HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電子線/Heイオン同時照射したFe-Cr-Ni合金の照射誘起偏析
Author(s)	日高, 康善; 大貫, 惣明; 高橋, 平七郎
Citation	北海道大學工學部研究報告, 166, 59-68
Issue Date	1993-10-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42387
Type	departmental bulletin paper
File Information	166_59-68.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第166号（平成5年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University No. 166 (1993)

電子線/Heイオン同時照射した Fe-Cr-Ni合金の照射誘起偏析

日高　康善　大貫　惣明　高橋平七郎

（平成5年6月28日受理）

RADIATION-INDUCED SEGREGATION IN FE-CR-NI ALLOY BY ELECTRON/HELIUM ION DUAL BEAM IRRADIATION

Y. HIDAKA, S. OHNUKI and H. TAKAHASHI

(Received June 28, 1993)

Abstract

To investigate the effect of Helium on radiation induced segregation, dual-beam lrradiation with electrons and Helium ions has been carried out for an Fe-Cr-Ni model alloy using a 1300 keV high voltage electron microscopy (HVEM) and 300 keV ion-accelerator. The depletion of Cr and the enrichment of Ni were recognized at the grain boundary by EDS analyses, and depletion of Ni and enrichment of Cr were also detected in the irradiated area in the grain. In the case of dual-beam irradiation the segregation of Ni and Cr were reduced, compared to electron single-beam irradiation at all of the irradiation condition with Helium (20 and 70 appm/dpa). The dislocation and void densities were higher at the dual-beam condition than those at single electron condition. In addition, the activation energy of vacancy migmation tended to increase by binding of vacancy with Helium. This means that the sink effect of void and dislocation on reduction of effective point defect concentration and the decrease of diffusivdty of vacancies which are associated with solute diffusion suppress the segregation of solutes.

§1　緒　　言

原子炉構造材料は中性子照射環境で使用されるという点で，他の構造材と大きく異なる。この場合，中性子によって原子がはじき出され，熱平衡と比較して過飽和な点欠陥（格子間原子，原子空孔）が導入され，転位ループ，ボイド等の二次欠陥を形成したり，照射誘起偏析といった材料の安定性に関わる問題が生じる。また，核融合炉第一壁のように高エネルギー中性子（14.1 MeV）で高照射量照射される場合には，(n, α)，(n, p) 等の核変換により材料中にHe及び水素が生成し，損傷組織が変化し材料特性に大きく影響する。[1]

原子炉材として使用され，合金元素濃度および添加元素濃度が制御されているSUS 316 ステン

金属化学研究施設　金属物理部門

レス鋼やSUS 304系ステンレス鋼は未照射条件では優れた性質を有する材料であるが，長期間の中性子照射による溶質原子の偏析により組成が変化すると材料特性が劣化する。さらに平衡状態図からは予想されない新しい相の出現（照射誘起相変態）や析出物の形成（照射誘起析出）の可能性がある。一例として，316系ステンレス鋼の照射による結晶粒界近傍でのCr原子の枯渇に起因するIASCC（照射促進応力腐食割れ）が挙げられる。このような観点から，照射誘起偏析による機械的性質や耐食性など化学的性質が影響されることから，照射環境下で安定な材料の開発が重要となっている。

照射誘起偏析は，照射によって導入された過飽和な点欠陥（原子空孔，格子間原子）が，表面，結晶粒界および析出物界面等の点欠陥のシンクとなる場所に移動する過程で，サイズ効果[2]の下で点欠陥と溶質原子との相互作用によりそれらシンクで溶質原子の濃縮あるいは枯渇するものである。従って，これは点欠陥挙動と密接に関係する。さらに，核変換で生成するHeは点欠陥及び二次欠陥と強く相互作用することが知られており，照射誘起偏析挙動もHe存在下で影響されることが予想されるが，その詳細は明らかではない。本研究では核融合条件下での材料挙動として，特に照射誘起偏析に及ぼすHeの効果に着目し，電子線/Heイオン同時照射により研究した。

§2 実験方法

試料として，CrとNiの濃度がSUS 316組成に近いFe-16Cr-14Niのモデル合金を作成した。**Fig. 1**にその組成を示す。試料作成は高純度のFe，Cr及びNiを用い，所定濃度になるようにアルゴン雰囲気でアーク溶解した。次に冷間圧延により0.2 mm厚さの板にした後，打ち抜きによって直径3 mmのディスクとした。溶体化処理は，3×10^{-7}Torrの真空中で1323 K，15分間加熱した後，水中へ急冷する事によって行った。透過電子顕微鏡（TEM）観察用薄膜は，電解研磨により両面を研磨することにより作製した。研磨液は，酢酸：過塩素酸＝19：1である。照射は超高圧電子顕微鏡（HVEM）とイオン加速器を連結した同時照射装置を用いて行った。照射条件は照射強度として2×10^{-3}dpa/sec，最大照射量8 dpa，照射温度723 K及び773 Kである。ヘリウムの注入速度は電子線の照射量1 dpa当たり，0，20及び70 (appm/dpa) とした。これらの値は中性子による照射量1 dpa当たりの核変換He生成量に対応し，各々基本条件（0 appm/dpa，電子線単一照射），核融合炉条件(20 appm/dpa)，及び高線量アイソトープリアクター(HFIR)条件(70 appm/dpa）に相当する。この場合，He注入による損傷はTRIM計算から電子線による損傷量の1％以下で無視できる量であった。同時照射で注入するヘリウムを材料中に導入する事を考慮し，約400 nmの試料厚さで結晶粒界を含む領域，及び含まない粒内について照射した。照射後，エネルギー分散型X線分析装置(EDX)によって照射領域の濃度測定を行った。**Fig. 2**に分析後の照射領域の組織を示す。照射領域の大きさは直径約2.4 μmである。濃度測定は照射領域の中心を通り，約4 μmの外側まで行なった。

Cr	Ni	Si	C
16.07	14.48	0.01	0.002

Fig.1 試料組成表（WT%）

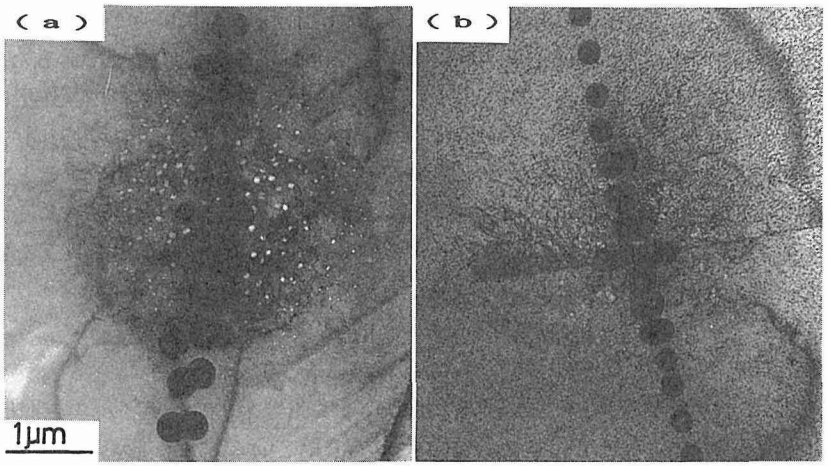

Fig.2　(a)結晶粒界、及び(b)結晶粒内を 723 Kにおいて電子線単一照射により約 8 dpaまで照射し、EDX組成分析した後の組織

§3　実験結果及び考察

3-1　照射誘起偏析挙動

3-1-1 結晶粒内

Fig. 3に 773 Kで結晶粒内で約 8 dpaまで照射した後のCrとNiの濃度曲線を示す。電子線単一照射（左）領域と同時照射（70 appm/dpa，右）領域のいずれもNiの枯渇とCrの濃縮が認められた。照射領域は中心部直径約 2.4 μmであり，導入された過飽和な点欠陥は点欠陥濃度の低い照射領

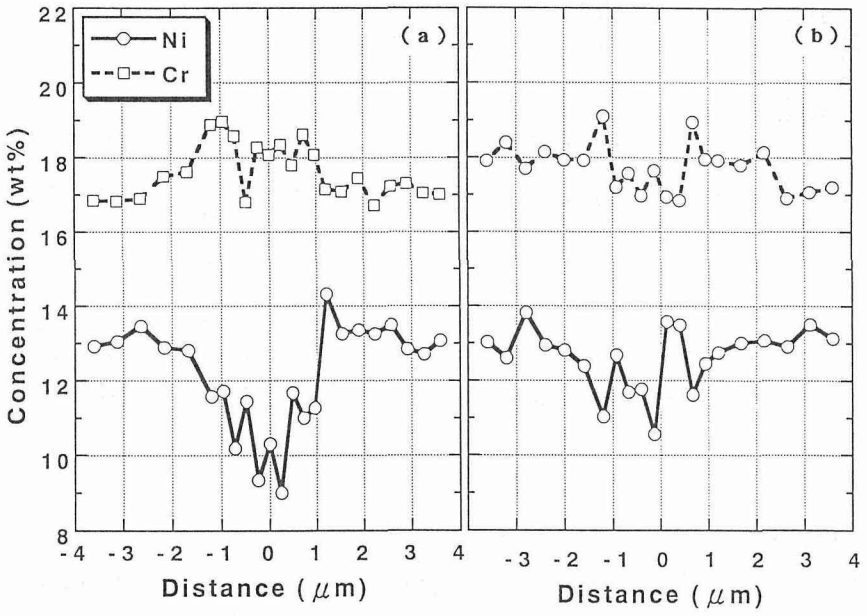

Fig.3　Fe-16 Cr-14 Niを 773 Kにおいて約 8 dpaまで照射したときの結晶粒内におけるCr及びNi濃度曲線、(a)電子線単一照射、(b)He^+/電子線同時照射（70 appm/dpa）

域外へ拡散移動する。この過程で点欠陥と溶質原子の相互作用により偏析が誘起される。Fe-16 Cr-14 Ni合金の場合，Crは主たる合金地のFeに比較してオーバーサイズ原子であるため，Cr原子のまわりは圧縮応力場となっている。従って，格子歪緩和は，原子空孔との相互作用により行われる。この過程でCrの拡散が原子空孔交換機構によって行われ，原子空孔と反対方向へ移動する。即ち，照射領域の内側へ移動しその領域で濃縮する。一方，逆にNiはFeに比較するとアンダーサイズ原子であり，さらにその移動は格子間位置でダンベル機構により行われ[3]，点欠陥の移動と同方向へ移動する。即ち，照射領域の外側へ移動する結果，照射領域で枯渇する。また電子線単一照射とHe/電子線同時照射を比較すると同時照射における偏析量のほうが小さい。

3-1-2 結晶粒界

Fig. 4は773 Kで結晶粒界を照射した時のCrとNiの濃度曲線を示す。電子線単一照射（左）と同時照射（70 appm/dpa，右）のいずれも結晶粒界でNiの濃縮とCrの枯渇が認められた。3-1節で示したごとく，点欠陥の移動にともなって溶質原子の移動が起こるが，結晶粒界は点欠陥の優先的シンクサイトとして作用するため，この点欠陥の結晶粒界への移動によって，Crは結晶粒界で枯渇する。一方，Niは点欠陥と同方向に移動する結果，結晶粒界で濃縮する。また，電子線単一照射と同時照射を比較すると，同時照射における偏析量のほうが小さい。

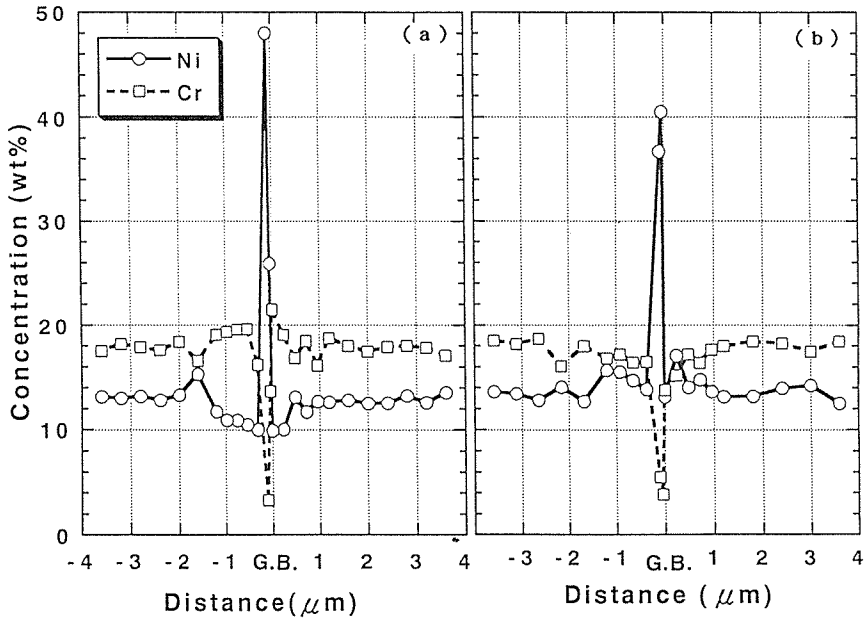

Fig.4 Fe-16 Cr-14 Niを773 Kにおいて約8 dpaまで照射したときの結晶粒界におけるCr及びNi濃度曲線、(a)電子線単一照射、(b)He^+/電子線同時照射（70 appm/dpa）

3-1-3 照射誘起偏析量のHe注入速度依存性

Fig. 5はNi及びCrの偏析量をHe注入濃度（appmHe/dpa）の関数として示したものである。結晶粒内及び結晶粒界ともに同時照射において，偏析量は低下する共通の傾向が認められた。これについて，以下に内部組織変化と点欠陥移動度の変化の観点から検討した。

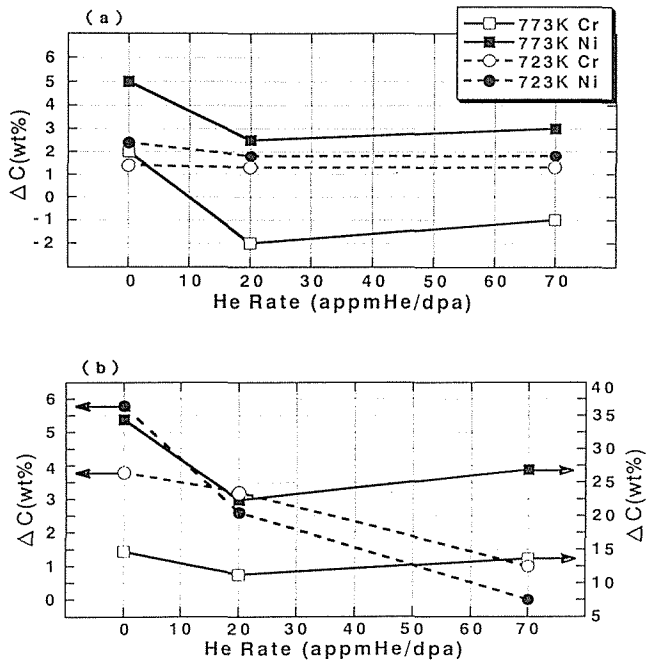

Fig.5　(a)結晶粒内,及び(b)結晶粒界における偏析量のHe注入速度/(He/dpa) 依存性

3-2　照射による組織変化

Fig. 6は結晶粒内を 723 Kで照射したときの転位組織の変化を示す。照射初期に格子間原子の集合体である格子間原子型の転位ループが形成され,照射と共に成長し,互いにタングルし転位ネットワークを形成する。電子線単一照射（0 appm/dpa）と同時照射（20, 70 appm/dpa）の結果を比較すると，同時照射の方が早い照射時期に転位ループを形成しタングル後の転位密度も高い。**Fig. 7**は原子空孔の集合体であるボイドの組織変化を示す。電子線単一照射，同時照射（20, 70 appm/dpa）いずれの条件でも約 1 dpaでボイドが明らかに観察できる大きさに成長していることが認められる。電子線単一照射の場合，照射初期に形成されたボイドが照射と共に成長するが，照射量の増加に伴う新たなボイド形成は観察されなかった。一方，同時照射の場合は約 3 dpaまでボイド数は増加し，かつ成長している。ボイド数密度は同時ヘリウム注入速度（He/dpa）が大きいほど高くなっている。しかし，ボイドサイズは同時ヘリウム注入速度が大きいほど小さくなっている。転位及びボイドは点欠陥の有効なシンクサイトとなるため，それぞれの照射条件での組織変化の差異が点欠陥移動に影響し，誘起偏析挙動に反映していると考えられる。このことについては次節で検討する。

3-3　点欠陥消滅の効果

照射誘起偏析挙動は点欠陥挙動と深く関連している。点欠陥移動に大きく影響する要因として点欠陥消滅効果（シンク）が考えられる。一般的にシンクサイトとして，転位，ボイド，析出界面，結晶粒界や試料表面等あげられるが，中でも照射中に形成される転位とボイドが重要な役割を果たす。転位の点欠陥に対するシンク強度は転位密度ρ ($/m^2$) で表わされ，またボイドの場合のシンク強度は $4\pi rN$ ($/m^2$) で表わされる。ここで，rはボイド半径で，Nはボイド数密度であ

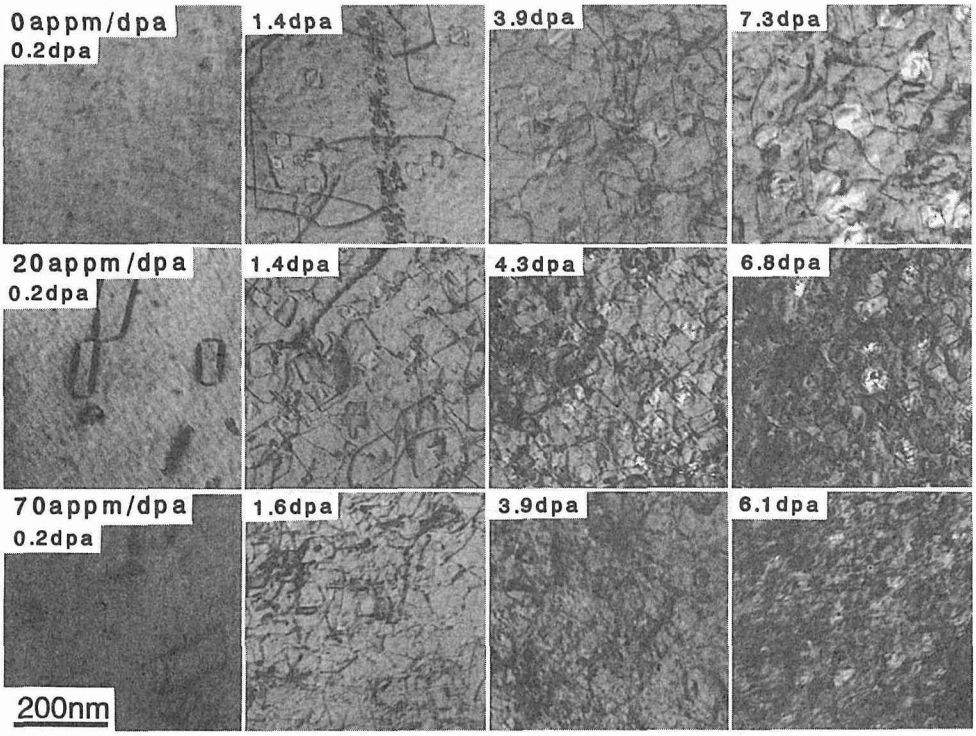

Fig.6 Fe-16 Cr-14 Ni合金、結晶粒内を 723 Kにおいて電子線単一照射、及びHe+/電子線同時照射したときの転位組織変化

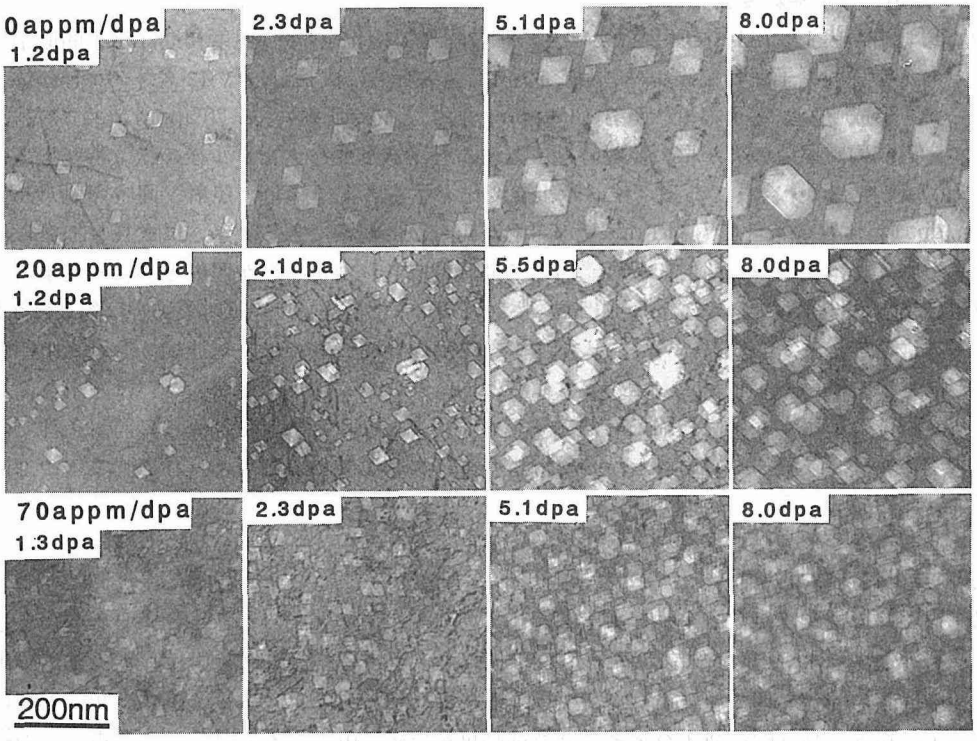

Fig.7 Fe-16 Cr-14 Ni合金、結晶粒内を 723 Kにおいて電子線単一照射、及びHe+/電子線同時照射したときのボイド組織変化

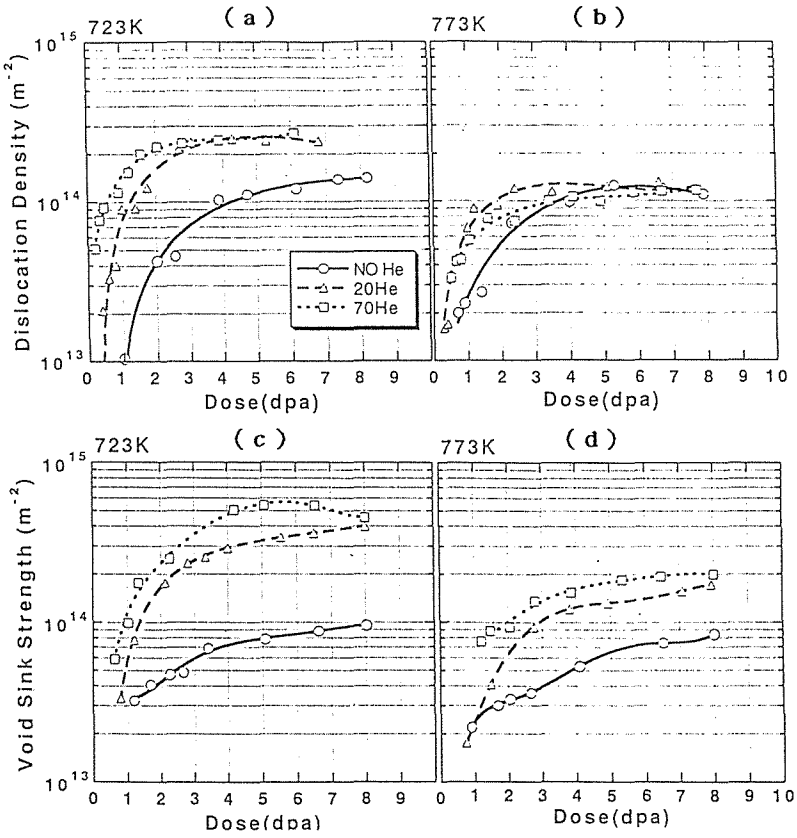

Fig.8　(a,b)転位及び、(c,d)ボイドの点欠陥に対するシンク強度の照射量依存性

る。本実験で実測した結果を**Fig. 8**に示す。いずれもシンク強度は照射初期に比較的急速に増加し，約3 dpaの照射量付近から飽和傾向が認められる。He注入速度が大きくなるに従い，照射初期での上昇が早くかつ勾配も大きく，飽和値も高くなる傾向がみられた。この飽和値をHe注入速度に対して示したのが**Fig. 9**である。同時照射の場合，いずれのシンク強度も増加している。**Fig. 5**と**Fig. 9**から，シンク強度の高い照射条件で偏析量は小さくなり，シンク強度の低い条件で偏析量は大きくなり，深い相関性のあることが示唆される。これは，転位あるいはボイド等のシンクサイトが点欠陥挙動に強く影響することを示す。すなわち，シンク強度が高くなった同時照射条件では，シンクサイ

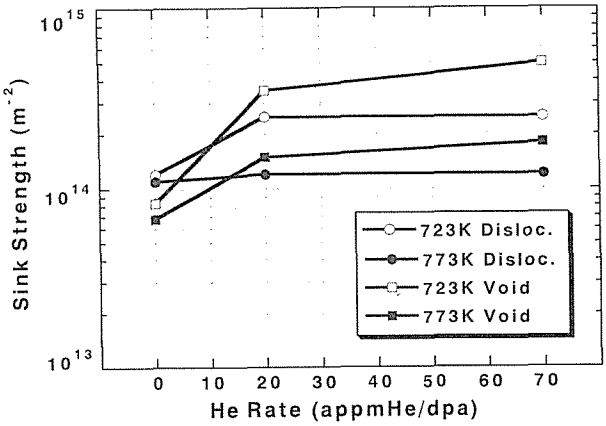

Fig.9　転位及びボイドの点欠陥に対するシンク強度の**He**注入速度(He/dpa)依存性

トでの点欠陥の消滅効果により有効濃度が抑制され偏析量が減少したと解釈できる。

3-4 Heによる原子空孔移動度の変化

シンク効果と同時に誘起偏析に影響する他の要因として点欠陥の移動度が考えられる。ここでは点欠陥と注入Heとの相互作用を検討する。即ち，Heにトラップされることによる点欠陥移動度の変化である。今，点欠陥のみの拡散を考えると，点欠陥（原子空孔V，格子間原子I）の拡散係数は，$D_{V,I}=D^0_{V,I}\exp(-E^m_{V,I}/K\cdot T)$ で表される。しかし，点欠陥の拡散に対するHeの影響として原子空孔との相互作用が考えられ原子空孔が一時的にトラップされると，原子空孔の移動エネルギーはHeとの結合エネルギーと原子空孔の移動エネルギーの和として表される。一方，格子間原子とHeとの相互作用エネルギーは小さいという報告[4]がされており，格子間原子の移動エネルギーE^m_Iの変化への影響は小さいと思われる。原子空孔の移動エネルギーE^m_Vは実験的に転位ループの成長速度の温度依存性から求めることができる[5]。転位ループ成長速度と原子空孔の移動エネルギーの関係は，$\mathrm{Ln}(dD/dt)=A-E^m_V/2KT$で表され，転位ループの成長速度のアレニウスプロットから，E^m_Vを求める事ができる。ここで，Dは転位ループ直径，tは時間，Kはボルツマン定数，Tは絶対温度，Aは定数である。**Fig. 10**に転位ループ成長速度のアレニウスプロット及びその傾きから求めたE^m_Vを示す。同時He注入速度(He/dpa)の増加に伴いE^m_V値は高くなっている。この値はHeと相互作用しない単独の原子空孔と，原子空孔が拡散過程で一時的にHeにトラップされて移動する原子空孔移動エネルギーを示す見かけの移動エネルギーである。即ちHeのない場合は純粋に原子空孔移動エネルギーに相当するが，Heにトラップされる原子空孔が増加するとE^m_V値は高くなり，全原子空孔がHeと相互作用すると一定値になると思われる。従って前述のように，$D_V=D^0_V\exp(-E^m_V/K\cdot T)$で与えられる原子空孔の拡散係数$D_V$は$E^m_V$の上昇につれ低下する。即ち，He注入によって原子空孔の拡散が抑制され，その結果，原子空孔との相互作用を伴い拡散する溶質原子の移動度は低下すると推察される。これに関する詳細は次節で考察する。

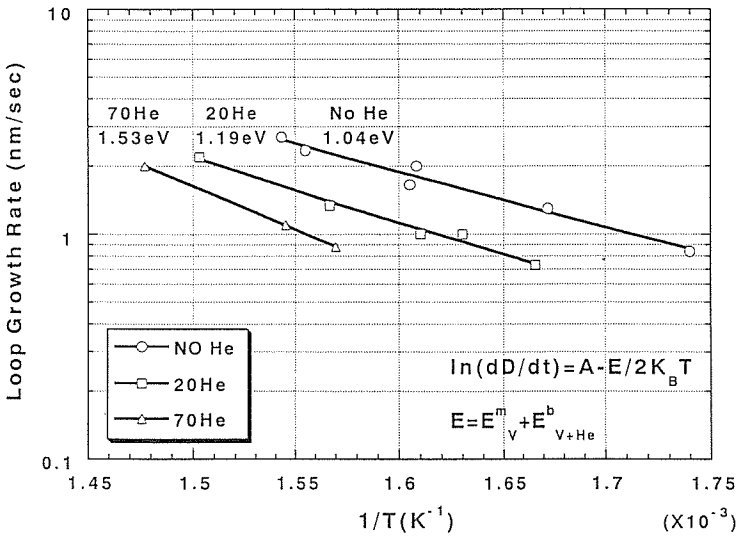

Fig.10 電子線照射及び、He^+/電子線同時照射による転位ループ成長速度の温度依存性

3-5　照射下における拡散係数

照射下における溶質原子の移動量は$D_{rad}=D_VC_V+D_IC_I$で与えられる照射促進拡散係数と密接に関連する。従って，照射誘起偏析は点欠陥の拡散に律速される。上式において格子間原子及び原子空孔移動量はそれぞれの拡散係数と濃度の積である。3-4節で述べたようにD_V, D_Iはそれぞれ$D_V^0\exp(-E_V^m/K\cdot T)$，$D_I^0\exp(-E_I^m/K\cdot T)$で与えられる。ここで，$D_{V,I}^0$は振動数因子，$E_{V,I}^m$は点欠陥の移動エネルギー，Kはボルツマン定数，Tは絶対温度である。E_V^mは転位ループの温度依存性から与えられ(Fig. 5参照)，また格子間原子の移動エネルギーE_I^mとしては，0.9 eVが報告されている[6]。

点欠陥濃度C_V及びC_Iの時間変化は次のように表される。[7]

$$dC_V/dt=K_0-K_{IV}C_IC_V-K_{VS}D_VC_V \quad \cdots\cdots (1)$$

$$dC_I/dt=K_0-K_{IV}C_IC_V-K_{IS}D_IC_I \quad \cdots\cdots (2)$$

ここで，VとIはそれぞれ原子空孔と格子間原子を示し，第1項，K_0は照射による点欠陥の生成量で照射したときの電子線密度によって決まる。第2項は再結合による点欠陥の消滅を示し，K_{IV}は再結合定数で$K_{IV}=4\pi r_{IV}(D_V+D_I)$，$r_{IV}$は再結合半径で本研究では0.11 nmとした。また，D_V, D_Iはそれぞれ拡散係数である。第3項はシンクへの消滅量を示し，K_{IS}とK_{VS}は各点欠陥のシンク強度($4\pi rN+\rho$：3-3参照)を表す。C_I及びC_Vの計算には，本実験で得られたD_V，K_{IS}及びK_{VS}用いた。なお，3-2節で示したように，約3 dpaの照射量付近から転位組織及びボイド組織はほぼ一定であることから，点欠陥濃度は定常状態（式(1)=(2)=0）を仮定した。

このように求めたD_V, D_I, C_V及びC_Iから，照射下における拡散係数$D_{rad}=D_VC_V+D_IC_I$を同時He注入量に対してプロットしたものを**Fig. 11**に示す。He注入速度(He/dpa)の増加に伴いD_{rad}は減少している。このことから，原子空孔とHeとの相互作用に起因した点欠陥の拡散移動度の低下が，照射誘起偏析を引き起こす溶質原子の移動を抑制したことを示している。

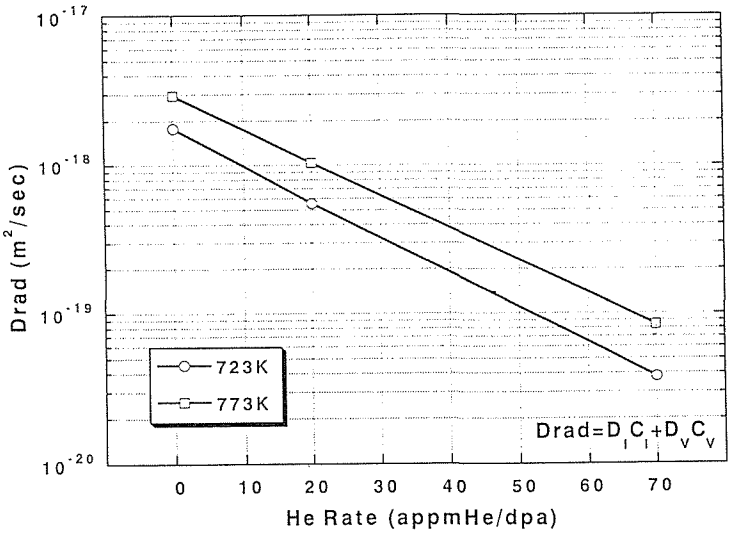

Fig.11　照射下における拡散係数の**He**注入速度（He/dpa）依存性

§4 まとめ

Fe-16Cr-14Niモデル合金に電子線/ヘリウムイオン同時照射した合金の照射誘起偏析挙動に関する研究結果から次の事がまとめられる。結晶粒内の照射により，Niは枯渇しCrは濃縮する。一方結晶粒界では，Niは濃縮しCrは枯渇する典型的サイズ効果に依存した照射誘起偏析挙動が観察された。さらに，同時照射の場合，電子線単一照射と比較して偏析量が減少傾向にあることが確認された。その原因として，Heによる原子空孔のトラップに起因する原子空孔の移動度の低下と，転位やボイド等のシンクサイトでの点欠陥消滅による，溶質原子の拡散に寄与する有効点欠陥濃度が減少する結果，溶質原子の移動量も低下する。即ち照射中に導入された点欠陥の移動過程で誘起される溶質のシンクでの偏析量は低下することになる。

参考文献

[1]井形直弘編：核融合炉材料，培風館，(1986)
[2]Okamoto, P.R. and Wiedersich, H. : J. Nucl. Mater. Vol. 53 (1974) 242
[3]Dederrichs, P.H. Lehmann, C. Schober, H.R. Scholz, A. and Zeller, R. : J. Nucl. Mater. Vol. 69 & 70 (1978) 176
[4]日高康善：修士論文，(1991)
[5]Kiritani, M. Yoshida, N. Takata, H. and Maehara, Y. : J. Nucl. Mater. Vol. 38 No. 6 (1974) 1677
[6]Watanabe, H. Aoki, A. Murakami, H. Muroga, T. and Yoshida, N. : J. Nucl. Mater. Vol. 155−157 (1988) 815
[7]Sizmann, R. : J. Nucl. Mater. Vol. 69 & 70 (1968) 386