS version 6.29J) を用いて面分析により元素分布を調べ、析出物の有無を評価した。加速電圧は15 kV、倍率は300倍とし、分析対象元素はBFB材の分析対象元素であったFe, Cr, Ni, Si, P, Mn, Moに硫黄 (S) を加えた8元素とした。

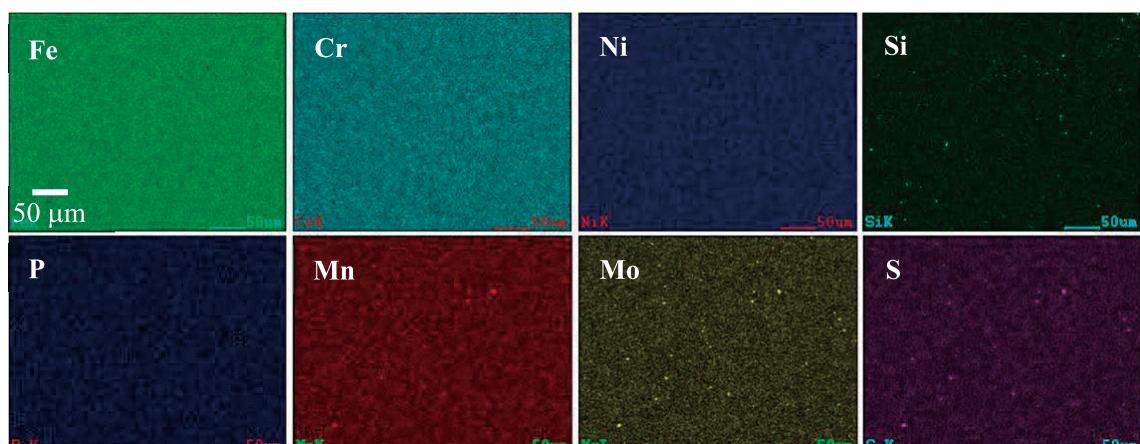
取得したEDSマップの例を図5に示す。JSS 316とJSS 304については、測定した範囲において明確な元素の濃縮は認められず、析出物は形成していないものと考えられた。JSM 316LとJSM 304Lについては、MnとSが同じ場所で濃縮しており、Siについても濃縮が認められた。なお、MoもSと同じ場所で濃縮しているが、これはMoとSの特性X線のピークエネルギーが近いためであり、Sの濃縮を示している。これらの標準試料では、MnやS, Si

を含む析出物が形成している可能性が示唆された。前述のとおり、これらの標準試料は化学分析用であり、SEMやTEMで分析するような微小領域における均一性は担保されていないが、JSS 316とJSS 304についてはTEMレベルの分析における標準試料として使用に耐え得ると考えられた。そこで、k因子測定のための標準試料としてJSS 316とJSS 304を選定した。

選定した2種類の標準試料 (JSS 316, JSS 304) について、集束イオンビーム加工装置 (focused ion beam, FIB, 日立ハイテクノロジーズ製FB-2100) を用いてk因子測定用の薄膜試料を作製し、TEM-EDS測定を実施した。なお、BFB材のTEM-EDS測定と同一の装置を用い、電子線照射条件についても可能な限り同じ条件でEDSスペクトルを取得したが、標準試料の測定はBFB材の測定の3年後に実施している。まず、観察倍率30万倍で面分析に



(a) JSS 316



(b) JSM 316L

図5 標準試料のSEM-EDSマップの例

より元素分布を調べ、ナノレベルの析出物の有無を確認した。JSS 316について取得したEDSマップを図6に示す。Fe等で輝度が場所によって異なるが、これは試料の膜厚が場所によって異なっているためと考えられ、ナノレベルの析出物は形成していないものと判断した。JSS 304においても同様に明確な元素の濃縮は認められず、ナノレベルの析出物は形成していないものと判断した。

k因子の測定に用いるスペクトルデータは、測定誤差を軽減する観点から、十分な特性X線の計数が得られているものである必要があり、長時間電子ビームを照射し続ける必要がある。粒界分析は点分析で行うが、点分析を長時間行うと、コンタミネーションや試料へのダメージの問題が生じる。そこで、本研究においては面分析でスペクトルデータを取得し、k因子の測定に用いた。分析エリアは図6に例示した領域と同様のものとし、測定時間は1800秒とした。なお、図2に示したEDSスペクトルはJSS 316について取得したものである。

取得したTEM-EDSスペクトルに対して、標準試料の組成情報をEDSソフトウェアに入力し、k因子を求めた。BFB材のTEM-EDSデータにおける対象元素はFe, Cr, Ni, Si, P, Mn, Moであったが、Pについては濃度が小さく、十分な計数が得られないと判断したため対象から除いた。JSS 316についてはFe, Cr, Ni, Si, MnのK線とMoのL線についてk因子を求めた。JSS 304についてはFe, Cr, Ni, Si, MnのK線についてk因子を求めた。標準試料で測

定したk因子の値を表2に示す。なお、JSS 316とJSS 304のPについてはK線のデフォルトの値を、JSS 304のMoについてはL線のデフォルトの値を示した。

### 3.2.3 化学組成で補正したk因子

化学組成で補正したk因子については、次のとおりに求めた。まず、図4(a)に示したデフォルトのk因子を用いて評価したBFB材の粒界近傍の元素分布について、粒界から $\pm 20, 50$  nmの位置の平均濃度をバルク組成(式(2)における、 $\bar{C}_x, x = \text{Fe, Cr, …}$ )と定義した。次に、表1に示したBFB材の化学組成の濃度比とバルク組成の濃度比を、式(2)のとおり、デフォルトのk因子にそれぞれ乗算／除算し、化学組成で補正したk因子を求めた。化学組成で補正したk因子の値を表2に示す。なお、 $\pm 20, 50$  nm位置で測定された4点のデータについては、位置によって多少のばらつきは認められるものの、析出物の形成が疑われるような元素濃度の大きな違いは認められず、粒内の平均的な組成を代表するものと判断した。

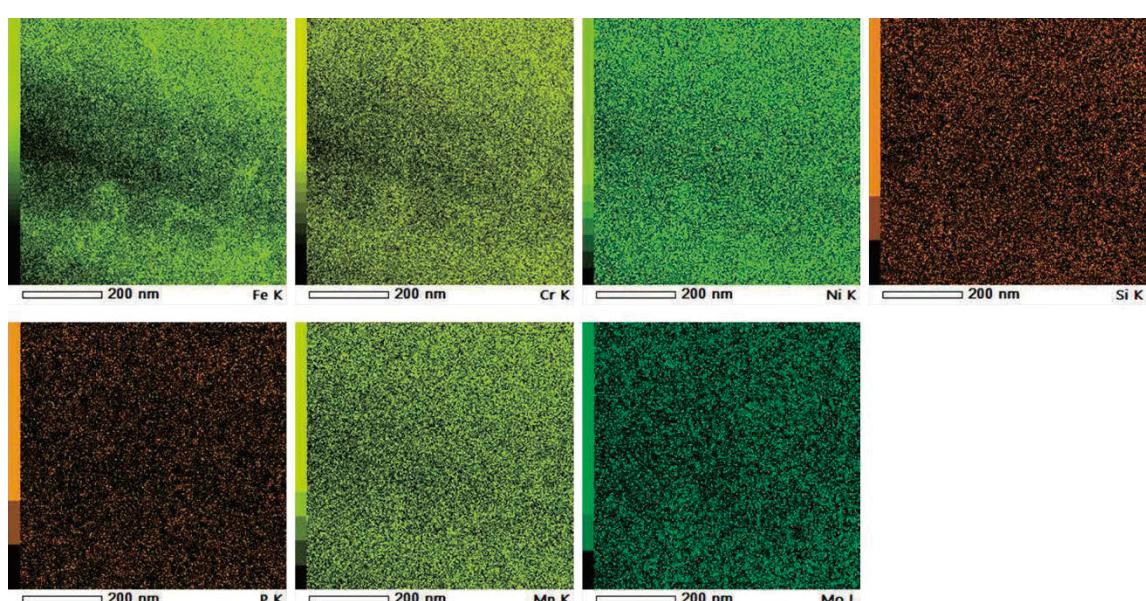


図6 標準試料のTEM-EDSマップ (JSS 316)

## 4. 結果

### 4.1 決定されたk因子

各決定法によるk因子の値は表2に示したとおりであり、決定法の違いによる値のばらつきの範囲は、主要元素(Cr, Ni)では比較的小さく、微量元素(Si, Mn, Mo)では比較的大きい傾向が認められた。なお、Pについては標準試料で求めておらず、ばらつきの範囲は参考とする。この傾向は元素濃度の大小関係に対応しているように見えるが、より正確には特性X線のスペクトルにおける計数の大小関係(Cr-K<sub>a</sub> > Ni-K<sub>a</sub> > Mn-K<sub>a</sub> ≈ Si-K<sub>a</sub> ≈ Mo-L<sub>a</sub>)に基づく測定誤差の違いや、近似的に無視できる程度とは言え、特性X線のエネルギーの大小関係による吸収や蛍光励起の効果の受け易さが関係していると考えられる。

Crのk因子については決定法の違いによるばらつきが最も小さく、 $0.89 \pm 0.04$ の範囲に値が認められたが、Siのk因子については、標準試料で測定した値が他の方法での値よりも大きくなっている、最小値を示した化学組成補正の値に比べてJSS 304の値は1.7倍大きくなかった。k因子測定の際に標準試料から作製した分析試料がやや厚く( $\sim 100$  nm)、Siからの特性X線の吸収効果が大きくなつたことが、標準試料のk因子が他の決定法で求めたk因子よりも大きい一因である可能性がある。Siのk因子は $0.76 \pm 0.19$ の範囲に値が認められ、決定法の違いによるばらつきの範囲はCrの4倍であった。Moについても、比較的低エネルギーのL線で評価していることから、Siと同様に分析試料の膜厚の影響を受け易いと考えられる。実際に、JSS 316でのMoのk因子は、Siのk因子と同様に化学組成補正のk因子に比べて大きい値を示した。Moのk因子は $2.06 \pm 0.41$ の範囲に値が認められ、k因子の決定法の違いによるばらつきが最も大きい元素であった。標準試料によるk因子測定においては、作製した分析用試料の状態がk因子ひいては粒界偏析の定量評価におけるばらつきの程度に影響を与えることが分かった。

### 4.2 BFB材の粒界近傍の元素分布

取得したBFB材の粒界のTEM-EDSスペクトルに対して、標準試料により測定したk因子を用い

て評価した粒界近傍の元素濃度の分布を図4(b)と図4(c)に、また、化学組成で補正したk因子を用いて評価した粒界近傍の元素濃度の分布を図4(d)に示す。図4(a)に示したデフォルトのk因子を用いて評価した結果も含め、k因子による元素濃度の分布形状に違いはないものの、粒界や粒内での元素濃度はk因子の決定法ごとに若干異なり、特にNiやSiでk因子の決定法による違いが比較的大きい傾向が認められた。

### 4.3 k因子の決定法による粒界組成と粒界偏析量の違い

図4に示した各k因子を用いて評価したBFB材の粒界近傍の元素分布について、粒界上の3点で測定した元素濃度の平均値で定義した粒界組成と粒界から $\pm 20$ , 50 nmの位置で測定した元素濃度の平均値で定義したバルク組成、および粒界組成とバルク組成の差で定義した粒界偏析量を表5に示す。なお、Mnについては粒界で偏析する傾向は明確には認められないが、k因子の決定法の違いによる影響の程度を調べるために合わせて示した。

粒界組成については、Crではk因子の決定法による違いはほとんど認められず、 $14.50 \pm 0.25$  wt%の範囲に値が認められた。一方、NiとSiについてはk因子の決定法による違いが比較的大きく、Niでは $22.43 \pm 1.85$  wt%の範囲で、Siでは $2.74 \pm 0.56$  wt%の範囲で値が変化した。なお、MnとMoについてはそれぞれ $1.63 \pm 0.28$  wt%と $2.09 \pm 0.37$  wt%の範囲で値が変化した。Pについては標準試料による実測は行っていないが、他の元素のk因子が変化することで影響を受けており、 $0.318 \pm 0.055$  wt%の範囲に値が認められた。バルク組成についても同様に、Crではk因子の決定法による違いはほとんど認められないものの、NiとSiおよびMoでは比較的大きな違いが認められた。なお、デフォルトのk因子や標準試料のk因子で評価したバルク組成は、表1に示した化学組成と比較して、Fe以外の全ての元素について濃度が高い傾向が認められた。

粒界偏析量については、Crでは $-3.46 \pm 0.21$  wt%, Mnでは $-0.28 \pm 0.07$  wt%, Moでは $-0.67 \pm 0.13$  wt%の範囲に値があり、これらの元素の偏析量についてはk因子の決定法の違いによるばらつきは小さいことが分かった。一方、NiとSiではそれぞれ $8.67 \pm 0.54$  wt%と $2.04 \pm 0.42$  wt%の範囲に値が認めら

表5 各決定法で求めたk因子により評価したBFB材の粒界組成とバルク組成および粒界偏析量 (wt%)

(a) 粒界組成							
k因子の決定法	Fe	Cr	Ni	Si	P	Mn	Mo
デフォルト	56.48	14.50	22.15	2.21	0.373	1.83	2.46
標準試料 (JSS 316)	54.11	14.26	24.28	3.03	0.350	1.91	2.06
標準試料 (JSS 304)	55.67	14.75	21.65	3.30	0.360	1.90	2.37
化学組成補正	59.46	14.46	20.58	2.17	0.263	1.34	1.72
ばらつきの範囲	56.79±2.67	14.50±0.25	22.43±1.85	2.74±0.56	0.318±0.055	1.63±0.28	2.09±0.37

(b) バルク組成							
k因子の決定法	Fe	Cr	Ni	Si	P	Mn	Mo
デフォルト	62.64	17.90	13.50	0.56	0.030	2.13	3.25
標準試料 (JSS 316)	61.15	17.93	15.07	0.79	0.030	2.27	2.78
標準試料 (JSS 304)	62.15	18.32	13.28	0.85	0.030	2.22	3.16
化学組成補正	65.46	17.71	12.45	0.55	0.021	1.55	2.26
ばらつきの範囲	63.30±2.16	18.02±0.30	13.76±1.31	0.70±0.15	0.026±0.004	1.91±0.36	2.76±0.49

(c) 粒界偏析量							
k因子の決定法	Fe	Cr	Ni	Si	P	Mn	Mo
デフォルト	-6.16	-3.39	8.65	1.64	0.343	-0.30	-0.79
標準試料 (JSS 316)	-7.03	-3.67	9.21	2.24	0.320	-0.35	-0.72
標準試料 (JSS 304)	-6.48	-3.57	8.37	2.46	0.330	-0.32	-0.79
化学組成補正	-6.00	-3.25	8.13	1.62	0.242	-0.21	-0.54
ばらつきの範囲	-6.52±0.52	-3.46±0.21	8.67±0.54	2.04±0.42	0.293±0.051	-0.28±0.07	-0.67±0.13

れ、k因子の決定法の違いによるばらつきが比較的大きいことが分かった。なお、Pについては0.293±0.051 wt%の範囲で値が変化した。

## 5. 考察

k因子の決定法の違いが粒界組成と粒界偏析量の定量評価結果に及ぼす影響をBFB材の粒界について測定されたTEM-EDSスペクトルを用いて調べた結果、粒界組成については、k因子の決定法が違うことによってCrとMn, Moで±0.3~0.4 wt%の範囲で値が変化し、Niでは±2 wt%, Siでは±0.6 wt%の範囲で値が変化した。また、粒界偏析量については、k因子の決定法による変化の範囲はCrやMoでは±0.1~0.2 wt%と小さいものの、NiとSiでは±0.4~0.5 wt%と比較的大きくなることが分かった。

この粒界組成と粒界偏析量のk因子の決定法による違いは、k因子が決定法ごとに異なることに起因する。表2に示したk因子を決定法ごとに比較する

と、デフォルトのk因子は、Si以外は標準試料で測定したk因子と比較的近い値であり、デフォルトのk因子でもスタンダード法と概ね近い分析結果が得られることが分かる。また、標準試料で測定したk因子については、JSS 316とJSS 304で互いに比較的近い値を示しており、標準試料ごとのk因子の違いは大きくないことが示唆される。一方、化学組成補正によるk因子は、全ての元素について他の決定法による値よりも低い値を示す傾向が認められた。これは、表5 (b)に示したデフォルトおよび標準試料のk因子を用いて評価した際のバルク組成が、Feを除いた全ての元素で表1に示した化学組成よりも高い濃度を示したことによる。バルク組成を定義した粒内の4点の測定データが粒内の平均的な組成を適切に代表するものであるならば、デフォルトおよび標準試料のk因子はBFB材の元素濃度を正確に評価できていない可能性がある。

化学組成補正によるk因子が他のk因子、特に標準試料による測定値よりも値が小さくなった原因として、吸収や蛍光励起の効果が標準試料の測定時

とBFB材の測定時とで異なっていた可能性がある。粒界偏析の分析を行う際には粒界面を電子ビームと平行にするために試料を大きく傾斜させる場合が多く、試料を傾斜させずに測定した標準試料と比べて発生した特性X線が検出器に届くまでに試料内を通過する距離が変化する。従って、試料の厚さが異なる場合と同様に吸収や蛍光励起の効果が異なることとなり、傾斜角度や検出器に対するジオメトリによってはより大きな影響を与える。さらに、傾斜角が異なると試料ホルダーによって特性X線が遮蔽される程度も変化し、このこともk因子の違いに影響を与える可能性がある。

これらの分析条件の違いについては、標準試料でk因子を測定する際になるべく分析対象と同様の測定条件（傾斜角度等）で行うことでその影響を小さくすることができるが、化学組成によりk因子を補正する方法では、前述の分析試料の厚さの問題も含め、分析条件の不一致を完全に回避することができる。化学組成による補正法での注意すべき点は、バルク組成として評価した平均濃度が粒内の平均的な組成を適切に代表しているかであるが、析出物等の局所的な組成変化に注意することで対応できる。このため、化学組成を用いてk因子を補正する方法が、簡便かつ正確にステンレス鋼の粒界偏析を定量評価できるk因子の決定法であると考えられる。

図1に示した照射ステンレス鋼の粒界偏析量の報告値には、同じ照射量でも報告者や材料によってCrとSi, Moで±1%程度、Niで±2%程度の違いが認められた。報告者ごとのk因子決定の任意性がこのばらつきの一因となっている可能性があったが、本研究で評価したk因子の決定法の違いによる粒界偏析量のばらつきの範囲は報告値に認められるばらつきの半分以下であり、k因子の決定法の違いが粒界偏析の定量評価結果に及ぼす影響は小さいことが確認された。

## 6.まとめ

BFB材の粒界について測定されたTEM-EDSスペクトルデータに対して、(1)デフォルトのk因子と(2)標準試料で測定したk因子、および(3)化学組成で補正したk因子の3種類のk因子を用いて評価した粒界組成と粒界偏析量を比較し、k因子の決定法の違いが照射ステンレス鋼の粒界偏析の定量評価結果に及ぼす影響の程度を調べた。

- 粒界組成については、k因子の決定法によってCrとMn, Moで±0.3～0.4 wt%の範囲で値が変化し、Niでは±2 wt%, Siでは±0.6 wt%の範囲で値が変化した。また、粒界偏析量については、k因子の決定法による変化の範囲はCrやMoでは±0.1～0.2 wt%と小さいものの、NiとSiでは±0.4～0.5 wt%と比較的大きくなることが分かった。
- 照射ステンレス鋼の粒界偏析量の報告値には、同じ照射量でも報告者や材料によってCrとSi, Moで±1%程度、Niで±2%程度の違いが認められた。報告者ごとのk因子決定の任意性がこのばらつきの一因となっている可能性があったが、本研究で評価したk因子の決定法による粒界偏析量の違いは報告値に認められるばらつきの半分以下であり、k因子の決定法の違いが粒界偏析の定量評価結果に及ぼす影響は小さいことが確認された。
- 化学組成を用いてk因子を補正する方法は、標準試料でk因子を測定する際の分析対象との測定条件の不一致による影響を完全に回避することができることから、簡便かつ正確にステンレス鋼の粒界偏析を定量評価できるk因子の決定法であることが分かった。

## 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ミクロ組織の分析, INSS JOURNAL, 26 (2019) NT-8.
- (6) 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.
- (7) 第20回電子顕微鏡大学講義テキスト, 日本顕微鏡学会 (2010).
- (8) G. Cliff and G.W. Lorimer, "The quantitative analysis of thin specimens," *J. Microscopy*, 103 (1975) 203-207.
- (9) Energy Dispersive X-ray Microanalysis An Introduction, Thermo Fisher Scientific Inc. (2008).
- (10) 堀田善治, 佐野毅, 根本実, 分析電子顕微鏡 エネルギー分散型X線定量分析の手法と応用, 日本金属学会会報, 28 (1989) 742-752.
- (11) 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.