Fe-Cu 合金における欠陥形成の損傷速度依存性に関するモデル計算

柳田 誠也^{1,*1} 義家 敏正¹ 井野 博満²

¹京都大学原子炉実験所

²法政大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 2 (2000), pp. 115-124

© 2000 The Japan Institute of Metals

A Model Calculation for Irradiation Rate Dependence of Defect Structure in Fe-Cu Alloy

Seiya Yanagita^{1,*1}, Toshimasa Yoshiie¹ and Hiromitsu Ino²

¹Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori 590-0494

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Hosei University, Koganei 184-8584

We performed a model calculation of damage rate dependence on defect structures and mechanical property changes in Fe-Cu model alloy. The model was based on the rate theory, and focused on the nucleation and growth of point defect clusters and Cu clusters. The effect of irradiation cascade was introduced as the direct formation of small point defect clusters in cascade. We assumed that the production rate of irradiation cascade was proportional to that of Frenkel pairs. We also took into account the instability of small point defect clusters caused by thermal dissociation. We assumed that interstitials, vacancies and copper atoms were the mobile defects. From the result of this model calculation, we estimated the yield stress change in Fe-Cu model alloy using Orowan and Russel-Brown models. The concentrations of interstitial and vacancy clusters increased with increasing the damage rate, whereas their average radii decreased. On the other hand, both of the concentration and the average radius of copper clusters increased with decreasing the damage rate. This dependence is caused by the difference in the number of jumps of vacancies before annihilation since copper atoms migrate by vacancy mechanism. The major factor of yield stress change varies depending on the damage rate. At the lower damage rate, the change is caused by the copper clusters, and at the higher damage rate, it is by the defect clusters. In the Russel-Brown model, the transition region appears around $P=10^{-8}$ dpa/s. This transition region falls between the irradiation conditions of power and test reactors. Hence, the effect of damage rate should be carefully considered when one interpretes results of accelerated irradiation tests.

(Received August 16, 1999; In Final Form November 19, 1999)

Keywords: irradiation rate dependence, model calculation, rate theory, radiation effect, copper precipitation, the Russel-Brown model

1. 緒 言

銅は 873 K 以下の温度では鉄中にほとんど固溶せず、また鉄と銅は全組成範囲において金属間化合物を作らないので、Fe-Cu 合金を時効すると銅が析出する。原子炉圧力容器の材料である低合金鋼中に銅が含まれていると、原子炉運転中に受ける中性子照射のために、通常では拡散が遅くて析出が起こらないような低温(～573 K)で銅が析出し、材料の脆化を引き起こす。日本の原子炉の圧力容器鋼に含まれる銅濃度の年次変化が文献¹⁾に示されているが、これを見ると、一般に建造年代の古い原子炉圧力容器ほど材料中の銅濃度が高い。それら古い原子炉においては、銅の析出の影響はより重大である。

照射による材料の性質の変化を事前に予測するために、加

速照射試験が行われている。これは実際よりも大きな損傷速度で照射を行って、その組織・性質の変化から実際の圧力容器の性質の変化を予測するものである。この方法は、「等しい量の照射を受けた同質の材料の性質変化は、損傷速度によらずほぼ等しい」ということを前提にしている。しかし、Gundremmingen 原子炉の圧力容器鋼材の試験結果²⁻⁴⁾や、HFIR における異常脆化の実験結果⁵⁾は、欠陥形成に関して照射量のみでなく、損傷速度もまた重要なパラメータである可能性を強く示唆し、多くの研究者の関心を引いた。損傷速度依存性を中心に取り扱った研究としては、Kiritani の研究⁶⁾、Stoller の研究^{7,8)}などがある。また、日本原子力学会の一連の報告書⁹⁾においては、損傷速度依存性に加えて鉄中の銅原子の挙動に関する研究結果が報告されている。

損傷速度や照射時の温度など、照射条件の制御の難しさに起因する材料照射実験の困難を補う手法として、モデル計算が行われている。材料照射実験を対象としたモデル計算は、例えば Sizmann の研究¹⁰⁾などのように、以前から行われてきたが、計算機の性能が向上した近年は、より盛んに行われるようになった。本研究は、Fe-Cu 合金について、反応速

*1 京都大学大学院生；大学院工学研究科機械物理工学専攻 (Graduate Student, Kyoto University; Department of Engineering Physics and Mechanics, Graduate School of Engineering)

度論に基づいた点欠陥反応のモデルを作成し、損傷速度を変えた場合の点欠陥およびその集合体の濃度・大きさの変化を調べることを目的とする。また、計算結果をもとにして、Orowan モデル¹¹⁾および Russel-Brown モデル¹²⁾に基づく降伏応力変化の評価も行う。

2. 計 算 モ デ ル

2.1 原子空孔・格子間原子およびそのクラスターに関する式

2.1.1 原子空孔の濃度 C_V および格子間原子の濃度 C_I の時間変化

原子空孔と格子間原子のみが移動可能とすると、それらの濃度の照射下における時間変化は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dC_V}{dt} = & P_V - C_S M_V C_V - Z_{I,V} (M_I + M_V) C_I C_V \\ & - 2Z_{V,V} C_V M_V C_V - Z_{V,VC} C_{VC} M_V C_V - Z_{V,IC} C_{IC} M_V C_V \\ & - Z_{V,V_2} C_{V_2} M_V C_V - Z_{V,I_2} C_{I_2} M_V C_V + Z_{I,V_2} C_{V_2} M_I C_I \\ & - Z_{V,V_3} C_{V_3} M_V C_V - Z_{V,I_3} C_{I_3} M_V C_V + 2Z_{V_2} B_{V_2} M_V C_{V_2} \\ & + Z_{V_3} B_{V_3} M_V C_{V_3} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_I}{dt} = & P_I - C_S M_I C_I - Z_{I,V} (M_I + M_V) C_I C_V \\ & - 2Z_{I,I} C_I M_I C_I - Z_{I,IC} C_{IC} M_I C_I - Z_{I,VC} C_{VC} M_I C_I \\ & - Z_{I,I_2} C_{I_2} M_I C_I - Z_{I,V_2} C_{V_2} M_I C_I + Z_{V,I_2} C_{I_2} M_V C_V \\ & - Z_{I,I_3} C_{I_3} M_I C_I - Z_{I,V_3} C_{V_3} M_I C_I + 2Z_{I_2} B_{I_2} M_I C_{I_2} \\ & + Z_{I_3} B_{I_3} M_I C_{I_3} \quad (2) \end{aligned}$$

右辺第1項は照射による点欠陥の生成率(損傷率)を表している。本モデルでは点欠陥はフレンケル対として生成すると考えているので、単位時間あたりのフレンケル対の生成数を P とすると、 $P_V = P_I = P$ である。V は原子空孔、I は格子間原子を意味する添字である。第2項は点欠陥の静的シンクでの消滅を表している。静的シンクとは、転位や結晶粒界などのように、材料中にはじめから存在し、かつ照射中にその濃度およびシンク強度が変化しないものを指す。計算点を半径 1×10^5 原子間距離の結晶粒の中心点と仮定すると、点欠陥が粒界で消滅するのに必要な移動の回数は $(10^5)^2 = 10^{10}$ 回程度と考えられるので、 C_S の値はこの逆数を取って $C_S = 10^{-10}$ とした¹³⁾。第3項は対消滅項である。Z は反応サイトの数を表す定数で、例えば $Z_{I,V}$ は格子間原子と原子空孔との反応における反応サイト数を表す。以下同様の表記を用いる。第4項は点欠陥対の形成を表している。第5項および第6項は点欠陥クラスターによる吸収項である。点欠陥クラスター・点欠陥複合体については後述する。 C_{VC} および C_{IC} はそれぞれ原子空孔クラスターの濃度および格子間原子クラスターの濃度を表している。第5項がクラスターへの同種の点欠陥の吸収を、第6項が異種点欠陥クラスターへの吸収を表す。第7項は点欠陥対と結合して tri-vacancy や tri-interstitial を作る反応を、第8項は異種点欠陥対に吸収される反応を、第9項は第8項とは逆に、点欠陥対と異種点欠陥が反応する結果点欠陥が生成することを、それぞれ表している。第10項、第11項は、tri-vacancy または tri-interstitial と点欠陥との反応を表している。第10項が表す反応

は、同種の点欠陥複合体と結合して安定な点欠陥クラスター核を形成する反応である。第11項が表す反応は、異種の点欠陥複合体と結合して、複合体を点欠陥対にする反応である。第12項および第13項は点欠陥複合体の解離反応を表している。第12項は点欠陥対の解離を、第13項は tri-vacancy (または tri-interstitial) からの解離を、それぞれ表している。ここで $B = \exp[-E_B/(k_B T)]$ は点欠陥複合体が結合を切る頻度を表す。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。結合エネルギー $E_B = 0$ であれば $B = 1$ で、 E_B が大きくなると B は小さくなり、結合は切れにくくなる。

2.1.2 点欠陥集合体の濃度の時間変化

原子空孔集合体は、原子空孔複合体(原子空孔対, tri-vacancy)および原子空孔クラスター(構成原子空孔数が4個以上のもの)に分けた。同様に、格子間原子集合体も、格子間原子複合体および格子間原子クラスターに分けた。点欠陥複合体と点欠陥クラスターとの違いは、前者は熱的に解離しうるのに対し、後者は熱的に解離することはないと仮定している点にある。点欠陥クラスターとしては、原子空孔についてはボイドを、格子間原子については格子間原子型転位ループ(以下転位ループ)を仮定し、構成粒子数による区別をせず、点欠陥クラスター内の平均粒子数が増減するとして扱う。点欠陥クラスターの点欠陥の吸収においては、点欠陥クラスター近傍の点欠陥の平衡濃度を0と仮定した。

原子空孔対の濃度 C_{V_2} および格子間原子対の濃度 C_{I_2} の時間変化は、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dC_{V_2}}{dt} = & Z_{V,V} C_V M_V C_V - Z_{V,V_2} C_{V_2} M_V C_V - Z_{I,V_2} C_{V_2} M_I C_I \\ & - Z_{V_2} B_{V_2} M_V C_{V_2} + Z_{V_3} B_{V_3} M_V C_{V_3} + Z_{I,V_3} C_{V_3} M_I C_I \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{I_2}}{dt} = & Z_{I,I} C_I M_I C_I - Z_{I,I_2} C_{I_2} M_I C_I - Z_{V,I_2} C_{I_2} M_V C_V \\ & - Z_{I_2} B_{I_2} M_I C_{I_2} + Z_{I_3} B_{I_3} M_I C_{I_3} + Z_{V,I_3} C_{I_3} M_V C_V \quad (4) \end{aligned}$$

tri-vacancy の濃度 C_{V_3} および tri-interstitial の濃度 C_{I_3} の時間変化は、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dC_{V_3}}{dt} = & Z_{V,V_2} C_{V_2} M_V C_V - Z_{V,V_3} C_{V_3} M_V C_V - Z_{I,V_3} C_{V_3} M_I C_I \\ & - Z_{V_3} B_{V_3} M_V C_{V_3} + P_{VC} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{I_3}}{dt} = & Z_{I,I_2} C_{I_2} M_I C_I - Z_{I,I_3} C_{I_3} M_I C_I - Z_{V,I_3} C_{I_3} M_V C_V \\ & - Z_{I_3} B_{I_3} M_I C_{I_3} + P_{IC} \quad (6) \end{aligned}$$

式(5)、(6)の右辺第5項によって、カスケードによる点欠陥クラスター核の直接形成の効果を取り入れる。1つのフレンケル対の形成に対してどれだけのクラスター核が形成されるかを考え、その割合をカスケード/点欠陥比(Cascade/Point Defect Production Ratio, r_{CP} , 以下C/P比)とよぶことにする。これを用いると、単位時間あたりの点欠陥クラスター核の生成数は、 $P_{VC} = r_{CP} P$, $P_{IC} = r_{CP} P$ と書ける。本モデルでは、カスケードによって、点欠陥3個で構成される点欠陥複合体が形成されると仮定している。カスケードによって形成された核もまた異種点欠陥の吸収によって熱的に壊れることを取り入れるために、クラスター核の大きさを3個とした。この仮定が結果に本質的な影響を及ぼすことはないと考えられる。

ボイド濃度 C_{VC} および転位ループ濃度 C_{IC} の時間変化は以下のようになる。

$$\frac{dC_{VC}}{dt} = Z_{V, V_3} C_{V_3} M_V C_V \quad (7)$$

$$\frac{dC_{IC}}{dt} = Z_{I, I_3} C_{I_3} M_I C_I \quad (8)$$

前述のように、カスケードによって形成された点欠陥複合体の熱的な不安定性を考えるため、カスケードによる安定な点欠陥クラスターの直接形成は考慮しなかった。そのため、点欠陥クラスターの濃度変化は、点欠陥の吸収によって形成される項のみとなる。

また、単位時間あたりに点欠陥クラスターに流れ込んでくる原子空孔および格子間原子の数から、ボイド中に含まれる原子空孔の総数 R_V および転位ループ中に含まれる格子間原子の総数 R_I の時間変化を以下のように求めることができる。

$$\frac{dR_V}{dt} = Z_{V, VC} C_{VC} M_V C_V - Z_{I, VC} C_{VC} M_I C_I + 4 \frac{dC_{VC}}{dt} \quad (9)$$

$$\frac{dR_I}{dt} = Z_{I, IC} C_{IC} M_I C_I - Z_{V, IC} C_{IC} M_V C_V + 4 \frac{dC_{IC}}{dt} \quad (10)$$

式(9), (10)の右辺第1項と第2項は、既存の点欠陥クラスターが同種(異種)の点欠陥を吸収する効果を表し、第3項は、安定な点欠陥クラスターの形成の効果を表している。

2.2 銅原子および銅クラスターに関する式

2.2.1 銅原子の濃度 C_{Cu} の時間変化

銅原子は空孔との位置交換によってのみ移動すると仮定すると、照射下における銅原子濃度の時間変化は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Cu}}{dt} = & -2Z_{Cu, Cu} C_{Cu} M_V C_V C_{Cu} - Z_{Cu, CuC} C_{CuC} M_V C_V C_{Cu} \\ & - Z_{Cu, Cu_3} C_{Cu_3} M_V C_V C_{Cu} - Z_{Cu, Cu_2} C_{Cu_2} M_V C_V C_{Cu} \\ & + 2Z_{V, Cu_2} B_{Cu_2} M_V C_V C_{Cu_2} + Z_{Cu_3, Cu_3} B_{Cu_3} M_V C_V C_{Cu_3} \end{aligned} \quad (11)$$

bcc 鉄中の銅の拡散の活性化エネルギー ($E_f + E_m$) は $4.0 \times 10^{-19} \sim 4.2 \times 10^{-19} \text{ J}$ と実測されている¹⁴⁾¹⁵⁾。この値は、鉄の自己拡散の値 $4.1 \times 10^{-19} \text{ J}$ ¹⁵⁾ とほとんど等しいので、bcc 鉄中の銅の移動の活性化エネルギー E_m は、鉄のそれと等しく $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ とした。これは、銅原子と原子空孔との間の結合エネルギー E_B を無視することを意味する。鉄中の銅原子の体積は鉄原子の体積よりも 9%¹⁶⁾~15%¹⁷⁾ 大きく、 E_B の大きさも $1.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ 程度と推測されているが、正確には不明であり、簡単のためにこのような仮定を置いた。 E_B を考慮すると、拡散に寄与する空孔の数が減るので、銅の析出はその分遅れると考えられる。しかし、 $E_B = 1.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ 、温度 $T = 573 \text{ K}$ のとき、その因子は $\exp[E_B/(k_B T)] \sim 8$ 程度であり、銅濃度 6.0×10^{-3} をかけると実質的な寄与は $0.048 \ll 1$ となり、本質的影響はない。以上の仮定を置くと、モデルは単純化され、単位時間あたりの銅原子のジャンプ頻度は、原子空孔のジャンプ頻度 M_V と原子空孔濃度 C_V の積で与えることができる。本モデルで考えている初期銅原子濃度では、銅原子の析出に必要な拡散距離は静的シンクへの拡散距離より短いと考えられるので、銅原子と静的シンクとの相互作用は考慮しなかった。

式(11)右辺第1項は銅原子対の形成反応を、第2項は銅クラスターへの吸収反応を、第3項は tri-Cu が銅原子を吸収して銅クラスターになる反応を、第4項は銅原子対が銅原子を吸収して tri-Cu になる反応を、それぞれ表している。本モデルにおいては、銅クラスターとして、4個以上の銅原子よりなる球状の銅析出物を仮定した。これら各項の考え方は、式(1), (2)と同じである。第5項は銅原子対の解離反応を、第6項は tri-Cu の解離反応を表す。銅原子複合体の解離は、原子空孔が銅原子複合体に飛び込むことによって起こると考えている。なお、このときの原子空孔濃度は変わらない。

2.2.2 銅原子集合体の濃度の時間変化

銅原子集合体についても、原子空孔・格子間原子と同様、銅原子対、tri-Cu、銅クラスターに分けた。銅原子対の濃度 C_{Cu_2} および tri-Cu の濃度 C_{Cu_3} の時間変化は以下のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Cu_2}}{dt} = & Z_{Cu, Cu} C_{Cu} M_V C_V C_{Cu} - Z_{Cu, Cu_2} C_{Cu_2} M_V C_V C_{Cu} \\ & - Z_{V, Cu_2} B_{Cu_2} M_V C_V C_{Cu_2} + Z_{V, Cu_3} B_{Cu_3} M_V C_V C_{Cu_3} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Cu_3}}{dt} = & Z_{Cu, Cu_2} C_{Cu_2} M_V C_V C_{Cu} - Z_{Cu, Cu_3} C_{Cu_3} M_V C_V C_{Cu} \\ & - Z_{V, Cu_3} B_{Cu_3} M_V C_V C_{Cu_3} \end{aligned} \quad (13)$$

本研究で考えている銅原子の初期濃度は低く、また銅クラスターは銅原子の拡散だけで析出すると考えているので、tri-Cu については、式(5)や式(6)のように、カスケードによる複合体の直接形成は考えない。

銅クラスターの濃度 C_{CuC} の時間変化および全銅クラスター中に含まれる銅原子の総数 R_{Cu} の時間変化は、以下のようになる。

$$\frac{dC_{CuC}}{dt} = Z_{Cu, Cu_3} C_{Cu_3} M_V C_V C_{Cu} \quad (14)$$

$$\frac{dR_{Cu}}{dt} = Z_{Cu, CuC} C_{CuC} M_V C_V C_{Cu} + 4 \frac{dC_{CuC}}{dt} \quad (15)$$

式(14), (15)の構成は、原子空孔・格子間原子複合体の場合(式(7)~(10))と同様である。

2.3 モデル計算で使用したその他の式および定数

原子空孔、格子間原子、銅原子の単位時間あたりのジャンプ回数(移動度)は、それぞれ $M_V = v_0 \exp[-E_V^M/(k_B T)]$, $M_I = v_0 \exp[-E_I^M/(k_B T)]$, $M_{Cu} = M_V \times C_V$ である。 v_0 は、単位時間あたりの点欠陥の熱振動の回数である。 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)、 T は温度である。本計算では、軽水炉の運転温度(BWR で 561 K, PWR で 588 K)を考慮して、温度を 573 K とした。本モデル計算において使用した定数を、Table 1 にまとめて示す。反応サイトの数 Z は、文献¹⁸⁾と同様の考え方で、その位置や形態に応じて、

$$\begin{aligned} Z_{I, V} &= 100; Z_{V, V} = 7, Z_{I, I} = 5.5, Z_{Cu, Cu} = 7, \\ Z_{I, IC} &= f \times Z_{IC}^0 \pi \sqrt{N_{IC}}, Z_{V, IC} = Z_{IC}^0 \pi \sqrt{N_{IC}}, Z_{I, VC} = 4Z_{VC}^0 N_{VC}^{2/3}, \\ Z_{V, VC} &= 4Z_{VC}^0 N_{VC}^{2/3}, Z_{Cu, CuC} = 4Z_{CuC}^0 N_{CuC}^{2/3} \end{aligned}$$

とした。ここで $Z_{IC}^0 = 3.5/\sqrt{N_{IC}} + 2$ は格子間原子クラスターの外周の単位長さあたりの反応サイト数、また $Z_{VC}^0 = 6/\sqrt{N_{VC}} + 1$ および $Z_{CuC}^0 = 6/\sqrt{N_{CuC}} + 1$ は原子空孔クラスター

Table 1 Physical parameters used in this model.

Parameter	Symbol	Value	Parameter	Symbol	Value
Migration energy (I)/J	E_I^M	4.8×10^{-20}	Migration energy (V)/J	E_V^M	1.6×10^{-19}
Binding energy (di-I)/J	E_I^B	1.1×10^{-19}	Binding energy (di-V)/J	E_V^B	4.0×10^{-20}
Binding energy (tri-I)/J	E_I^B	1.8×10^{-19}	Binding energy (tri-V)/J	E_V^B	1.2×10^{-19}
Binding energy (di-Cu)/J	E_{Cu}^B	8.0×10^{-21}	Vacancy formation energy/J	E_V^f	2.4×10^{-19}
Binding energy (tri-Cu)/J	E_{Cu}^B	1.6×10^{-20}	Bias factor	f	1.1
Cascade formation ratio	r_{CP}	0.001	Jump frequency/s ⁻¹	ν_0	1×10^{13}

および銅クラスターの単位表面積あたりの反応サイト数である。点欠陥複合体に関する Z の値は、上記の式で $N=2$ あるいは $N=3$ のときの値とした。各点欠陥の移動の活性化エネルギーは、格子間原子については 4.8×10^{-20} J、原子空孔については 1.6×10^{-20} J とした。原子空孔複合体および格子間原子複合体の結合エネルギーについては、文献¹⁹⁾の近似式をもとに計算した。原子空孔濃度の初期値は、Table 1 に示した原子空孔の形成エネルギーから 6.4×10^{-14} 、銅原子濃度の初期値は 6.0×10^{-3} とし、その他の濃度の初期値については事実上 0 で数値計算の際に不都合の生じない 1.0×10^{-50} とした。数値計算は、Gear 法による連立一次微分方程式計算ソフト CVODE²⁰⁾を用いて行った。

2.4 降伏応力変化の計算方法

以上述べたモデルについて行った計算の結果をもとに、材料の降伏応力変化を計算した。本研究では、材料の降伏応力変化を Orowan モデルおよび Russel-Brown モデルを用いて計算し、その損傷速度依存性を調べた。

Orowan モデル¹¹⁾では、障害物を転位がその中を進むことのできない強い障害物と考え、そのような強い障害物の存在による降伏応力の変化を

$$\Delta\sigma_y = \frac{2Gb}{\beta\bar{l}} = \frac{2Gb}{\beta} \sqrt{Nd} \quad (16)$$

で与えられるとする。ここで、 G は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 $\bar{l} = (Nd)^{-0.5}$ は障害物間の平均距離、 N は障害物の数密度、 d は障害物の平均直径、 β は障害物の種類によって変わる定数である。障害物の種類が複数ある場合は、障害物ごとに N, d, β が異なるので、

$$\Delta\sigma_y = \sqrt{\sum_i \left(\frac{2Gb\sqrt{N_i d_i}}{\beta_i} \right)^2} \quad (17)$$

とする⁷⁾。ここで i は障害物の種類を表す。定数の値は文献^{7,8)}によった。

Russel-Brown モデル¹²⁾とは、母相と析出物の剛性率の違いが転位の運動の障害となり、せん断応力変化を引き起こすとしたモデルである。運動する転位が刃状転位の場合、降伏応力変化 $\Delta\sigma_y$ は次のようになる。

$$\Delta\sigma_y = \frac{2Gb}{\bar{l}} \left(1 - \frac{E_{ppt}}{E} \right)^{0.75} \quad (18)$$

$$\frac{E_{ppt}}{E} = \frac{1}{\ln(r_c/r_0)} \left[\frac{(1-\nu)G_{ppt}}{(1-\nu_{ppt})G} \ln\left(\frac{r_{ppt}}{r_0}\right) + \ln\left(\frac{r_c}{r_{ppt}}\right) \right] \quad (19)$$

らせん転位の場合は、 $(1-\nu)/(1-\nu_{ppt})$ を取る。式中の定数のうち、 ν はポアソン比、 r_0 は転位の内側のカットオフ半径、 r_c は転位の外側のカットオフ半径、 E は単位長さあたり

の転位のエネルギーで、 $G, b, \bar{l}$ は式(16)に出てきたものと同じである。下添字の ppt は析出物に関するものを、下添字のないものは母相に関するものを、それぞれ表す。計算方法および定数の値は文献⁸⁾によった。

3. 計算結果

3.1 点欠陥およびそのクラスターに関する損傷速度依存性

まず、鉄の点欠陥(格子間原子・原子空孔)およびそのクラスター(転位ループ・ボイド)についての結果を示し、銅および銅クラスターの形成についての計算結果については後述する。

以下に示す図において、図中の数字は損傷速度(Damage Rate)または中性子総照射量(Total Dose)を表しているが、単位として用いられている dpa (displacement per atom) とは点欠陥の数の系全体に対する割合を意味し、dpa/s は単位時間あたりに原子が点欠陥となる割合を意味する。

3.1.1 原子空孔濃度 C_V 、格子間原子濃度 C_I

Fig. 1 に C_V, C_I の濃度変化を示す。Fig. 1(a)を見ると、照射量が $10^{-6} \sim 10^{-3}$ dpa の範囲で、 C_V は極大値を取っている。この極大の現れる主要因は原子空孔がボイドに吸収されることである。Fig. 2 に、ボイドの数密度および半径の変化を示すが、Fig. 2 との比較から、 C_V の極大の前後で、ボイドの核形成と成長の優劣が変化していることがわかる。すなわち極大値より前の照射量では核形成が優勢で、極大値以降では核成長が優勢となる。なお、二次欠陥の形成・成長を考慮しないモデルでは、極大は現れず C_V は一定となる。一定となったときの C_V の値は、Fig. 1(a) の C_V の極大値と等しい。

移動の活性化エネルギーの小さい格子間原子(Fig. 1(b))は、原子空孔よりも少ない照射量(例えば $P=10^{-10}$ dpa/s のときは約 10^{-11} dpa)で濃度の増加が止まり、その後は静的シンクおよび点欠陥クラスターでの消滅によって濃度は減少する。 C_I において Fig. 1(a) の C_V の極大に対応するのは、照射量が約 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ dpa の範囲にあらわれている C_I の減少の一時的な緩和である。 C_I は、極大以降、途中の減少の緩和をはさんで単調減少しているが、転位ループの形成・成長に注目すると、緩和以前では核形成が優勢で、緩和以後は成長が優勢となる。

3.1.2 点欠陥クラスター濃度および平均半径

Fig. 2 と Fig. 3 に、ボイド・転位ループの濃度および半径の変化を示す。Fig. 2(b) と Fig. 3(b) を比較すると、前節で述べたように、転位ループはボイドよりも少ない照射量で

(a)

(b)

Fig. 1 Dose dependence of (a) vacancy concentration and (b) interstitial concentration. Numbers in the figure are damage rates (dpa/s).

成長が始まっていることがわかる。また、Fig. 3(b)において、 r_{IC} はいったん減少し、その後再び増加に転じている。 r_{IC} が極小値をとる照射量付近では、 C_V が最大となっていることから、 r_{IC} が極小値をとる理由は原子空孔を吸収したためと考えることができる。

照射の進行による C_{VC} , C_{IC} の増加率が損傷速度によって異なることにも注目する必要がある。すなわち、Fig. 2(a) および Fig. 3(a)に見られるように、 $\bullet$ 損傷速度が速いほど点欠陥クラスター濃度の立ち上がりが遅れる、 $\bullet$ 損傷速度の速いほど点欠陥クラスター濃度の増加率は照射後期まで高い、という点である。損傷速度が速いほど点欠陥クラスター濃度の立ち上がりが遅れるのは、点欠陥複合体が同種点欠陥を吸収する時間的余裕が少ないためである。また、損傷速度の速いほど点欠陥クラスター濃度の高い増加率が照射後期まで維持される理由は、以下のように考えることができる。照射が進むにつれて点欠陥クラスター濃度の増加は鈍るが、これは点欠陥クラスターのシンク強度が点欠陥複合体全体のシンク強度よりも大きくなったためである。損傷速度が速いと、点欠陥複合体の濃度も高くなるので、点欠陥複合体全体

(a)

(b)

Fig. 2 Dose dependence of (a) void concentration and (b) void radius. Numbers in the figure are damage rates (dpa/s).

のシンク強度も大きく、点欠陥クラスターのシンク強度がこれを上回るには時間(照射量)がかかる。よって、点欠陥クラスター濃度の高い増加率が照射後期まで維持されることになる。これらのことから、「損傷速度の速いほど小さな点欠陥クラスターが多く形成される」という結果が得られるが、これは超高压電子顕微鏡を用いた照射実験の結果とも符合している²¹⁾。

3.2 銅および銅クラスター形成に関する損傷速度依存性

Fig. 4 に、銅原子および銅クラスターに関する計算結果を示す。銅原子の拡散を考える場合には、原子空孔の濃度だけではなく、原子空孔の移動回数が重要になる。損傷速度を下げると、同一の照射量に達するまでの照射時間が長くなり、かつシンク・点欠陥クラスターへの原子空孔の吸収頻度が低くなることから、原子空孔の総移動回数は、損傷速度の小さいほど大きくなると予想される。Fig. 5 に原子空孔の総移動回数 $\int M_V C_V dt$ の計算結果を示す。

Fig. 4(a)を見ると、損傷速度の低い領域では、銅濃度の顕著な減少が見られるのに対し、損傷速度の大きい領域、特

(a)

(b)

(a)

(b)

(c)

Fig. 3 Dose dependence of (a) I-loop concentration and (b) I-loop radius. Numbers in the figure are damage rates (dpa/s).

に $P > 10^{-8}$ dpa/s の領域では、照射量が大きくなっても銅濃度はほとんど変化していないことがわかる。これは銅濃度の変化は原子空孔濃度ではなく $\int M_V C_V dt$ に依存するためである。初期銅原子濃度が 0.6 at% で、銅原子が均一に分布しているとすると、ある 2 つの銅原子間の距離は約 7 原子間距離である。従って、銅原子対を形成するためには、平均して $7^2 \sim 50$ 回程度の移動を必要とすると考えられる。実際、Fig. 5(b)において、 $\int M_V C_V dt$ が 50 回を上回る場所の照射量を見ると、損傷速度の低いときほど少ない照射量で上回っていることから、損傷速度が低くなると銅の析出が促進されることができると考えることができる。一方、損傷速度が大きい場合は、原子空孔の数自体は多いが、原子空孔が移動できるだけの十分な時間がないため、銅原子の移動も起こりにくくなっていると言える。

Fig. 4(c)に示した r_{CuC} の損傷速度依存性は、値の変動の幅はボイド・転位ループに比べて小さい。しかし、 C_{CuC} の依存性が高いことに注目しなければならない(Fig. 4(b))。損傷速度が 10^{-10} dpa/s より小さい領域では、 C_{CuC} は照射の比較的初期(照射量 ~ 0.01 dpa)に飽和する。このことは、4 個以上の銅原子で構成された銅クラスターからは銅原子の解

Fig. 4 Dose dependence of (a) isolated copper concentration, (b) copper cluster concentration and (c) average radius of copper cluster at initial copper content $C_{Cu}^0 = 0.6$. Numbers in the figure are damage rates (dpa/s).

(a)

(b)

Fig. 5 (a) Dose dependence and (b) damage rate dependence of $\int M_V C_V dt$. Numbers in the figure are (a) damage rates (dpa/s) and (b) total doses (dpa).

離はしないという本モデルの仮定にも関係している可能性もあるが、今回計算した損傷速度の全範囲にわたって、 C_{CuC} は、 C_{VC} や C_{IC} と等しいか、または高い。損傷速度の低い領域において、この傾向は顕著である。

3.3 降伏応力変化の損傷速度依存性

Fig. 6 に、すべての点欠陥クラスターに Orowan モデルを適用して計算した降伏応力変化 $\Delta\sigma_y$ の損傷速度依存性を示す。Fig. 6(c) には発電用原子炉の圧力容器がその想定寿命までに受ける照射量に相当する 0.1 dpa の場合の計算結果の詳細を示す。Fig. 6(c) において、損傷速度の低いほど銅クラスターの $\Delta\sigma_y$ への寄与が大きくなるのに対し、転位ループおよびボイドの $\Delta\sigma_y$ への寄与は損傷速度の高いほど大きくなっている。転位ループ・ボイドの核形成は主にカスケードによる複合体形成によって起こるので、損傷速度の大きいほど $\Delta\sigma_y$ への寄与は大きくなると言える。しかしながら、転位ループ・ボイドの $\Delta\sigma_y$ への寄与の絶対値は銅クラスターの寄与よりも小さいので、0.1 dpa 程度の照射量では転位ループ・ボイドは全体の $\Delta\sigma_y$ には大きな影響を及ぼさない。

(a)

(b)

(c)

Fig. 6 Dose dependence (a) and damage rate dependence (b) of yield stress change $\Delta\sigma_y$ using Orowan model for effect of Cu cluster. (c) shows the contribution of each factor to the $\Delta\sigma_y$ in Dose=0.1 dpa. Numbers in the figure are (a) damage rates (dpa/s) and (b) total doses (dpa).

Fig. 7 に、銅クラスターに Russel-Brown モデルを、ボイドと転位ループについては Orowan モデルを、それぞれ適用して計算した $\Delta\sigma_y$ の損傷速度依存性を示す。Fig. 7 には、Orowan モデルのときと同様、損傷速度の低いほど銅クラスターの $\Delta\sigma_y$ への寄与が大きくなる傾向が見られるが、その割合および銅クラスターの寄与の絶対値は、Orowan モデルに比べて小さくなっている。Fig. 7(c)に照射量が 0.1 dpa のときの各二次欠陥の寄与を示すが、全体の値(図中 Total)は損傷速度にあまり依存しないように見えても、その構成割合は損傷速度によって大きく異なっている。Fig. 7(c)において、計算結果をその支配要因で区分すると、損傷速度の低い順に、Cu-cluster 支配領域、遷移領域、I & V-cluster 支配領域と分けることができる。

4. 考 察

4.1 モデルの妥当性

本モデルおよびその結果の妥当性に大きな影響を与える要素として、
 ・反応速度論に基づいたモデルであること、
 ・銅原子と原子空孔との結合エネルギーを 0 としていること、
 ・カスケード損傷の効果を定数(C/P 比)で記述していること、
 ・4 個以上の点欠陥で構成されるクラスターを熱的に安定な点欠陥クラスターとしていること、
 が挙げられる。固体中の拡散に反応速度論を適用する場合には、小岩²²⁾が指摘するように、その適用範囲に注意する必要がある。本モデルでは点欠陥濃度は低いものの常に一定割合で点欠陥が形成されるとしており、点欠陥濃度の均一化という反応速度論の前提は成り立っていると考えられる。Cu-V 結合エネルギーを 0 としている点は、銅の析出が降伏応力変化の主要因であることを考えるとかなり粗い仮定のように見える。Cu-V 結合エネルギーを考慮すればより正確なモデルとなることは確かである。しかしながら、モデルの説明のところで述べたように、Cu-V 相互作用は銅原子・原子空孔の拡散を遅くする働きが主であり、損傷速度依存性を議論する上では重大な影響は及ぼさない。C/P 比については、中性子照射した試料の TEM 観察の結果等から妥当と考えられる値を用いているが、C/P 比そのものが損傷速度依存性を持つことは十分考えられる。C/P 比の損傷速度依存性が小さければ本研究の結果と大きな違いはないが、大きい場合には例えば $\Delta\sigma_y$ の損傷速度依存性が変化することになる。変化の方向や大きさについては今後の検討が必要である。点欠陥集合体の熱的安定性は議論の分かれるところであるが、本モデルはカスケード損傷と点欠陥微小集合体の熱的不安定性を取り入れた最も簡単な場合として構築したものである。熱的に不安定とみなす集合体の大きさを変えても損傷速度依存性が現れなくなるとは考えにくい。

4.2 加速照射試験の妥当性

Fig. 6 および Fig. 7 において、ボイド・転位ループと銅クラスターでは、各々の降伏応力変化の損傷速度依存性が全く異なっている。ボイド・転位ループは主にカスケードによる点欠陥複合体形成が主要な形成過程であるのに対し、銅ク

Fig. 7 Dose dependence (a) and damage rate dependence (b) of yield stress change $\Delta\sigma_y$ using Russel-Brown model for effect of Cu cluster. (c) shows the contribution of each factor to the $\Delta\sigma_y$ in Dose=0.1 dpa. Numbers in the figure are (a) damage rates (dpa/s) and (b) total doses (dpa).

ラスターは原子空孔を介した銅原子の拡散によるものが主要な形成過程である。本モデルでは、ボイド・転位ループについては、単位時間あたりの点欠陥複合体形成率は点欠陥形成

率に比例するとしているので、損傷速度が速いとボイド・転位ループの濃度は高くなることが予想されるが、計算結果もその傾向を示している (Fig. 2(a), Fig. 3(a)). 一方、銅クラスターは銅原子の移動によってのみ形成されると仮定しているので、銅原子の移動を媒介する原子空孔の総移動回数 $\int M_V C_V dt$ が銅クラスターの形成・成長を支配していると言える (Fig. 5). 異なる損傷速度依存性を持った要因が重なりあった結果が全体の $\Delta\sigma_y$ なので、 $\Delta\sigma_y$ の損傷速度依存性の図には、各要因の絶対値にもよるが、遷移領域は必ず現れると言える. Fig. 7(c) は、加速照射試験を行った場合、材料のマクロな性質 ($\Delta\sigma_y$ など) が同一でも、その原因が全く異なることがありうることを示唆している. また、一般の発電用原子炉の損傷速度は Cu-cluster 支配領域にあるので、加速照射試験の結果をよく検討しないと、性質変化・寿命予測において危険側の結果 (実機の照射脆化が予測より早く起こってしまう) を出す可能性がある.

4.3 Orowan モデルと Russel-Brown モデルの比較

Stoller の研究⁸⁾をはじめとして、銅クラスターによる降伏応力 (せん断応力) の変化は、一般に Russel-Brown モデルで説明されている. Russel-Brown モデルにおける $\Delta\sigma_y / \sqrt{f_{ppt}} (f_{ppt}$ は析出物の体積分率) と析出物半径の関係は Orowan モデルと似ているが、その絶対値が異なる. なお、 $\Delta\sigma_y$ を $\sqrt{f_{ppt}}$ で規格化するのは、析出物の数密度の影響を取り除くためである⁸⁾. Orowan モデルの方が絶対値は大きく、特に析出物半径が 1 nm より小さいところではその差は顕著になる. 析出物半径 0.5~1 nm 程度では、両者の比 $\Delta\sigma_y$ (Orowan) / $\Delta\sigma_y$ (Russel-Brown) は約 1.5~2.5 である. Orowan モデルの方が、最大 2.5 倍ほど安全側の計算結果を示すことになる.

Fig. 6 と Fig. 7 を比較すると、 $\Delta\sigma_y$ の絶対値は Russel-Brown モデルを適用した Fig. 7 の方が小さい. Orowan モデルでは、障害物 (ここでは銅クラスター) の数密度変化が $\Delta\sigma_y$ に大きな影響を及ぼすので、銅クラスターの数密度が非常に高い場合は照射のごく初期から $\Delta\sigma_y$ は高い値を示す. しかし、Fig. 4(c) に示す程度の半径を持つ銅クラスターは母相と整合していることが分子動力学法によるモデル計算から示唆されており²³⁾、転位の運動に対する強い障害になるとは考えられない. よって、Russel-Brown モデルの方が、特に照射初期においては、より現実に近い状況を提示していると言える. しかし、照射のすべての段階において、Russel-Brown モデルを用いることには無理があると考えられる. Fig. 4(a) を見ると、損傷速度の遅い ($P < 10^{-10}$ dpa/s) 場合は、照射後期にほとんど全ての銅原子が析出していることがわかる. 銅原子の析出が終わった後は、銅クラスターは Ostwald 成長によって数密度および半径分布を変えることが予想される. 鉄中の銅クラスターは、半径が 3 nm 程度になると相変態を起こし始め、母相との整合性を失う²³⁾が、銅クラスターが原子空孔を多く含んでいた場合は、これよりも小さい半径で相変態を起こすことも考えられる. ともかく、母相との整合性のない析出物は、転位の運動に対する強い障害となるので、Orowan モデルの適用が有効と言

える. 将来、ある半径 r を持つ銅クラスターのうち、どの程度が相変態を起こすかが明確にされれば、Orowan モデルと Russel-Brown モデルを併用することにより、より精度の高い $\Delta\sigma_y$ の評価ができると考えられる.

また、照射後期においては、Russel-Brown モデルからのずれが生じる可能性がある. Russel-Brown モデルには転位の外側のカットオフ半径 r_c なる変数があるが、通常これは定数としており、例えば Stoller は、ネットワーク転位の密度 ρ_n を使って $r_c = 1 / \sqrt{\pi \rho_n}$ としている⁸⁾. この式によると、転位密度が大きくなると r_c は小さくなり、 $\Delta\sigma_y$ は大きくなる. 転位ループが成長してくると、転位ループの合体や unfault が起こるので、 ρ_n が低い場合には、転位ループの存在は無視できないと考えられる. 転位ループの存在を考慮すると、上記の式で計算した $\Delta\sigma_y$ は考慮しない場合より大きくなる.

銅クラスターの取り扱いが大きく異なるにもかかわらず、本モデルと Stoller のモデルは同じ傾向を示している. 二次欠陥の形成過程という点からは Stoller のモデルの方がより厳密であるが、特に損傷速度の遅い場合において、格子間原子クラスターの $\Delta\sigma_y$ への寄与は小さいことから、全体の傾向を知る上では本モデルの近似も有効であると考えられる. Stoller は、格子間原子クラスターについては、その大きさに式を立てて濃度の時間変化を計算している. $\Delta\sigma_y$ への寄与の割合から考えると、この取り扱いを銅クラスターに対しても適用すれば、反応速度論に基づいたモデル計算の有効性をより高められると考えられる.

5. 結 言

Fe-Cu 合金の照射下での二次欠陥形成に損傷速度が及ぼす影響を調べるために、反応速度論に基づいたモデル計算を行った. 計算の結果から、以下の結論が得られた.

(1) 転位ループ・ボイドについては、同一照射量において、損傷速度が速いほど、核形成は促進されるが核成長は抑制される. これは転位ループ・ボイドの核形成の多くがカスケードに由来するためである. また、降伏応力変化への寄与は、損傷速度の速いほど大きい.

(2) 銅クラスターについては、銅原子の移動回数が損傷速度の遅いほど多くなるため、同一照射量において、損傷速度の遅いほど、核形成・核成長ともに促進され、降伏応力変化への寄与も大きくなる.

(3) 銅クラスターの平均半径の計算結果からは、銅クラスターは母相と整合性を持つと考えられ、Fe-Cu 合金の降伏応力を計算する場合、銅クラスターには Orowan モデルよりも Russel-Brown モデルを適用する方が適当であるといえる. しかし、条件によっては Russel-Brown モデルが必ずしも成り立たない可能性も考えられるため、銅クラスターのサイズ分布などを考慮したより厳密な検討が必要である.

(4) Russel-Brown モデルを用いて降伏応力変化を見積もったところ、 $P = 10^{-8}$ dpa/s 付近に遷移領域が現れ、これを挟んで降伏応力変化の主要因が異なるという結果が得られた. 加速照射試験と実際の原子炉圧力容器の照射条件は、こ

の遷移領域を挟む位置にあるため、加速照射試験の結果の解釈には注意を必要とする。

文 献

- 1) T. Kodaira: Nuclear Engineering, **30**(1984), No. 4, 81-87.
- 2) J. R. Hawthorne and A. L. Hiser: ASTM STP, **1046**(1990), Vol. 2, 55-79.
- 3) K. Kussmaul, J. Föhl and T. Weissenberg: ASTM STP, **1046**(1990), Vol. 2, 80-104.
- 4) C. A. English, W. J. Phythian, J. T. Buswell, J. R. Hawthorne and P. H. N. Ray: ASTM STP, **1125**(1992), 93-116.
- 5) R. K. Nanstad, K. Farrell, D. N. Braski and W. R. Corwin: J. Nucl. Mater., **158**(1988), 1-6.
- 6) M. Kiritani: J. Nucl. Mater., **169**(1989), 89-94.
- 7) R. E. Stoller: ASTM STP, **1175**(1993), 394-423.
- 8) R. E. Stoller: ASTM STP, **1270**(1996), 25-58.
- 9) The Atomic Energy Society of Japan: *Report of the Research of Mechanism on Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessel (I)~(IV)*, The Atomic Energy Society of Japan, (1993-1996), pp. 1-47.
- 10) R. Sizmann: J. Nucl. Mater., **69 & 70**(1978), 386-412.
- 11) J. S. Köhler, F. Seitz, W. T. Read Jr., W. Shockley and E. Orowan: *Dislocations in Metals*, AIME, (1954), pp. 129-134.
- 12) K. C. Russel and L. M. Brown: Acta Metall., **20**(1972), 969-974.
- 13) E. Fujita: *Lattice Defects*, Asakura Publishing, (1980), pp. 61-68.
- 14) W. Hume-Rothery: *The Structures of Alloys of Iron : an Elementary Introduction (Japanese Edition)*, Kyoritsu Publishing, (1968), pp. 280-302.
- 15) E. Fujita: *Physical Metallurgy*, AGNE Technical Center, (1996), pp. 218-221.
- 16) J. Z. Jiang, U. Gonser, C. Gente and R. Bormann: Appl. Phys. Lett., **63**(1993), No. 8, 1056-1058.
- 17) H. W. King: J. Mater. Sci., **1**(1966), 79-90.
- 18) S. Ishino: *Radiation Damage*, Univ. of Tokyo Press, (1979), pp. 149-152.
- 19) N. Soneda and T. Diaz de la Rubia: Phil. Mag. A, **78**(1998), No. 5, 995-1019.
- 20) S. D. Cohen and A. C. Hindmarsh: Computers in Physics, **10**(1996), No. 2, 138-143.
- 21) N. Yoshida and M. Kiritani: J. Phys. Soc. Japan, **35**(1973), No. 5, 1418-1429.
- 22) M. Koiwa: Solid State Physics, **8**(1973), No. 3, 119-130.
- 23) M. Ludwig, D. Farkas, D. Pedraza and S. Schmauder: Modeling and Simulation in Material Sciences and Engineering, **6**(1998), No. 1, 19-28.