



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イオン照射によるバナジウム-炭素合金の照射誘起偏析とポイド形成
Author(s)	竹山, 太郎; 大貫, 惣明; 高橋, 平七郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 209-218
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41748
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_209-218.pdf



イオン照射によるバナジウム-炭素合金の 照射誘起偏析とボイド形成

竹山 太郎 大貫 惣明* 高橋 平七郎
佐藤 義一* 望月 進*

(昭和57年6月15日受理)

Radiation-Induced Segregation and Void Formation in C⁺ Ion-Irradiated Vanadium-Carbon Alloys

T. TAKEYAMA, S. OHNUKI, H. TAKAHASHI, Y. SATO and S. MOCHIZUKI
(Received June 15, 1982)

Abstract

To clarify the effect of interstitial elements on radiation-induced segregation and void formation in V and V-C alloys irradiated by 200 keV C⁺ ions to a dose of 48 dpa at 973 K, the microstructural observation and the measurement of C segregation to the surfaces were carried out by TEM and XPS.

Voids, dislocations and precipitates were produced in all of the specimens during irradiation. The addition of C in V led to a reduction of void size and to increase in void number density, consequently the void swelling was suppressed strongly. Radiation-induced segregation of C was observed clearly on and near the irradiated surfaces of V-C alloys and as a result of the enrichment of C atoms, carbides precipitated on the surfaces. It is the first evidence of the radiation-induced segregation of interstitial elements on the surfaces. Also, quasi-carbides were observed on the {210} habit planes near large voids and dislocations in V. The phenomena show that C atoms, which was insoluble and/or implanted, interact strongly with vacancies rather than self-interstitial atoms and migrate with vacancies toward defect sinks, such as surfaces, voids, and dislocations. The segregated zones of C reduced the sink efficiency of the defects, and showed the effect of the suppression on void in V-C alloys.

1. 序 論

バナジウム基合金は優れた高温強度および核特性を有するため、核融合炉第一壁材料の候補の一つである。しかし、その照射特性および機械的性質は侵入型元素の存在により敏感に影響を受ける。したがって耐照射材料の研究・開発に当っては照射欠陥と侵入型溶質原子の相互作用の観

附属金属化学研究施設 金属物理部門

* 超高压電子顕微鏡研究室

点から、ボイド形成および脆化等の照射効果を検討することが必要である。

高温照射環境下で、ボイド、結晶粒界、転位ループ等の照射欠陥消滅場所の近傍に溶質元素濃度の微視的变化が生ずることが最近知られ、これを照射誘起偏析と称している。この誘起偏析現象はイオン照射したステンレス鋼で初めて見出されて以来¹⁾、種々の合金について研究²⁻⁵⁾され、局部的な濃度変化により固溶合金であっても照射誘起析出を生じたり、ボイド形成過程に影響をうけたりする。置換型溶質原子の誘起偏析はそのサイズ因子に応じて、格子間原子あるいは原子空孔と動的に相互作用する結果起ることが明らかにされている。しかし、炭素等侵入型溶質原子の誘起現象はその挙動が複雑なばかりではなく、汚染により濃度分布の測定が難しいため、未だ明確にされていない。このような侵入型元素の照射中の挙動を検討するに当たって、炭素イオン照射は二つの点から有用な方法である。(1) 核融合炉内の中性子照射に相当する多量の照射欠陥をきわめて短時間に導入できる。(2) 注入された炭素が溶質原子となり、照射により誘起される溶質原子の拡散を定常に保ち、現象を単純化する。これらの観点から、本研究は濃度の異なるバナジウム-炭素合金を炭素イオン照射し、侵入型元素の誘起偏析を実証するとともに、ボイド形成との相関性を明らかにするものである。

2. 実験方法

日本碍子製純バナジウム (V) および炭素濃度の異なるバナジウム合金 (V-0.15% C, V-0.3% C, V-1% C) を実験に供した。V-C 合金は V と原子炉級黒鉛をアンゴンプラズマジェット炉で溶解し作成した。V 素材の化学分析値を表 1 (a) に示す。V および V-C 合金を冷間加工により 0.2×4×40 mm とし、石英管に 1×10⁻⁴Pa の真空中でジルニウム箔とともに封入したのち、1370 K、1 時間焼鈍し水銀中に急冷した。さらに試料を 3 mmφ 円盤に打ち抜き、同様に真空中で照射温度に相当する 973 K で 1 時間時効した。最終熱処理後の炭素濃度の分析値を表 1(b) に示す。片面を硫酸とメチルアルコール混液 (1:4) により噴射法で 30 μm 厚まで電解研磨し照射試料とした。

炭素イオン (C⁺) 照射は 973 K で 200 keV 加速器により行なった。照射量は 48 dpa (3.2×10²¹ イオン/m²) であり、損傷速度は 8×10⁻³dpa/s であった。損傷および炭素分布の計算は LSS 理論により、炭素イオンの平均到達深さは 240 nm であり、損傷ピークは 160 nm に存在した。その後照射面を絶縁コーティングし、反対側からは電解研磨した。

200 kV 透過電子顕微鏡 (TEM) により約 200 nm 厚の領域でボイド、析出等の微細組織の観察を行なった。ボイドの存在する領域の深さはステンレス観察法により、平均ボイドサイズ (d)、ボイド数密度 (ρ)、ボイドスエリング (S) は次式により求めた。

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i, \quad \rho = \frac{n}{V}, \quad S = \frac{\Delta V}{V - \Delta V} \times 100$$

表 1 (a) バナジウム素材の化学分析値 (at ppm)

C	N	O	H	Al	Fe	Si	Cu	Ni	Cr
55	83	194	610	336	474	52	14	tr.	tr.

(b) 最終熱処理後の各試料の炭素濃度 (at %)

Pure V	V-0.15C	V-0.3C	V-1C
0.026	0.153	0.271	0.886

ここで ΔV は測定領域でのボイド総体積である。

照射表面からの炭素およびバナジウムの濃度分布は 10×10 mmのニッケル板に試料を取りつけ、光電子分光(XPS)により測定した。X線源は10 kVのAl-K α であり、2 keVアルゴンイオンのスパッタリングを併用した。

3. 結 果

3. 1 照射前の組織

照射前にV-C合金には973 K, 1時間の時効により写真1に示すごとく析出が形成されていた。低濃度合金の場合、析出は200 nm程度のロッド状であり、成長の際に放出されたとされるパンチング転位を伴っていた。炭素濃度の増加とともに析出の体積分率は大きくなり、V-1%Cでは1 μ m以上の粗大析出も現れ、転位密度も高くなった。この析出物の電子線回折スポットでは図1に示すごとく母相の $\{111\}$ とhcp構造の $\{210\}$ を晶帯軸としたパターンが現れる。したがってこれは安定相 V_2C である。他の研究結果⁶⁻⁷⁾とあわせると973 Kでの炭素の固溶限はおよそ0.1 at%と推定された。

3. 2 照射後の組織

VおよびV-C合金の照射組織を写真2に示す。Vにはボイドおよび転位が認められ、ステレオ観察によるとボイドは照射表面から60~210 nmに形成された。したがってボイドの存在する有効

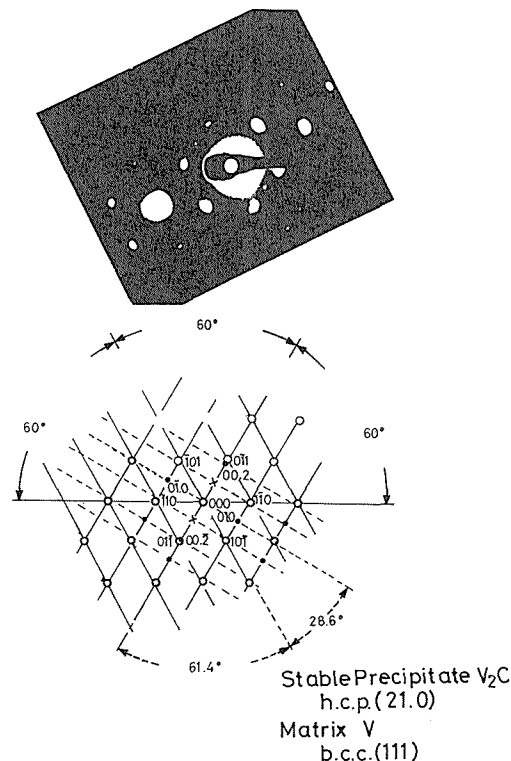


図1 時効したV-0.3Cの析出から得られた V_2C の回折パターン

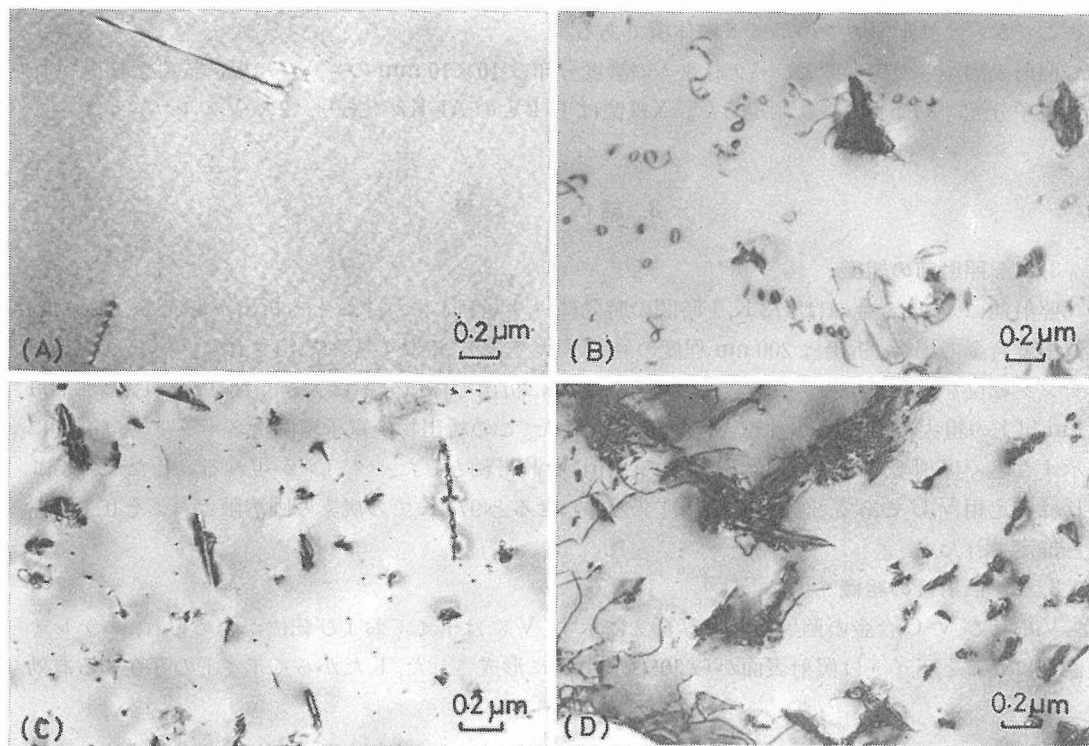


写真 1 照射前に937K, 1時間時効した微細組織。(A) V, (B) V-0.15C, (C) V-0.3C, (D) V-1C

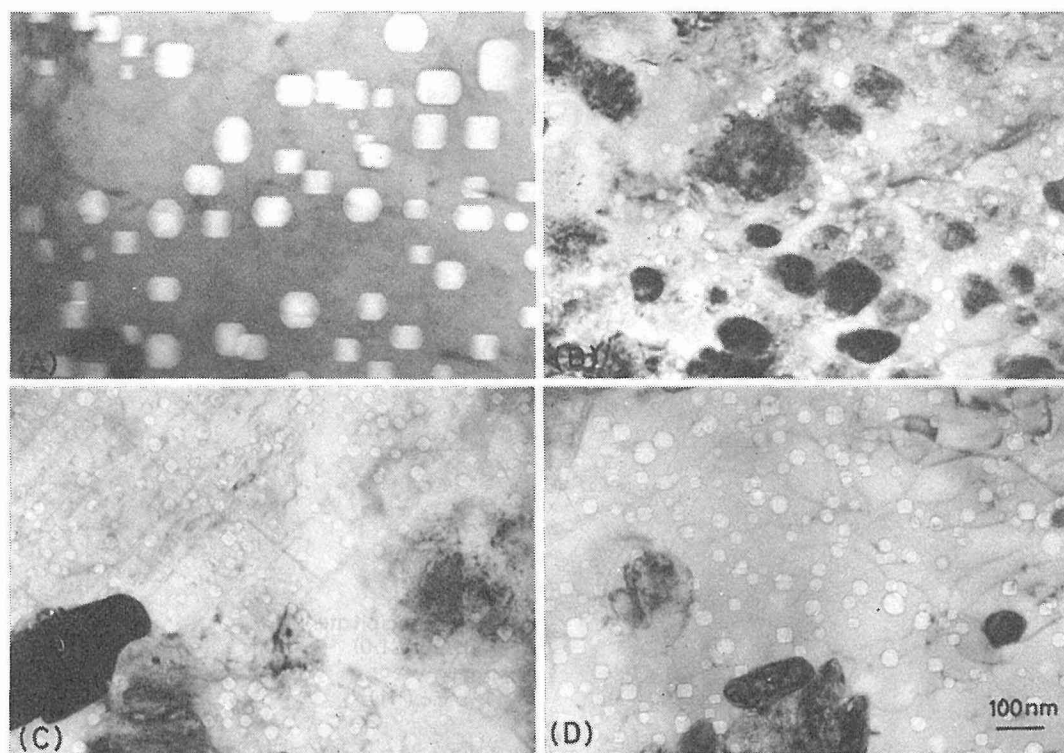


写真 2 C^+ イオン照射によるボイドおよび析出組織。(A) V, (B) V-0.15C, (C) V-0.3C, (D) V-1C

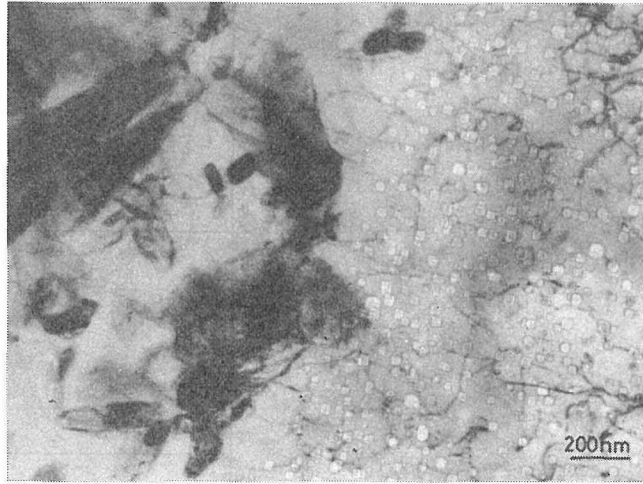


写真 3 C^+ イオン照射した V-1C に表われるボイドの存在しない領域

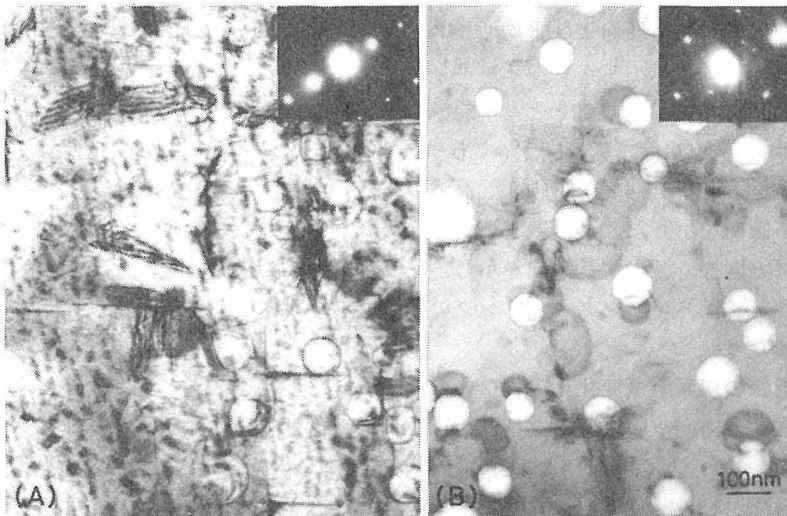


写真 4 C^+ イオン照射した V 中のボイド近傍に形成される板状析出。(A) [311], (B) [210]

厚さを 150 nm とし、後の測定に用いた。ボイドの平均サイズは 72 nm, 数密度は $4.4 \times 10^{20} m^{-3}$ であった。V-0.15% C には転位のほかに平均 23 nm のボイドが $1.6 \times 10^{21} m^{-3}$ 形成されており、さらに 100~300 nm の析出が認められた。V-0.3% C のボイド径は 20 nm となり、数密度は $1.8 \times 10^{21} m^{-3}$ であった。V-1% C ではボイドサイズは 28 nm であり、数密度は $1.4 \times 10^{21} m^{-3}$ であった。

V-C 合金では析出物内の領域にボイドが存在する場合と存在しない場合があった。すなわち TEM による観察領域は照射表面近傍とボイドの存在する領域のみであるため、この事実は析出物が試料表面近傍とボイドの領域の両方に存在することを示している。高濃度合金の析出物が存在する領域にはほとんどボイドが形成されなかった。写真 3 に V-1% C の例を示す。このような粗大析出に伴う無ボイド形成領域の分率は照射前の析出領域の分率に比例して大きくなった。この事実

は高密度の粗大析出が存在するとボイド形成が抑制されることを示している。しかしボイドの生ずる領域面積の10%以下であった。

V中のボイドおよび転位の近傍にはフリンジコントラストをもつ析出物がしばしば認められた。写真4(a)は $\{113\}$ で $[110]$ 反射による像であり、ほとんどの板状析出はボイドに接触している。回折スポットには $[210]$ 方向に弱いストリークが見られ、この析出物は $\{210\}$ 面に存在することが示された。(b)は $\{210\}$ で $[112]$ 反射に近い像であり、板状析出物はボイドの端かあるいは転位上に存在していることが明らかである。この析出物は形状および晶癖面からイオン⁸⁾あるいは中性子照射⁹⁾により形成される擬析出物と推定される。

ボイドスエリング、数密度および平均サイズと炭素濃度の関係を図2に示す。Vのスエリングは9.3%であるが、炭素量の増加とともに急激に減少し、いずれのV-C合金でもほぼ1%であった。ボイド数密度は逆に3~4倍に増加し、高濃度では減少する傾向を示した。ボイド平均サイズはスエリングと同様に減少する傾向を示し、V-C合金では約1/3となった。これらの比較から、炭素添加によるボイドスエリングスエリングの顕著な減少は主としてボイドサイズの減少に依ることが明らかになった。

3. 3 表面近傍の炭素濃度変化

照射表面から深さ方向への炭素およびバナジウムの濃度変化はアルゴンイオンのスパッタリングとXPS測定のかり返しから求めた。図3は照射表面から得た Ni_{2p} 、 V_{2p} 、 C_{1s} の光電子スペクトルを示す。 Ni_{2p} は試料ホルダーからのスペクトルであり、スパッタリングを長時間行なってもほとんど変化しなかった。 V_{2p} および C_{1s} は照射試料からのスペクトルであり、スパッタリング時間の増加に伴い V_{2p} は増加し、 C_{1s} は減少した。とくに C_{1s} は二つ以上のピークから成り、285 eV付近のピークはコンタミネーションによる炭素のものであり、283 eV付近のものはバナジウム炭化物の炭素からのものである。後者のピークはスパッタリング時間の増加により、強度が減少しかつ低エネルギー側に移動した。この事実は試料表面からの深さ方向に対して異なった組成の炭化物が存在することを示唆している。 Ni_{2p} に対する V_{2p} の強度の比、また C_{1s} の強度からコンタミネーションの強度を差し引いた強度の比を図4に示す。この方法により、他の表面分析法では大きな誤差の原因となるコンタミネーションの効果を除去することができた。スパッタリング時間の増加とともに V_{2p} の相対強度は増加し、 C_{1s} の相対強度は減少した。この結果は照射試料表面に強く炭素が偏析し、炭化物を形成したことを示している。180分のスパッタリング後、TEM観察によりボイドは認められなかったことから、 C^+ 照射により形成されたボイドの存在領域はXPS測定領域の中に含まれていることが確かめられた。さらに180分のスパッタにより表面がすべてVにな

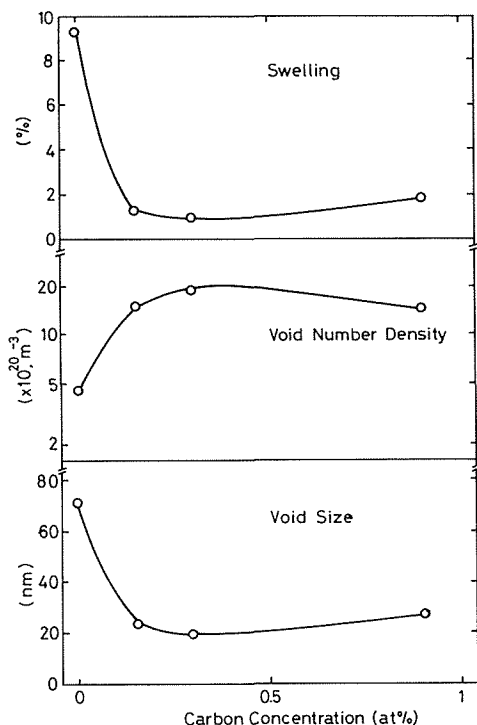


図2 ボイドスエリング、ボイド数密度および平均ボイドサイズと炭素濃度との関係

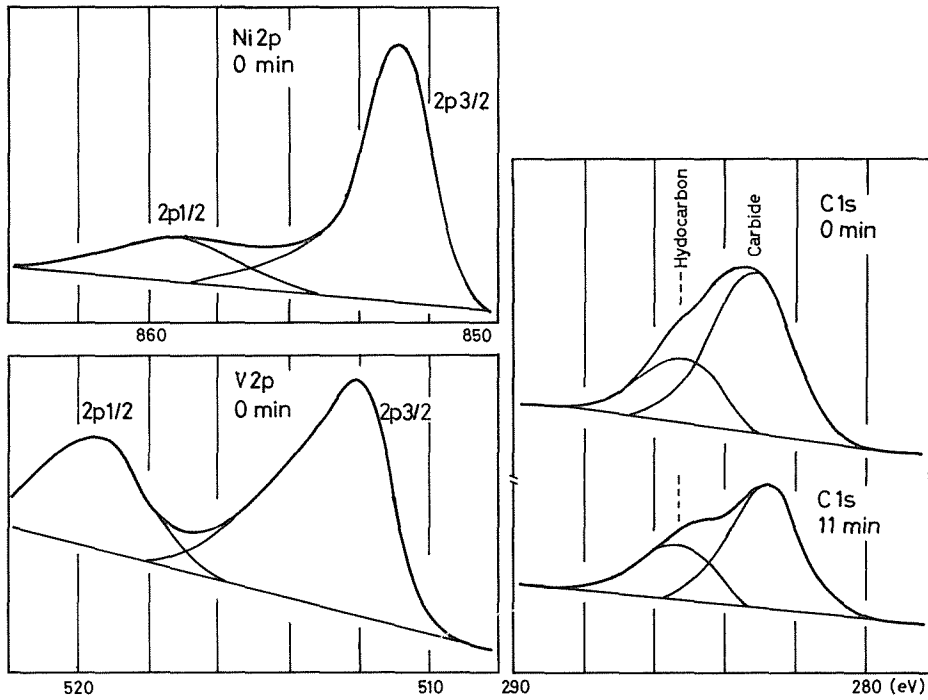


図 3 V-1Cの照射表面および11分スパッタした表面からのXPS スペクトル

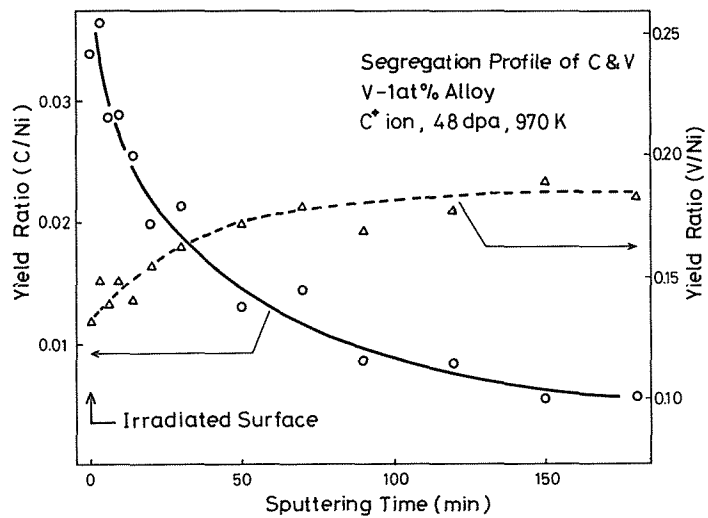


図 4 V-1Cの表面近傍の炭素とバナジウムの濃度変化。照射表面に炭素が強く偏析している

っていると仮定すると、照射表面の炭素濃度はほぼ 23 at%であった。

4. 考 察

4. 1 炭素の照射誘起偏析

本研究から得られた最も顕著な結果はボイド、照射表面、転位などの照射欠陥消滅場所で炭素

濃度が増加し、析出物が形成されたことである。イオン照射した V において、ポイド近傍に VC あるいは他の析出物が形成されたり^{8,10)}、Fe 中のポイドに Fe₃C が認められる¹¹⁾ことはすでに報告されているが、bcc 金属試料表面に侵入型元素の照射誘起偏析が生じた結果についての報告はこれが最初である。

置換型溶質原子の欠陥消滅場所への誘起偏析について、次の二つの機構が提唱されている。(1) 母相原子より小さい溶質原子は格子間原子と優先的に相互作用し、消滅場所に共に移動するため、その近傍に濃化が生じ析出物を形成する。(2) 大きい溶質原子は原子空孔と相互作用し、その交換による拡散過程で原子空孔の流れと逆方向に移動する。多数の実験^{1~3)}および理論⁴⁾研究の結果は上記の機構を支持している。しかし、侵入型溶質原子の誘起偏析過程はいまだに明確ではない。

本研究の場合、試料に含まれていた炭素と照射により導入された炭素の両者が誘起偏析に関与していると思われる。照射温度での炭素の拡散¹²⁾は急速 ($D=3.4 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$) であるため、打ち込まれた炭素は 30 μm 厚さに分散するとすれば、48 dpa で約 0.07 at % の増加となる。したがって各試料にはほぼ固溶限に相当する炭素量が照射により導入される。

一般に、炭素原子は原子空孔または格子間原子と相互作用することが知られている。しかし、格子間原子との結合は弱く、中性子照射した V-C 合金の結果⁹⁾に示されるごとく、その補獲効果は 700 K 以上の温度で失われるため、本研究の温度条件で炭素が格子間原子と相互作用すると考えるのは妥当ではない。他方、炭素原子と原子空孔の結合は格子間原子との結合よりも強く、電子線照射した Fe-C 合金において、その補獲効果は高温まで保たれることが示されている。この結合について、理論的検討¹³⁾から約 0.5 eV の結合エネルギーが存在すると推測された。したがって、本研究に見られる炭素の誘起偏析は原子空孔と炭素原子の強い相互作用の結果、原子空孔の流れに炭素原子が引きずられ、消滅場所へ共に移動することにより生じたと推察される。この誘起偏析量が大きいため、V 中のポイド表面には板状炭化物が形成され、V-1%C の照射表面には高濃度の炭化物が生ずるのであろう。

4. 2 ポイド形成におよぼす炭素の効果

V に比較して V-C 合金のポイドスエリングは著しく抑制された。bcc 金属中の侵入型不純物がポイド形成に対して強く影響することはいくつかの研究^{10,14)}によって示されている。その原因として (1) ポイドの界面エネルギーを変える、(2) 照射欠陥の補獲による再結合の促進、(3) 析出物界面での照射欠陥の消滅、(4) 誘起偏析の影響などが考えられている。Bartlett ら¹⁴⁾は微量の侵入型不純物の存在によりポイド核の界面エネルギーは減少し、核形成は促進されるとしている。本研究でも、V に比較して V-C 合金のポイド数密度はほぼ 4 倍になった。しかし炭素濃度の関係としては数密度がほぼ一定であるため、0.15% 以下の炭素濃度でこの核形成促進作用は飽和してしまうのであろう。したがって過飽和濃度の合金の場合、ポイドスエリング抑制の原因は他に考える必要がある。

本研究と同一の V-C 合金を 773 K で中性子照射した場合⁹⁾、ポイドとともに {210} の晶癖面をもった擬析出物が形成することが明らかになっている。この擬析出物は原子空孔と炭素の集合体であり、この形成に伴い母相中の過飽和空孔濃度は減少し、ポイド抑制の一要因となるが、970 K 以上の照射後焼鈍で擬析出物は分解する。本研究の照射温度は 973 K であり、この擬析出物は V に認められたのみである。また析出物界面が照射欠陥の消滅場所として働き、ポイド形成が抑制される¹⁵⁾ことがある。本研究の粗大析出物 (V₂C) が高密度に存在する領域にはポイドはほとんど形成されなかった。しかし粗大析出物領域の全体に対する割合は 10% 以下である。

ボイド表面に強い誘起偏析が生じた場合、ボイド形成に対して二つの効果をおよぼし得る。Mansur¹⁶⁾は偏析層により格子間原子のボイド表面への消滅効率が減少し、ボイドの成長をまねくとしている。一方、Anthony¹⁷⁾は偏析層がボイドへの原子空孔の流れを阻害し、ボイドの成長を抑制し、その近傍に新たなボイドの核形成が起こり、結果としてボイド数密度は上昇するとしている。本研究のV-C合金では、照射表面、ボイド、転位へ炭素が強く偏析するために消滅場所で格子間原子のバイアス因子が低下し、さらに炭素による原子空孔の補獲効果が加わり、結果として照射欠陥の相互消滅頻度が上昇し、ボイド形成が抑制されると推察される。

5. 結 論

バナジウムおよびバナジウム-炭素合金を炭素イオンで照射し、そのボイド形成と照射誘起偏析を照射欠陥と侵入型溶質原子の観点から検討し次の結論を得た。

- (1)V および V-C 合金のすべてにボイドが形成し、またボイドスエリングは炭素量の増加により著しく抑制された。
- (2)V のボイド近傍には{210}の晶癖面をもつ炭化物が形成された。これは照射誘起偏析によりボイド近傍での炭素濃度が上昇したことによる。また転位上にも析出が認められた。
- (3)XPS 分析により、V-C 合金の照射表面の炭素濃度は著しく上昇し、炭化物が形成されていることが明らかになった。これにより照射表面への侵入型元素の誘起偏析がはじめて実証された。
- (4)炭素の誘起偏析は、炭素原子と原子空孔が強い相互作用をし、欠陥の消滅場所に共に移動することにより生ずる。またボイド、転位、表面に形成される偏析層のため、照射欠陥の相互消滅が促進された結果、V-C 合金のボイド形成は抑制される。

謝 辞

本研究における炭素イオン照射は東芝原子力技術研究所にて行なわれたものであり、寺沢倫孝博士ならびに中東重雄氏の御厚意に深く感謝の意を表す。

文 献

- (1) Okamoto, P. R. and Wiedersich, H.: J. Nucl. Mater., **53**, 336 (1974)
- (2) Takeyama, T. Ohnuki, S. and Takahashi, H.: Scripta Met., **14**, 1105 (1980)
- (3) Ohnuki, S. Takahashi, H.: and Takeyama, T. J. Nucl. Mater., **103&104**, 1121 (1981)
- (4) Takahashi, H. Ohnuki, S. and Takeyama, T.: ibid., **103&104**, 1415 (1981)
- (5) Johnson, R. A. and Lam Nghi, Q.: Phys. Rev., **B13**, 4364 (1976)
- (6) Direcks, D. R. and Wert, C. A.: Met. Trans., **3**, 1699 (1972)
- (7) 大貫惣明: 北大学院修士論文, (昭 52)
- (8) Agrwal, S. C. Potter, D. I. and Taylor, A.: ASTM STP, **611**, 298 (1976)
- (9) Takahashi, H. Ohnuki, S. Takeyama, T. and Kayano, H.: J. Nucl. Mater., **96**, 233 (1981)
- (10) Weber, W. Kulcinski, G. L. Lott, R. G. Willks, P. and Smith, H. V.: Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Conf-750989, 150 (1975)
- (11) Takahashi, H. Takeyama, T. Nakahigashi, S. and Terasawa, M.: J. Nucl. Mater., **98** 227 (1981)
- (12) Son, P. Miyake, M. and Sano, T.: Tech. Rep. Osaka Univ., **18**, 828 (1968)
- (13) Schilling, W. and Schroeder, K.: Proc. of the Physics of Irradiation Produced Voids, Harwell, 212 (1974)

- (14) Batlet, A. F. Evans, J. H. Eyre, B. L. Terry, E. A. and Wilans, T. M.: in ref. (10), 122 (1975)
- (15) Takeyama, T. Ohnuki, S. and Takahashi, H.: J. Nucl. Mater., **89**, 253 (1980)
- (16) Mansur, L. K. and Wolfer, W. G.: ibid., **70**, 825 (1978)
- (17) Anthony, T. R.: Radiation Induced Veids in Metals, AEC, 630 (1972)