BWR 照射ステンレス鋼の照射誘起偏析シミュレーション

川岸 礼佳¹ 川野 昌平¹ 小畑 稔² 川原田義幸¹

¹株式会社東芝電力システム社電力・社会システム技術開発センター

²株式会社東芝電力システム社核子エンジニアリングセンター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 7 (2009), pp. 518-526

© 2009 The Japan Institute of Metals

Simulation of Radiation Induced Grain Boundary Segregation in Stainless Steels under Boiling Water Reactor Conditions

Ayaka Kawagishi¹, Shohei Kawano¹, Minoru Obata² and Yoshiyuki Kawaharada¹

¹Power and Industrial Systems Research and Development Center, Power Systems Company, Toshiba Corporation, Yokohama 235-8523

²Isogo Nuclear Engineering Center, Power Systems Company, Toshiba Corporation, Yokohama 235-8523

The radiation induced segregation (RIS) at grain boundary (GB) in neutron irradiated type 316 stainless steel (SS) under boiling water reactor (BWR) condition was simulated by using the Fe-Cr-Ni-Si-Mo system model in which vacancy and interstitial mechanisms were considered for solute migration. The material constants used in the model were fixed to fit the experimental results on RIS at GB. The calculated depth and width of concentration profiles near GB in type 316 SS were comparable to the reported experimental results. The degrees of GB segregation were enhanced at lower neutron flux, and the tendency of flux dependence was similar to experimental results. The theoretical model is applicable to predict the RIS at GB to type 316 SS irradiated in BWR.

(Received December 25, 2008; Accepted April 13, 2009)

Keywords: stainless steel, boiling water reactor, neutron irradiation, radiation induced segregation, grain boundary, simulation

1. 緒 言

原子力発電プラントの炉内構造物は、高温水中で耐食性にすぐれるオーステナイト系ステンレス鋼で主に構成される。オーステナイト系ステンレス鋼が炉心付近で中性子照射を受けると、機械的特性や耐食性が次第に変化することが知られている。こうした中性子照射に伴う材料劣化事象の一つとして照射誘起応力腐食割れ(IASCC: Irradiation assisted stress corrosion cracking)があり、炉内構造物の長期健全性に関わる重要な課題である。沸騰水型原子炉(BWR: Boiling water reactor)においては制御棒シースやハンドル等で IASCC の発生事例が報告されており¹⁾、また加圧水型原子炉(PWR: Pressurized water reactor)ではバップルフォームポルトの損傷が報告されている²⁾。このため IASCC の発生メカニズムに基づいてステンレス鋼の照射劣化を予測するシミュレーション技術の開発や、高耐食性ステンレス鋼の開発が、現在行われている。

ステンレス鋼の IASCC を促進する要因の一つとして、照射誘起粒界偏析が挙げられる。すなわちステンレス鋼中の結晶粒界近傍の原子が中性子照射により移動し、粒界の Cr や Mo 量が選択的に減少することにより腐食特性が劣化し、高温水中で粒界型応力腐食割れ(IGSCC: Intergranular SCC)が発生すると考えられている^{3,4)}。照射誘起粒界偏析の機構

としては、はじき出しにより生じた空孔と溶質原子との位置交換に起因する空孔機構と、格子間原子が溶質原子との複合体として拡散する格子間原子機構の2つの機構があり、このような機構論に基づいた反応速度論的シミュレーション手法がこれまでに提案されている^{5,6)}。

ステンレス鋼の主要構成元素である Fe-Cr-Ni 3 元系として取り扱うモデルでは、一般的に空孔機構と格子間原子機構の2つの機構で照射誘起偏析がモデル化されている^{7,8)}。また Sakaguchi ら⁹⁾は Fe-Cr-Ni 3 元系の偏析に対する Si や P 等の添加元素の影響を検討するため、Fe-Cr-Ni-Si 4 元系のモデルを提案している。具体的には添加元素による点欠陥トラップ効果を点欠陥反応に取り込むもので、添加元素自体の偏析は取り扱われていない。さらに最近 Fukuya ら¹⁰⁾は、Sakaguchi らの Fe-Cr-Ni-Si 4 元系への拡張の考え方をを用いて、Fe-Cr-Ni-Si-Mo 5 元系モデルを提案した。この5元系モデルについて、拡散定数等の主要な物理定数に対する感度解析を行い、PWR 内で照射された冷間加工 316 ステンレス鋼の測定データに基づいて実効的な物理定数を設定した結果、粒界偏析データを解析により、よく再現できることを示した。

一方、ステンレス鋼の照射劣化は中性子束に依存することが知られており¹¹⁾、評価する照射材の中性子束条件下において照射誘起粒界偏析を精度よく予測できる必要がある。BWR 炉内構造物の高速中性子束は 10^{15} n/m²/s ($E > 1$ MeV)

のオーダーであり¹²⁾, 損傷速度では約 10^{-10} dpa/s に相当し³⁾, PWR 炉心構造物のコアパレルと比べても 1 桁小さい. BWR 炉内で照射されたステンレス鋼の粒界偏析を解析した例として, Fe-Cr-Ni 3 元系モデルを用いた SUS304 に関する論文¹³⁾があるが, SUS316 についてはまだ報告されていない.

そこで本研究では, BWR 炉内で照射されたステンレス鋼に対する Fe-Cr-Ni-Si-Mo 5 元系モデルの適用性を検討することを目的とした. BWR の照射条件において, 粒界偏析に対する主要な物理定数の感度解析を実施し, 報告されている BWR 照射 316 ステンレス鋼の粒界偏析測定データを再現する実効的な物理定数を設定した. そして, ステンレス鋼中の粒界偏析に及ぼす照射量や中性子束の影響を解析し, 実験データと解析結果との比較を行った. また, 粒界偏析に与える中性子束の影響を検討したので報告する.

2. 計 算 方 法

2.1 計算モデル

金属材料が中性子照射を受けると, 中性子による原子のはじき出しにより空孔と格子間原子が生じる. 生じた空孔や格子間原子の拡散により, 溶質原子の偏析が生じる. 拡散の具体的な機構として, 溶質原子と空孔とが位置交換する空孔機構, 溶質原子と格子間原子の複合体が拡散する格子間原子機構があり, Fig. 1 に概要を示す.

拡散に関わる空孔, 格子間原子, 溶質原子それぞれの濃度の時間変化は, 以下の微分方程式で記述される.

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \eta G_{\text{dpa}} - R_{v-i} C_v C_i - D_v \sum_d (C_v - C_v^0) S_v^d - \nabla J_v \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \eta G_{\text{dpa}} - R_{v-i} C_v C_i - D_i C_i \sum_d S_i^d - \nabla J_i \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla J_k \quad (3)$$

ここで, C_d ($d=i, v$) は空孔濃度および格子間原子濃度, C_k ($k=\text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}$) は各溶質原子の濃度であり, J_v, J_i, J_k

Vacancy mechanism (inverse-Kirkendall effect)

Interstitial mechanism (dumbbell model)

Fig. 1 The radiation induced segregation (RIS) mechanism in the Fe-Cr-Ni-Si-Mo system model.

($k=\text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}$) は空孔, 格子間原子, 各溶質原子のフラックスである. η は欠陥生成効率, G_{dpa} は損傷速度 (dpa/s), R_{v-i} は空孔と格子間原子の再結合速度, D_v, D_i は空孔および格子間原子の拡散定数, S_v^d, S_i^d は空孔および格子間原子に対する欠陥 d のシンク強度である. C_v^0 はシンク近傍における熱平衡空孔濃度であり, 空孔形成エントロピー S_v^f と空孔形成エンタルピー E_v^f を用いて, 次の式で与えた.

$$C_v^0 = \exp \left(\frac{S_v^f}{k} \right) \exp \left(\frac{E_v^f}{kT} \right) \quad (4)$$

ここでは空孔形成エンタルピー E_v^f は, マトリクス中での値と同じであると仮定した.

空孔, 格子間原子, 各溶質原子のフラックスは以下の式で表される.

$$J_v = -D_v \nabla C_v - \sum_k C_v d_k^v \nabla C_k \quad (5)$$

$$J_i = -D_i \nabla C_i - \sum_k C_i d_k^i \nabla C_k \quad (6)$$

$$J_k = -D_k \nabla C_k + C_k (d_k^v \nabla C_v - d_k^i \nabla C_i) \quad (7)$$

ここで D_k ($k=\text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}$) は各溶質原子の照射促進拡散係数, D_d ($d=i, v$) は各点欠陥の拡散係数, d_k^v, d_k^i はそれぞれ空孔機構および格子間原子機構による各溶質原子の部分拡散係数, β_k は各溶質原子と格子間原子の結合因子である.

空孔の拡散係数 D_v は, 溶質原子の部分拡散係数 d_k^v と濃度 C_k の積の和で表される. 格子間原子の拡散係数 D_i は, 溶質原子の部分拡散係数, 溶質原子と格子間原子の結合因子, および溶質濃度の積の和で表される. 以上より, 点欠陥の拡散係数は以下の式で与えられる.

$$D_v = \sum_k d_k^v C_k \quad (8)$$

$$D_i = \sum_k d_k^i \beta_k C_k \quad (9)$$

溶質原子の照射促進拡散係数は, 各溶質原子について, 空孔と格子間原子濃度を用いて次式で表される.

$$D_k = d_k^v C_v + d_k^i \beta_k C_i \quad (10)$$

部分拡散係数は次式で与えられる.

$$d_k^d = \frac{1}{6} v_{k-d} \lambda_d^2 Z_d \exp \left(-\frac{E_{k-d}^m}{kT} \right) \quad (11)$$

ここで, v_{k-d} は k 原子に対する点欠陥 d ($d=i, v$) の振動数因子, E_{k-d}^m は移動エネルギー, Z_d は配位数, λ_d はジャンプ間距離である. 本研究で対象とする SUS316 ステンレス鋼は FCC 金属であることから $Z_v=12, Z_i=8, \lambda_v=\lambda_i=a_0/\sqrt{2}$ とし, 式(11)は以下ようになる.

$$d_k^v = v_v \omega_{kv} a_0^2 \exp \left(-\frac{E_{k-v}^m}{kT} \right) \quad (12)$$

$$d_k^i = \frac{2}{3} v_i \omega_{ki} a_0^2 \exp \left(-\frac{E_{k-i}^m}{kT} \right) \quad (13)$$

ω_{k-d} は k 原子に対する各点欠陥の相対ジャンプ率, v_d ($d=i, v$) は各点欠陥の振動数因子, a_0 は格子定数である. このとき各元素の部分拡散係数については, 振動数因子 v_d に対する相対ジャンプ率 ω_{k-d} を元素ごとに变化させた. 具体的には Fe の相対ジャンプ率 $\omega_{\text{Fe}-d}$ を 1 とし各元素の相対的な比率をそれぞれ設定した.

格子間原子と溶質原子 k との結合因子は, 次式で表される.

$$\beta_k = \frac{\exp(E_{k-i}^b/kT)}{\sum_k C_k \exp(E_{k-i}^b/kT)} \quad (14)$$

E_{k-i}^b は格子間原子と各溶質原子の結合エネルギーである。結合因子 β_k は、格子間原子の移動に伴って運ばれる溶質原子のうち k 原子が占める割合を意味する。各溶質原子に異なる結合エネルギーを与えることにより、格子間原子機構での偏析しやすさが区別される。

本モデルにおける点欠陥シンの取り扱いについて以下に説明する。BWR においては照射温度が 288°C と低く、点欠陥集合体として転位ループの形成が主であり、キャビティは形成されないことが報告されている¹⁴⁾。キャビティ発生の有無は照射温度に依存し、300°C 付近では何も形成されないか、形成されても極めて微細な He バブルや微細ボイドであると考えられる。また、PWR の計算結果によれば、転位ループの形成を考慮しても、しない場合と偏析挙動にほとんど影響がないと報告されている¹⁰⁾。そこで本モデルでは点欠陥シンクとして、照射前に存在するネットワーク転位のみを考慮した。また、粒界近傍の無欠陥領域は照射初期に消失するため¹⁴⁾、粒界からの距離によるシンクの変化はないと仮定した。

本モデルでは、周期的な結晶粒構造を用いており、結晶粒の中心位置において、以下のように境界条件を与えた。

$$j_k(L, t) = 0 \quad (k = \text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}) \quad (15)$$

$$j_d(L, t) = 0 \quad (d = v, i) \quad (16)$$

また、結晶粒界においては、フラックスは 0、各点欠陥濃度は熱平衡空孔濃度 C_v^q および熱平衡格子間原子濃度 C_i^q として、以下のように境界条件を与えた。

$$J_k(0, t) = 0 \quad (k = \text{Fe, Cr, Ni, Si, Mo}) \quad (17)$$

$$C_d(0, t) = C_d^q \quad (d = v, i) \quad (18)$$

2.2 BWR 照射 316 ステンレス鋼の粒界偏析測定データ

BWR で照射された SUS316 ステンレス鋼の粒界偏析を測定した研究事例として以下の報告がある。Asano ら¹⁵⁾は、炉内で照射された SUS316 製インコアチューブ (0.005C–0.58Si–1.73Mn–0.021P–0.006S–13.10Ni–16.55Cr–2.25Mo–Fe、中性子照射量：4.0, 9.2×10^{25} n/m², $E > 1$ MeV) から分析用試験片を採取し、粒界からの距離が 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 nm での 6 元素 (Fe, Cr, Ni, Si, Mo, P) の組成を FEG–STEM と EDS により測定した結果を報告している。Chatani ら¹⁶⁾は、BWR 炉内構造物の SUS316 製トップガイド (0.059C–0.83Si–1.62Mn–0.030P–0.006S–11.46Ni–17.40Cr–2.39Mo–Fe、中性子照射量：0.20– 1.3×10^{25} n/m², $E > 1$ MeV) から分析用試験片を採取し、粒界からの距離 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50 nm での 6 元素 (Fe, Cr, Ni, Si, Mo, P) の組成を FEG–STEM と EDS により $\phi 2$ nm の電子プローブ径を用いて測定した。中性子束の範囲は、Asano らのデータは $2 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17}$ n/m²/s であり、Chatani らのデータは $5 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{16}$ n/m²/s である。本研究では、これらの測定データを用いて以下に示す物理定数の感度解析および計算条件による計算結果との比較を行うとともに、中性子束の影響を検討した。

※電界放射走査型透過電子顕微鏡 (FEG–STEM) とエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS)

2.3 感度解析方法

Fe–Cr–Ni–Mo–Si 5 元系モデルを BWR 照射 316 ステンレス鋼に適用するにあたり、粒界での溶質原子の偏析量に対する物理定数の影響を調べ、感度解析を行った。そして影響の大きい物理定数に対して、実験データを再現するように設定した。この際、実験データの空間分解能に合わせて計算結果の補正を行う必要がある。粒界組成は FEG–STEM と EDS を用いて電子プローブ径 2 nm で測定されており、測定電子ビームは、ビーム内で電流密度分布を持つ。そこで、2 次元ガウス分布の電流密度を仮定して、空間分解能の補正を行った¹⁰⁾。なお、初期偏析の影響は実験データとして報告されていないため、本解析では考慮していない。

感度解析した各物理定数の検討範囲を Table 1 に示す。影響度を調べる物理定数を検討範囲内で変化させ、その他の物理定数に代表値を入力した。式 (12) の空孔の移動エネルギー E_{v-v}^m については、文献 8) および 10) の使用値 1.2 eV および 1.5 eV の範囲内で変化させた。空孔機構における部分拡散係数の大小関係を Ni < Fe < Cr < Mo < Si と仮定して¹⁰⁾ 相対ジャンプ率 ω_{k-v} の代表値を設定し、大小関係を満足する範囲で各元素の ω_{k-v} を変化させた。また、格子間原子機構については、Si の抑制効果と Ni の促進効果を考慮して部分拡散係数の大小関係を Ni < Fe = Cr = Mo < Si と仮定し¹⁰⁾、式 (13) の相対ジャンプ率 ω_{k-i} を設定した。Table 1 に示した式 (13) の格子間原子の移動エネルギー E_{i-i}^m の設定値 1.1 eV は、例えば、報告されている Ni の自己拡散の移動エネルギー 0.15 eV¹⁷⁾ と比べて大きい。文献 17) の値は、Fig. 1 に示した混合ダンベル移動機構において単純な移動に要するエネルギーであるが、格子間原子はダンベル状態で籠鳥運動や回転運動を起こして移動する。また、実用鋼の C, N 等は格子間原子をトラップして偏析を抑制することが知られている¹⁸⁾。PWR 照射材の計算¹⁰⁾ では、これらの籠鳥運動や回転運動、トラップ効果を考慮して E_{i-i}^m に 1.1 eV が設定されており、本研究の解析においても同様の考えに基づい

Table 1 Parameters used in sensitivity analysis.

Parameter	Standard value	Used in sensitivity analysis
Migration energy of Vacancy E_{v-v}^m (eV)	1.5	1.3, 1.4, 1.5
Relative jump frequency of Cr via vacancy ω_{Cr-v}	1.2	1.1, 1.2, 1.3
Relative jump frequency of Ni via vacancy ω_{Ni-v}	0.5	0.4, 0.5, 0.6
Relative jump frequency of Si via vacancy ω_{Si-v}	3	3, 5, 7
Relative jump frequency of Mo via vacancy ω_{Mo-v}	2	2, 4, 6
Migration energy of interstitial E_{i-i}^m (eV)	1.1	0.7, 0.9
Relative jump frequency of Ni via interstitial ω_{Ni-i}	1.4	1.2, 1.4, 1.6
Relative jump frequency of Si via interstitial ω_{Si-i}	0.5	0.3, 0.5, 0.7
Binding energy between Ni and interstitial E_{Ni-i}^b (eV)	0	0, 0.01, 0.02
Binding energy between Si and interstitial E_{Si-i}^b (eV)	0.2	0.15, 0.2, 0.25

て $E_{\text{Fe}-i}$ を設定した. 式(14)の結合エネルギー $E_{\text{Fe}-i}$ はアンダーサイズ原子 Ni と Si について影響度を評価し, 0~0.02 および 0.15~0.25 の範囲で変化させた¹⁰⁾.

2.4 計算条件

感度解析で最適化した物理定数を使用し, 実験データでの

照射条件にて Fe, Cr, Ni, Si, Mo 各溶質原子の粒界偏析量を計算し, 欠乏幅と中性子束依存性を調査した. 解析における照射量および中性子束範囲はそれぞれ $0.2 \sim 9.2 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, $5 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{16} \text{ n/m}^2/\text{s}$ とした. なお, 計算に使用する損傷速度は, 中性子束から $1 \text{ dpa} = 7 \times 10^{24} \text{ n/m}^2/\text{s}$ ($E > 1 \text{ MeV}$) の関係³⁾を用いて求めた.

Fig. 2 Calculated results of radiation induced segregation at grain boundary as functions of variable parameters; neutron fluence: $9.2 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, neutron flux: $5.4 \times 10^{17} \text{ n/m}^2/\text{s}$, temperature: 288°C.

照射温度は BWR 炉内で想定される 288°C とし、対象材料は 316 ステンレス鋼とした。実験データのステンレス鋼は固溶化熱処理されているため、初期ネットワーク転位密度を $1 \times 10^{10} \text{ n/m}^2$ と設定した。

3. 結果および考察

3.1 感度解析と物理定数の決定

溶質原子の偏析量に対する物理定数の影響度を Fig. 2 に示す。これは、照射量 $9.2 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 、中性子束 $5.4 \times 10^{17} \text{ n/m}^2/\text{s}$ 、温度 288°C の条件である。粒界偏析量に対して大きく影響を与える物理定数として、空孔移動エネルギー、Ni と空孔のジャンプ頻度、Ni と格子間原子のジャンプ頻度、Ni と格子間原子の結合エネルギー、Si と格子間原子のジャンプ頻度、Si と格子間原子の結合エネルギーが粒界偏析に対して影響が大きい。また、溶質原子の中では特に Ni が物性値変化の影響を受けやすい。

実験データに基づいて決定した物理定数の値を、PWR 照射材に基づいて最適化された値¹⁰⁾と比較して Table 2 に示す。これらの値は PWR 照射材で最適化された値とほぼ同等であった。

Fig. 3 に、粒界での溶質原子 Fe, Cr, Ni, Si, Mo の偏析量について、実験データ^{15,16)}と Fe-Cr-Ni-Si-Mo 5 元系モデルで得られた計算結果との関係を示す。いずれの溶質原子もほぼ 1 : 1 の関係を示し、Fe-Cr-Ni-Si-Mo 5 元系モデルによる計算結果は BWR 照射材の実験結果を良く再現した。したがって PWR に比べて中性子束が小さい BWR 照射材に対しても本モデルが適用可能であるといえる。

Fig. 4 に、粒界近傍における溶質原子 Cr, Ni, Mo の濃度変化分布の計算結果を実験データと比較して示す。照射量は 2.0×10^{24} , 5.4×10^{24} および $1.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 、照射温度 288°C である。各元素の粒界偏析量の計算結果は、照射量とともに大きくなる傾向を示し、Cr と Mo は減少し Ni は増加する。感度解析で設定した物理定数を用いているため、照射に伴う

偏析量の解析値は、実験データとよく一致している。また、粒界偏析が生じている Cr および Mo の欠乏幅は、照射量 $1.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ において約 $\pm 6 \text{ nm}$ であり、粒界偏析の欠乏幅も解析が測定結果をよく再現することが確認された。

Fig. 5 に、中性子束 3×10^{15} , 3×10^{16} および $3 \times 10^{17} \text{ n/m}^2/\text{s}$ 、照射温度 288°C における Cr, Ni, Mo, Si の粒界偏析量と照射量との関係を、実験データ^{15,16)}とともに示す。実験データの中性子束は、 $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17} \text{ n/m}^2/\text{s}$ ^{15,16)} の範囲である。各中性子束において、照射量が高くなるほど偏析が促進される計算結果が与えられ、中性子束の影響についても、本解析は再現性がよいことが確認された。Mo の実験データのうち照射量 $5.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ で逆偏析が認められるが、これは初期偏析の影響と考えられる。

3.2 中性子束の影響

Fig. 6 に、照射量 $1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 、照射温度 288°C における Fe, Cr, Ni, Si, Mo の粒界偏析量と中性子束の関係を示す。中性子束が低いほど粒界偏析が促進される傾向であり、Cr, Mo は欠乏し Ni, Si は濃縮する。ここで中性子束 ϕ と偏析量 ΔC の関係について、 $\Delta C = a \times (\phi)^n$ 型の n 乗式で整理を試みた。 a と n は定数である。Fe, Cr, Ni, Si, Mo の偏析量は、中性子束に対してそれぞれ、 $n = 1/5, 1/6, -1/5, -1/5, 1/10$ 乗に比例する結果となった。 n 値に関する検討は従来報告されていないが、粒界偏析に及ぼす中性子束の影響については実験や解析による検討が行われている。Watanabe ら⁸⁾は Fe-Cr-Ni 3 元系モデルを用いて Fe-18Cr-12Ni(at%) 合金の粒界偏析に及ぼす中性子束の影響を解析した結果、照射温度 300°C では中性子束の増加とともに粒界偏析が抑制される解析結果が得られ、その原因として照射欠陥の再結合が高中性子束側で促進される効果を指摘した。Watanabe ら

Table 2 Parameters used in calculation.

Parameter	Present study	Fukuya ¹⁰⁾
Migration energy of Vacancy E_{v}^{m} (eV)	1.5	1.5
Relative jump frequency of vacancy ν_{v} (/s)	1.5×10^{13}	1.5×10^{13}
Relative jump frequency of Fe via vacancy $\omega_{\text{Fe-v}}$	1	1
Relative jump frequency of Cr via vacancy $\omega_{\text{Cr-v}}$	1.2	1.1
Relative jump frequency of Ni via vacancy $\omega_{\text{Ni-v}}$	0.6	0.4
Relative jump frequency of Si via vacancy $\omega_{\text{Si-v}}$	3	3
Relative jump frequency of Mo via vacancy $\omega_{\text{Mo-v}}$	2	1.5
Migration energy of interstitial E_{i}^{m} (eV)	1.1	1.1
Relative jump frequency of interstitial ν_{i} (/s)	1.5×10^{12}	1.5×10^{12}
Relative jump frequency of Fe via interstitial $\omega_{\text{Fe-i}}$	1	1
Relative jump frequency of Cr via interstitial $\omega_{\text{Cr-i}}$	1	1
Relative jump frequency of Ni via interstitial $\omega_{\text{Ni-i}}$	1.4	1.3
Relative jump frequency of Si via interstitial $\omega_{\text{Si-i}}$	0.5	0.5
Relative jump frequency of Mo via interstitial $\omega_{\text{Mo-i}}$	1.1	1.1
Binding energy between Ni and interstitial $E_{\text{Ni-i}}^{\text{b}}$ (eV)	0	0
Binding energy between Si and interstitial $E_{\text{Si-i}}^{\text{b}}$ (eV)	0.15	0.2
Defect production efficiency η	0.03	0.03

Fig. 3 Comparison of calculated results and experimental data^{15,16)} of grain boundary segregation in type 316 stainless steel.

Fig. 4 Comparison of (1) calculated results and (2) experimental data¹⁵⁾ of concentration profiles of alloying elements near grain boundary in type 316 stainless steels after boiling water reactor irradiation.

の解析結果を前述の n 乗式で整理すると、照射温度 300℃、照射量 3 dpa、損傷速度が $10^{-8} \sim 10^{-7}$ dpa/s の範囲では、Cr と Ni の n 値はそれぞれ $1/3$ 、 $-1/5$ となっている。また Allen ら¹⁹⁾は高速炉 EBR-II で照射されたステンレス鋼部材について、損傷速度の粒界偏析への影響を実験データに基づいて検討した。例えば照射温度 279℃、照射量 10～19 dpa、損傷速度が $2 \times 10^{-8} \sim 6.6 \times 10^{-8}$ dpa/s のとき、304 ステンレス鋼中の Cr および Ni の粒界偏析は、損傷速度低で大きいと報告している。この条件での Cr, Ni の n 値は、 $n = 1/4$ 、 $-2/5$ となっている。Watanabe らの結果は、 5×10^{-4} dpa/s の高い損傷速度のデータにあわせたモデル予測であること、Allen らのデータは狭い範囲の中性子束のデータであることを考慮すると、本検討の BWR 相当の中性子束範囲 (損傷速度では $10^{-10} \sim 10^{-8}$ dpa/s) で照射されたステンレス鋼の Ni や Cr で予想される、 n の絶対値が $1/6 \sim 1/5$ 乗の依存性は定性的に妥当であると考えられる。

粒界偏析量に及ぼす中性子束の影響を以下に考察する。Fig. 7 に照射量 1×10^{25} n/m²、照射温度 288℃、中性子束 $3 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{17}$ n/m²/s の条件での粒界付近における、格子間原子濃度と空孔濃度の中性子束依存性を示す。縦軸の単位は原子分率である。中性子束が大きいほど、粒界近傍の空孔と格子間原子の平衡濃度は高くなることがわかる。

粒界近傍での点欠陥の反応を検討するため、粒界近傍の 5

nm の位置における、式(1)および式(2)で表される空孔濃度および格子間原子濃度の時間変化に対する右辺の各項の寄与の大きさを、中性子束をパラメータとして Fig. 8 に示す。ここで、右辺の第 1 項は中性子照射による欠陥の生成 (Production)、第 2 項は欠陥の再結合による消滅 (Recombination)、第 3 項はネットワーク転位をシンクとする欠陥の消滅 (Sink)、第 4 項は各欠陥の勾配による流出 (Flow) を表している。各寄与の大小の比較を容易にするため、Fig. 8 の縦軸では絶対値で示した。いずれの欠陥においても、中性子束が増加するに従い各項の寄与が増加している。Fig. 8 は、今回検討した溶体化材の低中性子束の BWR 照射では、空孔、格子間原子ともに、再結合とシンクに吸収されて消失する割合は小さく、生成した点欠陥の大部分は濃度勾配に従う粒界方向への流出により失われていることを示している。Fig. 7 では、低中性子束ほど平衡点欠陥濃度が低いことが示されているので、低中性子束で生成した点欠陥は、高中性子束の場合よりも流出する点欠陥が多いことを示している。照射誘起偏析は濃度勾配により生ずる点欠陥の流れで生ずるため、Fig. 6 に示されたように、粒界方向への流れの大きい低中性子束の方が偏析は進行しやすいこととなると考えられる。なお、Fig. 8 では中性子束の増加による変化は再結合が他の項よりも大きい。一般に、損傷速度が高くなると再結合の割合が大きくなり、点欠陥の平衡濃度が低くなるため偏析

Fig. 5 Comparison of the calculated grain boundary segregation with results of experimental data^{15,16)} as function of neutron fluence for different neutron flux in type 316 stainless steel.

が抑制されると考えられる。Fig. 8の再結合の傾向を外挿すると、再結合の割合が大きくなり生成項に近くなるのは、今回検討したBWRのような低中性子束領域よりも2桁以上高い中性子束と考えられる。そのような場合は損傷速度で 10^{-5} dpa/s以上に対応し、イオン照射等で得られる領域である。低中性子束領域で、中性子束が低いほど粒界偏析が大きくなる傾向は、再結合による平衡点欠陥濃度の減少ではなく、点欠陥が効率よく粒界に流れることにより生ずるものと考えられる。照射誘起偏析に及ぼす中性子束あるいは損傷速度の影響のメカニズムは、中性子束あるいは損傷速度の範囲に依存し、また、シンク強度にも依存することが予想される。軽水炉のような低中性子束領域で中性子束等の影響を確かめられるデータは非常に少なく今後のデータの蓄積が待たれるが、本研究ではモデルの適用により中性子束依存性が確

Fig. 6 Neutron flux dependence of calculated grain boundary segregation in type 316 stainless steel.

Fig. 7 Neutron flux dependence of calculated vacancy and interstitial concentrations in type 316 stainless steel.

Fig. 8 Calculated results of neutron flux dependence of contribution of each term in type 316 stainless; (a) vacancy, (b) interstitial.

かに存在し、絶対値で1/5程度の依存性を示すことが確認できた。

今回採用したFe-Cr-Ni-Si-Mo 5元系モデルならびに最適化した物理定数を用いて計算した結果は、実験データで得られた粒界近傍でのCr, Ni, Moの濃度変化の幅および深さ、粒界における溶質原子Fe, Cr, Ni, Si, Moの偏析量をよく再現しており、BWR照射316ステンレス鋼へ適用できることが示された。

4. 結 論

本研究では、BWRで照射されたステンレス鋼に対するFe-Cr-Ni-Si-Mo 5元系モデルの適用性を検討することを目的とし、BWRの照射温度条件288℃において、粒界偏析に対する主要な物理定数の感度解析を実施した。そして報告されているBWR照射316ステンレス鋼の粒界偏析測定データを再現するように物理定数を最適化した。また、BWR照射316ステンレス鋼中の粒界偏析に及ぼす照射量、中性子束の影響を実験データと解析結果との比較を行った。その結

果、以下の知見が得られた。

(1) 照射誘起偏析に関する拡散定数等の主要な物理定数のうち、空孔移動エネルギー、Niと空孔のジャンプ頻度、Niと格子間原子のジャンプ頻度、Niと格子間原子の結合エネルギー、Siと格子間原子のジャンプ頻度、Siと格子間原子の結合エネルギーが粒界偏析に対して影響が大きい。

(2) 最適化を行った物理定数を用いて、BWR照射316ステンレス鋼の照射誘起偏析を解析したところ、実験データで得られた粒界近傍でのCr, Ni, Moの濃度変化の幅や粒界における溶質原子Fe, Cr, Ni, Si, Moの偏析量をよく再現することができた。

(3) 最適化したモデルにより低中性子束領域での中性子束依存性を調べた結果、粒界偏析は中性子束の約1/5乗の依存性を示すことがわかった。

(4) Fe-Cr-Ni-Mo-Si 5元系モデルによりBWR照射316ステンレス鋼の照射誘起偏析の解析が可能である。

本研究を遂行する上で多大なるご協力をいただいた株式会社原子力システム研究所 福谷耕司博士に謝意を表します。

文 献

- 1) P. L. Andresen, F. P. Ford, S. M. Murphy and J. M. Perks: Proc. the 4th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System –Water Reactors, NACE, (1990) pp. 83–121.
- 2) D. J. Edwards, F. A. Garner, B. A. Oliver and S. M. Bruemmer: Proc. the 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System –Water Reactors, NACE, (2002) Paper 62.
- 3) S. M. Bruemmer, E. P. Simonen, P. M. Scott, P. L. Andresen, G. S. Was and J. L. Nelson: J. Nucl. Mater. **274**(1999) 299–314.
- 4) M. Yamawaki, T. Onchi, K. Fukuya, T. Nakamura, F. Takahashi, T. Tsukada and S. Uchida: J. Nucl. Science and Technology **47**(2005) 385–397.
- 5) T. R. Allen, J. T. Busby, G. S. Was and E. A. Kenik: J. Nucl. Mater. **255**(1998) 44–58.
- 6) E. P. Simonen and S. M. Brummer: J. Nucl. Mater. **239**(1996) 185–193.
- 7) A. M. Yacout, N. Q. Lam and J. F. Stubbins: Nucl. Instrum. Methods in Physics Research B **42**(1989) 49–60.
- 8) S. Watanabe, N. Sakaguchi, N. Hashimoto and H. Takahashi: J. Nucl. Mater. **224**(1995) 158–168.
- 9) N. Sakaguchi, H. Takahashi and H. Ichinose: Mater. Trans. **46**(2005) 440–444.
- 10) K. Fukuya and K. Fujii: J. Institute of Nuclear Safety System **14**(2007) 136–155.
- 11) T. Torimaru, M. Kodama, S. Tanaka, T. Nakamura, K. Asano and K. Kumagai: J. ASTM International **2**(2005) Paper ID JAI12843.
- 12) K. Nakata, S. Kasahara, H. Takeda and M. Oishi: Proc. the 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System –Water Reactors, NACE, (1999) pp. 767–774.
- 13) Y. Isobe, N. Shigenaka, T. Hashimoto, K. Nakata, M. Kodama, K. Fukuya and K. Asano: J. Nucl. Science and Technology **36**(1999) 282–287.
- 14) S. Nakahigashi, M. Kodama, K. Fukuya, S. Nishimura, S. Yamamoto, K. Saito and T. Saito: J. Nucl. Mater. **179–181**(1991) 1061–1064.
- 15) K. Asano, K. Fukuya, K. Nakata and M. Kodama: Proc. the 5th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System –Water Reactors, NACE, (1991) pp. 838–843.
- 16) K. Chatani, Y. Kitsunai, M. Kodama, S. Suzuki, Y. Tanaka, S. Ooki, S. Tanaka and T. Nakamura: Proc. the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System –Water Reactors, NACE, (2005) pp. 349–356.
- 17) R. W. Chan and P. Hasen: Physical Metallurgy, 4th, revised and enhanced edition, volume II, (North-Holland, 1996) p. 1710.
- 18) F. Kano, K. Fukuya, S. Hamada and Y. Miwa: J. Nucl. Mater. **258–263**(1998) 1713–1717.
- 19) T. R. Allen, J. I. Cole, E. A. Kenik and G. S. Was: J. Nucl. Mater. **376**(2008) 169–173.