



Title	照射下における粒界移動ならびに偏析に及ぼす結晶方位の影響
Author(s)	橋本, 真幸; 高橋, 平七郎; 木下, 博嗣
Citation	北海道大學工學部研究報告, 172, 33-38
Issue Date	1995-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42437
Type	departmental bulletin paper
File Information	172_33-38.pdf



照射下における粒界移動ならびに偏析に及ぼす結晶方位の影響

橋 本 直 幸 高 橋 平七郎* 木 下 博 嗣

(平成 6 年 8 月 31 日受理)

The effect of Orientation on Grain Boundary Migration and Radiation-Induced Segregation under Irradiation

Naoyuki HASHIMOTO and Heishichiro TAKAHASHI

(Received August 31, 1994)

Abstract

To study the effect of orientation on grain boundary migration, a Fe-Cr-Ni alloy was electron irradiated using a high voltage electron microscopy (1000 kV), and in-situ observations on structural evolution and microchemical analyses were carried out. When the Fe-Cr-Ni alloy was irradiated, the nucleations of dislocation loops followed by voids were observed and at the same time when a grain boundary migration occurred. The compositional analyses after irradiation of an area including a grain boundary indicated nickel enrichment and chromium depletion near the grain boundary. It is suggested that when the radiation-induced point defects flow into the grain boundary, boundary migration and solutes redistribution are induced and the magnitudes depend on net point defects flow.

1. 緒 言

耐食鋼として広範囲に使用され、また原子炉あるいは核融合炉材料として将来的に使用が期待される^(1,2) オーステナイト系ステンレス鋼には、応力腐食割れが生じやすいことが知られている。材料の熱処理過程においては通常の熱的拡散により粒成長が生ずるが、高エネルギー粒子線により材料が照射にさらされると、通常発生しない条件でも結晶粒界の移動現象が現れ、この場合、同時に粒界での応力腐食割れの主要因である局所的な溶質原子 (特に Cr) の濃度が変化し、材料の機械的あるいは化学的特性が著しく損なわれるため重要な問題となっている⁽³⁾。特に照射環境下では結晶粒界の移動速度は易動度と駆動力に依存し、易動度は物質の拡散係数と温度に支配され、また結晶方位、溶質濃度あるいは過剰の点欠陥濃度にも影響されるため各因子の効果を明確にする必要がある。とくに、この照射下での結晶粒界移動は、熱処理過程において生ずる結晶粒の成長や再結晶に伴う粒界移動と異なり、材料中に多量かつ非平衡に存在する過剰の原子空孔及び格子間原子の粒界への拡散過程で引き起こされるため、合金の場合、さらに溶質原子の結晶粒界で

の濃度変化^(4,5)が生ずる。しかし、その粒界移動と偏析との係わりに関するメカニズムあるいは易動度、駆動力などの詳細は明らかにされていない。

本研究では、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 合金を超高圧電子顕微鏡を用いて電子線照射し、粒界移動過程をその場観察することにより、移動粒界と材料中に導入される点欠陥あるいはそれらの粒界への点欠陥流束との関係、および溶質原子の結晶粒界への誘起偏析と結晶粒界移動の関係について、結晶粒界における方位関係および点欠陥の流束を考慮し検討した。

2. 実験方法

試料は、主な合金元素以外の不純物等の影響をできる限り少なくする目的から、Fe-15wt % Cr-20wt % Ni モデル合金をアーク溶解により作製した。その組成を表 1 に示す。この試料を厚さ 0.25 mm まで圧延し、直径 3 mm のディスクに打ち抜いた後、真空度 1×10^{-6} Torr で石英アンブルに封入し、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、 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HClO}_4 = 19:1$ の電解液、液温 16~18°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にて照射温度 673K-823K で最大 6.0dpa まで行った。また、粒界および粒界近傍を直径 2 μm 以上の電子ビーム径で照射し、照射過程で生ずる損傷組織（ボイド、転位及び粒界移動）を観察し、照射後、照射領域ならびに未照射領域についてエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用い微小領域を分析し、粒界近傍の溶質濃度を測定した。組成分析時のプローブサイズは約 10nm で、溶質原子濃度は特性 X 線 $K\alpha$ 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。

表 1 実験試料の化学分析 (wt%)

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

3. 実験結果および考察

粒界近傍における代表的な損傷組織を図 1(a) に示す。照射開始直後から母相において格子間型の転位ループが形成し、照射量の増大にともない、成長さらにタングルした。照射で導入される点欠陥のうち、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。一部点欠陥はさらに試料表面や結晶粒界などの点欠陥消滅場所（シンク）へ拡散消滅する。この結果、母相中では拡散の遅い原子空孔濃度が上昇し、過飽和濃度の原子空孔が 3 次元的に集合してボイドを核形成し、照射の進行につれ成長するが、その様子が同組織からも観察される。

3.1 粒界移動

粒界移動が生じた場合の損傷組織を図 1(b) に示した。照射された二つの結晶粒面方位は共に {011} 面で、下の結晶の粒界は照射初期から $\langle 100 \rangle$ 方向へ移動した。このように各種の方位関係を有する粒界を照射し、結晶粒の結晶方位関係と粒界移動方向との関係を示したのが表 2 である。この結果から、相対する結晶粒の粒界面方位に大きな方位差のある場合に粒界が移動する傾向が顕著であり、粒界をはさんだ両結晶粒の結晶方位関係が粒界易動度に大きく影響することが示唆され

た。また、この場合より稠密な粒界面が優先的に成長することにより粒界移動が生じているのが認められた。

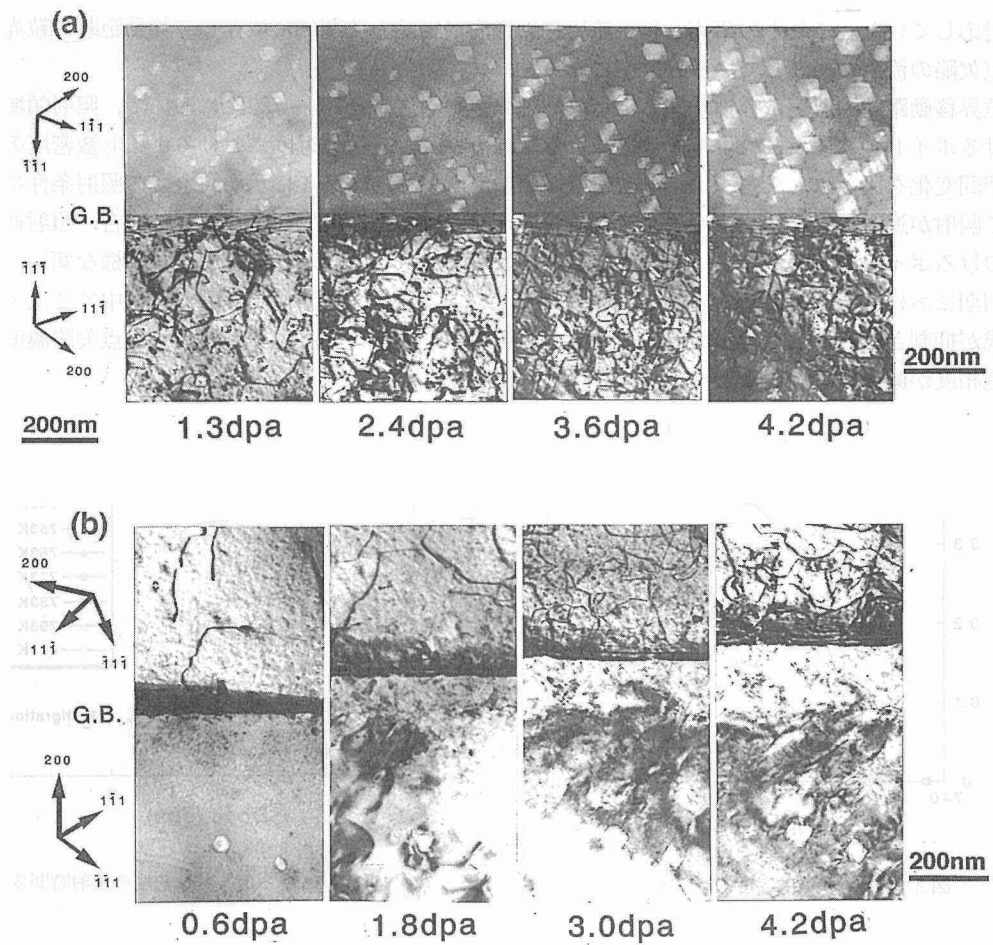


図1 Fe-15wt % Cr-20wt % Ni を4.2dpa まで照射したとき、損傷組織変化(a)、(b)は793K、773K における損傷組織であり、(a)において粒界移動が観察される。

表2 Fe-15Cr-20Ni

Irradiation Plane	G. B. Plane
(110) / (110)	(100) → (311)
	(100) → (331)
	(111) → (100)
	(111) → (311)
(110) / (013)	(100) → (311)
(110) / (122)	(110) → (110)
(110) / (123)	(111) → (331)

表2 結晶粒の結晶方位関係と粒界移動方向の関係

粒界の移動方向に及ぼす照射導入点欠陥の粒界近傍での濃度勾配を調べるため、一つの結晶粒の粒界近傍を局部的に照射し粒界に拡散する点欠陥の流束を変化させる実験を行った結果、この導入点欠陥濃度差による粒界移動方向の変化は認められなかった。なお、粒界移動距離は照射量に対応していた。これらの事実から、粒界移動方向は結晶方位関係に依存し、移動距離は粒界への点欠陥の流束と相関していると推察される。

粒界移動距離の温度依存性を図2に示す。粒界移動が生じた763~783Kにおいて、照射領域におけるボイド数密度及び転位密度は低くなる傾向を示した。粒界近傍におけるボイド数密度の照射時間変化を図3に、また、ボイド数密度の照射温度依存性を図4に示す。全ての照射条件において照射が進むにつれ、数密度は高くなる傾向が見られるが、粒界移動が生じた場合、照射初期におけるボイド数密度は低く、その後の照射による変化小さくなかった。また、同様な傾向は照射初期における転位密度においても認められた。このように、粒界移動の際に母相中で2次欠陥形成が抑制されることは、照射導入点欠陥が2次欠陥形成前に結晶粒界へ拡散し、点欠陥濃度の過飽和度が減少していることを示唆している。

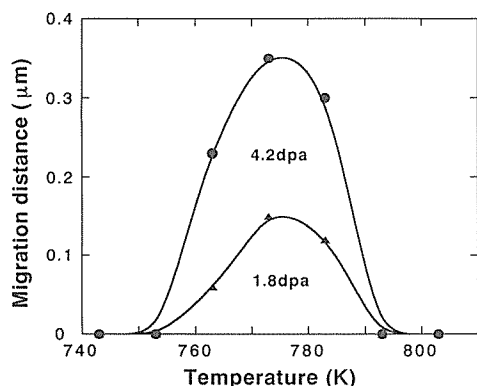


図2 粒界移動距離の照射温度依存性

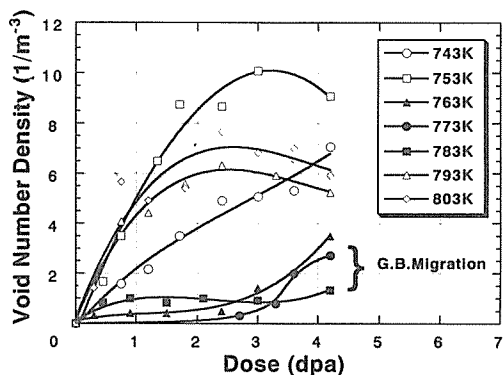


図3 粒界近傍におけるボイド数密度の照射時間変化

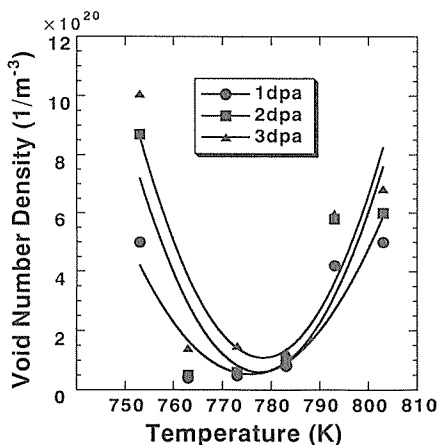


図4 ボイド数密度の照射温度依存性

3.2 照射誘起偏析

EDX 分析により測定された粒界近傍における溶質濃度分布の、代表的な例を図 5 (a), (b) に示す。図 5 (a) では粒界上でアンダーサイズ原子である Ni の顕著な濃縮、オーバーサイズ原子である Cr の枯渇が認められ、粒界をはさんで対称的な濃度分布を示すのに対し、図 5 (b) では粒界移動に伴い移動粒界上及び粒界移動領域でも顕著な偏析が認められ、非対称的な濃度分布を示す。しかし、照射領域外での溶質濃度変化はほとんど認められなかった。一般に合金を照射すると、点欠陥と溶質原子との相互作用をにより溶質原子の拡散が起こり⁽⁶⁾、溶質原子のサイズにより移動形態が異なることが知られている^{(7),(8)}。アンダーサイズ原子は、いわゆる混同ダンベル機構により溶質原子は格子間原子と同方向へ移動する⁽⁹⁾ 結果、溶質原子は点欠陥のシンクである粒界へ拡散し濃縮される。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、オーバーサイズ原子は周囲の歪を緩和するように相互作用し、原子空孔とは反対の方向へ拡散するため、シンク（粒界）で濃度の枯渇が生ずる。照射前後の粒界上における溶質濃度差を ΔC として、その温度依存性を図 6 に示す。すべての試料において Ni の濃縮および Cr の枯渇が認められ、さらに、粒界移動が生じた照射条件ではより顕著な誘起偏析が認められた。この照射誘起偏析の温度依存性は、図 2 において示した粒界移動距離の温度依存性と相関していることから、粒界が移動する過程で粒界近傍における溶質濃度が大きく変化していることを示唆しており、図からも明かなようにアンダーサイズ原子である Ni においてその傾向は顕著である。照射によって導入されるフレンケル点欠陥の中でも格子間原子の拡散係数は原子空孔のそれより大きく、さらに Ni の粒界への流入量は Cr よりも大きいことが測定結果から示されており、照射下においては粒界移動に対する格子間原子の役割は大きいと考えられる。点欠陥の粒界への流れを定量的に評価するのは困難であるが、照射導入点欠陥の粒界への正味の拡散が粒界近傍の溶質濃度変化をもたらすと同時に点欠陥が粒界での原子の再配列、とくに粒界に流入する原子空孔は粒界界面で稠密面を優先的に成長させるように溶質原子の再配列に寄与する結果、粒界移動が容易に起こると考えられ、また、格子間原子と共に拡散したアンダーサイズ原子が粒界移動領域で濃縮して存在すると推察される。

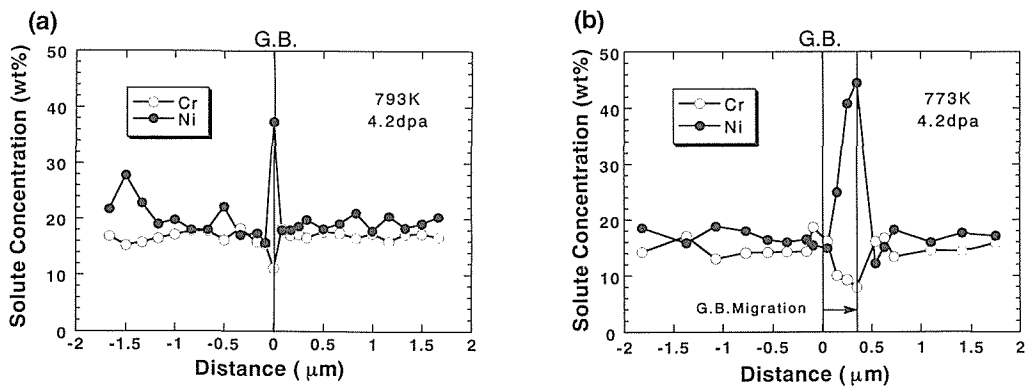


図5 粒界近傍における溶質濃度変化図

(a), (b)は793K, 773K における損傷組織であり、
(b)において粒界移動が観察される。

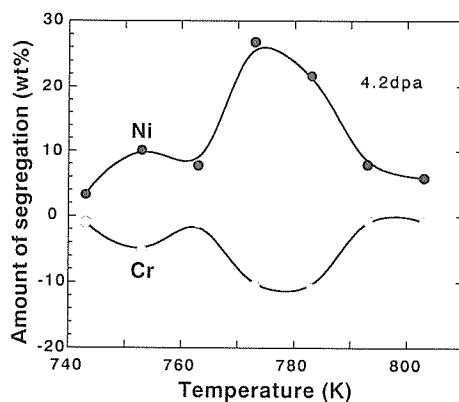


図6 粒界上における照射における照射誘起偏析の照射温度依存性

4. 結 論

照射下における粒界移動に対する結晶方位の影響ならびに点欠陥の効果について検討するため、超高圧電子顕微鏡を用いた電子線照射による粒界移動過程について、その場観察、結晶方位解析ならびに EDS 分析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 粒界の移動方向は結晶方位関係により決定され、より稠密な粒界面が優先的に成長する方向へ移動すると推察される。また、点欠陥の濃度勾配が粒界の移動方向に与える影響は小さい。
- (2) 粒界面方位差の大きな差異のある粒界において粒界移動が観察されたことから、結晶方位関係の粒界の易動度に及ぼす影響は大きいと考えられる。
- (3) 粒界移動領域および移動粒界上において顕著な誘起偏析が現れ、粒界移動に点欠陥が大きく関与し、照射導入点欠陥の粒界への拡散により粒界近傍の溶質濃度が変化し、同時に点欠陥とくに原子空孔が溶質原子の再配列に寄与していると考えられる。

参考文献

- 1) H. Gross, H. P. Fuchs, H. J. Lippert and W. Dambeitz, Nucl. Eng. Design 108 (1988) 433.
- 2) H. Hanien and I. Aho-Mantila, in: Proc. 3rd Int. Symp. on Enviromental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, Eds. G. J. Thues and L. R. Weeks (The Metal Soc. of AIME, Warrendale, PA, 1988)p. 77.
- 3) J. F. Bates, R. W. Powell and E. R. Gilbert, Effects of Radiation on Materials, 10th Conf., ASTM STP 725, Eds. D. Kramer, H. R. Brager, and J. S. Perrin (Am. Soc. for Testing and Materials Philadelphia, PA, 1980)p. 713.
- 4) P. R. Okamoto and L. E. Rehn, J. Nucl. Mater., 53 (1974)98.
- 5) S. Watanabe and H. Takahashi, J. Nucl. Mater., 208 (1994)191.
- 6) A. Barbu and A. J. Ardell, Scripta Met. 9 (1975)1233, K. Farrell, J. Bently 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.
- 7) P. R. Okamoto and H. Wiedersich, J. Nucl. Mater., 53 (1974) 242.
- 8) T. Takeyama, H. Takahashi and S. Ohnuki, J. Nucl. Mater., 108 & 109 (1982)465.
- 9) J. W. Corbett, Phys. Rev., 137 (1965) 1808.