HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-Cr-(Mn,Ni)合金の照射欠陥挙動と誘起粒界偏析
Author(s)	胡, 本芙; 高橋, 平七郎
Citation	北海道大學工學部研究報告, 155, 81-88
Issue Date	1991-05-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42277
Type	departmental bulletin paper
File Information	155_81-88.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第155号（平成3年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University No. 155 (1991)

Fe-Cr-(Mn, Ni) 合金の照射欠陥挙動と誘起粒界偏析

胡　本芙　高橋平七郎

（平成2年12月27日受理）

The Behaviors of Irradiation Introduced Point Defects and Grain Boundary Segregation

Hu BENFU and Heishichiro TAKAHASHI

(Received December 27, 1990)

Abstract

The relative behavior of Fe-Cr-Mn alloys during electron irradiation is shown to be different from those observed in Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Mn with additional elements of W.V. The difference appears to be a consequence of the different diffusion behavior of nickel and manganese due to interaction between solute atoms and point defects. Especially, the interaction between manganese atom and vacancy in Fe-Cr-Mn is strong so that the migration energy becomes greater than in Fe-Cr-Ni alloy. This interaction causes the manganese solute depletion at grain boundary defects sink, while nickel solute segregates there. Also, due to the addition of W, and V into the Fe-Cr-Mn alloy a lot of small dislocation loops are nucleated and the growth of these loops is retarded as a consequence of the decreasing net flow of interstitial atoms toward the dislocation loops.

1．緒　　言

核融合炉用構造材料研究の重要な課題として近年，低放射化材料開発が強く要望されてきた。従来のオーステナイト系ステンレス鋼を核融合炉に使用する上の問題点として，ボイドスエリングの他にこの鋼の主要な組成元素であるNiによる高誘導放射能がある。最近，この鋼の低放射化の一環としてNiをMnに置換したFe-Cr-Mn系合金が研究されてきた。また，高温強度を向上させる目的からMoをW，V他の低放射化元素に置換添加することによって強度特性，加工性について良好な結果が得られることが報告されている[1][2][3][4]。

しかしながら，この合金鋼の中性子，イオンなどの照射環境下における初期での照射欠陥挙動は明らかにされていない。また，これら照射損傷機構の素過程の解明のためには照射中に導入されるフレンケル点欠陥である原子空孔(以下空孔と称する)，格子間原子の移動度や点欠陥と溶質原子との相互作用を明らかにすることが重要である[5,6]。

本研究では超高圧電子顕微鏡を用い，低放射化合金として，Fe-Cr-Mn系合金について電子線

＊　北京科技大学材料学科
＊＊　金属化学研究施設金属物理部門

照射実験を行い，点欠陥集合体（二次欠陥）形成のその場観察及び照射で誘導される合金元素の濃度変化のエネルギー分散型X線分析装置（ＥＤＳ分析装置）による分析から，特に結晶粒界偏析を検討した。

2．実験方法

供試料の化学組成を表1に示す。圧延により厚さ0.2 mmの板にした後，打ち抜き機で直径3 mmの円板状試料を作製，脱脂，洗浄後，6×10^{-6}torrの真空石英管に封入し，1323 Kの温度で1時間溶体化処理を行った。電子顕微鏡観察用薄膜はテヌポール研磨装置による電解研磨により作製した。研磨に用いた研磨液は過塩素酸（$HClO_4$）：酢酸（CH_3COOH）＝1：9の組成である。

電子線照射はHU－1300型超高圧電子顕微鏡を用い，加速電圧1000 kVで行った。電子線照射に用いたビームの直径は約2 μmである。照射領域の中心，約1 μm径の領域における膜厚は予め等厚干渉縞法により設定し約50－60 nmとした。照射後の組成濃度はHU－700型分析電子顕微鏡に装着したEDS分析装置を用いて，照射領域及び未照射領域での合金元素の濃度変化を分析し，粒界での照射誘起偏析を調べた。

表1　実験に使用したFe-Cr（Mn,Ni）系合金の組成（Wt%）

合金名	Fe	Cr	Mn	Ni	W	V	Si	N	C	P	B
15Mn	bal	15	15								
20Mn	bal	15	20								
15Mn(W.V)	bal	15	15		2.0	2.0	0.4	0.3	0.3	0.05	0.005
30Ni	bal	15		30							

3．実験結果

3.1　照射下点欠陥挙動について

(1)　二次欠陥挙動の照射量依存

各合金を673 Kで照射したときの組織の照射量による変化を図1に示す。Fe-15 Cr-15 Mn合金（15 Mn合金）では照射初期に微細な黒点状の欠陥クラスターが形成され，照射と共に数密度は低いが，次第に明確な転位ループに成長した。さらに照射量が増加するにつれこれら転位ループは更に成長し，約300秒（0.18 dpa相当）後にはその平均直径約0.34 μmまで成長した。

Fe-15 Cr-20 Mn合金（20 Mn合金）を同じ温度で照射すると15 Mn合金と同様に，照射初期には黒点状欠陥クラスターを形成し0.18 dpaでその平均径は約0.41 μmであった。また，15 Mn合金にW，Vを添加したFe-15 Cr-15 Mn-2 W-2 V合金（15 Mn(W,V)合金）では，前述の2合金に比較して転位ループの数密度は非常に高いが，その成長速度は遅く，高照射量(0.18 dpa)においても平均サイズは0.04 μm程度と非常に小さかった。

一方，上述の両Mn合金との比較のため用いたFe-15 Mn-30 Ni合金（30 Ni合金）を同様に照射すると，照射初期に転位ループが高数密度で形成され，照射と共に徐々に成長し，さらに高照射量になると一部転位ループは試料表面に達し線状の転位まで発達した。15，20 Mn合金と同程度の照射量での転位ループの平均径は約0.09 μmであった。

このように各合金とも照射により初期には点欠陥，特に格子間原子の集合体である格子間型転位ループ組織を形成した。

(2)　二次欠陥形成挙動の照射温度依存性

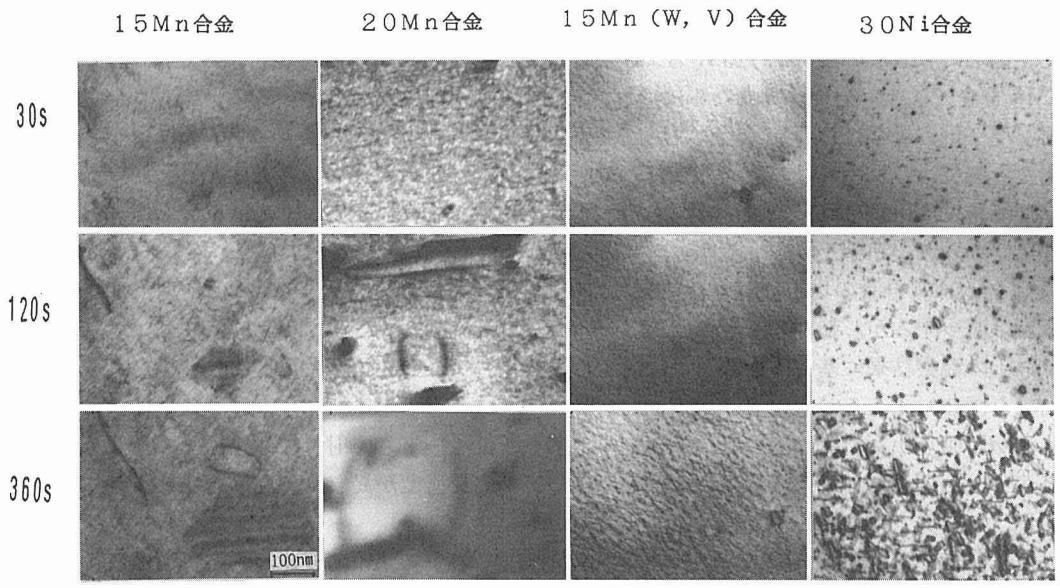

図1　各種合金を673 Kで電子線照射したときの転位ループ組織の照射時間に対する変化

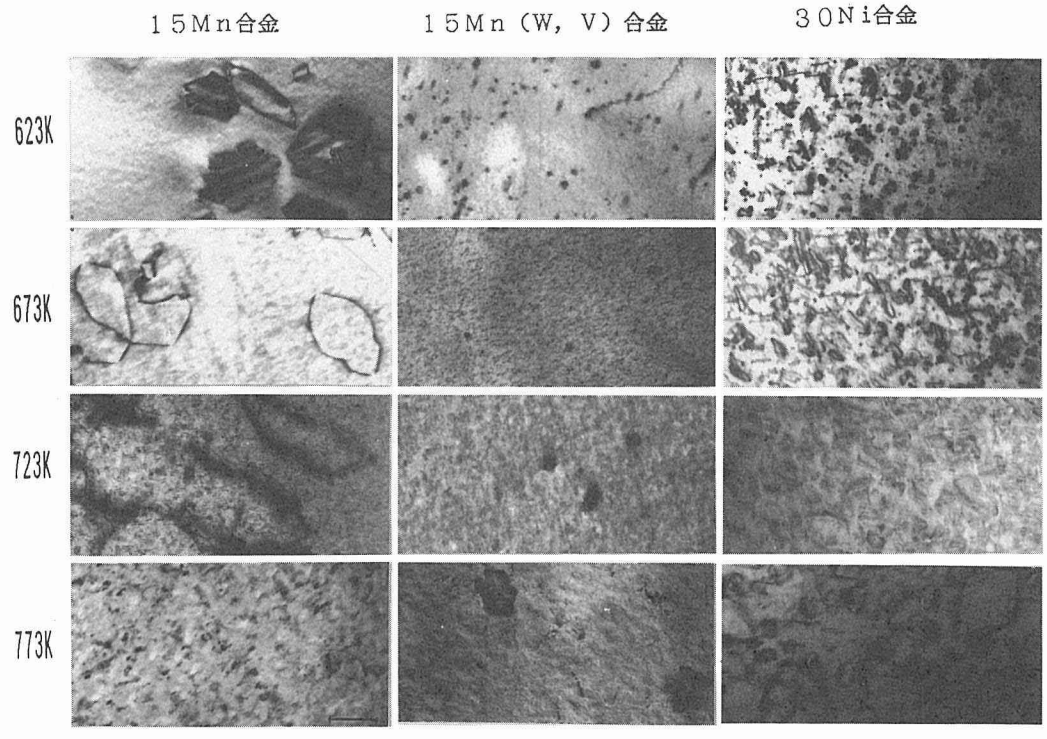

図2　各種合金を0.36 dpaまで照射したときの転位ループ組織の照射温度による変化

各合金を種々の温度で電子線照射した場合の転位ループ形成成長の温度による変化を検討した。図2に623 K, 673 K, 723 Kおよび773 Kで照射したときの転位ループ分布を示す。Fe-Cr-Mn合金では照射温度が高くなるにつれ，転位ループの平均径は大きくなる。15 Mn合金では照射温度が低い場合は20 Mn合金における転位ループの平均径より大きいが，773 K以上の照射で新たな転位ループの形成が認められた。また，W,Vを添加した場合，各温度とも微細な転位ループが高密度に保持され，温度上昇にも拘らずあまり大きく成長せず，また，顕著な照射温度依存性は認められなかった。

一方，30 Ni合金の場合は照射初期から高い数密度で転位ループが形成され，照射温度と共に数密度は減少するが，転位ループの成長はFe-Cr-Mn合金に比較して非常に遅かった。

以上の観察結果に基づき，照射量に対する転位ループ径の変化を各温度についてプロットした結果を図3，4，5および6に示す。

図から明らかなように，いずれの合金における転位ループも照射量に比例して成長していることが分かる。また，照射温度によって転位ループの成長速度が異なり，高温度ほど大きくなっている。

W, Vを添加した15 Mn(W,V)合金での転位ループの平均サイズ変化は各照射温度とも小さい

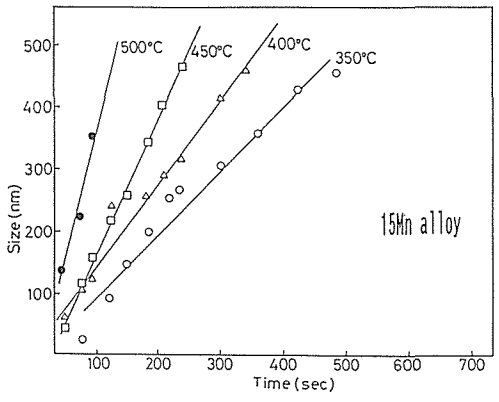

図3 15 Mn合金 (Fe-15 Cr-15 Mn) における転位ループ成長の照射時間依存

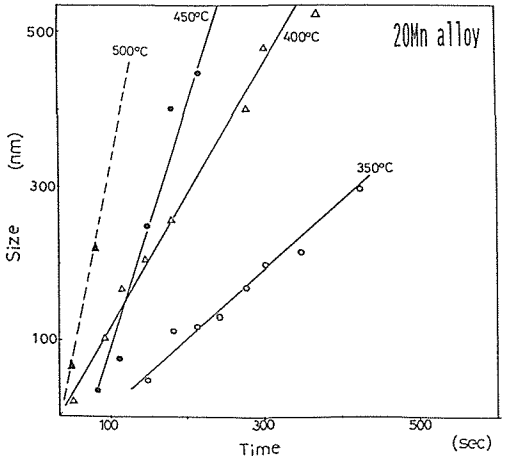

図4 20 Mn合金 (Fe-15 Cr-20 Mn)における転位ループ成長の照射時間依存

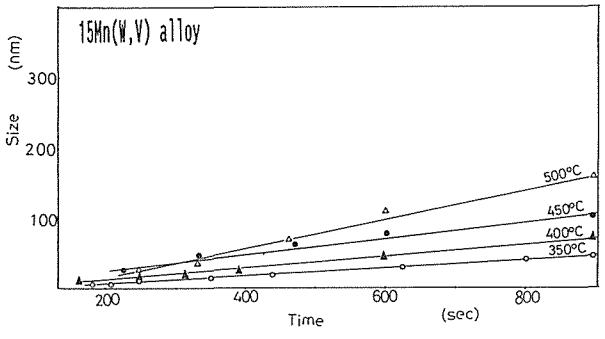

図5 15 Mn(W,V)合金(Fe-15 Cr-15 Mn-2 W-2 V)における転位ループ成長の時間依存

ことが認められる。30 Ni 合金では 15, 20 Mn 合金ほど顕著でないが同様に転位ループは照射量の増加および照射温度に依存して成長しているのが明らかである。

以上，転位ループ成長速度の温度依存から下記の関係式に基づき空孔の拡散のための活性化エネルギーを求めることが出来る。いま転位ループの直径を 2 R とし，その成長速度を $d(2R)/dt$, E_v^mを空孔の移動エネルギー，A を定数とすると，

$$d(2R)/dt = A \cdot \exp(-E_v^m/2kT) \quad (1)$$

この式から実験で得られた転位ループ成長速度と絶対温度の逆数 $1/T$ の間にはほぼ直線関係が成立ち(図 7 参照)，最少二乗法により直線の勾配から各合金の活性化エネルギーを求めた。その結果，15 Mn および 20 Mn 合金では各々，E_v^m=1.4 eV, 1.3 eV, また 30 Ni 合金では E_v^m=1.0 eV の活性化エネルギーが得られた。30 Ni 合金におけるこの値は従来の研究で報告されている Fe-Cr-Ni 合金の値，0，9 eV よりも幾分高い値であるが測定誤差（約±0.1 eV）を考慮すると妥当と考えられる，15，20 Mn 合金では 30 Ni 合金に比較し約 0.3−0.4 eV 程度高い値を示す。これに関しては後述するように Mn と空孔との相互作用によると考えられる。

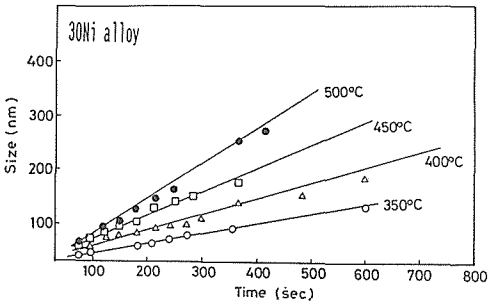

図 6　30 Ni 合金(Fe-15 Cr-30 Ni)における転位ループ成長の照射時間依存

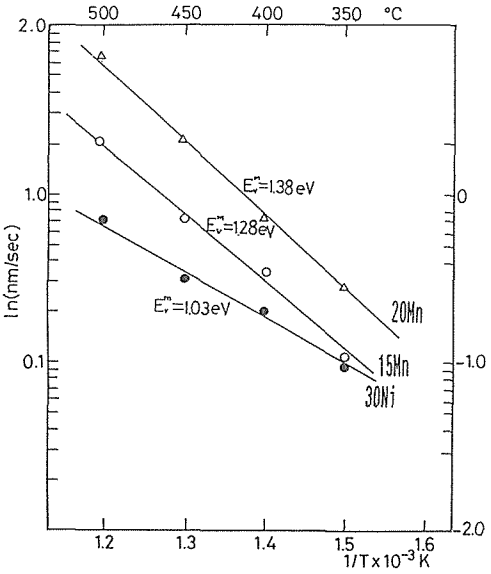

図 7　各種合金における転位ループ成長速度の温度依存

3.2　照射誘起粒界偏析挙動

NiあるいはMn, Crを含有するステンレス鋼に於て，これら元素は照射により照射点欠陥の消滅場所（シンクサイト）近傍で組成濃度変化が誘起され，この現象が空孔や格子間原子の移動過程における溶質元素と密接に関係することが明らかにされている。図 8 は EDS 分析結果より得られた照射後 (15 dpa) の Ni, Cr および Mn の粒界近傍の偏析を示す。本研究に用いた Fe-Cr-Mn 系合金の初期の Cr 濃度 15%はほぼ一定で変化は認められないが，Mn および Cr 濃度は粒界に於て顕著に減少し，それが高温程顕著に認められる。これに対し W, V を添加した 15 Mn(W,V) 合金では合金元素の照射による濃度変化はそれ程顕著でなかった。なお，この W,V 添加合金では照射中に微細な V_2C および $M_{23}C_6$ 炭化物の析出が確認された。

一方，30 Ni 合金では原子寸法の小さい原子である Ni が結晶粒界で顕著な濃度増加を示しているのが明瞭に観察される。

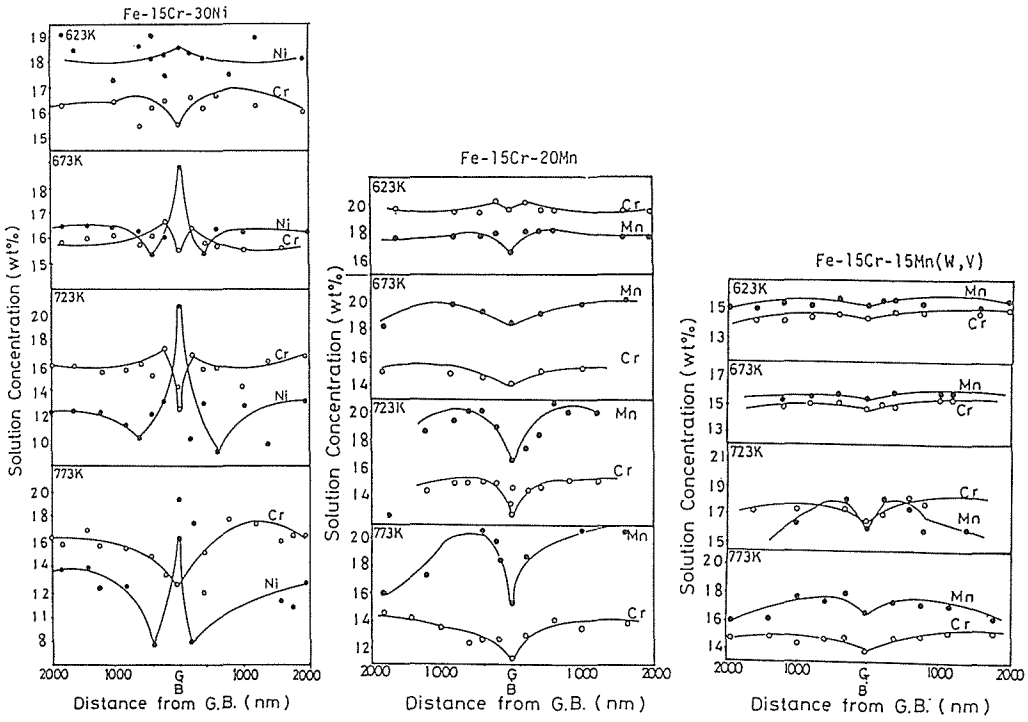

図8 各種合金を 15.2 dpa まで照射したときの結晶粒界近傍における溶質原子 (Ni,Cr,Mn) の濃度変化の照射温度依存

4. 考 察

4.1 溶質原子 Mn, Cr および Ni と点欠陥との相互作用

本実験から得られた点欠陥 (空孔) の移動エネルギーの値を検討する。Fe-Cr-Mn 合金では Ni 合金に比較し約 0.3−0.4 eV 高い値を示した。これら Mn 合金におけるこの活性化エネルギーが高くなる原因を考察する。溶質原子の寸法効果による点欠陥と溶質原子の相互作用を考慮し以下のモデルにより検討する。

本合金では Ni は Fe-15 Cr 基素地に対し小さい原子寸法 (アンダーサイズ) の原子であり，また，Mn, Cr は逆に素地より大きい原子寸法(オーバーサイズ)の原子である。点欠陥は溶質原子と内部歪を低下させるように相互作用することを考慮すると，オーバーサイズ原子である Mn および Cr は空孔と相互作用したほうがエネルギー的に有利であり，また，アンダーサイズの Ni 原子は空孔よりも格子間原子との相互作用が強いことが知られている[11,12]。

照射誘起偏析現象が点欠陥のシンクサイトにおいて認められ，格子間原子との相互作用の強い Ni は，格子間原子とミックスダンベルを形成し，照射中に過剰に導入される格子間原子がシンクに向かって流入する過程で Ni も一緒に拡散移動し，その結果，粒界で Ni 濃度は増加することになる。一方，オーバーサイズ原子の Mn と Cr は空孔と強く相互作用し，また，溶質の拡散が空孔との置換機構により行われると考えると，空孔と逆方向へ Mn および Cr は拡散することになり，その結果，結晶粒界で Mn, Cr 濃度は涸渇することになる。

以上の偏析挙動から推して，Fe-Cr-Ni 合金の場合は，空孔との相互作用は非常に小さく空孔の

移動のための活性化エネルギーはNiの影響を強く受けないと考えられる。これに対してFe-Cr-Mn合金の場合，MnおよびCrと空孔の相互作用が大きいため，求められた空孔の見かけの移動の活性化エネルギーは30 Ni合金で得られた値よりも高い値となると考えられる。即ち，照射下で導入された過剰濃度の空孔がシンクサイトに向け拡散する過程で，固溶している溶質原子MnおよびCrに一時的に捕獲されるため，空孔の移動のエネルギーは自由な空孔の拡散のためのエネルギーに空孔とMnおよびCr原子との結合エネルギーが加算される。30 Ni合金中のCrは空孔と相互作用するためCrを含有しない合金系（例えばFeにおける空孔の拡散エネルギーは約0.6 eV[13]）よりも高い空孔の移動エネルギーとなる。また，Fe-15 Crにアンダーサイズの Niを合金化するよりもオーバーサイズ原子であるMnを合金化することが，空孔との相互作用の効果を顕著にすると考えられる。本研究で求められた見掛け上の移動の活性化エネルギーが30 Ni合金に比較して15, 20 Mn合金で高くなるのは以上の機構が作用するためとみられる。この機構に基づき偏析現象も矛盾なく説明できる。

4.2　格子間原子型転位ループの形成

本実験で得られた格子間原子型の転位ループの形成に及ぼすW,V添加の効果に関しては図1，図2から明らかにされたFe-Cr-Mn合金とFe-Cr-Ni合金における転位ループの形成挙動の違いから考察する。

Fe-Cr-Mn合金の場合，照射量増加および照射温度上昇と共にFe-Cr-Ni合金に比較して平均転位ループ径は大きく成長しその数密度は減少した。これらの実験結果は以下のように説明できる。まず，転位ループ核生成，成長の過程として，照射によって導入された過剰の空孔と格子間原子の中で移動度の高い点欠陥が照射初期に欠陥クラスタ（集合体）を核形成し，照射と共にこれら欠陥クラスタはさらに点欠陥を吸収し転位ループに成長する。照射下での定常状態における転位ループ成長速度は次式で与えられる[14,15]

$$dL / dt = C(K_i C_i D_i - K_v C_v D_v) \qquad (2)$$

ここでK_i, K_vは格子間原子，空孔の転位ループにおける点欠陥吸収断面係数，Cは定数である。即ち，空孔と格子間原子の消滅係数である。またC_i, C_vは各格子間原子および空孔濃度，D_i, D_vは各格子間原子および空孔の拡散係数である。

また定常状態では

$$K_i C_i D_i = K_v C_v D_v \qquad (3)$$

が成り立っている。

ここで$K_i = K_v$ならば$C_i D_i = C_v D_v$となり，空孔と格子間原子の転位ループへの流入量は一定となり，転位ループの成長は起こらないことになる。しかし，実際は格子間型転位ループは空孔よりも格子間原子を引き付ける，いわゆるバイアスが大きい。即ち$K_i > K_v$である。その結果，$K_i C_i D_i > K_v C_v D_v$となり（2）式から明らかなように転位ループは成長する。さらに，点欠陥が溶質原子と相互作用しその拡散が抑制されると転位ループに流入する点欠陥の量が異なる。Fe-Cr-Mn合金ではMnが空孔と相互作用するため，空孔の拡散が相互作用しない合金に比較して遅くなることが容易に理解できる。その結果，格子間原子の転位ループへの正味の流入量が増加するためその成長速度は大きくなる。逆に，格子間原子が溶質原子と作用する30 Ni合金では格子間原子の移動度が低下するため転位ループの成長速度はFe-Cr-Mn合金に比較して遅くなる。

一方，W,V添加の15 Mn(W,V)合金では前述のようにW, Vの微細炭化物の形成とそれを核とした高密度の転位ループ生成のため照射中に導入される点欠陥濃度が同一でも個々の転位ループ

に流入する点欠陥の絶対濃度が低くなるばかりでなく，転位ループ相互間の mean free path が小さくなり両点欠陥に対するシンク作用に差異が無くなるため，転位ループの成長速度の温度依存性から空孔の拡散エネルギーは求められなかった。なお，この合金での偏析が小さいのは以上に述べた理由から素地中に導入された点欠陥の多くが粒界に拡散する前に再結合などにより消耗されるため，点欠陥との相互作用に起因する偏析が抑制されたものと考えられる。

5．結　　論

Fe-Cr-Mn，Fe-Cr-Ni 合金の電子線照射実験結果より，以下の事が明かとなった。

1）Fe-15 Cr-(15,20) Mn 合金の方が Fe-15 Cr-30 Ni 合金に比較して転位ループ密度は低い。

2）Fe-Cr-Mn 合金に W,V を添加すると，転位ループの数密度は増加しその成長は抑制される。

3）転位ループ成長速度の温度依存性より求めた空孔移動エネルギーは，15,20 Mn 合金では $E_v^m=1.3-1.4$ eV で，Fe-Cr-Ni 合金では $E_v^m=1.0$ eV であった。Fe-Cr-Mn 合金でのこの高い値は Mn と空孔との相互作用に起因することを明らかにした。

4）照射誘起偏析は溶質原子のサイズ効果による点欠陥の移動度の相違によって説明される。

謝　　辞

照射実験および分析にご協力いただいた大貫惣明，木下博嗣先生およびＨＶＥＭ照射実験にあたりお世話になりました北大超高圧電子顕微鏡室の望月　進，菅原健治　両氏に感謝します。

参考文献

1．低放射化鉄鋼材量の照射効果，昭和 63 年度文部省科研費核融合炉特別研究（1）　研究成果報告書，1989，3月，p. 131
2．岡崎義光，和出昇，宮原一哉，細井祐三，日本金属学会誌，53，(1989) 5，p. 522-528.
3．F.A. Garner, F. Abe and T. Nada, J. of Nucl. Mater., 155-157 (1988) p. 870-876.
4．J.M. McCarthy and F.A. Garner, J. of Nucl. Mater., 155-157 (1988) p. 877-882
5．渡辺英雄，青木彰伸，村上英邦，室賀健夫，吉田直亮，日本金属学会誌，52，6 (1988) p. 536-546
6．渡辺英雄，青木彰伸，室賀健夫，吉田直亮，九州大学総合理工学院研究科報告，第 10 巻 (1988) 第 2 号 p. 193.
7．N. Yoshida, H. Murakami and T. Muroga, International Symposium on In Situ Experiments with HVEM Osaka Univ., (1985) p. 225.
8．S. Kojima, Y. Sano, T. Yoshiie, N. Yoshida and M. Kiritani, J. of Nucl. Mater., 141-143 (1986) p.763.
9．M. Kiritani, Point Defects and Defect Interactions in Metals, Ed. by J. Takamura (Univ. Tokyo press 1982) p. 59
10. F. Phillipp, B. Saile and K. Urban, ibid., p. 261.
11. T.R. Anthony, Radiation-Induced Voids in Metals, Ed. by J.W. Corbett, L.C. Ianniello, Natl. Tech. Information Service Springfield VA (1972) p. 630
12. P.R. Okamoto and H. Wiedersich, J. of Nucl. Mater., 53 (1974) p. 242
13. T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki and H. Isshiki, Scripta Met., 14 (1981) p. 1317.
14. M. Kiritani, H. Takata, K. Moriyama and F.E. Fujita, Phil. Mag., A40 (1979) p. 779
15. A. Seeger, Phys. Stat, Sol., (a) 28 (1975) p. 157.