研究論文

978. Fe-Cr-Mn 系フェライト鋼の照射誘起粒界偏析挙動

加藤隆彦^{*,†}, 高橋平七郎^{**}, 青野泰久^{*}

(1992年 5月19日 受理)

*Radiation-Induced Grain Boundary Segregation
in Ferritic Fe-Cr-Mn Steels*By Takahiko KATO,
Heishichiro TAKAHASHI and Yasuhisa AONO

Radiation-induced solute redistribution and microstructural evolution in the vicinity of grain boundary (GB) in ferritic Fe-10Cr- x Mn-3Al ($x=5, 10, 15$) steels were studied by means of electron irradiation up to 10 dpa at 723 K in an HVEM and analytical electron microscopy. In addition, X-ray diffraction analysis was performed for determination of the volume size factor of solutes.

The oversized solutes, Mn and Al, were depleted at the GB by the electron irradiation, and the amount of solute segregation (evaluated by the ratio of solute concentration at the GB to the concentration in the matrix of the unirradiated area) decreased with increasing atomic volume, which depend on Mn content in the steel. The GB segregation ratio of Mn, which had a smaller volume size factor relative to that of Al, was lower than that of Al. Those results indicated that radiation-induced segregation of oversized solutes suppressed by decreasing their volume size factor. In this context, a new approach for suppression of radiation-induced solute segregation was discussed.

On the other hand, the oversized Cr was enriched at the GB as a result of thermal segregation. This Cr segregation was also enhanced by the irradiation. The GB enrichment of Cr resulted from the formation of χ phase at the GB.

KEYWORDS: *electron beams, irradiation, radiation effects, segregation, grain boundaries, HVEM, analytical electron microscopy, ferritic steel, oversized solute, volume size factor, atomic volume, lattice parameter*

I. 緒 言

原子炉や核融合炉用のステンレス鋼は、中性子照射環境下において結晶粒界等の照射点欠陥の消滅場所(以下、シンク)で材料構成元素の偏析、いわゆる照射誘起溶質偏析を起し、鋼の物理的、化学的、機械的特性の劣化が懸念される^{(1)~(9)}。特に軽水炉や水冷型核融合炉では照射加速応力腐食割れ(IASCC: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking)の発生が危惧され^{(10)~(29)}、その主要因と考えられる粒界での照射誘起溶質偏析の抑制が重要な課題となっている^{(13)~(17)(22)~(26)(28)(29)}。

照射誘起溶質偏析の抑制技術は、高純度 316 L 型オーステナイトステンレス鋼を対象とした電子照射研究により初めて明らかにされた⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。この研究から、粒界近傍における溶質原子 Cr や Ni の照射誘起偏析が、オーバーサイズ元素(Ti, Zr, Hf, V, Nb または Ta)の微量添加により著しく影響され、特に、寸法因子の大きい Hf または Zr の添加により偏析が最も有効に防止できることが明らかになった。また

* 日立製作所 日立研究所(Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.)

† 現 日立工場(Hitachi Works)

** 北海道大学 工学部(Fac. of Eng., Hokkaido Univ.)

粒界偏析の抑制機構として、添加元素が照射で導入された点欠陥(空孔および格子間原子)をトラップする^{(29)~(31)} ことにより、粒界近傍における溶質移動の担い手となる点欠陥の移動度を減少させ、さらに空孔-格子間原子相互再結合消滅を促進させる効果のあることが判明した。

一方、核融合炉用構造材料にステンレス鋼の使用を想定した場合、14 MeV 中性子の照射により鋼中の Ni, Mo, Nb 等の元素が長寿命の放射性核種を生じ、誘導放射能の減衰が極めて長期にわたることが指摘されている^{(32)~(43)}。例えば炉を 10 MW・yr/m² 運転すると、安全放射線レベル(2.5 mrem/h)まで放射能強度が減衰するのに 100 年以上を必要とする⁽⁴³⁾。炉の安全性の高度化、炉メンテナンスおよび炉廃棄物処理における経済性向上の観点から、中性子照射による誘導放射能が小さくかつその減衰の速い材料、いわゆる低放射化材料の開発が強く望まれている。Fe-Cr-Mn 系の鋼は、低放射化材料の一つとして有望視されており、構成元素の濃度調整、炭素(C)や窒素(N)等の添加などにより、優れた機械的特性が得られつつある^{(40)~(42)}。

本研究は、Fe-Cr-Mn 系鋼における照射誘起溶質偏析挙動を超高圧電子顕微鏡内での電子照射により検討し、照射誘起溶質偏析の抑制手段として、溶質の寸法因子を調整する新しい方法について考察する。溶質の寸法因子は照射誘起溶質偏析を理解する上において重要なパラメータである。本研究で用いた Fe-Cr-Mn 系鋼における溶質の寸法因子は X 線回折法から求めた。

II. 実験方法

1. 供試材

電子照射に供した Fe-Cr-Mn 系鋼は、Mn 含有量を 5~15 wt% の範囲で変化させた Fe-10Cr-(5~15)Mn-3Al 鋼であり、不純物濃度を極力低減した 4 元モデル鋼とした。Table 1 はその化学組成を示す。Cr 含有量は、溶体化処理の段階で異相の析出⁽⁴¹⁾を避けるため 10 wt% に固定した。さらに、Al は Fe-Cr-Mn 系鋼の高温酸化特性を改善する⁽⁴⁴⁾ 目的ですべての鋼に 3 wt% 添加した。溶質原子 Cr, Mn, Al の寸法因子の変化に伴う照射誘起偏析の変化を定量的にとらえるため、Mn 含有量は広範囲に変えた。供試材は真空溶解により 10 kg 作製し、熱間圧延で 6 mm 厚さの板材にした後、約 3 mm 厚さの板を切り出して冷間圧延により 0.2 mm 厚さの薄膜とした。さらに 3 mmφ の円板状試片に打ち抜いた薄膜を 3×10^{-4} Pa の真空中で石英管封入して 1,423 K において 1,800 s の溶体化処理を施し水中に急冷後、電解研磨法により電子顕微鏡用薄膜を作製した。以上の工程で作製した電顕用薄膜を超高圧電子顕微鏡内で電子照射した。

一方、溶質原子 Cr, Mn, Al の寸法因子を求めるため Table 1 に示した鋼のほか、Table 2 に示す鋼を上記と同様の工程で作製し、溶体化処理した 3 mmφ の円板状試片の表面をエミリー紙で除去した後、X 線回折実験に供した。溶質原子のうち、Mn の寸法因子は Fe-10Cr- x Mn-3Al 鋼($x=5, 10, 15, 20$,

Table 1 Chemical composition in wt% of starting materials used for electron irradiation and X-ray diffraction analysis (Balance: iron)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	N	O
Fe-10Cr-5Mn-3Al	0.002	<0.01	5.06	0.003	0.004	0.01	10.29	2.91	0.0012	0.0004
Fe-10Cr-10Mn-3Al	0.003	0.01	9.88	0.004	0.005	0.01	10.08	2.99	0.0024	0.0002
Fe-10Cr-15Mn-3Al	0.005	<0.01	15.03	0.003	0.007	0.01	10.02	2.93	0.0018	0.0004

Table 2 Chemical composition in wt% of starting materials used for X-ray diffraction analysis (Balance: iron)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	N	O
Fe-10Cr-20Mn-3Al	0.003	<0.01	19.77	0.003	0.008	0.01	10.07	3.04	0.0020	0.0004
Fe-10Cr-25Mn-3Al	0.004	<0.01	24.73	0.003	0.009	0.01	9.85	3.07	0.0024	0.0003
Fe-8Cr-15Mn-3Al	0.003	<0.01	15.29	0.003	0.007	0.01	8.14	2.90	0.0070	0.0005
Fe-12Cr-15Mn-3Al	0.002	<0.01	15.13	0.003	0.006	0.01	11.70	2.88	0.0093	0.0003
Fe-10Cr-5Mn	0.004	0.01	4.89	0.007	0.003	0.06	9.71	0.03	0.0041	0.0113
Fe-10Cr-15Mn	0.004	0.01	13.93	0.007	0.005	—	9.98	0.003	0.0038	0.0269

25)から, Crの寸法因子はFe-yCr-15Mn-3Al鋼(y=8, 10, 12)から, そしてAlの寸法因子はFe-10Cr-5Mn-zAl鋼およびFe-10Cr-15Mn-zAl鋼(z=0, 3)からおのおの測定した。

2. 電子照射実験

電子照射は超高圧電子顕微鏡 H-1300(北海道大学所有)を用い, 1 MeV の電子ビームを電頭薄膜に照射することにより実施した。電子ビームの中心に Faraday カップを差し込んで測定した平均照射速度は $4.0 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \cdot \text{s}$ である。これに相当する平均損傷速度は, 供試鋼のはじき出しエネルギーを 24 eV と仮定して $1.9 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$ と算出された。照射誘起偏析は試料表面や結晶粒界, 転位やボイド等の点欠陥シンクで起る。本研究では, 照射誘起偏析を調べるシンクとして結晶粒界を選び, 粒界を中央に含む直径約 5,000 nm, 膜厚約 400 nm の領域を 10 dpa まで照射した。この照射量は, ステンレス鋼の照射誘起偏析を検知するに十分な損傷量⁽³¹⁾ であると考えられる。また, 粒界の特性を考慮せずに照射誘起粒界偏析データを鋼種間で比較する目的から, 粒界は大傾角のランダム粒界を選んで照射した。照射温度は, ステンレス鋼の照射誘起偏析がピークを示す 723 K⁽³⁰⁾ とし, 抵抗電気炉を組み込んだ試料ホットステージにより $\pm 2 \text{ K}$ で制御した。照射中の真空度は試料近傍で約 3×10^{-5} Pa であった。試料膜厚は試料端にブラッグ反射で生ずる等厚干渉により測定した。

電子照射後の粒界近傍における溶質濃度変化の測定に当っては, まず試料表面における偏析の効果を排除するため, 照射の終了した試料の表面を 4.2 kV の Ar イオンでミリングした。その後, この照射試料を 200 keV 電頭 H-700H に装填し, 電頭に装着したエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) により粒界近傍の溶質濃度を分析した。分析電子ビームプローブの直径は 2 nm, 試料中の電子散乱を考慮した分析領域の直径は約 10 nm であった。EDX 分析には Horiba-Emax-2200 分光分析器を用い, X 線分析積算時間を約 100 s とした。測定は粒界に対して直角方向に点分析し, 粒界位置では照射の中心部で 3 ~ 5 点分析した。

3. 寸法因子測定

溶質原子の寸法因子は, 固溶体中の溶質原子のサ

イズを溶媒原子の平均原子サイズに比較して, 大きさの程度を定量的に示すパラメータである。溶質原子のサイズが溶媒原子の平均原子サイズより小さいものをアンダーサイズ原子, 大きいものをオーバーサイズ原子と呼び, 寸法因子はおのおの場合に対して負および正の値をもつ。本研究では, 溶体化処理した供試材の X 線回折パターンの解析から格子定数を決定し, 得られた格子定数から溶質原子の原子体積 Ω (単位格子中の一つの原子が占める体積)⁽⁴⁵⁾ を計算することにより, 溶質原子の寸法因子を求めた。X 線回折は CuK α 線を用い, 印加電圧 40 kV, 走査電流 150 mA, 走査速度 $0.5^\circ/\text{min}$, サンプリグ幅 $0.02^\circ/\text{回}$ を選んだ。格子定数の決定には, Bradley と Jay の外挿法⁽⁴⁶⁾ を用いて各回折ピークに対応する格子定数を $\cos^2 \theta$ で整理し, 最小二乗法により $\theta = \pi/2$ に外挿して正確な格子定数を測定した。また, 溶質原子の寸法因子は体積寸法因子 Ω_{sf} として次式⁽⁴⁵⁾ から算出した。

$$\Omega_{sf} = (\Omega_s^* - \Omega_0) / \Omega_0 \quad (1)$$

ここで, Ω_s^* は溶質原子の有効原子体積, Ω_0 は溶媒原子の原子体積であり, おのおの原子体積の溶質原子濃度に対するプロットにおいて, 溶質原子濃度 100 および 0 % に直線的に外挿して得られる。

III. 実験結果

1. 照射誘起粒界偏析挙動

Fig. 1 (a)~(c) は, 10 dpa まで電子照射した Fe-10Cr-(5~15)Mn-3Al 鋼の, 結晶粒界近傍における溶質原子 Cr, Mn, Al の濃度変化を EDX 分析した結果である。いずれの Mn 含有量においても, Cr は粒界で濃度上昇(濃縮)し, Mn と Al は濃度減少(枯渇)している。本研究では, 粒界での溶質濃度 C_{gr}^{sp} を結晶粒内の非照射領域における溶質濃度 C_{mat}^{mat} で除した値 $C_{gr}^{sp}/C_{mat}^{mat}$ を用いて, 粒界における溶質偏析の割合を定量的に評価した。Fig. 2 は Cr, Mn, Al の照射による粒界偏析割合 $C_{gr}^{sp}/C_{mat}^{mat}$ を Fe-10Cr-(5~15)Mn-3Al 鋼の Mn 含有量に対してプロットした結果である。鋼の Mn 含有量の増大に伴い, すべての溶質の粒界偏析割合は 1.0 に近づく。この結果は, 照射による粒界での溶質偏析が Mn 含有量を増大することによって抑制できることを示している。さらに粒界における Al 濃度の減少割合は, 鋼の Mn 含有量によらず, Mn 濃度の減少割合よりも大きい。

Fig. 1(a)~(c) Cr, Mn and Al distributions in vicinity of GB in Fe-10Cr-(5 to 15)Mn-3Al steels electron-irradiated to 10 dpa at 723 K

2. 溶質原子の寸法因子

Fig. 5 は、溶体化処理した Fe-10Cr-10Mn-3Al 鋼の X 線回折パターンを示す。Table 1 と 2 に示した供試材は、基本的にこの典型的な回折パターンを有する BCC 結晶構造のフェライト鋼である。また、X 線回折および電顕観察の結果から、電子照射に供した溶体化処理 Fe-10Cr-(5~15)Mn-3Al 鋼は全く異相を含まないフェライト単相の鋼であった。

一方、10 dpa 電子照射後の非照射領域では、Mn および Al の熱的な粒界偏析は観察されなかったが、Cr は照射中に 723 K に保持することにより、Fig. 3 に示すように、粒界で濃度上昇を示した。Fig. 4 は、粒界における溶質の熱平衡偏析割合を Fig. 2 と同様の偏析割合を用いて評価し、Mn 含有量に対してプロットした結果である。ただし、粒界濃度は電子照射した試料の非照射領域における値 C_{unir}^{GB} を用いた。Cr の熱平衡偏析割合は、Mn 含有量の増大と共に減少している。この Mn 含有量依存性は照射領域における Cr の粒界偏析と同じ傾向を示しているが、熱平衡偏析による偏析量(偏析割合から 1.0 を引いた値で示す)は、照射領域の偏析量に比較して約半分になっている。したがって、Mn および Al の粒界偏析(Fig. 1(b),(c))は純粹に照射誘起偏析(Radiation-induced segregation)と呼べる現象であるが、Fig. 1(a)の粒界 Cr 偏析は照射により促進された現象、いわゆる照射促進偏析(Radiation-enhanced segregation)であると理解される。

Fig. 2 Changes in solute segregation at GB in Fe-10Cr-(5 to 15)Mn-3Al steels with increasing Mn concentration (content) in steel after irradiation to a dose of 10 dpa at 723 K; the solute segregation is shown by the ratio of solute concentration at the irradiated grain boundary C_{ir}^{GB} to that in the matrix of unirradiated area C_{unir}^{mat} .

Fig. 4 Changes in solute segregation at GB in unirradiated Fe-10Cr-(5 to 15)Mn-3Al steels with increasing Mn concentration (content) in steel after keeping at 723 K during 10 dpa irradiation; the solute segregation is shown by the ratio of solute concentration at the GB C_{unir}^{GB} to that in the matrix C_{unir}^{mat} .

Fig. 3 Cr distributions in vicinity of GB in unirradiated Fe-10Cr-(5 to 15)Mn-3Al steels after keeping at 723 K during 10 dpa irradiation

Fig. 5 X-ray diffraction pattern for solution-annealed Fe-10Cr-10Mn-3Al steel

さて、X線回折パターンの各ピークから算出した格子定数の $\cos^2\theta$ (2θ : 回折角) に対するプロットを Fig. 6 に示す。ここでは、Fe-10Cr- x Mn-3Al 鋼 ($x=5, 10, 15, 20, 25$) および Fe- y Cr-15Mn-3Al 鋼 ($y=8, 10, 12$) の結果を示す。 $\cos^2\theta=0$ に外挿して得られる正確な格子定数から原子体積 Ω を計算し、Fe-10Cr- x Mn-3Al 鋼においては Mn 濃度に対して、Fe- y Cr-15Mn-3Al 鋼においては Cr 濃度に対して、そして Fe-10Cr-15Mn- z Al 鋼および Fe-10Cr-5Mn- z Al 鋼においては Al 濃度に対して、 Ω をプロットした。その結果を Fig. 7 に示す。どの鋼においても、原子体積は Mn, Cr または Al 濃度の増加と共に増大している。すなわち、おのおのの鋼における溶質

Fig. 6 Changes in lattice parameter in solution-annealed Fe-Cr-Mn-Al steels with $\cos^2\theta$ (2θ : X-ray diffraction angle)

原子 Mn, Cr または Al は、いずれもおおの固溶体(鋼)の平均原子サイズよりも大きな原子サイズをもったオーバーサイズ原子であることが明らかである。最後に、Fig. 7 より溶質原子の有効原子体積 Ω_s^* , 溶媒原子の原子体積 Ω_o を求め、(1)式に代入して溶質原子の体積寸法因子 Ω_{sf} を算出した。得られた Ω_{sf} を Table 3 にまとめる。

Table 3 Volume size factors of Cr, Mn and Al in Fe-Cr-Mn-Al steels

Solute atom	Volume size factor(%) [†]	Solid solution system
Mn	+ 6.45	Fe-10Cr- <i>x</i> Mn-3Al
Cr	+11.8	Fe- <i>y</i> Cr-15Mn-3Al
Al	+47	Fe-10Cr-5Mn- <i>z</i> Al
Al	+29	Fe-10Cr-15Mn- <i>z</i> Al

[†] The volume size factors are available for the *x*-, *y*- and *z*-range of 5 to 25, 8 to 12 and 0 to 3, respectively.

例えば Fe-10Cr-15Mn-3Al 鋼において、最も大きな寸法因子をもつ原子は Al であり、溶質原子の鋼中におけるサイズは Al > Cr > Mn の順で変化していることが Table 3 から理解できる。さらに注目す

Fig. 7 Changes in atomic volume in solution-annealed Fe-Cr-Mn-Al steels with concentration(content) of solutes in steels

べきことは、例えば Fe-10Cr-5Mn-3Al 鋼における Al の寸法因子 Ω_{sf} (+47 %)が、オーバーサイズ原子 Mn の濃度を増大させた Fe-10Cr-15Mn-3Al 鋼において +29 %まで減少していることである。この事実は、鋼の結晶格子が Mn 含有量の増大により拡張された(原子体積が増大した)とき、注目している溶質原子 Al の鋼中における相対的なサイズが小さくなることを意味している。Fig. 8 はその様子を示した結晶の模式図である。

Fig. 8 Schematic diagram of the way in which the crystal lattice is enlarged and the relative size of the specific oversized solute (Al in this case) is lessened by the increase in Mn concentration in the Fe-10Cr-(5 to 15)Mn-3Al steel.

IV. 考 察

1. 照射誘起粒界偏析の抑制

溶質原子の照射誘起偏析現象は、2元系および3元系合金⁽¹⁾⁽²⁾や高純度鋼⁽³⁰⁾⁽³¹⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾、実用鋼^{(8)(16)(20)(21)(23)~(25)(27)(48)~(58)}等の多数の固溶体系において認められており、定性的に溶質原子のサイズ効果^{(1)(2)(49)~(50)}に従う。ここでサイズ効果とは、アンダーサイズの溶質原子がシンクで濃縮し、オーバーサイズ原子が枯渇することを指す。また、これらの機構は固溶体中の溶質原子の寸法に基づく逆カーケンドール効果で合理的に説明できる^{(1)(2)(49)(59)~(61)}。すなわちアンダーサイズ原子は、格子間原子(self-interstitial)との強い相互作用により混合亜鈴型格子間原子を形成し、“籠の鳥”運動と回転運動で移動する⁽⁶²⁾ことにより、シンク近傍における格子間原子の濃度勾配に従って、その流れと同方向に移動しシンクで濃度が增大する(格子間原子機構)。一方、オーバーサイズ原子は空孔と優先的に相互作用するので、空孔との交換運動により空孔の流れと反対方向に移動して、シンクで濃度の減少を引き起こす(空孔機構)。

したがって、Fig. 1(b), (c)で観察されたオーバーサイズ溶質原子 Mn, Al の粒界における照射誘起偏析(濃度減少)は、基本的に、空孔機構によるサイズ効果に従う現象であることが明らかである。一方、オーバーサイズ原子 Cr の粒界偏析(Fig. 1(a))は照射促進偏析現象であるため、サイズ効果により論ずることはできない。これについては後で考察する。

本研究では、Mn および Al の照射誘起粒界偏析の定量的な変化を、溶質の寸法因子の観察から検討する。Fig. 2 では、いずれの Mn 含有量においても、Mn の照射誘起粒界偏析割合が Al の偏析割合よりも少ない。また Fe-10Cr-(5~15)Mn-3Al 鋼における Mn の寸法因子は、Al の寸法因子より小さい(Table 3)。すなわち、寸法因子のより小さなオーバーサイズ原子ほど、粒界での照射誘起偏析割合も小さくなることが明らかである。一方、鋼の Mn 含有量に対する粒界偏析割合(Fig. 2)に着目すると、Mn と Al の粒界偏析割合は、Mn 含有量の増大と共に抑制される傾向を示す。Fig. 8 において Al の寸法因子について明らかにしたように、オーバーサイズ溶質原子の鋼中における相対的サイズ(または寸法因子)は、

Mn 含有量の増大に従い小さくなる。これらの実験結果からも、寸法因子の小さなオーバーサイズ原子ほど照射誘起偏析割合を小さくできることが理解できる。したがって、例えば本研究の Mn 含有量の増加により発現されたように、結晶格子の拡張(または原子体積の増大)によって溶質の寸法因子を調整(小さく)する方法により、オーバーサイズ溶質原子の照射誘起偏析を抑制できることが明らかとなった。

オーバーサイズ溶質原子と空孔との相互作用の強さ、すなわち結合エネルギーは、溶質原子の寸法因子の減少と共に低下することが知られている⁽²⁹⁾。したがって、空孔-溶質相互作用に基づく空孔と溶質との交換運動の頻度は溶質寸法因子の減少により低減し、結果として、溶質の移動が抑えられるものと考えられる。この機構は、寸法因子の小さなオーバーサイズ原子ほど、照射誘起粒界偏析が抑制される Fig. 2 の実験結果を合理的に説明していると考えられる。

2. 照射促進 Cr 粒界偏析

照射下で観察された Cr の粒界偏析(Fig. 1(a))は、熱平衡偏析(Fig. 3)の傾向(濃度上昇)を促進した現象であり、Cr のサイズ効果で論ずることはできない。サイズ効果に従わない照射下偏析は、Fe-13%Cr-1%Ti合金を炭素イオン照射した実験例⁽²⁾で示されるように、シンクにおいて形成する析出物の関与する場合が多い。そこで、粒界近傍の照射組織変化について調べた。Photo. 1 は、Fe-10Cr-5Mn-3Al 鋼における電子照射中の組織変化を同一視野で観察した結果である。溶体化処理した鋼では異相は全く観察されなかったが、電子照射を開始する前に1,800sの時間を要して室温から723Kまで昇温する過程で、微細な析出物が粒内や粒界にわずかに形成した；0 dpa の写真において、粒内および粒界の析出物は、おのおの線状のブラックコントラストおよび点状のブラックコントラストとして観察される。特に、粒界における析出物の数と大きさは照射量の増加と共に徐々に増大した。

Photo. 2 は、10 dpa 照射した Fe-10Cr-15Mn-3Al 鋼に形成した析出物の電子線回折スポットから結像させた、粒界近傍における暗視野像である。粒内における多数の析出物形成および粒界上での比較的粗大な析出物の形成が観察される。また Photo. 3 (a), (c)は、おのおの照射領域の粒内および粒界上に形

Photo. 1 Microstructural development in vicinity of GB in Fe-10Cr-5Mn-3Al steel during electron irradiation at 723 K

Photo. 2 Dark field image, created from electron diffraction spot for precipitates, in Fe-10Cr-15Mn-3Al steel electron-irradiated to a dose of 10 dpa at 723 K

成した析出を含む制限視野からの電子線回折パターンを示す。いずれの回折パターンにおいても、フェライト構造の母相(α 相)のスポットのほか、析出物からの衛星スポットが明確に観察され、スポットの解析からこれらの析出物は、 χ 相であることが判明した。このような χ 相の形成挙動は、照射したFe-10Cr-5Mn-3Al鋼あるいはFe-10Cr-10Mn-3Al鋼でも観察され、さらに非照射領域の粒界上および粒内においても同様に観察された。以上の結果から、粒界におけるCrの熱平衡偏析(Fig. 3)は χ 相の粒界析出に起因し、さらに照射下でのCrの粒界偏析(Fig. 1(a))は、 χ 相の粒界析出が照射により促進された結果であると結論される。

V. 結 言

超高圧電子顕微鏡内で電子照射したFe-10Cr-(5~15)Mn-3Al鋼の粒界における照射誘起溶質偏析挙動を分析電顕法により検討した。さらに溶質の寸法因子をX線回折法から求めることにより、照射誘起溶質偏析の新しい抑制手段について考察した。主な結果を以下にまとめる。

- (1) オーバーサイズの溶質原子であるMnおよびAlは、照射誘起偏析により粒界において濃度減少を示し、溶質のサイズ効果に従う。一方、オーバーサイズ溶質Crは熱平衡偏析により粒界で濃度上昇し、粒界Cr偏析量は

Zone axis of matrix and precipitate: $[100]$

(a) Pattern from matrix area including precipitates

Zone axis of matrix and precipitate: $[111]$

(b) Pattern from precipitate formed on GB and matrix

Photo. 3 (a), (b) Electron diffraction patterns from matrix area (a) and from precipitate formed on GB and matrix (b) in Fe-10Cr-15Mn-3Al steel electron-irradiated to a dose of 10 dpa at 723 K; spots indexed by α indicate ferritic structure of the matrix and spots indexed by χ indicate cubic structure of the precipitates (χ -phase).

照射により約2倍に増大した。

- (2) Alより小さな寸法因子を有するMnの粒界偏析割合は、Alの粒界偏析割合より少ない。また、鋼のMn含有量の増大による溶質の寸法因子の減少に伴い、溶質(MnとAl)の粒界偏析は抑制される。これらの結果から、寸法因子の小さなオーバーサイズ原子ほど照射誘起粒界偏析割合の少ないことが判明した。
- (3) オーバーサイズ溶質原子の照射誘起偏析に対する新しい抑制手段として、結晶格子を拡張(原子体積を増大)することにより、溶媒に比較した溶質の相対的なサイズ(寸法因子)を小さく調整する方法を見出した。本研究で用いた鋼の結晶格子の拡張は、鋼のMn含有量の増大により達成できた。
- (4) 粒界におけるCrの熱平衡偏析は、 χ 相の粒界析出に起因し、さらに照射下でのCrの粒界偏析量の増大は、 χ 相の粒界析出が照射により促進された結果であると結論される。

終りに、本実験についてご討論頂いた北海道大学工学部大貫惣明博士、(株)日立製作所日立研究所国谷治郎博士、仲田清智博士、およびに本実験にご協力頂いた同研究所池田伸三氏に謝意を表します。

— 参考文献 —

- (1) 高橋平七郎, 竹山太郎: 金属会報, **22**(8), 702 (1983).
- (2) 高橋平七郎, 竹山太郎: 原子力誌, **27**(6), 507 (1985).
- (3) Berkeley Nuclear Laboratory: *Proc. Symp. on Radiation-Induced Sensitization of Stainless Steels*, (Ed. by NORRIS, D.I.R.), INIS-GB-90, p.15 (1986), CEBG.
- (4) NORRIS, D.I.R., et al.: "Materials for Nuclear Reactor Core Applications", p.186 (1987), BNES, London.
- (5) PERKS, J.M.C., et al.: *14th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials*, Vol. I, ASTM STP 1046, (Eds. PACKEN, N.H., STOLLER, R.E., KUMAR, A.S.), p.379 (1989), ASTM, Philadelphia.
- (6) KAMEDA, J., BEVOLO, A.J.: *Acta Metall.*, **37**, 3283 (1989).
- (7) MUROGA, T., et al.: ASTM STP 1046, p.396 (1989), ASTM, Philadelphia.
- (8) NAKATA, K., MASAOKA, I.: *J. Nucl. Mater.*, **150**, 186 (1987).
- (9) WATANABE, H., et al.: *ibid.*, **155~157**, 815 (1988).

- (10) GORDON, B.M., GORDON, G.M. : *Nucl. Eng. Des.*, **98**, 109 (1987).
- (11) JACOBS, A.J. : *13th Int. Symp. on Influence of Radiation on Material Properties, Part II, ASTM STP 956*, (Eds. GARNER, F.A., HENAGER, C.H., Jr., IGATA, N.), p.239 (1987), ASTM, Philadelphia.
- (12) GROSS, H., *et al.* : *Nucl. Eng. Des.*, **108**, 433 (1988).
- (13) HANNINEN, H., Aho-MANTILA, I. : *Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors*, p.77 (1988), Metall. Soc., Warrendale, PA.
- (14) ANDRESEN, P.L., BRIANT, C.L. : *ibid.*, p.371.
- (15) GARZAROLLI, F., *et al.* : *ibid.*, p.657.
- (16) FUKUYA, K., *et al.* : *ibid.*, p.665.
- (17) JACOBS, A.J., *et al.* : *ibid.*, p.673.
- (18) JACOBS, A.J. : *Proc. Corrosion 89*, Paper No. 459, (1989), NACE, New Orleans.
- (19) ANDRESEN, P.L., FORD, F.P. : *ibid.*, Paper No. 497.
- (20) JACOBS, A.J., *et al.* : *ASTM STP 1046*, p.424 (1989), ASTM, Philadelphia.
- (21) SIMONEN, E.P., *et al.* : *ibid.*, p.411.
- (22) ANDRESEN, P.L., *et al.* : *Proc. 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, p.1-83 (1989), NACE, Jekyll Island, Georgia.
- (23) BRUEMMER, S.M., *et al.* : *ibid.*, p.14-1.
- (24) SHEPHERD, C.M., WILLIAMS, T.M. : *ibid.*, p.14-11.
- (25) JACOBS, A.J., *et al.* : *ibid.*, p.14-21.
- (26) GORDON, G.M., BROWN, K.S. : *ibid.*, p.14-46.
- (27) KENIK, E.A., *et al.* : *J. Nucl. Mater.*, **183**, 145 (1991).
- (28) NELSON, J.L., ANDRESEN, P.L. : *Proc. 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, p.10 (1992), ANS.
- (29) KATO, T., *et al.* : *Mater. Trans. JIM*, **32**, 921 (1991).
- (30) 加藤隆彦, 他 : 原子力誌, **34**(9), 889 (1992).
- (31) KATO, T., *et al.* : *J. Nucl. Mater.*, **189**, 167 (1992).
- (32) PIATTI, G., SCHILLER, P. : *J. Nucl. Mater.*, **141~143**, 417 (1986).
- (33) TORTORELLI, P.F., DeVAN, J.H. : *ibid.*, **141~143**, 579.
- (34) TAMURA, M., *et al.* : *ibid.*, **141~143**, 1067.
- (35) DORAN, D.G., *et al.* : *ibid.*, **141~143**, 1074.
- (36) GARNER, F.A., *et al.* : *ibid.*, **148**, 294 (1987).
- (37) GARNER, F.A., *et al.* : *ibid.*, **155~157**, 870 (1988).
- (38) MCCARTHY, J.M., GARNER, F.A. : *ibid.*, **155~157**, 877.
- (39) RUEDL, E. : *ibid.*, **155~157**, 883.
- (40) 岡崎義光, 他 : 金屬誌, **53**(5), 502 (1989).
- (41) 岡崎義光, 他 : 同上, **53**(5), 512.
- (42) 岡崎義光, 他 : 同上, **53**(5), 522.
- (43) NODA, T., *et al.* : *Trans. Natl. Res. Inst. Metals*, **30**, 185 (1988).
- (44) 水田賀夫, 他 : 金属学会講演概要(第107回大会), 531 (1990).
- (45) KING, H.W. : *J. Mater. Sci.*, **1**, 79 (1966).
- (46) BRADLEY, A.J., JAY, A.H. : *Proc. Phys. Soc. London*, **44**, 563 (1932).
- (47) OKAMOTO, P.R., *et al.* : *ANS Trans.*, **16**, 70 (1973).
- (48) OKAMOTO, P.R., WIEDERSICH, H. : *J. Nucl. Mater.*, **53**, 336 (1974).
- (49) OKAMOTO, P.R., REHN, L.E. : *ibid.*, **83**, 2 (1979).
- (50) CLAUSING, R.E., BLOOM, E.E. : "Grain Boundaries in Engineering Materials", (Eds. WALTERS, J.L., WESTBROOK, J.W., WOODFORD, D.A.), p.491 (1975), Claitors, Baton Rouge.
- (51) SKLAD, P.S., *et al.* : *ASTM STP 661*, p.119 (1976).
- (52) JOHNSTON, W.G., *et al.* : *J. Metals*, **28**, 19 (1976).
- (53) JOHNSTON, W.G., *et al.* : *Proc. Int. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials*, p.421 (1977), Metall. Soc. AIME, Scottsdale, Arizona.
- (54) SETHI, V.K., OKAMOTO, P.R. : *Proc. Symp. on Phase Stability during Irradiation*, p.109 (1980), Metall. Soc. AIME, Pittsburgh, Penn.
- (55) BRIMHALL, J.L., *et al.* : *J. Nucl. Mater.*, **117**, 218 (1983).
- (56) BRIMHALL, J.L., *et al.* : *ibid.*, **122&123**, 196 (1984).
- (57) TAKAHASHI, H., *et al.* : *ibid.*, **122&123**, 327.
- (58) BRAGER, H.R., GARNER, F.A. : *ASTM-STP 725*, p.470 (1981).
- (59) JOHNSON, R.A., LAM, N.Q. : *J. Nucl. Mater.*, **69&70**, 424 (1978).
- (60) REHN, L.E., OKAMOTO, P.R. : "Phase Transformations During Irradiation", (Ed. NOLFI, Jr., F.V.), p.247 (1983), Applied Sci., London.
- (61) PERKS, J.M., *et al.* : *Proc. Symp. on Radiation-Induced Sensitization of Stainless Steels, INIS-GB-90*, p.15 (1986), CEBG.
- (62) DEDERICHS, *et al.* : *J. Nucl. Mater.*, **69/70**, 176 (1978).