HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-Cr-Niモデル合金における電子線照射挙動の損傷速度依存性
Author(s)	高橋, 平七郎; 橋本, 直幸
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 81-89
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42327
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_81-90.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第162号（平成4年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University, No. 162 (1992)

Fe-Cr-Niモデル合金における電子線照射挙動の損傷速度依存性

高橋平七郎　　橋本　直幸*

（平成4年9月18日受理）

Damage Rate Dependence of Electron-Irradiation Behaviors in Fe-Cr-Ni Model Alloy

Heishichiro TAKAHASHI, Naoyuki HASHIMOTO

(Received September 18, 1992)

Abstract

To study the effects of damage rate on irradiation behaviors, a Fe-Cr-Ni alloy was electron-irradiated at the damage rates of 1×10^{-4} to 2×10^{-3} dpa/sec in the temperature temperature range between 473k and 773K using a high voltage electron microscope. The composition changes (segregation) occurred at grain boundary sinks, i.e. Ni segregation and Cr depletion. The maximum segregation and swelling peak appeared at higher temperature with the increasing of damage rate. The amount of swelling was higher at lower damage rate. On the other hand, the maximum compositional change was recognized at a medium damage rate of 1×10^{-3}dpa/sec. This damage rate dependence of segregation and swelling can be explained by considering the recombination rate and sink density in the grain.

1．はじめに

核融合炉構成材料の中でも，最も苛酷な照射条件にさらされるのが，第一壁材料およびブランケット構造材料である。真空容器内でおこる重水素と三重水素（トリチウム）の核融合反応によって，14MeVのエネルギーを有する中性子が発生し，プラズマと対向する第一壁材料は，高温度，且つ2×10^{19}(1/m²s)程度(～10^{-7}dpa/s)の中性子束で重照射を受けることになる。この場合，材料中には多量の点欠陥が導入され，これら点欠陥と材料を構成している溶質原子は相互作用し，例えば，溶質原子の促進拡散[1]，非平衡偏析の出現[2]，あるいは析出相の変化[3]の原因となる。このような照射誘起現象について，その機構の解明とともに，中性子照射損傷過程を予測する目的から，イオン照射や電子線照射によるシミュレーション加速照射実験が行れている[4]。また，これら照射誘起現象は照射温度，損傷速度など照射条件に強く依存することが知られている。とくに，電子線によるシミュレーション照射の場合，中性子照射と比較し損傷速度が約10^3倍速く，またカスケード損傷を伴わずフレンケル欠陥のみが導入されるため，照射点欠陥から2次欠陥形成，あるいは点欠陥と溶質原子との相互作用などに関する機構解明には，さらに中性子照射損傷速度に

金属化学研究施設，金属物理部門，＊大学院

近い照射条件での実験が重要となる。

本研究では，実用鋼として知られているオーステナイト系ステンレス鋼の基本組成である Fe-Cr-Ni 合金を電子線照射し，照射誘起偏析及びボイドスエリングに及ぼす照射損傷速度依存性に性を検討することを目的とした。

2．実験方法

試料は，不純物の影響をできる限り少なくする目的から，高純度の Fe-Cr-Ni モデル合金をアーク溶解により作製した。その組成分析結果を表１に示す。これを直径3mmϕ，厚さ0.3mmt のディスクに打ち抜き，真空度１×10^{-6}torr で石英アンプルに封入し，1173K で24時間焼鈍，続いて1273K で30分間溶体化処理後，空冷した。

次に，テヌポール電解研磨装置を用い，CH_3COOH：$HClO_4$＝19：１の電解液，液温16～17°C，電圧50～70V および電流90～120mA の電解研磨条件で電子顕微鏡観察用薄膜を作製した。照射は超高圧電子顕微鏡を用い，加速電圧1000kV，照射温度473～773K の範囲，また，損傷速度２×10^{-3}，１×10^{-3}，１×10^{-4}(dpa/sec) で最大 3dpa まで照射した。照射は結晶粒界を挟み直径 2μm 以上の電子ビーム径で照射した。照射後，粒界近傍の溶質濃度変化をエネルギー分散型分析装置を用い分析した。組成分析時のスポットサイズは約10nm で，溶質原子濃度は特性X線K α 線の強度から計算し，粒界からの距離の関数として濃度変化を求めた。また，比較のために照射領域外における濃度を測定し，照射領域での濃度と比較検討した。

表１　実験試料の化学成分（wt%）

	Fe	Cr	Ni	C	N
wt%	64.6950	15.2000	20.1000	0.0030	0.0011

3．実験結果

写真．１および２は573K および673K の照射で観察された代表的な組織写真を示す。
照射の進行とともに格子間型の転位ループが最初に形成し，照射量の増大に伴い転位ループは成長し，タングルした転位分布に発達している。照射導入フレンケル点欠陥の中で，移動度の高い格子間原子は最初に転位ループを形成，成長すると同時に一部点欠陥はさらに表面や結晶粒界などの点欠陥消滅場所（シンク）へ移動する。この結果，基地中では拡散の遅い原子空孔（以下空孔と称す）濃度は上昇し，過飽和濃度の空孔が集合してボイドを形成しているのが観察される。ボイドは各損傷速度での照射条件において形成した。

3.1　ボイドスエリング

各損傷速度で照射した場合に生じたボイドスエリング（以下スエリングと称す）量を測定，その結果を照射温度との関係で示したのが図１である。各損傷速度において，スエリングは一定の照射温度で最大値を示すことが観察される。損傷速度が低い場合(１×10^{-4}dpa/sec)，573K の温度でスエリングは最大となり，中程度の損傷速度（１×10^{-3} dpa/sec）では，650K で，また高い損傷速度（２×10^{-3}dpa/sec）で照射した場合は720K で最大のスエリング値を示した。ここで，

特に特徴的なことは，損傷速度を低くした場合の最大スエリングを示すピーク温度が低温側へ移行しており，さらにスエリングの最大値は低損傷速度および低温照射条件の場合に大きくなっていることである。

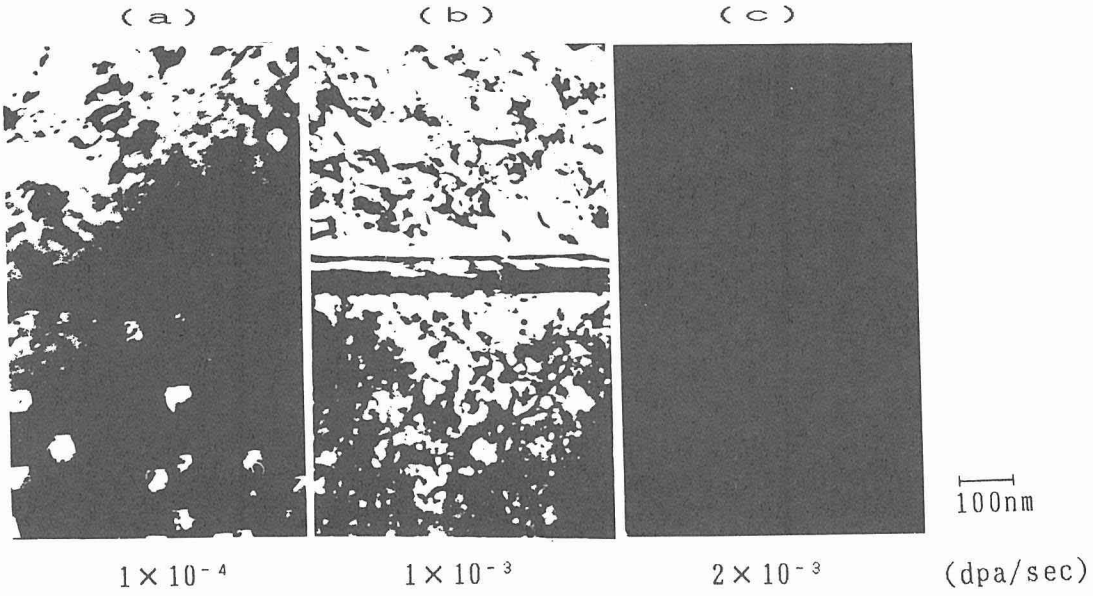

写真1　Fe-Cr-Ni を 573K で 3dpa 照射したときの照射損傷組織におよぼす照射損傷速度の影響

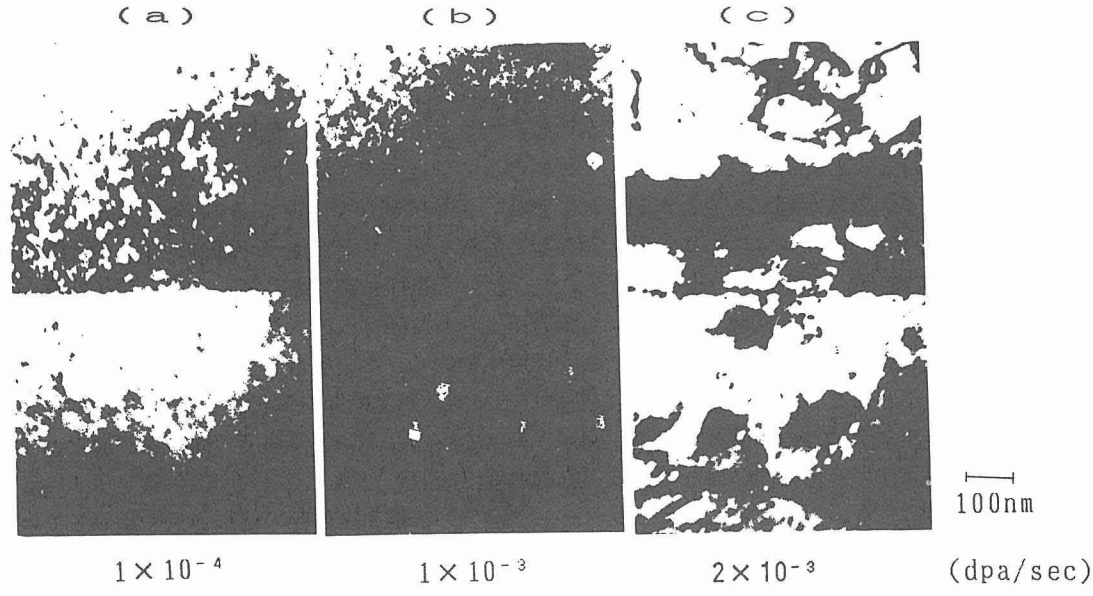

写真2　Fe-Cr-Ni を 673K で 3dpa 照射したときの照射損傷組織におよぼす照射損傷速度の影響

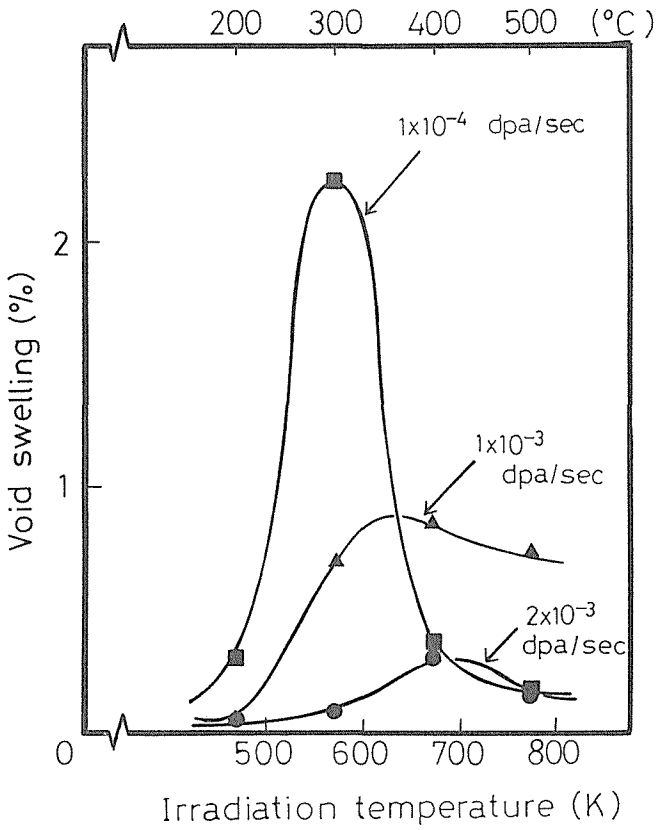

図1 各照射損傷速度におけるボイドスエリングと照射温度の関係

3.2 照射誘起偏析

照射領域をEDS分析を行い，溶質原子の粒界近傍での変化を示したのが図2である。結晶粒界でNiが濃化し，Crは逆に減少しているのが明瞭に観察される。なお，照射領域外での粒界近傍の濃度変化はほとんど認められなかった。一般に合金では点欠陥と溶質原子との相互作用をともなって溶質原子の拡散が起こることが知られており[4]，溶質原子が溶媒原子よりも原子寸法の小さい場合(本合金ではNi)には，いわゆる混合亜鈴型の機構を介して溶質原子が移動すると考えられており[5]，その結果，溶質原子は点欠陥のシンク(粒界)の場所に濃縮される。一方，原子空孔が溶質原子と交換機構により拡散する場合，溶媒原子よりも原子寸法の大きな溶質原子（ここではCr）は，原子の周りの歪を緩和するように相互作用するので，この場合，空孔のシンクで溶質濃度は減少することになる。ここで照射前後の粒界における溶質濃度差を偏析量 ΔC として評価し，その温度依存性を示したのが図3である。図から分かるように，各損傷速度で偏析量が最大となる温度は損傷速度の変化に伴い異なり，低い損傷速度で照射した場合，最大の偏析量を示す温度は低温側へ移行している。これはスエリングピーク温度の損傷速度依存の結果と良く類似している。しかし，偏析量の最大値となる 1×10^{-3}dpa/secの損傷速度で，照射温度673Kのときに現れている。さらに低い損傷速度 1×10^{-4}dpa/sec，かつ低温照射ほどの偏析量は減少傾向を示しており，必ずしもスエリング量の損傷速度および温度依存性と同じ変化を示していない。

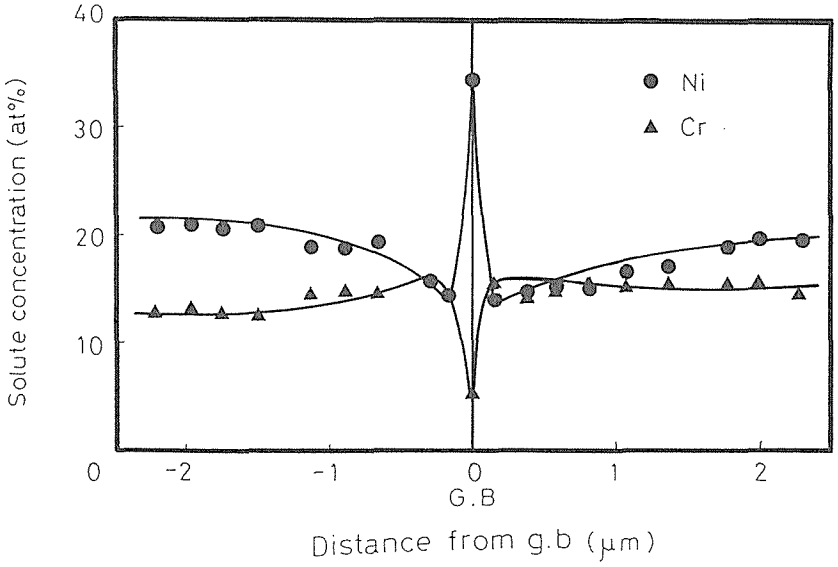

図2　773K で照射した時の結晶粒界近傍の Ni および Cr の濃度変化

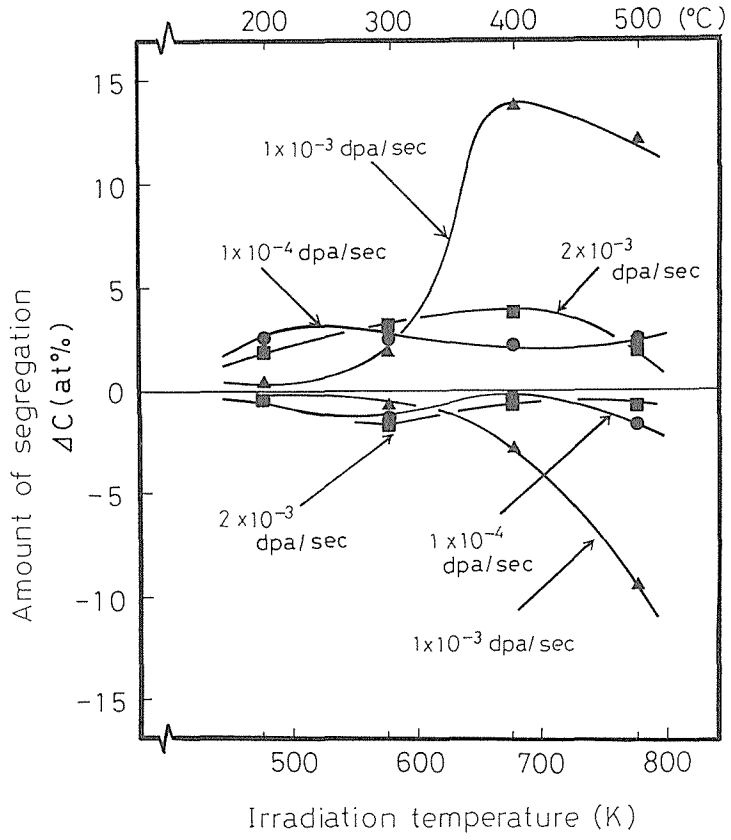

図3　各照射損傷速度における偏析量と照射温度との関係

4．考　　察

4.1　ボイドスエリングの損傷速度依存性

本研究では最大のスエリング量を示す照射温度は損傷速度に依存して明らかに移行することを認めた。すなわち，低損傷速度ほど低温側に移行し，このスエリングピーク温度の損傷速度依存性に関して Brailsford, Bullough らはシンク密度を考慮して，次のようなモデルを提案している[6]。

$$\frac{1}{T_2}=\frac{1}{T_1}-\left(\frac{k}{E^f+2E^m}\right)\ln\left\{\left(\frac{G_2}{G_1}\right)^2\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^3\right\} \tag{1}$$

ここで，k はボルツマン定数，Ef は空孔の形成エネルギー，Em は空孔の移動エネルギー，G は損傷速度，また S はシンク密度である。

上記の式を，考慮して，本研究の結果を考察する。この式のパラメータの一つであるシンク密度（転位密度）を観察した組織から測定した。その結果を図 4 に示す。実験より得られたデータをモデル式(1)に代入し，スエリングピーク温度の移行温度（ΔT）を計算した。図 5 はスエリングピークを生ずる温度と損傷速度との関係を示す。この図から明かなごとく低い損傷速度ほど予測されるスエリングピーク温度は低温側に移行して現れ，実験結果とよい相関を示した。

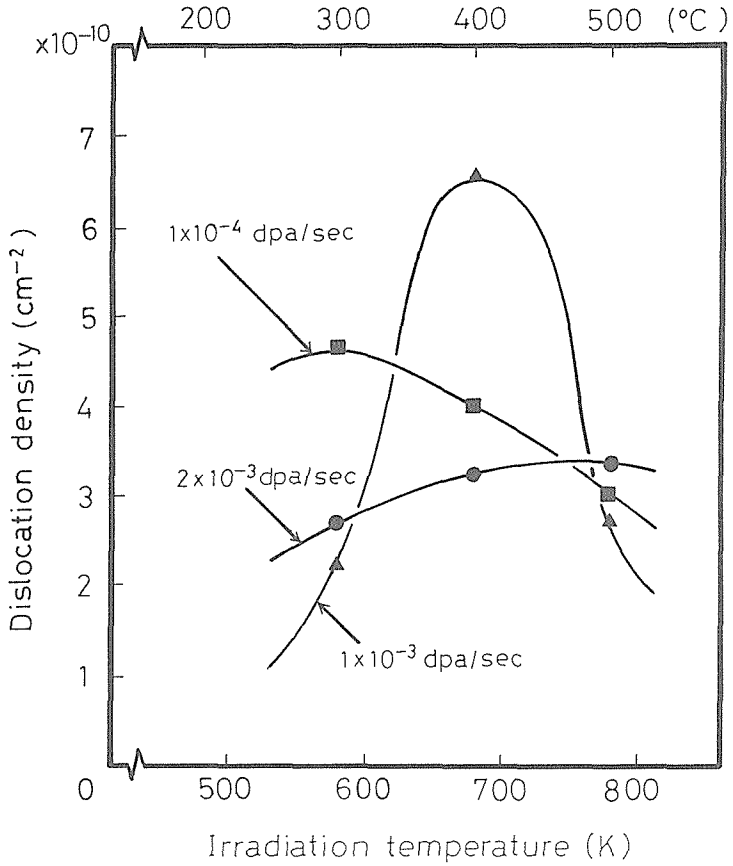

図 4　各照射損傷速度における転位密度と照射温度の関係

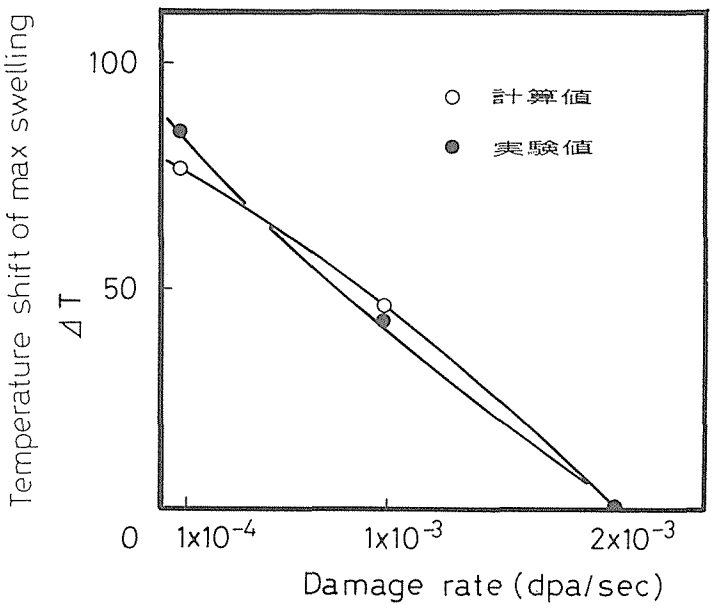

図5　スエリングピーク温度移行の損傷速度依存の実験値と計算値の比較

上記の式ではスエリングピーク温度の照射損傷速度に依存した変化のみしか検討されていない。しかし，本研究では，最大のスエリング値も明確に損傷速度に依存しており，損傷速度が小さいほどスエリング値が高くなる。この結果は定性的には以下のように説明出来る。

先ず，損傷速度が高い場合，結晶粒界シンク以外の基地中の転位密度，即ち，シンク密度が低くなっていることが図4から認められる。これは点欠陥同士の再結合割合が高くなり，転位ループが形成し難いことを意味すると同時に，さらに照射温度の上昇と共に点欠陥の移動度が大きくなり，シンクへ流入する点欠陥量もまた増大する。その結果，スエリング量は全体として低下する。また，照射温度が高温になると熱平衡空孔濃度が高くなるため，過剰空孔濃度が低下し，ボイドが核形成し難くなり，また，過剰空孔濃度の低下の原因となる点欠陥再結合が顕著な低温でもボイド形成が抑制される結果，その中間の温度でスエリング値は最大を示すことが期待される。一方，損傷速度が低い場合，原子空孔と格子間原子の再結合頻度は低下し，この場合の再結合割合は低下する。しかし，格子間原子の移動度は空孔に比較して非常に高いため，転位ループ形成とその成長が顕著となり，その結果，一層空孔の過飽和度が高くなり，容易にボイド核形成とその成長が進行する。即ち，比較的低温度かつ低損傷速度ほどスエリング量は大きく現われる。このように，スエリングピークは高損傷速度で低スエリング値であるが高温側に，また低損傷速度の場合には，高いスエリングを伴う低温側で現れると考えられる。

4.2　照射誘起偏析の損傷速度依存性

本研究でシンク近傍での誘起偏析による Ni 濃度変化とスエリングが顕著となる照射温度とは良く対応することを明らかにした。従来の研究では，スエリングピーク温度は偏析量の最大となる温度よりも僅かに高温側に移行して現れることが報告されている[7]。偏析現象が溶質元素と点欠陥との相互作用に起因することを考慮すると，空孔の集合体であるボイド核形成・成長の顕著な，即ちスエリングピーク温度で空孔と優先的に相互作用するオーバサイズ原子である Cr の負偏析(枯

渇）が最も顕著となることが期待されるが，ミックスダンベル機構で移動するアンダーサイズ原子 Ni の偏析はスエリングとの関連で直接説明できない。しかし，ボイド核形成は過飽和濃度の空孔の存在で行われることを考慮すると，この過剰空孔が照射下で存在するためには，点欠陥同士の再結合が低下するか，または格子間原子が優先的かつ顕著に転位や結晶粒界等のシンクへ流入する結果，空孔濃度の増大が生ずることになる。この過程で格子間原子と溶質原子がミックスダンベルを形成しシンクへ移動するので，結果的にスエリングが顕著に現れる照射条件下で偏析が大きくなると考えられる。一方，偏析量の値に関しては，損傷速度が 1×10^{-4}dpa/sec と低いか，または，2×10^{-3}dpa/sec の高い損傷速度で偏析量は少なく，最も顕著に偏析が現われたのは，1×10^{-3}dpa/sec の中程度の損傷速度であった。このように偏析量の損傷速度依存性は必ずしもスエリング量のそれと一致していない。この原因として，先ず本研究で測定された偏析量（ΔC）は結晶粒界近傍での偏析を測定しており，局所的な値であり，結晶粒界シンクへの点欠陥の移動量に対応して偏析量は変化するが，その量は粒界シンクに流入する結晶粒界近傍の基地の点欠陥濃度に影響される。即ち，基地中に形成した転位及びボイドなど粒界以外のシンクが存在すると，それらシンクにも同様の偏析が起こり得る。従って，基地中に照射過程で新たにシンクが導入されると，結晶粒界への点欠陥流入量，即ち，偏析量は減少することになる。低損傷速度および低温での照射でボイドが顕著に核形成および成長しスエリング量が大きくなったことを考慮すると，照射点欠陥の一部は結晶粒界に拡散する途中で基地中のボイドに偏析し，結果的に結晶粒界へ移動する点欠陥の量は抑えられ，偏析量（ΔC）は小さくなったと考えられる。また，高損傷速度での照射では再結合が顕著となるため全体として過剰点欠陥濃度は低下する。このように，本研究で得られた照射誘起偏析とスエリング挙動の照射損傷速度依存性は，損傷速度の変化に伴う照射導入点欠陥の再結合割合の変化および基地中のシンク形成とその分布に強く影響される。なお，1×10^{-3}dpa/sec で照射した場合，Cr 濃度変化は高温ほど大きく，また，Ni の偏析量も 773K の高温で減少傾向にある。このことは空孔の結晶粒界シンクへの流入が顕著となり，Cr はオーバーサイズ原子として振舞い，一方，粒界で高濃度に偏析した Ni は熱拡散により空孔の粒界シンクへの流入過程で逆方向に拡散した結果と考えられる。

5．結　　論

以上の研究結果をまとめると次のようになる。

(1) ボイスエリングおよび結晶粒界での偏析量は，各損傷速度条件とも一定の照射温度で最も顕著となり，損傷速度が低い場合のスエリングピークおよび偏析量が最大となる温度はより低温側へ移行した。これはシンク密度の増減，点欠陥の移動度あるいは再結合頻度の大小に起因した過剰空孔濃度の変動による。

(2) 低損傷速度および低温照射でのスエリング量の値は高いのに対し，偏析量は逆に低下した。これは，点欠陥のシンクであるボイドが基地中に高密度で核生成し，これらボイドに一部の点欠陥が流入した結果，粒界へ移動する点欠陥の量が減少したためと考えられる。

(3) 773K の高温度での照射では Cr 濃度の減少と同時に Ni の偏析量の減少傾向にあり，これは空孔の結晶粒界への流入に伴う，サイズ効果および熱拡散の効果に起因する。

参考文献

1) R. A. Johnson and N. Q. Lam : , Phys. Rev. B13 (1976) 436.
2) A. D. Marwick, R. C. Piller and P. M. Sivell : J. Nucl. Mat. 83 (1979) 35, D. R. Harries and A. D. Marwick : Phil. Trans. Roy. Soc. to be published.
3) J. A. Hadson : J. Brit. Nucler. Energy Soc. 14 (1975) 127, K. C. Russell, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 176.
4) A. Barbu and A. J. Ardell : Scripta Met. 9 (1975) 1233, K. Farrell, J. Bentley and D. N. Braski, Scripta Met. 11 (1977) 243, L. E. Rehn, P. R. Okamoto, D. I. Prottee and H. Wiedersich : J. Nucl. Mater. 74 (1978) 242.
5) J. W. Corbett : Phys. Rev., 137 (1965) 1808.
6) A. D. Brailsford and R. Bullough : J. Nucl. Maters, 44 (1972) 121.
7) S. Ohnuki, T. Takeyama and H. Takahashi : Point Defects and Defect Interactions in Metals, Ed. by J. Takamura, M, Doyama, M. Kiritani, University of Tokyo Press, (1982) 954.

謝　辞

本研究の遂行にあたり，とくに超高圧電子顕微鏡の利用に際しご協力下さいました，超高圧電子顕微鏡研究室の，望月　進　技官および菅原健治技官に心より感謝申し上げます。