金属材料の高温における重照射損傷*

——主としてボイドスエリングについて——

井 形 直 弘**

Heavy Irradiation Damage at High Temperature in Metallic Materials

——Problem of Void Swelling——

by

Naohiro IGATA

(Department of Metallurgy and Materials Science, University of Tokyo, Tokyo)

1 序

近年各国で金属および合金の高温における重照射損傷の研究が熱心に進められている。これは高速増殖炉ならびに核融合炉の開発において先ず解決しなければならない大きい問題の一つであるからである。この場合照射量としては 1 displacement per atom すなわち 1 dpa 以上の領域に重点がおかれる。主として問題となるのはボイド（空孔）によるスエリング（ふくれ）、ぜい化および照射下のクリープなどである。なかでもボイドスエリングは最も大きな場合で 20% にも達する場合があり構造物に大きな形状変化を与え応力を発生するので構造物が危険にさらされることになる。したがって研究の重点はその機構解明と、それに基づくボイドレス合金の開発におかれている。この研究を中性子照射によって行うとすると莫大な労力と時間と経費が必要となるので到底材料開発は不可能に近い。したがって他の粒子線の照射によるシミュレーション実験が附随的に重要な課題となってくる。ボイドスエリングなどの照射損傷は照射条件すなわち照射速度、照射温度、照射量および反跳エネルギーの大きさなどによって影響を受ける他、材料の成分、組織、積層欠陥エネルギーなどのパラメータによっても変化する。これらパラメータの影響を通じてボイドスエリングの機構を解明することが実験・理論の両面よりなされつつある。

2 格子間原子クラスターの核発生ならびに成長

中性子線または粒子線が固体中に入射されるとある確率で固体中原子と衝突し散乱され、衝突された原子（1 次ノックオン原子）は入射粒子よりある大きさのエネルギーを受取る。この 1 次ノックオン原子はつぎつ

ぎに固体中で衝突を起しカスケードができる。この際同じ数の格子間原子と原子空孔がつくられるが、格子間原子は必ずしも原子空孔と再結合せず結晶中粒界、相境界、転位などに析出することによって消滅するかまたは格子間原子が集って格子間原子クラスターを形成する。この格子間原子クラスターは稠密充てん原子面上に形成され転位ループを形成する。面心立方晶では {111} 面上に形成されその転位のバーガースペクトルは $\mathbf{b} = a/3\langle 111 \rangle$ である。また体心立方晶では {110} 面上に形成され、 $\mathbf{b} = a/2\langle 111 \rangle$ である。格子間原子クラスターの核となるのは格子間原子対であると考えられている。そしてその核発生密度 C_{IL} は次の関係式で表される。

$$C_{IL} = C_{I0} K^{1/2} \exp \frac{E_{Im}}{2kT} \quad (1)$$

この式で K は点欠陥生成速度、 C_{I0} は粒界、転位など一定数の吸込み場所における格子間原子消滅確率を含む定数である。 E_{Im} は格子間原子移動の活性化エネルギーであって Al の場合 0.1eV, Au の場合 0.19eV という値が格子間原子クラスターの密度の温度依存性から得られているが、これらの値は点欠陥の回復ステージ I の活性化エネルギーと一致している。ただし金属中に不純物原子もしくは合金原子が含まれている場合には次の式で表される。

$$C_{IL} = C_{I0} K^{1/2} \exp \frac{E_{Im} + E_{Ib}}{2kT} \quad (2)$$

E_{Ib} は格子間原子と不純物原子もしくは合金原子との結合エネルギーを示す。図 1 は超高压電子顕微鏡（加速電圧 1.25MV）下で電子線照射しながら観察された格子間原子ループ密度の温度依存性を示す。この図より O 原子を含む Nb の場合 $E_{Im} + E_{Ib}$ として 0.13eV が

* 原稿受理 昭和51年10月4日

** 東京大学工学部 東京都文京区本郷

図1 超高压電顕下で電子線照射した場合 (~ 0.1 dpa) に形成される転位ループ密度²³⁾

得られる．電気抵抗の回復過程の研究より $E_{Im} \sim 0.10$ eV という値が得られているので Nb 中格子間原子と O 原子との結合エネルギーは ~ 0.03 eV と推定される．

このようにして核形成が照射のかかなり初期に行われその後は格子間原子は 1 原子面上に発達し転位ループとなって成長する．その場合転位ループの成長速度は次のように表される．

$$\left(\frac{dr_L}{dt}\right)_I = \frac{1}{b} \left\{ Z_I D_I C_I - D_V C_V + D_V C_V^e \exp \left[-\frac{(F_{el} + \gamma_{SF}) b^2}{kT} \right] \right\} \quad (3)$$

式中 C_I , C_V はそれぞれ格子間原子および原子空孔濃度, C_V^e は原子空孔熱平衡濃度, b はバーガースベクトル, F_{el} は転位ループの弾性エネルギー, γ_{SF} は積層欠陥エネルギーである．また Z_I は転位ループが格子間原子に対して有する引力を示すバイアス項である．室温近くでは $Z_I D_I C_I > D_V C_V$ であるが, 高温では $D_V C_V^e$ が有意となってくるので転位ループは大きくなる．

面心立方金属では転位ループは積層欠陥を有する形のループとして残るが, 体心立方金属の場合には転位がすべりによって動き易い点異なる． $>200^\circ\text{C}$ では転位ループの相互作用によってすべり易いので転位集団をつくり易くまた不純物によっても影響される．また更に高温側では転位の上昇運動も加わるので転位網形成がみられるようになる．

3 原子空孔クラスターの核発生ならびに成長

3.1 空孔ループ

急冷および照射の研究を通じて原子空孔は空孔ループを形成することが知られている．

いま空孔ループが形成されているとしてその成長を考えると次の式で表される．

$$\left(\frac{dr_L}{dt}\right)_V = \frac{1}{b} \left\{ D_V C_V - Z_I D_I C_I - D_V C_V^e \exp \left[\frac{(F_{el} + \gamma_{SF}) b^2}{kT} \right] \right\} \quad (4)$$

室温付近で $Z_I D_I C_I > D_V C_V$ の場合には空孔ループは不安定であり存在し得ないが高温でも $D_V C_V^e$ の値が大きくなると原子空孔を放出して空孔ループは小さくなる．したがって電子線照射のように均一に点欠陥が形成されるような場合には空孔ループは形成されそうにない．しかし格子間原子が選択的に転位に消滅してしまう場合には空孔ループは形成され易くなる．

中性子または重イオンのように 1 次ノックオン原子のエネルギーが $\gg 1$ keV である場合には衝突カスケードの終りの部分にとくに原子空孔の多い減損ゾーンが作られる．これら原子空孔小集団は原子面上にひろがることにより空孔ループを形成する確率⁵⁾が大きい．しかしこれらループは格子間原子の移動により収縮する．

したがってループ濃度 C_{VL} は照射量と共に最初増加を示すが収縮により消滅する速度と照射による生成速度がバランスすると飽和して一定値をとるようになる． $D_V C_V^e$ がかなりの値をとるようになると原子空孔の放出が盛んとなるので収縮が優先するようになる．このような挙動は自己イオン照射を行った Cu で認められている．その温度範囲は $0.4 \sim 0.5 T_m$ である．これは中性子照射ならびにイオン照射した Cu でボイドの認められ始める温度それぞれ $0.35 T_m$ ならびに $0.5 T_m$ と比較対応させることができる．このような温度ではボイドと空孔ループとが共存する．

空孔ループの形成においては二つの重要な意味がある．その第 1 は空孔ループがボイドスエリングを抑えるということである．第 2 は合金元素がこれをコントロールする役目をもつということである．

合金元素の役割については系統的研究がまだなされていないが, Cu とステンレス鋼とを比較するとステンレス鋼の方が Cu の場合より小さいループを形成する．これはカスケードによってつくられる点欠陥が固溶原子のところで再結合を生じ, またカスケード終端部での減損ゾーンもクラウディオンとして放出された格子間原子が固溶原子にトラップされて格子間原子に変わり減損ゾーンの中の原子空孔と結合して減損ゾーンを小さくするため全体として照射後の点欠陥数を減少させるためである．

面心立方金属の場合の空孔ループの形成について系統的な研究はないが 316 ステンレス鋼で $2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$, $430 \sim 500^\circ\text{C}$ で照射を行った場合格子間原子転位ループの他に $< 50 \text{ \AA}$ の小さな欠陥の存在が認められているが, これは原子空孔のつぶれたものに相当していると⁸⁾考えられる．体心立方金属の場合には面心立方金属と

異っている。イオン照射したWおよびMo⁸⁾⁹⁾ではカスケード中心の減損ゾーンがつぶれて転位ループを形成し、それが積層欠陥エネルギーが大きいとずれを生じすべし易い方向にパーガースペクトルをもつ転位ループに変換されて存在する。全体の点欠陥濃度はCuの場合とあまり変らない。しかし異っているのは空孔ループの存在温度範囲である。セルフイオンおよび中性子照射したMoでは原子空孔放出モデルで説明されるよりはるかに低い温度で消滅する。これはもともとカスケード中心の減損ゾーンがつぶれて空孔ループになりにくいことを示していると考えられる。このことは積層欠陥エネルギーが大きいと空孔ループをつくるよりもボイドを形成し易いことと対応している。中性子照射したMo¹¹⁾では転位ループが少いがこれはボイドとして原子空孔が残存していることと対応している。体心立方金属中で格子間原子が存在している場合にはわずかな量でも点欠陥形成を抑える効果があるので全体としての原子空孔の濃度は減少することになる。このことは前節で述べたとおりである。

3・2 ボイド

3・2・1 ボイドの核発生 照射損傷の過程は非可逆過程であるので平衡論を適用することはむずかしく、ある反応の活性化エネルギー ΔG_0 を決めることはできないがボイドの核発生の場合 n_v 個の原子空孔と n_g 個のガス原子が n_v^{crit} のサイズの核を形成しその有効活性化エネルギー $\Delta G'(n_v^{crit}n_g)$ を考えると核発生速度 $J(n_v^{crit}n_g)$ は次のように表される。

$$J(n_v^{crit}n_g) = ZD_vC_vN_0 \exp \frac{-\Delta G'(n_v^{crit}n_g)}{kT} \quad (5)$$

ここでZはZeldovich因子と呼ばれるものである。ボイドの密度 C_v はこれより次のように表される。

$$C_v = \int_{t=0}^{t_{nuc}} J(n_v^{crit}n_g) dt \quad (6)$$

ここで問題となるのは核となり得る大きさ r_v^{crit} である。これを決めるのに成長速度、消滅速度を考え成長し得る限界サイズを求める方法がある。先ず原子空孔クラスターの速度式は次の式で与えられる。

$$\frac{dr_v}{dt} = \frac{1}{r_v} \left\{ D_v C_v - D_i C_i - D_v C_v \exp \left[\left(\frac{2\gamma}{r_v} - P_g \right) \frac{b^3}{kT} \right] \right\} \quad (7)$$

上式中 γ は表面エネルギー、 P_g はガス原子のボイド中での内圧、 b は原子間距離を示す。この式で $dr_v/dt = 0$ とおくことによって r_v を求めることができるが条件によって次の二つの値が得られる。

(i) 低温で C_v と C_i が再結合し易い場合再結合係数を α として、

$$r_v^{crit} \approx \frac{D_v C_v e^{2\gamma b^3}}{Kkt(Z-1) \left[\frac{D_i D_v}{\alpha K} \right]^{1/2}} \quad (8)$$

(ii) 高温で原子空孔熱平衡濃度が大きい場合

$$r_v^{crit} \approx \frac{D_v C_v e^{2\gamma b^3} D_i C_v e}{Kkt(Z-1) - 8\pi\gamma b^3 C_v D_v C_v e} \quad (9)$$

以上より成長可能な限界サイズは求められるが $\Delta G'$ とか、 t_{nuc} についてはまだ物理的意味が確立されていない。

3・2・2 ボイドの成長 成長過程についてはBul¹⁵⁾loughらが解析を行っている。次の三つの場合それぞれ異った速度式を与えている。

(i) 転位の間隔がボイドの間隔よりわずかに大きい場合

$$\bar{r}_v^3 = \frac{1}{\rho_d^{3/2}} \left[\frac{1}{Z_v} - \frac{1}{Z_i} \right]^{3/2} (Kt) \quad (10)$$

(ii) 転位密度が大きくまた転位の原子空孔に対するシンクの強度が優先する場合

$$\bar{r}_v^3 = \frac{1}{\rho_d^{3/2}} \left[\frac{1}{Z_c^{1/2}} - \frac{1}{Z_i^{1/2}} \right] (Kt)^3 \quad (11)$$

(iii) ボイド間隔が転位間隔より小さくボイドの原子空孔に対するシンク（吸込み口）としての強度 K_v が転位のそれ K_d に対し $K_v^2 > K_d^2$ である場合

$$\bar{r}_v^3 = \left[\frac{1}{16\pi^2 C_v^2} (Z_i - Z_v) \rho_d \right]^{3/4} (Kt) \quad (12)$$

高温側で原子空孔の熱的放出がある場合ボイドが成長するか縮小するかは $(2\gamma/r_v - P_g)$ に依存する。

中性子照射の場合 He ガスが連続的に形成されボイドに流れこむような場合には $\bar{r}_v^3$ は $(Kt)^{3/2}$ 則となる。¹⁶⁾

3・2・3 ボイドの核発生成長に及ぼす諸因子の影響

(1) 面心立方金属

面心立方金属としては18/8ステンレス鋼を中心とするオーステナイトステンレス鋼およびニッケル基合金のデータが多い。照射条件と材質諸条件の他に照射によって誘起されるHe原子、H原子の影響など照射と

表1 オーステナイト系合金成分

合金 元素	316	HPS	304	FV548	321	P.E.16
Fe	64.6	65	69	67.5	70	34.1
Cr	17	17.5	18	16.5	18	16.6
Ni	13	14.4	9	12	9.5	<42.3
Mn	1.8	<0.001	1.8	1.4	1.8	0.12
Mo	2	2.8	0.4	1.1	—	3.6
Si	0.7	0.01	0.72	0.4	0.6	0.2
Al	—	—	—	—	—	0.99
Ti	<0.2	—	>0.2	—	0.33	1.31
Nb	—	—	—	0.9	—	—
V	—	—	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—
C	0.05	0.005	0.07	0.11	0.05	0.06
N	0.03	0.0003	0.03	0.03	0.005	—
S	0.005	0.002	0.005	0.005	0.005	0.004
P	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.003
B	0.002	—	—	0.002	—	0.001

材質の両方にまたがる因子の影響についても調べておかなければならない。表 I は照射実験の多く行われている面心立方系合金の組成を示す。

(a) 照射条件の影響(シミュレーション照射を含む)

これまでの多くの実験では C_V は高照射で飽和傾向を示す。この飽和の仕方は反跳エネルギーの大きさすなわち一次ノックオン原子の受取るエネルギーの大きさによって異なる。すなわち 316 ステンレス鋼に電子線、イオンおよび中性子照射を与えた場合、電子線照射(超高压電子顕微鏡による)での飽和照射量 $(Kt)_{sat}$ は <1 dpa であるが中性子照射の場合 $10\sim 20$ dpa であった。⁸⁾ 重イオン照射については 22 MeV C^{++} イオン照射の場合 $10\sim 20$ dpa であり、5 MeV Ni イオン照射の場合には $40\sim 60$ dpa で C_V は極大を示している。またボイドの現れはじめる限界温度でもまた反跳エネルギーによって変化する。1 MeV 電子線照射では (FV548 について) 200°C であるが、中性子照射では $200^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 重イオン照射では $450\sim 500^\circ\text{C}$ である。

以上のように飽和照射量とボイドの現れはじめる限界温度が反跳エネルギーの増大と共に増すのはボイドが反跳エネルギーの大きさの増大と共につくられ易く同時にそれらがつぶれて空孔ループを形成し易くなることに基づく。原子空孔は熱的に放出されるまで転位ループにトラップされている。原子空孔の転位ループからの放出は形成される転位ループのサイズによる。電子線照射の場合のように小さいループの場合は原子空孔とループとの結合エネルギーはより小さくより低い温度で放出がはじまるが、重イオン照射の場合のように大きいループが形成される場合にはループからの原子空

孔の放出はより大きい結合エネルギーのため遅延する。重イオン照射の場合原子空孔のループからの放出は $>0.4 T_m$ すなわち $420^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ 以上で生じ易い。このようなことのため反跳エネルギーが大きい場合には $(Kt)_{sat}$ も遅れまたボイド発生限界温度も上昇する。

図 2 は中性子、電子線およびイオン照射した 316 ステンレス鋼のボイド密度の照射温度依存性を示す。電子線照射の場合 He を含んでいないが他の場合は $10\sim 15$ ppm He を含んでいる。これらの各ケースの活性化エネルギーは $1.0\sim 1.1$ eV である。ボイドの密度 C_V は照射速度の関数でもあり中性子照射の 10^{-6} dpa/sec と電子線照射(超高压電子顕微鏡)の場合の $10^{-3}\sim 10^{-4}$ dpa/sec との比較では後者が $20\sim 30$ 倍程度多い値を示している。見掛けの活性化エネルギーは反跳エネルギー、照射による欠陥生成速度または He ガスの存在とは関係なく他の量すなわち表面エネルギーが最も大きな支配的な因子で

図2 316ステンレス鋼の中性子、電子線およびイオン照射によるボイド密度の照射温度依存性⁴⁾

(a) 46 MeV Ni^{++} イオン 525°C および 1 MeV 電子線 500°C
(b) 5 MeV Ni^{++} イオン 625°C 、中性子 450°C および 1 MeV 電子線 600°C

図3 316ステンレス鋼の高温照射におけるボイド半径の照射量依存性⁴⁾

あることを示唆している。照射点欠陥生成速度は(1)式中に示されるように pre-exponential factor として利用している。しかし結果は単純ではなく He を入射した試料ではこれが C_V の大きさを左右する重要な因子となる。

ボイドの成長とスエリング速度についての実験の多くは加速実験から得られている。図3は316ステンレス鋼の500℃, 600℃における1MeV電子線照射と¹⁸⁾¹⁹⁾535℃, 625℃におけるNiイオン照射の場合のボイド成長のデータを示している。スエリングのピーク温度 T_p と比べた場合電子線照射では T_p より低い⁸⁾が、5MeV Ni⁺イオンでは625℃は T_p に近く、また中性子照射のデータは T_p に相当する450℃のデータを示してある。すべての場合に $\bar{r}_p^3 \propto A(Kt)^n$ の関係を有しておりある臨界照射量まで同じ値をとるがそれ以上ではずれる。表Ⅱは照射条件、 n 値および臨界照射量ならびにその点における r_v の値を示す。

表Ⅱ ステンレス鋼のボイド成長過程におけるパラメータ (b は折れ曲り点を示す)

照 射	温 度 (℃)	n	$(Kt)_b$ dpa	$(\bar{r}_p)_b$ (Å)	A
1 MeV e ⁻	500	2.2	> 10	114	5.32×10^{-21}
1 MeV e ⁻	600	2.7	8	270	4.39×10^{-19}
46 MeV Ni ⁶⁺	525	2.2	> 50	170	1.42×10^{-21}
5 MeV Ni ⁺	625	2.5	> 200	> 580	1.44×10^{-21}
中 性 子	450	2.0	> 16	> 138	2.18×10^{-20}

これらの結果は次のことを示唆している。

(i) n の値は反跳エネルギーの大小によらず2~3で一定である。また温度の上昇と共に2.1から2.6まで増す。したがって n の値は(10)式の3/2と(11)式の3の間に入り両式的前提が正しいとすれば転位がシンクとして有効であることを示している。これは転位組織の形成がボイドに先行して進むことを示している。 n の値が500℃から600~625℃にかけて増加することは C_V が減少していることと一致していると考えられる。

(ii) 高い線量になると n の値が3/2に近づくということは転位間隔とボイドの間隔とが同程度であることを示している。 $(Kt)_b$ が反跳エネルギーと共に増すのはシミュレーション照射にとって一つの問題点である。

(iii) (10)式中 A は $1/\rho_d$ に比例的であるということになっており A から ρ_d を推定することができる。この A の値もまた反跳エネルギーと密接な関係を有している。これらの関係はイオン照射の場合転位ループが多く形成され大きい転位密度を与えていることを示唆している。

ボイドスエリングに及ぼす照射条件の影響を図4に示す。図中316ステンレス鋼に対する1MeV電子線

図4 316ステンレス鋼におけるボイドスエリングに対する照射条件の影響⁴⁾

照射の影響(Heを含めない場合)と22MeV C⁺⁺(Heをあらかじめ注入後)照射ならびに46MeV Ni⁶⁺(Heをあらかじめ注入)照射の影響が示されている。この結果にはボイド核発生ならびに成長に及ぼす反跳エネルギーの影響が含まれている。これらはカスケードにおいて原子空孔クラスターがつぶれて空孔ループになる機構が重要な因子であることを示唆しており今後の理論的展開においてもこれを組入れることが重要な課題の一つである。

(b) 照射で発生するガス原子の影響

中性子照射では (n, α) (n, p)反応の結果HeおよびH原子が連続的に形成されると共に金属および合金中に最初から固溶原子または析出物として存在するO, NおよびH原子が含まれている。したがってボイドスエリングにおけるこれらガス原子の影響が問題となってくる。まずガス原子の核発生への影響を考える。

Heをあらかじめ注入した実験においては、1MeV電子線照射、中性子照射またはイオン照射すべての場合Heの量と共に C_V が増加することが示されている。図5はこの結果を示している。304ステンレス鋼で20ppm He添加の場合390℃で中性子照射したときの C_V は2倍となっていた²⁴⁾。また316ステンレス鋼で10~15ppm Heを注入後600℃または625℃でCまたはNiイオン照射を行うと C_V は1桁多くなることが示されている¹⁹⁾²⁵⁾。またTi/C=1以上のTiを含む安定化321鋼の場合にはN原子O原子をトラップするので22MeV C⁺⁺イオン照射した場合ボイドを生じないがHeを10ppmあらかじめ注入すると C_V は増加し、316鋼でHe注入した場合と同様な結果となっている²⁵⁾。FV548の電子線照射の場合のボイド形成と成長に及ぼすHeの影響についても調べられている。この結果を図5(b)に示す。図中10ppm Heを含む場合につきC⁺⁺

図5 (a) FV548 ステンレス鋼のボイド密度に及ぼす He 注入の影響
(b) FV548 ステンレス鋼のボイド成長に及ぼす He 注入の影響⁴⁾

イオン照射と原子炉における中性子照射の影響も示している。 C_v の見掛け上の活性化エネルギーは 1.1~1.15 eV でありこれは 316 ステンレス鋼の場合とほぼ同じであった。He を含む場合 550~600℃ では C_v は温度に依存せずそれ以上では著しい温度依存性を示している。He 原子は C_v の増加に明らかに寄与している。

Williams²⁶⁾ らは He 原子のボイド形成への寄与の機構について検討し次のような提案をしている。すなわち He 原子はあらかじめ注入する間に格子間原子として拡散してクラスターを形成する。それに続く電子線照射では反跳エネルギーが小さいのでクラスターの濃度は変わらない。低温でボイド成長を示す臨界サイズが小さい場合には He クラスターは同時に臨界をこえたボイド核として働く。600℃ 程度では(9)式で示される r_v^{crit} が大きくなり He クラスターの内ごくわずかな部分が核として有効になりこのような核の数は温度上昇と共に減少する。ただし He の量が増すと 650℃ 程度でも He クラスターから成長するものの濃度が多くなり、650℃ での C_v は増加する。ただし He 注入温度がその後の電子線照射の温度と同じ場合には C_v は温度上

昇と共に下るのであろう。また H をあらかじめ注入した後 C^{++} イオン照射を行った場合には高い反跳エネルギーのため He クラスターがこわされるためと考えられる。He 注入後のイオン照射と He を含まない場合のイオン照射後の C_v の活性化エネルギーが同じであることはボイド核発生の活性化エネルギーが等しく、He によらないことを示しており、He は pre-exponential factor に影響を与えるものと考えられる。

つぎにボイド成長に及ぼすガス原子の影響が問題となる。図 5 (b) は FV 548 における電子線照射後のボイド成長に及ぼす He 注入の影響を示している。600℃ で電子線照射した 316 鋼より小さい値を示し n の値として He のない場合には 1.7, He を含む場合には 1.3 となっている。 n が He 注入した場合に小さくなるのは C_v が増加することに対応している。一方 A の値は He 添加で 3×10^{-19} から 3×10^{-20} に変化する。これは ρ_a が He 添加によって 4~5 の因子だけ増加することと一致している。

全体としてボイドスエリングに及ぼす He の影響について問題となるが、FV 548 に電子線照射を与えた場合のスエリングの温度依存性を図 6 に示す。この結果では He 注入によって C_v は増加するけれども全体としてのスエリングは減少することを示している。これは 316 鋼に重イオンを照射した場合、He によって C_v が増加しそれに比例してスエリングが増加することと反対の結果を示している。

(c) 材料因子の影響 I (合金元素ならびに析出物)

固溶原子ならびに析出物の影響については複雑であり照射によって加速される拡散とか再溶解による原子の再配列が影響を及ぼす。

ステンレス鋼中 C の影響ならびに安定化処理の影響²¹⁾²⁷⁾ について行われている他 Ni の影響について調べられている。He を含まない溶体化処理を行った 316 鋼に

図6 FV548 ステンレス鋼のスエリングに及ぼす He 注入の影響⁴⁾

における 500℃～650℃ での C_V に及ぼす 0.2～1.0 % C の影響について調べられているが、変化を受けるのは活性化エネルギーよりも pre-exponential factor である。成長に及ぼす C の影響についてはボイド直径の照射量依存性の形で求められている。ばらつきはあるが 600℃ で低照射量の場合 $n \approx 3$ であり A の値は C の量と共に増した。

これは ρ_d が C 量が減少するにつれて大きくなっており C 1.0 % から C 0.02 % になるにつれ約 16 倍となっていることと一致している。全体としてボイドスエリングに対する C の影響としては C_V を増加させるが成長速度を減少させ、したがってボイドスエリングを減少させている。

安定化鋼ではゆっくり冷却され C は殆んど $M_{23}C_6$ となっている。そこで高 C の場合マトリックス中の C は減少する。したがって 1 wt % 合金添加の場合にはマルテンサイトを生じ易い。したがって成長速度およびスエリングの変化は固溶 C または析出 C の差のみで解釈するのはむずかしい。

別のシリーズで C の影響を調べるため FV 548 で 1050～1300℃ での処理によって固溶 C の量を変えて実験している。He を含まない試料で電子線照射を行った場合、処理温度によって C_V に変化なく、また成長パラメータの内 n 値に有意差はなかったが、A 値は処理温度上昇と共に 1 桁減少した。これは転位密度 ρ_d が処理温度上昇と共に 4～5 の係数だけ変化したことを示している。そこで FV 548 の場合の固溶 C の影響については C_V に変化がないことと成長速度を小さくすることのためスエリングは C 量の増加によって少くなることを示している。これは 316 鋼での全 C の影響と同様であった。

炭化物の存在は固溶 C に比べてボイドの核発生に影響を与える。これについてはイオン照射または中性子照射した安定化ステンレス鋼の研究がある。³⁰⁾³¹⁾³³⁾ その場合ボイドと $M_{23}C_6$ との共存が認められる。中性子照射した 316 鋼の場合 500℃ 以上で析出相がかなり大きいもの場合にこの効果が認められるが低温で <200 Å の細かく分散した粒状析出相の場合にはボイドと析出相との間には関係はなかった。FV 548 において 22 MeV C^{++} イオン照射した場合 NbC が細かく析出するがボイドと析出相の関係は認められなかった。これらの結果よりいえることは $M_{23}C_6$ のような整合性を有する析出相の場合には核発生にとって重要であるが NbC のように整合性のない析出相のものでは影響は小さいということである。

不純物原子の影響を調べるため Leitnaker³⁴⁾ らは高純度ステンレス鋼と商業用純度 316 鋼の 500℃ および 600℃ における中性子照射の場合の C_V および r_V を比較

している。高純度の試料の方が C_V も r_V も共に大きく、したがってスエリングは高純度のものの方が多かった。他の元素の影響としては Mn は C_V , r_V に影響しないであろうから Si, S, P, N などの影響が考えられねばならない。

合金元素としては Ni の影響が顕著であることが調べられている。304 鋼のスエリングが 316 鋼のそれより大きく、³⁵⁾ また PE16 がはるかに小さいスエリングをもつという実験結果によっても知られている。Johnston³²⁾ は Ni の影響についてとくに系統的研究を行っている。照射は He をあらかじめ注入した試片に 5 MeV Ni^{++} イオン照射を 626℃ で 140 dpa まで行っている。 C_V と $\bar{d}_V$ は Ni 量と共に変化した (図 7 参照)。PE16³⁶⁾ と高

図7 Fe-Cr-Ni 合金中で Ni 量を変化させた場合 5MeV Ni^{++} による 625℃ 140 dpa 照射後のボイド密度ボイドサイズおよびボイドスエリングの Ni 量による変化⁴⁾

Ni 合金ではボイド核発生が以前からあったステンレス鋼よりはるかに少いことが示された。Ni 含有量が増すと C_V は減少し、40～50% Ni で $C_V < 10^{13}$ cm⁻³ となり、また純 Ni では $> 10^{15}$ cm⁻³ までになった。また $\bar{d}_V$ についても Ni と共に減少し、40～50 wt % Ni では 400～500 Å の値にまでなった。また全体としてのスエリングについても約 40% Ni の場合極小を示している。この極小は C_V , d_V の減少による。Ni が多くなって再び増加が認められるのは C_V の増加による

ものである。その他合金元素の影響としては He をあらかじめ注入した Ni 二元合金において Al, Cu, Fe または Cr の影響が調べられている。これらは純 Ni より C_V を下げ、したがってスエリングを小さくする。固溶合金原子の役割は He 原子をトラップすることでありこれがボイドの核発生をおさえる。更にもう一つの可能性としてはカスケードでの原子空孔クラスターから空孔ループをつくり易くすることである。問題となるのは Ni-27% Cr の場合 $>650^\circ\text{C}$ では Ni より高いスエリングを示すことである。これは Cr がループに析出し、結合エネルギーにより転位ループからの原子空孔の発生を容易にするためであると考えられる。合金元素の役割については更に系統的に調べる必要がある。

(d) 材料因子の影響 II (加工の影響)

重要な因子の一つに予加工がある。多くの実験結果は $>10\sim 20\%$ の加工がスエリングを減少させ、スエリングピークを高温にずらせることを示している。316 鋼と 321 鋼に中性子照射と 22 MeV C^{+} イオン照射を行った場合、20%予加工は C_V にはあまり影響を与えないが、ボイド成長の潜伏期間を増大させる。また 600°C 以上では 316 鋼または 304 鋼では溶体化したものと加工を与えたものとでスエリング速度の差は小さくなっている。

加工がボイドスエリングを抑制する機構については詳細はわからないが、転位密度が大きい場合転位は格子間原子と原子空孔のシンクとして働き得る。また He とかガス原子をトラップすることにより転位が核発生を遅らせることが示唆されてきている。

(2) 体心立方金属

体心立方金属および合金のボイドスエリングの研究はオーステナイト系合金(面心立方金属)に比べて少い。多くの研究は Mo および Mo 合金とくに TZM の中性子照射の場合に限られている。

(a) 照射条件の影響

Mo および TZM の中性子照射におけるボイドの核発生は次の各点でオーステナイト系合金と異っている。

(i) 観察し得るボイドの閾線量が低く $<10^{20}\text{n}/\text{cm}^2$ または $\leq 1\text{ dpa}$ である。

(ii) ボイドの観察される照射温度範囲は 330°C から 1300°C までひろがっている。すなわち $0.2 T_m \sim 0.55 T_m$ の範囲である。

(iii) $700\sim 800^\circ\text{C}$ までの照射温度まで C_V はかなり高く温度依存性は小さい。 450°C で 10^{17}cm^{-3} であり、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ である。 800°C 以上では C_V は指数関数的に温度と共に減少し 1300°C では 10^{12}cm^{-3} となる。また 1 dpa 以上では体心立方晶と同じ配列のボイド格子を形成する。

シミュレーション照射としての重イオン照射による

Mo の実験結果については中性子照射の場合と同じような結果が示されている。この場合 C_V の同一温度での値は高い照射速度のため大きくなるが照射温度依存性は殆んどなく、その点で中性子照射と一致する。

ボイドの成長についての系統的な研究はないが、多くの実験結果では成長速度は全温度範囲を通じて小さくそしてスエリングは 1% をこえることはまれである。また Mo に対する重イオン照射の場合も成長速度は小さく、したがってスエリングも小さい。Evince は 2 MeV N^+ イオン照射を 900°C で行いボイド直径の照射量依存性を求めているが n は $0.75\sim 1.0$ であり、これはボイド自身が点欠陥の吸込み口となっていることを示しており、(12)式中 $K_V^2 > K_d^2$ であることと一致している。ステンレス鋼の場合と異なるのはイオンの重さとか反跳エネルギーの大きさに対しあまり大きく変化しないという点である。Evans は 2 MeV N^+ イオン Brimhal らは 7.5 MeV Ta^{++} イオンを用いそれぞれ、 900°C で 100 dpa の照射を行っているが殆んど同じスエリングを示している。

(b) 材質的要因

ボイドの挙動に関連して格子間原子または原子空孔によるループの挙動についても考えなければならないがボイドの発生および成長につきオーステナイト系合金と基本的に異っている第 1 の点は積層欠陥エネルギーである。すなわち体心立方金属では積層欠陥エネルギーは比較的大きく低温での転位ループ形成の場合でも積層欠陥を有しない転位ループを形成する。更にカスケードにおいて形成される原子空孔クラスターから空孔ループへの変換をさまたげると共に 200°C 以上で原子空孔が動き得る温度範囲でも積層欠陥を含む空孔ループを形成しにくくむしろボイドをつくり易い。このような点で Mo の中性子照射はステンレス鋼の電子線照射の結果と似ている。すなわちボイド形成に対する閾温度が低くまた閾線量が小さい点で似ている。いいかえれば Mo の結果の重要な点は高温での損傷組織でカスケードが特殊な役割をせず、したがって反跳エネルギーが重要な因子でないことを示している点である。

オーステナイト系合金と異なる第 2 の点は、Mo 中の照射の場合 $800^\circ\text{C} = 0.37 T_m$ 付近で C_V が非常に大きいということである。これは核発生に強い駆動力を有する過飽和原子空孔の存在を示している。この高い過飽和には二つの因子が働いている。

(i) 面心立方晶と比べ同じ T/T_m の温度と照射量で $1\sim 2$ 桁少ない転位密度であるということは原子空孔のシンクが照射初期に少いことを示している。

(ii) 原子空孔移動の活性化エネルギーと形成の活性化エネルギーの比 E_V^m/E_V^f は Mo では 0.5 であるが、面心立方晶では E_V^m/E_V^f $0.8\sim 1.0$ であり体心立方晶が

同一温度 (T/T_m) で過飽和度が高いことを示している。

このようにして C_v が大きいことと転位密度が低いことが原因となりボイド自身が格子間原子と原子空孔の主たるシンクとなる。この結果ボイド成長は少く低いスエリングを示すことになると考えられる。

(c) ボイド核発生にいたるまでの機構に関する一実験

井形らは⁴⁸⁾ 1800℃ 2時間 4×10^{-7} torr. で焼なましした 99.95 %W チップに対し 65℃~800℃の温度で 200 kV 加速電圧の加速器により C^+ イオン照射を行い、0.1 dpa から 50 dpa までの各段階で試料をとり出しフィールドイオン顕微鏡を用いて原子空孔の分布の推移を調べた。図 8 は 800℃ で照射した場合に認められる $>15 \text{ \AA}$ の原子空孔クラスターと $<15 \text{ \AA}$ の原子空

孔クラスターを示している。低温 ($<400^\circ\text{C}$) の照射では図 9 (a) に示すように $15 \text{ \AA}$ 以下のサイズにのみ分布するのでカスケードによってつくられる原子空孔クラスターは $15 \text{ \AA}$ 程度であると考えられる。

これに対し 800℃での照射では原子空孔が移動し易いということのために原子空孔クラスターの分布はより大きい方へ移動していく。このような結果は図(b)に示されている。以上よりボイド形成の初期段階はカスケードによる原子空孔クラスターに原子空孔が集合してボイドの核発生にいたるものと考えられる。電子顕微鏡ではこのような分布は認められないが、フィールドイオン顕微鏡は原子の桁まで解析可能であるので核発生過程の研究には都合がよい。

4 結 び

ここでは主として高温照射について述べてきた。一

図 8 W に C^+ イオン照射した場合にフィールドイオン顕微鏡で観測された原子空孔クラスター

図 9 W に C^+ イオン照射を行った場合の原子空孔クラスターの分布

つの因子の影響を考えるには他の因子の影響との相互作用について考えねばならないことがはっきりしてきた。そこで損傷過程全体を通じて損傷組織を調べなければならない。とくに低照射量のところから調べなければならない。損傷組織を調べるのに反跳エネルギーが重要な因子であることを述べた。これにはつづける process が重要であることも述べた。つぎに重要なことは固溶原子析出相の再固溶および照射による拡散への影響を考えねばならないことである。

実験的に欠けているのは照射中の原子空孔クラスターの形成である。ポイド核発生は照射の初期に最急速に生ずる。照射を通じて sink distribution を決める重要な役割をもつ。またガスがポイド核発生その他で有する役割が重要であるが、不活性ガスおよび残留ガスの役割を調べていく必要がある。

ポイド核発生で重要なのは固溶原子および析出相である。とくにポイドスエリングは金属学的パラメータ(組成, 加工など)で考えられねばならない。これまでにスエリングに対する抵抗について二つの手掛りを得ている。一つは Ni ベース合金加工のように $K_d^2 \gg K_0^2$ という条件と Mo および TZM のように $K_v^2 \gg K_d^2$ という条件である。また、とくに興味深いのは Fe-Ni-Cr 合金における Ni の影響である。Harries はこれら合金のポイドスエリングの合金状態図上での位置で論じている。かれによれば γ - α 2 相境界の近くの合金は少いポイドスエリングを示している。これは照射中の相形成の結果である。 γ 相の中心にある PE16 のような合金も良いスエリング抵抗を示した。しかしながらこれらは格子間原子および原子空孔クラスターの核発生および成長の立場から理解されなければならない。

ポイドの核発生ならびに成長については現在原子論的手段によって解析が進められている。

参 考 文 献

- Yoshida, N., and M. Kiritani, J. Phys. Soc. Japan, **35**, 1418 (1973).
- Igata, N., F. Watari, and H. Murakami, High Voltage Electron Microscopy, 209 (1976) Academic Press
- Igata, N., F. Watari, and H. Murakami, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Vol. II, USERDA, 797 (1976).
- Eyre, B.L., AERE-R 8219 (1975).
- Urban, K., Phys. Stat. Solidi a, **4**, 761 (1971).
- Eyre, B. L., J. Phys. F., Metal Physics, **3**, 422 (1973).
- English, C.A., B.L. Eyre, K. Shoiab, and T.M. Williams, J. Nucl. Matls., (in the press).
- Barton, P.J., D. Stow, and B.L. Eyre, Irradiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Component Materials, Conference organised by KTG/BNES, December 1974.
- Haussermann, F., M.R. Ruhle, and M. Wilkens, Phys. Stat. Solidi, **50**, 445 (1972).
- English, C. A., B. L. Eyre, and H. Wadley, The Effects of Material Purity and Irradiation Temperature on Vacancy Cluster Damage in Molybdenum Irradiated with Self Ions, Harwell Report AERE-R 8083 (1975).
- Bentley, J., B.L. Eyre, and M.H. Loretto, Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Conference organised by ORNL, Gatlinburg, Tennessee, USA. October 1975.
- Russell, K.C., Acta Met., **19**, 753 (1971).
- Katz, J. L., and H. Weidersich, J. Chem. Phys., **55**, 1414 (1971).
- Brailsford, A.D., and R. Bullough, J. Nucl. Matls., **44**, 121 (1972).
- Bullough, R., and R. C. Perrin, Radiation-Induced Voids in Metals, Proceedings of Conference held at Albany, New York, June 1971, edited by J. W. Corbett and I.C. Iannello, Pub: USAEC (1972).
- Hayns, M.R., and R. Bullough, Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Conference organised by ORNL, Gatlinburg, Tennessee, USA. October 1975.
- Makin, M. J., and G. P. Walters, Physical Metallurgy of Reactor Materials, Proceedings of a Conference held at Berkeley Nuclear Laboratories, Berkeley, U.K.
- Hudson, J.A., Void Formation in Solution Treated AISI 316 and 321 Stainless Steels Under 46.5 MeV Ni⁶⁺ Irradiation, Harwell Report AERE-R 7922 (1975).
- Johnston, W.G., J.H. Rosolowski, and A.M. Turkalo, J. Nucl. Matls., **48**, 330 (1973).
- Brager, H.R., and J.L. Straaslund, J. Nucl. Matls., **46**, 134 (1973).
- Appleby, W.K., D.W. Sandusky, and V.E. Wolff, Radiation Induced Voids in Metals, Proceedings of Conference held at Albany, New York, June 1971, edited by J. W. Corbett and I. C. Iannello, Pub: USAEC (1972).
- Makin, M.J., and G.P. Walters, The Physics of Irradiation Produced Voids, Harwell Report, AERE-R 7934, edited by R.S. Nelson (1975).
- Williams, T.M., Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials, Proceedings edited by S.F. Pugh, M.H. Loretto and I.C. Iannello, Pub: BNES (1972).
- Bullough, R., B.L. Eyre, and K. Krishan, Proc. Roy. Soc., **346**, 81 (1975).

- 25) Bloom, E.E., and J. O. Steigler, J. Nucl. Matls., **36**, 331 (1970).
- 26) Nelson, R. S., J. A. Hudson, and D. J. Mazey, Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials, Proceedings of Conference held at Reading, Berkshire, U. K., March 1971, Proceedings edited by S. F. Pugh, M. H. Loretto and D. I. R. Norris, Pub: BNES (1972).
- 27) Williams, T. M., and B. L. Eyre, J. Nucl. Matls., (in the press).
- 28) Makin, M. J., and G. P. Walters, unpublished work.
- 29) Williams, T. M., and D. R. Arkell, unpublished work.
- 30) Cawthorne, C., E. J. Fulton, J. I. Bramman, G. A. B. Linekar, and R. M. Sharpe, Voids Formed by Irradiation of Reactors Materials, Proceedings edited by S. F. Pugh, M. H. Loretto and D. I. R. Norris, Pub: BNES (1972).
- 31) Ehrlich, K., and N. H. Rackan, Effects of Radiation on Sub-structure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, Proceedings of an ASTM Symposium held at Los Angeles, Calif., June 1972, ASTM STP, 529 (1973).
- 32) Appleby, W. K., and V. E. Wolff, Effects of Radiation on Sub-structure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, Proceedings of an ASTM Symposium held at Los Angeles, Calif., June 1972, ASTM STP, 529 (1973).
- 33) Johnston, W. G., J. H. Rosolowski, A. M. Turkalo, and T. Lauritzen, J. Nucl. Matls., **54**, 24 (1974).
- 34) Leitnaker, J. M., E. E. Bloom, and J. O. Steigler, J. Nucl. Matls., **49**, 57 (1973/74).
- 35) Bloom, E. E., Radiation Induced Voids in Metals, Proceedings of a Conference held at Albany, New York, June 1971, edited by J. W. Corbett and I. C. Ianello, Pub: USAEC (1972).
- 36) Hudson, J. A., D. J. Mazey, and R. S. Nelson, Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials, Proceedings edited by S. F. Pugh, M. H. Loretto and D. I. R. Norris, Pub: BNES (1972).
- 37) Mazey, D. J., and F. Menzinger, Resistance to Void Formation of Cu-Ni Alloys, Harwell Report AERE-R 7410 (1973).
- 38) Hudson, J. A., and S. Ashby, The Physics of Irradiation Produced Voids, Harwell Report, AERE-R 7934, edited by R. S. Nelson (1975).
- 39) Walters, G. P., Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials, Proceedings edited by S. F. Pugh, M. H. Loretto and D. I. R. Norris, Pub: BNES (1972).
- 40) McDonald, S. G., and A. Taylor, Effects of Radiation on Sub-structure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, Proceedings of an ASTM Symposium held at Los Angeles, Calif., June 1972, ASTM STP, 529 (1973).
- 41) Eyre, B. L., and A. F. Bartlett, J. Nucl. Matls., **47**, 143 (1973).
- 42) Sikka, V. K., and J. Moteff, J. Nucl. Matls., **54**, 325 (1974).
- 43) Brimhall, J. L., E. P. Simonen, and H. E. Kissinger, J. Nucl. Matls., **48**, 339 (1973).
- 44) Elen, J. D., G. Hamburg, and A. Mastenbroek, J. Nucl. Matls., **39**, 194 (1971).
- 45) Evans, J. H., Nature, **229**, 403 (1971).
- 46) Eyre, B. L., and J. H. Evans, Effects of Radiation on Sub-structure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, Proceedings of an ASTM Symposium held at Los Angeles, Calif., June 1972, ASTM STP, 529 (1973).
- 47) Evans, J. H., Rad. Effects, **8**, 115 (1971).
- 48) Igata, N., and K. Shibata, to be published.