



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	照射したフェライト/マルテンサイト鋼中の水素の挙動
Author(s)	万, 発栄; 長崎, 隆吉; 高橋, 平七郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 136, 125-132
Issue Date	1987-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42041
Type	departmental bulletin paper
File Information	136_125-132.pdf



照射したフェライト／マルテンサイト鋼中の水素の挙動

万 発 栄 長 崎 隆 吉
高 橋 平七郎 *大 貫 惣 明
(昭和 62 年 3 月 31 日受理)

Behaviour of Hydrogen under Irradiation in Ferritic/Martensitic Steel

Fa-rong WAN, Ryukichi NAGASAKI,
Heishichiro TAKAHASHI and Somei OHNUKI
(Received March 31, 1987)

Abstract

To investigate the interaction between hydrogen and defects in steel, hydrogen was implanted into ferritic/martensitic stainless steel (JFMS), Fe-10Cr, Fe-1Ni and pure Fe with an ion accelerator or chemical cathodic charge, followed by electron irradiation in HVEM. Special streaks in electron diffraction patterns were observed clearly during irradiation. For the formation of the streak patterns, (1) the specimens should contain Ni or Cr atoms, (2) the specimens should also contain hydrogen, (3) and the temperature of irradiation should be 623-723 K. Streak patterns would disappear if annealed at 823 K. From the results it can be concluded that the streak pattern is due to the formation of the clusters of Cr or Ni atoms and hydrogen along $\langle 100 \rangle$.

1. 緒 言

金属中水素の挙動は昔から興味ある重要な課題である。なかでも水素脆性と水素貯蔵などの研究は最も注目され、それに関するデータも多く蓄積されてきた^{1)~3)}

しかしながら、これまでの多くの研究にもかかわらず、未解決の問題が依然存在するだけでなく、時代の新しい要求によって、新たな問題が提起されている。その一例として、最近の核融合炉第一壁材料の開発を背景に、金属中の水素と照射で導入される欠陥の相互作用による材料特性への影響が注目されつつある。核融合炉環境下では、プラズマ中の重水素、三重水素が第一壁材料と衝突、浸入する。さらに、中性子による (n, p) 核反応が起こり、材料中に多量の水素が生成される。この水素の存在は照射欠陥集合体の核形成、成長に多くの影響を与える。例えば、水素が点欠陥にトラップされ⁴⁾ さらにこれを核としてボイトが形成される⁵⁾。これまでの研究から、水素の存在により照射欠陥が原子空孔集合体である空孔型クラスター(または空孔型転位ループ)を優先的に形成することが明らかにされている⁶⁾⁷⁾。しかし、このような水素と照射欠陥の相互作用

は合金鋼ではさらに複雑で未解決の問題が多い。

本研究では核融合炉第一壁候補材料として注目されているフェライト／マルテンサイト鋼(JFMS)をはじめ, その主成分である Cr, Ni を添加したモデル合金, Fe-10% Cr, Fe-1% Ni 及び純 Fe 試料を用い, これにイオン加速器及び陰極電解法により水素を注入したのち, 超高圧電子顕微鏡で電子線照射し, 主に電子回折像の変化の観点から水素と照射欠陥の相互作用について検討した。

2. 実験方法

2. 1) 試料

試料としては, フェライト／マルテンサイト鋼(JFMS)を主体に, 合金元素の効果を明確にするために, 同鋼の主要元素である Cr, Ni を含むモデル合金と純 Fe を使用した。表 1 に試料の化学組成を示す。

JFMS 鋼薄膜試料は HF : H₂O₂ = 1 : 15 の研磨液で 0.1 mm 厚まで化学研磨し, その後 3 mmφ の円板に打ち抜いた後, 両面ジェット電解研磨装置によって作成した。電解研磨液は CH₃COOH : HClO₄ = 15 : 1 であり, 電流は 180 mA である。他の三種類の試料は冷間圧延により 0.1 mm 厚さとし, 円板に打ち抜き, 973 K で 1 時間真空焼鈍ののち, 水冷した。その後, 電解研磨し, 薄膜試料とした。

Table 1 Chemical Composition of Specimens (wt%)

	C	Cr	Ni	V	Si	Mn	P	S	Mo	Nb	N	Fe
JFMS	0.05	9.85	0.94	0.12	0.67	0.58	.009	.006	2.31	0.06	0.01	bal.
Fe-10Cr		10.0										bal.
Fe-1 Ni			1.0									bal.
Fe	.006		.003		.002	.002	.001	.005			.001	bal.

2. 2) 水素添加法

a) イオン加速器を用いて, 加速電圧 75 keV の水素イオンを室温で $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{22} \text{H}^+/\text{m}^2$ まで注入した。

b) 0.1 N の H₂SO₄ を電解液として, 100 A/m² の電流密度で室温で 10~20 分間カソードチャージした。

2. 3) 照射

照射は 1 MeV 超高圧電子顕微鏡を用いて, 室温~773 K で約 $10^{23} \text{e}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線束で 15 dpa (displacement per atom) まで電子線照射を行った。JFMS 試料における照射はフェライト結晶粒を選択して行った。

3. 結果および考察

3. 1) 水素イオン注入の効果

室温で $3.5 \times 10^{22} \text{H}^+/\text{m}^2$ の水素を注入した JFMS 試料および水素未注入 JFMS 試料について 673 K で電子線照射し, 注入水素の効果を調べた。図 1 は各試料を 10 dpa 電子線照射した前後の回折パターンを示す。水素注入した試料では電子線照射により特異なストリーク回折パターンが観察された。また, 種々の温度で電子線照射した結果, 同様にストリーク回折パターンの形成が認められた照射温度は 623~723 K であった。

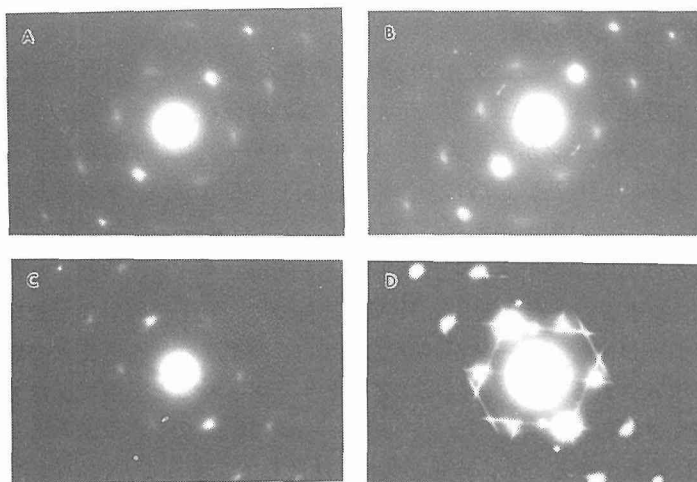


図 1 JFMS 鋼における 10 dpa 電子線照射前 (A, C) と照射後 (B, D) の電子線回折パターン。A, B は水素イオン注入していない, C, D は室温で $3.5 \times 10^{20} \text{ H}^+/\text{m}^2$ の水素を注入した。

Fe-10Cr, Fe-1Ni, 純 Fe についても、同様に水素注入と電子線照射を行い、ストリーク回折パターンの形成に及ぼす合金元素の効果を検討した。Fe-10Cr, Fe-1Ni 両合金にストリーク回折パターンが観察されたが、純 Fe ではその形成は確認できなかった。この結果はストリークの形成に合金元素 Cr, Ni が関係していることを示している。

水素注入した試料をさらに 673 K で水素イオン照射した。図 2 は室温で $8.9 \times 10^{20} \text{ H}^+/\text{m}^2$ した後、673 K で $5.5 \times 10^{21} \text{ H}^+/\text{m}^2$ までイオン照射した JFMS 試料の電子線回折パターンを示す。回折強度は電子線照射の場合ほど強くないが、イオン照射の場合にもストリークパターンが形成されることが判明した。

また、水素注入後の照射で形成したストリークパターンは 873 K での焼鈍により消失することが確認された (図 3)。



図 2 水素イオン注入を室温で $8.9 \times 10^{20} \text{ H}^+/\text{m}^2$ まで行い、さらに 673 K で $5.5 \times 10^{21} \text{ H}^+/\text{m}^2$ までイオン照射した JFMS 鋼の電子線回折パターン。

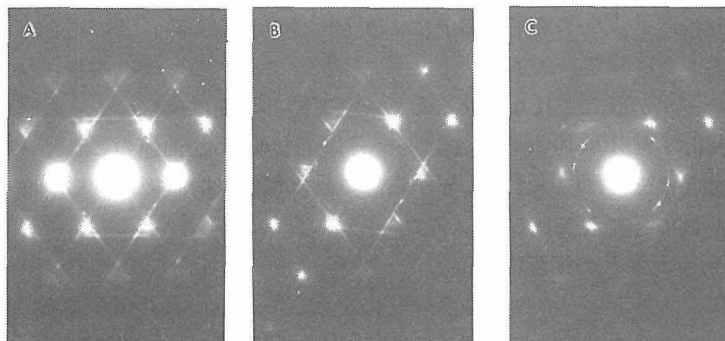


図 3 水素注入した JFMS 鋼における電子線回折パターン。A) 673 K で 24 dpa まで電子線照射し, B) その後 673 K で 160 分間焼鈍し, C) さらに 873 K で 200 分間焼鈍した。

3. 2) カソードチャージの効果

JFMS 試料にカソードチャージにより 10 分間水素注入し、直ちに 673 K で電子線照射を加えた時の回折パターンの変化を図 4 (A, B) に示した。この場合も、イオン注入の場合と同様に注入後の照射でストリークパターンが形成され、カソードチャージ及び加速器による水素注入ともに同じ効果を持つことが判明した。しかし、加速器注入と異なりカソードチャージの場合は電子線照射を行うまでの室温時効の影響が大きい。実際カソードチャージで水素添加した JFMS 試料を三日間室温時効したのち電子照射すると、ストリーク回折パターンは観察されなかった(図 4(C, D))。それに対し、加速器で水素注入した JFMS 試料では、電子線照射まで長期間二ヶ月放置した場合にも、ストリーク回折パターンが観察された。この相違は加速器注入の場合は、水素注入と同時に点欠陥が導入されるため、欠陥に水素がトラップされると室温で拡散できなくなり、そのまま試料内に捕捉されるのに対し、カソードチャージの場合原子状水素のトラップサイトがなく、室温でも容易に拡散できるため、時間と共に、逸散してしまうことに原因すると推察される。

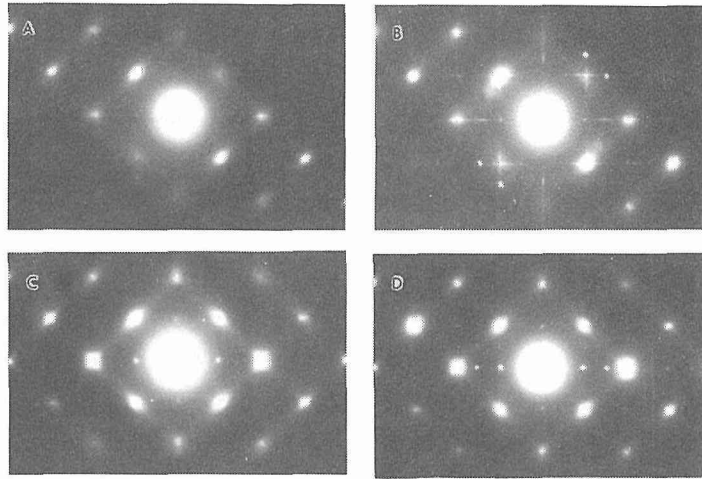


図 4 JFMS 鋼における電子線照射前 (A, C) と 10 dpa まで電子線照射した後 (B, D) の電子線回折パターン。A, B と C, D 両方とも $3.8 \times 10^{23} \text{ H}^+/\text{m}^2$ までカソードチャージした。しかし、C, D はその後三日間室温時効した。

また、電解研磨による薄膜試料作成直後、カソードチャージや加速器注入しない場合にも、同様のストリーク回折パターンが電子線照射により形成された(図 5)。この場合、その試料を一定の時間放置すると、電子線照射によるストリーク回折パターンの形成は観察されなくなった。このストリークパターンが形成されなくなるまでの室温時効時間は試料によって異なり、JFMS 試料の場合約 24 時間、また、Fe-10Cr 試料では一ヶ月以上を要した。前述のごとくストリークパターンの形成挙動が水素と密接に関係することから、これは電解研磨直後に試料表面に吸着した水素が内部に拡散したためと推定される。

3. 3) 水素と合金元素との相互作用

図 6 は照射量によるストリーク回折強度の変化を示している。水素導入方法が異なるにもかかわらず、ストリークの形成挙動はほぼ同じであり、また照射量が少ない段階で、ストリークは形成される(図 6 a)。なお、三種類の試料の中で、ストリークの形成が一番速いのは JFMS 鋼であり、もっとも遅いのは Fe-1Ni であった(図 6 b)。

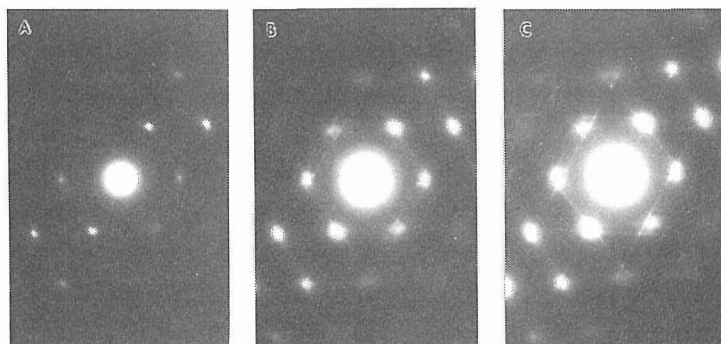


図5 電解研磨した直後のJFMS鋼における電子線回折パターン。673 Kでの電子線照射量はそれぞれA)0 dpa, B)0.4 dpa, C)0.9 dpa。

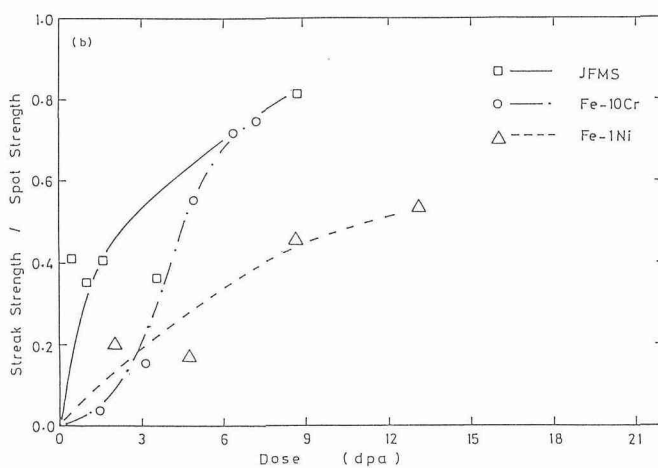
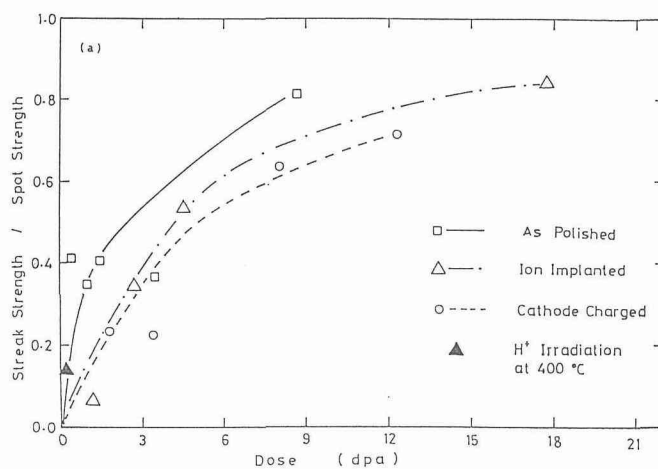


図6 電子線照射量に伴うストリーク回折強度の変化。a) 各方法で水素注入したJFMS鋼, b)電解研磨した直後の各種試料。

3. 4) ストリーク回折パターンの解析

電子線に対する試料の結晶方位を変えて観察された典型的なストリーク回折パターンの例を図7に示す。これらのパターンを解析し、ストリークと対応するのは逆空間における $\langle 100 \rangle$ 方向と直交する逆格子シートであることが判明。図8において、各入射方向におけるストリークのパターンを説明する。入射方向 $[100]$ のとき、エwald球面が二つの逆格子シートと垂直に交わる。それによって、ストリークのパターンは十字状になる(図8a)。 $[111]$ 方向の場合はエwald球面は三つの逆格子シートとも傾斜して交わり、三角形のストリークパターンを形成する(図8b)。一方、 $[\bar{1}30]$ の入射方向の場合、図8cのように、エwald球面から離れている $[112]$, $[101]$ などの逆格子点を通る逆格子シートもエwald球面に接触できるため、図8dに白丸の位置にもスト

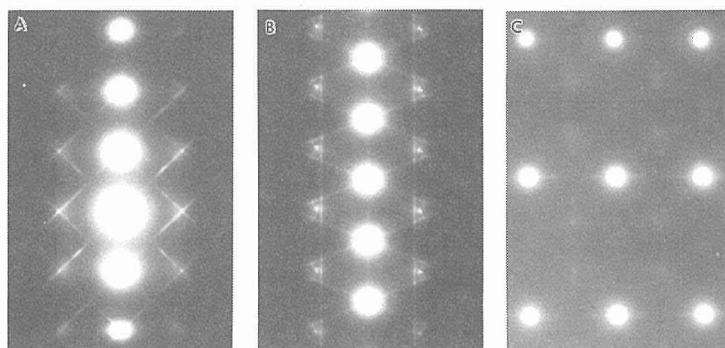


図7 各入射方向の電子線回折パターン。A) $[100]$, B) $[111]$, C) $[\bar{1}30]$

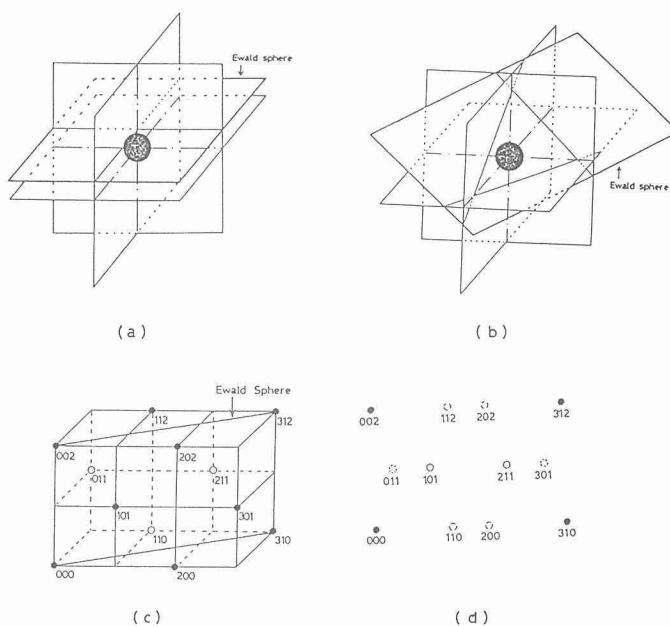


図8 a) $[100]$ 方向, b) $[111]$ 方向および, c) $[\bar{1}30]$ 方向におけるエwald反射球面と逆格子点(黒丸)ならびに逆格子シート(黒丸を通る平面)の構造図。d) $[\bar{1}30]$ 方向における逆格子点回折斑点(黒丸)。

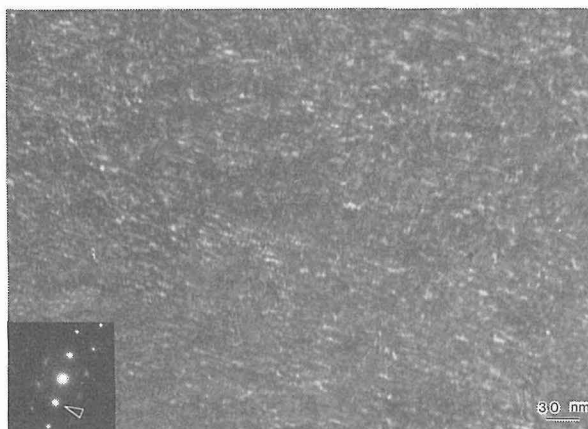


図9 室温で $1.0 \times 10^{20} \text{ H}^+/\text{m}^3$ まで水素注入し、その後、673 K で 20 dpa まで電子線照射した Fe-10 Cr 鋼における暗視野像。



図10 室温で $2.0 \times 10^{20} \text{ H}^+/\text{m}^2$ まで水素注入し、その後、673 K で 18 dpa まで電子線照射した JFMS 鋼における暗視野像。

リークが観察される。

ストリークパターンの形成原因として、結晶内のひずみ効果とクラスターの形状効果⁸⁾が考えられるが、本実験の場合、図7のように、ストリークは逆格子回折指数によらず、同じ長さを持っていた。さらに、中心斑点にもストリークが観察された。このような特徴から、観察されたストリークパターンはクラスターの形状効果に起因すると考えられる。ストリーク回折パターンから計算した結果、ストリーク形成の原因となっているクラスターは $\langle 100 \rangle$ 方向に平行な直径一原子程度の針状整合型クラスターとみられる。また、ストリーク形成と合金元素の関係から、このクラスターはCr またはNi 原子の集合体と考えられる。図9は実際に暗視野像で観察された針状クラスターを示す。このクラスターの間隔は数 nm である。この間隔は短くなると、一見して大きなクラスターのように見える場合もある(図10)。

浜口ら⁹⁾はHT-9 フェライト鋼に高温でプロトン照射すると、粒内における見かけ上のCrの濃度が2%減少することをメス・バウアスペクトルの結果から報告しているが、その原因は不明である。しかし、この現象を本実験結果と関連して説明することが可能である。本研究の結果、マトリクス中にランダムに存在しているCr, Ni 原子が水素と照射欠陥の導入によって、 $\langle 100 \rangle$ 方向に

配列することを示している。即ち、水素がない場合、Cr, Ni 原子が照射により生じた点欠陥と共に移動し、照射誘起偏析を生じる結果、{100} 面のような特定面にある種のクラスターを形成する。さらに、このクラスター形成過程において、水素と点欠陥が同時に存在する場合、水素は格子間原子よりも空孔と結合しやすいため、この空孔・水素対が溶質クラスター形成位置に流れ込む結果、水素と相互作用の強い元素である Cr, Ni は水素化物に近い複合体(クラスター)を形成するものと考えられる。とくに Fe—Cr 合金では照射によって、{100} 面上で〈100〉方向に Cr 濃度の高いクラスターが形成されることから¹⁰⁾そのクラスターに水素が入り、その位置で優先的に複合体を形成すると考えることによってストリーク形成とその方位関係はともに説明できる。

4. 結 論

1) 水素を導入したフェライト実用鋼、Fe—Ni および Fe—Cr 合金を 623~723 K で電子線照射すると、ストリーク回折パターンが観察された。このストリークは 873 K での時効により消滅した。

2) 結晶解析から、このストリークパターンは照射誘起偏析した Cr, Ni 原子と水素からなる整合型クラスターが〈100〉方向に沿って形成されるためと推定される。

参 考 文 献

- 1) 深井 有：日本金属学会会報, **24** (1984), p. 597
- 2) 高橋平七郎, 竹山太郎, 原 敬道：日本金属学会誌, **43** (1979), p. 492
- 3) 佐々木靖男, 平田俊也：材料, **32** (1983), p. 1069
- 4) F. Besenbacher and J. Bottiger: J. Appl. Phys., **53** (1982), p. 3536
- 5) 万 発栄, 大貫惣明, 高橋平七郎, 長崎隆吉：日本金属学会講演概要, (1986 年 4 月), p. 108
- 6) S. Ohnuki, H. Takahashi, T. Takeyama and F. Wan: J. Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), p. 459
- 7) F. Wan, S. Ohnuki, H. Takahashi, T. Takeyama and R. Nagasaki: Phil. Mag. A, **53** (1986), p. L21
- 8) P. B. Hirsch ほか著, 諸住正太郎ほか訳：透過電子顕微鏡法, p. 150, コロナ社
- 9) Y. Hamaguchi, H. Kuwano, H. Kamide, R. Miura and T. Yamada: J. Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), p. 636
- 10) S. Ohnuki, H. Takahashi and T. Takeyama: J. Nucl. Mater., **122 & 123** (1984), p. 317