照射下における格子欠陥と溶質原子の相互作用

—— 照射誘起偏析を中心に ——

高橋 平七郎* 竹山 太郎**

1. はじめに

現在稼働中の軽水炉をはじめ実用化を目指し研究が進められている高速増殖炉、および将来の核融合炉に関連する材料について未解決の問題はまだ多く残されておりその研究は急務の課題である。現在、炉の安全性向上のための材料改良および新材料開発を指向した基礎から応用に至る広範な研究の必要性が強く認識されるにおよび、照射環境という特殊かつ苛酷な条件を想定したシミュレーション研究が盛んに行われている^{(1)~(4)}。純金属および合金に対する照射点欠陥挙動ならびに点欠陥と溶質原子の相互作用に関する従来の研究から⁽⁵⁾、照射材料の内部組織変化とそれに伴う機械的、物理的あるいは化学的性質など材料性質が強く影響されることが知られている。このような材料特性におよぼす照射効果の中でも、とくに合金元素(不純物)と照射点欠陥の相互作用効果は種々の照射誘起現象をひき起すため照射材料において非常に重要である⁽⁶⁾。また照射によって誘起される実際の諸現象は熱力学的平衡論だけでは理解できない非常に複雑な多くの過程を伴うため、本来の材料機能を十分維持可能な材料の改良、開発に必要な材料パラメータを定量的に求めるには照射素過程を中心に系統的な基礎研究が必要である。

本報告では主として照射点欠陥と溶質原子の相互作用、さらに両者の相互作用過程で誘起される照射誘起偏析現象を中心に、材料特性におよぼす照射効果に関する最近の研究動向について述べる。

* 北海道大学助手；工学部金属化学研究施設

** 北海道大学教授；工学部金属化学研究施設
Interaction between Point Defects and Solute Atoms under Irradiation: —Radiation-Induced Segregation—;
Heishichiro Takahashi, Taro Takeyama (Faculty of Eng., Hokkaido Univ., Sapporo)
Keywords: radiation-induced segregation, radiation damage, non-equilibrium, depletion, inverse Kirkendall effect, complex, size effect, trapping, sink, lattice defects, solute atoms
1983年1月31日受理

2. 照射点欠陥の一般的挙動

(1) 純金属中の点欠陥

合金中の溶質原子と点欠陥の相互作用を考える前に、純金属中の照射点欠陥について簡単に記す。

電子線、イオン、中性子など高エネルギー粒子線を受けた結晶ではその結晶格子を組んでいる原子がはじき出される。はじき出された原子は結晶格子間に侵入し格子間原子となり、はじき出された原子が占めていた格子位置は原子のない状態、すなわち、原子空孔(以下空孔と称す)となる。このように形成されるフレンケル欠陥濃度は熱的な平衡濃度より高いため、可動な点欠陥は結晶表面、粒界、転位、ボイドなど点欠陥消滅場所(シンク)で、または空孔と格子間原子の相互再結合によって消滅し濃度を低下する。

空孔および格子間原子濃度を各 C_v , C_i とすると濃度の時間変化は次式で与えられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

$$\frac{dC_v}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v(D_i + D_v) - K_{vs}CC_vD_v \quad (1)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v(D_i + D_v) - K_{is}CC_iD_i \quad (2)$$

D_i と D_v は各格子間原子および空孔の拡散係数で、 K_0 は点欠陥生成速度(dpa/s), K_{iv} , K_{vs} , K_{is} は各々、再結合係数およびシンク濃度 C における空孔、格子間原子消滅係数である。したがって、式(1), (2)の第2項は再結合による点欠陥消滅量, 第3項はシンクでの空孔、格子間原子の消滅量である。式(1), (2)の解から得られる C_i , C_v の照射時間に対する変化を模式的に示したのが図1である。照射開始とともに C_i , C_v は最初は同一割合で K_0 に比例して増加し、一定時間(t_1)後に移動の早い点欠陥(格子間原子)濃度 C_i は準定常状態になる。一方、空孔濃度 C_v は増加を続け t_2 時間後再結合が顕著になると両欠陥濃度増加の割合は減少し最終的に t_3 で定常状態に達する。定常状態での C_i , C_v は次式で与えられる⁽⁹⁾。

図1 照射点欠陥濃度 (C_i, C_v) と照射時間の関係。
V: 空孔, I: 格子間原子

(a) 再結合が顕著な場合

$$C_i = \frac{1}{D_i} \sqrt{\frac{K_0 D_v}{K_{iv}}} \quad (3)$$

$$C_v = \sqrt{\frac{K_0}{K_{iv} D_v}} \quad (4)$$

(b) シンク濃度が高く点欠陥消滅がシンクのみで生ずる場合,

$$C_i = \frac{K_0}{K_{is} C D_i} \quad (5)$$

$$C_v = \frac{K_0}{K_{vs} C D_v} \quad (6)$$

(2) 転位ループの成長

易動度の高い点欠陥が最初に集合体を形成し照射点欠陥を吸収しつつ集合体(転位ループ)は成長する。この場合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。

$$dL/dt = A (k_i C_i D_i - k_v C_v D_v) \quad (7)$$

k_i, k_v は格子間原子, 空孔の転位ループにおける吸収断面係数である。一般に $k_i > k_v$ であるため絶対空孔濃度の高い定常状態で格子間転位ループは成長することから式(7)は次式になる⁽¹⁰⁾。

$$dL/dt = A \left(\frac{k_i - k_v}{k_i} \right) K_0^{1/2} \cdot D_v^{1/2} \quad (8)$$

ここで $D_v = B a^2 \nu_v \exp(S_v^M/k) \exp(-E_v^M/kT)$ (9)
 a, E_v^M は各々, 格子定数, 空孔移動の活性化エネルギー, また ν_v, S_v^M, k, T はそれぞれ, 空孔の振動因子, 空孔移動のエンタルピー, ボルツマン定数, 絶対温度である。式(9)に式(8)を代入すると次式がえられる。

$$dL/dt = A \left(\frac{k_i - k_v}{k_i} \right) K_0^{1/2} \{ B a^2 \nu_v \exp(S_v^M/k) \}^{1/2} \left\{ \exp\left(-\frac{E_v^M}{kT}\right) \right\}^{1/2} \quad (10)$$

式(10)を用い転位ループ成長速度を電子顕微鏡観察により直接測定することにより E_v^M が求められる⁽¹¹⁾。

次に純金属中に不純物または溶質原子が存在する場合の点欠陥と溶質原子の相互作用による点欠陥挙動について簡単に述べる。

3. 希薄合金系における相互作用

(1) 溶質原子のトラッピング効果

点欠陥が移動過程で一時的に溶質原子にトラップされた場合, その拡散は抑制される。一例として空孔拡散を考える。空孔のシンク濃度 C より溶質濃度 C_s が高い合金では, 空孔はシンクで消滅するまでに数回溶質原子にトラップされるとして拡散係数(有効拡散係数 D_{eff})を考える⁽¹²⁾(図2参照)。トラップ半径を R_t , トラップからはずれ次のトラップにつかまるまでの平均拡散時間を $\bar{t}$, トラップに留まっている時間を(τ)とすると D_{eff} は次のように与えられる。トラップのない場合の空孔の t 時間に動く平均2剩距離は式(11)で与えられる。

図2 シンクへの空孔移動経路。
 D : トラップのないときの拡散係数
 D_{eff} : トラップを伴うときの有効拡散係数
 τ : トラップされている時間
 $\bar{t}$: トラップから次のトラップまでの時間

$$\langle r^2 \rangle = 6 D_v t \quad (11)$$

一方, トラップのある場合の平均2剩距離 $\langle \bar{r}^2 \rangle$ は

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = 6 D_v \bar{t} = 6 D_{eff} \cdot (\bar{t} + \tau) \quad (12)$$

また, トラップ割合は $4\pi C_s R_t D_v$ で $1/\bar{t}$ に等しいから式(11), (12)より

$$D_{eff} = \frac{D_v}{(1 + \tau/\bar{t})} = \frac{D_v}{1 + 4\pi C_s R_t \tau D_v} \quad (13)$$

トラップ効果が強い場合, $4\pi C_s R_t \tau D_v \gg 1$, よって

$$D_{eff} = \frac{1}{4\pi C_s R_t \tau} \quad (14)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B + E_v^M}{kT}\right) \text{ を式(14)に代入すると}$$

$$D_{eff} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_B + E_v^M}{kT}\right) / 4\pi C_s R_t \quad (15)$$

E_B は空孔と溶質原子の結合エネルギー, τ_0 はトラップ位置での振動因子である。

式(13)より明らかなごとく溶質濃度 C_s が高く, E_B が大きいほど空孔拡散は抑制される。また, 照射中の定常状態で溶質濃度は変化せず, 転位ループが転位バイアス効果⁽¹³⁾による格子間原子の優先的吸収によって成長する場合, 式(10)の D_v の代りに D_{eff} を代入することにより溶質原子によるトラップ過程を伴う空孔の移動エネルギーを求めることができる。図3はこの応用例で各種 Fe 合金を超高圧電子顕微鏡中で電子線照射したとき

図3 Fe 基合金の電子線照射による転位ループ成長速度と照射温度の関係。

の転位ループ成長速度と照射温度 ($1/T$) の関係を示す⁽¹⁴⁾。直線勾配から点欠陥移動の活性化エネルギーが得られた。C, N など微量の不純物を含有する鉄の活性化エネルギーは約 1.21 eV[†]、同一純度の鉄に Ti を微量 (0.1 原子%) 添加した試料では $E_V^M \approx 0.58$ eV となり Ti 添加によって活性化エネルギーは低下した。後者の値は最近報告されている高純度鉄の空孔移動エネルギー $E_V^M = 0.6$ eV に近い値である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。この結果は鉄中の一部不純物が Ti 添加により、炭化物や酸化物を形成することによって固溶状態から除去されたことを示唆している。Ti 量をさらに増加するか、または他の原子空孔との相互作用の強い、溶媒原子より原子径の大きい溶質原子 (オーバーサイズ原子) を添加すると空孔はこれら溶質原子 (Mo, Mn, Ti) にトラップされるため見掛け上の移動エネルギーは高くなることが分かる。

このように点欠陥と相互作用する溶質原子が合金化されると点欠陥の拡散はかなり抑制されることになる。

(2) 複合体形成とその拡散

前節では溶質原子の点欠陥拡散挙動に対する効果を述べた。しかし、照射過程で点欠陥と溶質原子の相互作用が強い場合には両者は複合体を形成し移動する。最近、著者らは純銀 (Ag) に微量の銅 (Cu) を添加した希薄合金を電子線照射し点欠陥易動度に関する効果を研究した⁽¹⁷⁾。図4は照射中の点欠陥集合体形成、消滅過程を示す。最初に形成する集合体は空孔型積層欠陥四面体 (SFT) で照射とともに一定の大きさに成長後消滅し始めた。SFT 消滅後は同一場所に格子間型転位ループが発生した。図5は SFT 数密度と照射時間の関係を示す。SFT の縮小消滅に対応してその数密度は減少する。また、高温照射など消滅開始時は短い。この SFT 形成は

図1に説明した準定常状態 (t_1) で始まり定常状態 (t_2) に達する過程で成長する。定常状態に到達した後は SFT の有する応力場の効果のために、格子間原子が SFT に優先的に吸収される。すなわち、SFT は収縮消滅する。したがって、SFT のサイズ (または数密度) が最大なる時間が定常状態に到達した時間に対応する。いま拡散速度の遅い点欠陥の拡散係数を D_s とすると定常状態到達時間 t_3 との間に

$$t_3 = L^2 / 4\pi^2 D_s \quad (16)$$

の関係がある⁽⁸⁾。ここで L は薄膜の厚さである。

Ag-0.17 原子% Cu 合金を 345 K で照射した場合、

図4 照射過程における点欠陥形成 - 消滅 - 再形成。
照射条件: 電子線束 $1.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,
温度 375 K

(a) 積層欠陥四面体形成, (b) 欠陥集合体消滅,
(c) 格子間型転位ループ形成, (d) 転位ループ成長とその近傍での積層欠陥四面体形成。

図5 Ag-0.17 原子% Cu 合金を 425 K, 375 K で電子線照射したときの積層欠陥四面体の大きさと照射時間の関係。

* $1 \text{ eV} \approx 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

$t_3=420$ s であった. $L \approx 0.3 \mu\text{m}$, $D_s = D_0 \exp(-E^M/kT)$ $D_0 = (2a^2/3) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ の値を用い, 点欠陥移動エネルギー $E^M = 0.7$ eV が得られた. この値は純金属における格子間原子の移動エネルギーは勿論のこと空孔のそれ (0.64~0.66 eV) ⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ より高い値であり, 格子間原子と Cu 原子の相互作用で形成した複合体の移動の活性化エネルギーに相当していると考えられる.

このように空孔のみならず格子間原子が溶質原子と結合する結果, その易動度, 2 次欠陥形成などが大きく影響される ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. ただし希薄合金の場合, とくに注意を要することは後節で詳述の照射誘起偏析効果である. すなわち, 照射の定常状態に達するまでの時間 t_3 内に溶質濃度が偏析により減少し, 溶質と作用する点欠陥濃度の方が高くなると式 (16) で得られる活性化エネルギー E^M 値は, 自由な点欠陥の移動の活性化エネルギー (Ag-Cu 合金では格子間原子) の効果も加わり見掛け上低い値となっていると思われる.

以上の例にみられるごとく点欠陥の易動度に対する溶質原子の強い相互作用効果を考慮すると, 材料特性に対するこの効果の影響の重要性が理解できる. さらに, この相互作用効果は照射材料内部に種々の照射誘起組織変化をもたらす. 以下その主な現象について述べる.

4. 照射誘起非平衡現象

材料を高温から急冷したり, 焼結すると一時的に多量の空孔あるいはボイドが導入される. また, 中性子, イオン, 電子線など高エネルギー粒子線で照射した場合には, 熱平衡以上の濃度で点欠陥が常に導入される照射環境下では, 熱平衡相が照射損傷を受けるばかりでなく, 生成される高濃度の点欠陥が定常的にそのシンクに向けて拡散する. また, 照射による合金構造の崩壊と欠陥移動過程で熱力学的平衡論だけでは説明しがたい次の様な種々の現象が誘起される. すなわち, (a) 照射による拡散促進 ⁽²²⁾, (b) 析出相不安定 ⁽²³⁾, (c) 照射誘起規則 - 不規則化 ⁽²⁴⁾, (d) 相状態図の変化 ⁽²⁵⁾, (e) 照射誘起 (促進) 析出 ⁽²⁶⁾, (f) 照射誘起偏析 ⁽²⁷⁾ などの非平衡現象が生ずる.

本稿では紙面の都合上, とくに材料性質に強く影響すると考えられる照射誘起偏析について主として述べる.

偏析の定義は省くとして, 一般に粒界やその他の界面への溶質原子の偏析には平衡偏析と非平衡偏析がある. 平衡偏析は粒界等の界面への合金元素の偏析により, 表面自由エネルギーを最小にするように溶質原子が移動することによって生ずる. これに対し照射下で生ずる非平衡偏析は, 照射中に導入される点欠陥と溶質原子の移動過程でひき起される.

(1) 溶質原子サイズと偏析

照射誘起偏析は Okamoto と Wiedersich により Fe-18Cr-8Ni-1Si 合金に関し初めて報告された ⁽²⁸⁾. それによると Ni^+ イオン照射中に Si, Ni は表面で濃縮, Cr は逆に濃度を減少する. その後, Ni 基 2 元合金などについて研究した結果, 照射誘起偏析は溶質原子と溶媒原子の原子寸法 (サイズ) の相違に依存することを明らかにしている. 以来, サイズ効果が照射誘起偏析現象の説明に重要な因子であることが明らかとなり ⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾, 照射材料分野で注目されるようになっていく. 上記偏析に関する研究は当初, オージェ分光分析器による表面分析に依っていたため, 材料内部の局所領域の分析はできなかった. 最近では走査透過電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) およびエネルギーロス分析装置 (EELS) の組合せによるその場観察と分析が同時にできるようになり, 極微小領域 (10~20 nm) の分析によって細かく濃度分布測定ができる ⁽³¹⁾. したがって, 自由表面以外の結晶内部の粒界近傍やボイド, 析出などの局所領域の濃度を知ることができる.

著者らは各種合金について電子線, イオン, 中性子照射した後 EDX 分析によって濃度分布を測定してきた ^{(32)~(34)}. 図 6 は Cu-2 原子%Fe 合金を 573 K の温度で約 10 dpa 電子線照射したときの照射領域の Fe 濃度分布を示す. 図示した溶質濃度はマトリックス原子と溶質原子の $K\alpha$ -X 線強度比で表わした. ボイド近傍で Fe 濃度が急激に増加している. 同様な濃度増加は照射粒界でも認められた. また粒界では Fe の析出が時々認められた. この合金は照射前の熱処理状態で鉄が過飽和に固溶していたことから, 照射による析出の促進, または Fe 原子の粒界, ボイドなどシンクへの偏析により析出物が形成されたことを示している. 一定の溶解度をもつ合金系では Cu-Fe 合金のように, 偏析と析出が並行して形成するため両者の分離が難しい. これに対し Ni-Cu 系合金のごとく全域固溶体合金の場合には偏析現象を明瞭に

図 6 Cu-2 原子%Fe 合金を電子線照射したときのボイド近傍の EDX 分析による溶質 (Fe) 濃度分布.

観察できる。図 7, 8 は Ni-2 原子%Cu, Cu-2 原子%Ni 合金を電子線照射したときの溶質濃度分布を示す。Ni 基合金で Cu 濃度は増加, Cu 基合金では Ni 濃度は点欠陥

図 7 Ni-2 原子%Cu 合金を電子線照射したときの結晶粒界近傍の EDX 分析による溶質(Cu)濃度分布。

図 8 Cu-2 原子%Ni 合金を電子線照射したときの結晶粒界近傍の EDX 分析による溶質(Ni)濃度分布。

シンクの粒界で明らかに減少している。Ni と Cu 原子サイズを比較すると Cu の方が約 2.5%Ni より大きい。すなわち、アンダーサイズ溶質原子は偏析し、オーバーサイズ原子は固溶傾向になることが明らかである。図 9 は Cu-2 原子%Ni 合金の誘起偏析に対する照射温度の効果を示している⁽³⁵⁾。偏析の程度は温度に依存し 525 K で最大偏析効果を示す。この温度以上または以下で偏析は低下している。この原因として低温側で点欠陥の再結合が顕著なこと、また高温側では熱拡散による効果が考えられる。さらに粒界とボイドの両シンクを比較すると粒界への偏析がより大きい。このことはシンク強さに偏析量が依存することを示唆している。表 1 は各種合金系について著者らが研究した偏析結果をまとめて示す。比較のため C⁺ イオン照射, 中性子照射結果⁽³⁶⁾を併記した。表に明らかなくとく偏析傾向には一定の関係が認められ

図 9 Cu-2 原子%Ni を電子線照射したときの結晶粒界, ボイドにおける濃度およびスエリングの温度依存。

表 1 各種合金の照射によるシンクにおける濃度変化と寸法因子。

照射法	合金系 (原子%)	溶質濃度	質度	*寸法因子 (%)	照射法	合金系 (原子%)	溶質濃度	質度	*寸法因子 (%)
電子線	Cu-2%Ni	濃	縮	-8.45	C ⁺ イオン	Fe-13%Cr	濃	縮	-18.86 +9.83 +27.93
	Cu-2%Ag	濃	縮	+43.52		Fe-13%Cr-1%Si	濃	縮	
	Cu-2%Fe	濃	縮	-0.28**		Cr	濃	縮	
	Ni-2%Cu	濃	縮	+7.18		Si	濃	縮	
	Ni-8%Si	濃	縮	-5.81		Fe-13%Cr-1%Ti	濃	縮	
	Ni-6%Al	濃	縮	+14.70		Cr	濃	縮	
	Ag-0.17%Cu	濃	縮	-27.75		Ti	濃	縮	
	Fe-1%Mn	濃	縮	+4.89					
	Fe-5.13%Cr	濃	縮	+4.36					
	Fe-2%Mo	濃	縮	+27.51					
	Fe-1%Ti	濃	縮	+14.44					
中性子					中性子	V-3%Fe	濃	縮	-18.86 +9.83 +27.93
						V-3%Mo	濃	縮	
						V-3%Nb	濃	縮	

* $\Omega = \frac{\Omega_{\beta}^* - \Omega_{\alpha}^{(44)}}{\Omega_{\alpha}}$, ** $\Omega = \frac{\Omega_{\beta} - \Omega_{\alpha}}{\Omega_{\alpha}}$ (Ω : 体積寸法因子, $\Omega_{\alpha}, \Omega_{\beta}$: 溶質 α , 溶媒 β の原子体積, Ω_{β}^* : 溶質 β の有効原子体積)

図10(a), (b) Fe-13 原子%Cr-1 原子%Si および Fe-13 原子%Cr-1 原子%Ti を C^+ イオン (200 keV) 照射後の結晶粒界近傍での溶質濃度分布。

る。電子線および中性子照射合金で明瞭なサイズ効果が現われ、アンダーサイズ原子はシンクで析出あるいは濃度を増加し、オーバーサイズ原子は逆に溶質濃度を平均組成以下に減少する。同様なサイズ効果に依存した偏析は表1に示した合金以外の合金でも観察されている⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。しかし、このサイズ効果は多元系合金になったり、不純物が含有すると明瞭でなくなる。表1において C^+ イオン照射と電子線照射した Fe-Cr 系合金の比較から明らかなごとく Ti, Cr は電子線照射で潤濁し、 C^+ イオン照射では逆に濃化している。これは Ti, Cr が注入された C と炭化物を点欠陥消滅場所で形成するためである。また、Cr, Ti または Si のように炭化物形成元素が共存するときには、C との親和力のより大きい溶質原子と炭化物を優先的に形成する結果⁽³⁴⁾、図10(a), (b) に示すごとく Ti は粒界で濃化し自由な Cr はサイズ効果に従い粒界(シンク)で潤濁する。以上に示したごとく溶質原子と強い相互作用を有する第3元素または不純物が同時に含有している場合には、サイズ効果に依存した

偏析挙動は大きく変化し、とくに侵入型不純物の影響の重要性が上述の結果から指摘される。

(2) 偏析過程について

照射中の偏析過程に関する基本概念は Anthony によって示されている⁽³⁹⁾。すなわち、(1)照射により導入された空孔は置換型合金元素とその位置を優先的に交換し拡散する。したがって、相互の移動方向は逆方向のため、この拡散に参与する溶質原子濃度は空孔シンクで減少する。一方、(2)空孔または格子間原子と合金元素の結合が強い場合は「ひきずり効果」によって両者は同一方向に移動拡散するためシンクでの溶質原子濃度は増加する。(2)の機構による偏析はアンダーサイズ原子に対し優先的に生じ、その移動機構として混合亜鈴型 (mixed dumbbell) 格子間原子となって移動することが考えられている。この機構の詳細は文献を参照されたい。⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。

偏析現象に関する最近の理論的、実験的研究の解説は Okamoto⁽²⁷⁾によってなされており、ここでは代表的な偏析機構を検討する。

(i) 点欠陥移動にともなう偏析

熱力学的に平衡な空孔濃度のもとで空孔機構により合金元素が拡散する場合、合金成分濃度とその拡散係数の相違に起因する、いわゆるカーケンドール効果とは異なり、照射などによる熱平衡濃度以上の空孔および格子間原子が導入されると、これら点欠陥はシンク近傍で濃度勾配を生ずる。この点欠陥濃度勾配が均一合金組成成分の流れをひき起し、また各成分元素の拡散係数の相違によって成分の濃度差を生ずる。この効果はカーケンドール効果と逆の過程を経ることから、逆カーケンドール効果として知られている⁽⁴²⁾。以下にこの逆カーケンドール効果について合金成分 α, β 2 元合金で空孔濃度勾配の存在する例をもとに説明する。空孔の濃度勾配はシンクへ流れる空孔流束 J_v を生じ、これと同じ流束 ($J_\alpha + J_\beta$) で α, β 成分は空孔と逆方向に移動する。各成分の拡散係数、濃度を D_α^v, D_β^v および C_α, C_β とすると α, β の流束は $J_\alpha = D_\alpha^v C_\alpha$ および $J_\beta = D_\beta^v C_\beta$ で与えられる。従って $D_\alpha^v > D_\beta^v$ のとき α 原子は β 原子に優先して空孔と逆方向へ流れることになり、 α 原子は空孔シンクでその濃度を減少する。同様の過程は格子間原子の濃度勾配をシンク近傍で生じた場合にも起り得る。すなわち、各成分の格子間原子の拡散係数を D_α^i, D_β^i とし、 $D_\alpha^i > D_\beta^i$ のときはシンクに向け拡散した α 原子濃度は増大する。このような逆カーケンドール効果に基づく α 成分の濃度勾配 (∇C_α) と空孔濃度勾配 (∇C_v) の間には次の関係がある⁽⁴³⁾。

$$\nabla C_\alpha = \frac{D_\beta^i \cdot D_\beta^v}{A (D_\beta^i D_\alpha^{\text{irr}} + D_\beta^i D_\beta^{\text{irr}})} \left(\frac{D_\alpha^v}{D_\beta^v} - \frac{D_\alpha^v}{D_\beta^i} \right) \nabla C_v \quad (17)$$

図 11 α 成分濃度と拡散係数の関係。
 $D_{\alpha}^V, D_{\beta}^V$ は各々 α, β 成分の空孔拡散係数。
 $D_{\alpha}^I, D_{\beta}^I$ は各々 α, β 成分の格子間原子の拡散係数。

$D_{\alpha}^{Irr}, D_{\beta}^{Irr}$ は照射促進拡散係数, $D_{\alpha}^I, D_{\beta}^I$ は α と β 原子の交換による格子間原子の拡散係数 A は熱力学的因子である。図 11 は式 (17) から予想される濃度分布を模式的に示す⁽²⁷⁾。 $D_{\alpha}^V/D_{\beta}^V > D_{\alpha}^I/D_{\beta}^I$ のときシンク近傍での α 成分濃度は減少, 逆に $D_{\alpha}^V/D_{\beta}^V < D_{\alpha}^I/D_{\beta}^I$ のときは α 濃度は増加する。以上のごときシンク近傍における濃度分布は図 7, 8 に示した実験結果と定性的に一致している。

(ii) 複合体形成・移動による偏析

前述のごとき照射誘起偏析の要因として, 逆カーゲンドール効果のほかに複合体形成とその移動が考えられる。これらの偏析過程においてサイズ効果は各合金元素の拡散係数の大きさを变化させたり, また, 複合体の形成に影響をおよぼすと思われる。とくに希薄合金では溶質原子と点欠陥の相互作用が重要であり, 両者の結合力が大きいときは複合体形成は顕著で, 点欠陥移動に伴う溶質濃度変化とともに平均の点欠陥易動度も変ると考えられる。いま濃度 C_i の格子間原子のみが溶質原子と複合体を形成(その濃度を C_{is}^+)した場合, 複合体形成に関与しない自由な格子間原子濃度 C_i^F は $C_i^F = C_i - C_{is}^+$ である。

溶質濃度 C_s が $C_s > C_i$ のとき $C_i^F = 0$ であるから格子間原子の移動は複合体拡散に律速される。複合体の拡散係数を D_{is}^+ とすると, $D_{is}^+ < D_V$ のとき空孔型集合体が形成しやすい。しかし, シンクへの複合体拡散の結果, 溶質原子が偏析するとマトリックスの C_s は減少し $C_s \ll C_i$ となり $C_i^F \approx C_i$ ほとんど自由な格子間原子として挙動する。このような状態では $D_i > D_V$ となりこの照射段階で格子間転位ループが形成される。図 4 で Ag-0.17 原子 %Cu 合金の組織変化は上述の相互作用による溶質濃度変化に起因した現象であり, 照射中に溶質原子の偏析が同時に進行していることを示している。この合金照射で SFT 消滅につづく格子間転位ループ形成まで照射した後焼鈍し再照射することにより, SFT の均一な形成が再び観察されたことから⁽¹⁷⁾, 格子間原子と相互作用する Cu 原子が焼鈍中に再固溶したと考えられ

る。すなわち, 最初の照射中に複合体の移動で偏析した Cu 原子が, 熱拡散によりマトリックス中に均一に再分布したことを示している。この複合体形成は点欠陥と溶質原子との結合エネルギーに依存し, アンダーサイズ原子は格子間原子と優先的に複合体を形成するとみられる (Ag 中の Cu は約 28% 小さい⁽⁴⁴⁾)。サイズ効果のほかに電子的効果などによって空孔と溶質原子との結合エネルギーが大きく空孔と複合体を形成し, 空孔のシンクに向け一緒に移動する場合⁽⁴⁵⁾には空孔のシンクにも偏析する。そして結合エネルギーの効果は低温でとくに重要であり, 高温ではむしろ逆カーゲンドール効果の役割が顕著になる。

以上のごとき偏析を生ずる過程には, 結合エネルギーや拡散係数など多くの因子が関連していることは明白であり, 今後これら諸因子の非平衡下における値を求めることが必要であろう。

5. ボイド形成と偏析

前節までは主にシンクでの偏析について述べた。照射により形成するボイドは点欠陥のシンクとしてのみならず, 機械的性質に与える影響も大きい。従ってボイド形成, 成長挙動とその近傍における偏析は重要な問題である。

(1) ボイド形成におよぼす偏析効果

偏析はボイド核発生, 成長に影響することが知られておりその効果として,

(a) ボイド表面への偏析によりボイド表面エネルギーおよびボイドと平衡な空孔濃度を变化させボイド数密度を増加, 寸法を小さくする。

(b) 偏析によりボイド周辺での空孔拡散係数が变化する。偏析した溶質原子がボイド近傍の融点を上昇させる場合, 空孔の拡散は低下する。

(c) 原子径のことなる溶質原子の偏析ではオーバーサイズ原子は偏析領域で圧縮, また, アンダーサイズ原子は引張応力を発生し, ボイド成長に影響し小さいボイド数密度が増加する。

(d) ボイド表面への偏析被覆膜の形成によって表面自由エネルギーは低下し点欠陥に対するトラップ効率は格子間原子より空孔に対し大きく, ボイド核発生速度は大となる。なお, そのほかに被覆ボイドで成長が促進されることも考えられている⁽⁴⁶⁾。

(2) スエリングにおよぼす合金濃度変化

ボイドスエリングに対する偏析以外の影響として, 偏析で生ずるマトリックスの合金元素の濃度変化が考えられる。図 12 は Bates らによる中性子照射した 316 ステンレス鋼の濃度, スエリング ($\Delta V/V$) および照射

図 12 316 ステンレス鋼中の初期濃度 (C_{Ni}^0) とスエリングおよびスエリングと各照射量での Ni 濃度 (C_{Ni}^*) との関係。

量の関係を示す⁽⁴⁷⁾。照射量とともに Ni 濃度は変化し、初期濃度 $C_0 (=13.5\%Ni)$ は照射により $C_M=9\%$ に減少した。この濃度変化と反対に ($\Delta V/V$) の量は増加し明らかにスエリングがマトリックスの Ni 濃度に依存することを示す。この Ni の効果として、(a) Ni のマトリックスにおける拡散挙動への影響、(b) ボイドや転位での点欠陥捕捉率 (バイアス効果) に対する Ni 濃度の効果⁽⁴⁸⁾などが考えられるが、いずれも実験的裏付けはない。

(3) 偏析によるシンク効率の変化

転位が空孔よりも格子間原子を優先的に吸収することは良く知られている⁽¹³⁾。しかし、転位の弾性ひずみ場に溶質原子あるいは侵入型不純物が偏析し、ひずみエネルギーを緩和するとそのシンク効率は低下する⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。またボイド表面への偏析もボイドシンク効率を低下させるため⁽⁵¹⁾、ボイド成長が抑制され得る。このシンク効率と偏析効果⁽⁵²⁾に関する今後の研究が期待される。

(4) 析出相、相変態と偏析効果

照射による合金濃度変化は平衡状態図的に起り得ない析出相や、新しい相を誘起することが理論的に期待され実験的にも観察されている⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。最近 Lam は Fe-Cr-Ni 3 元合金 (図 13 参照) のプロトン照射偏析による Ni, Cr 濃度変化に基づき γ 相中への α 相晶出の可能性を理論的に検討している⁽⁵⁵⁾。

もし図 13 における合金中の Ni 濃度が著しく減少する場合、例えば 316 や 304 ステンレス鋼の γ 相の Ni 過飽和領域は部分的に ($\alpha+\gamma$) または α 相のみの相に変態する可能性がある。また実験的にも中性子やプロトン照射したオーステナイト系ステンレス鋼において、フェライト相の生ずることが磁化測定および組織観察から確認されている^{(56)~(58)}。図 14 は 316 ステンレス鋼の約 $1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-2} \langle E > 0.1 \text{ MeV}$ 中性子照射で観察された組織である。結晶粒界に添ってフェライト (α) 相の晶出が観察される。また α 相に隣接して $M_{23}C_6$ (Cr 66.8%, Fe 26.1%, Ni 4.7%, Mo 2.4%) および η 相 (Cr 36%, Ni 33%, Fe 11%, Mo 11%, Si 10%) が析出しているのが認められる。 η 相のように Ni 濃度の高い相が照射により誘起されるとその近傍の Ni 濃度は減少し、フェライト相が

図 13 Fe-Ni-Cr 基合金の 898 K における状態図と各種合金の関係を示す。

図 14 中性子照射 316 ステンレス鋼中に形成したフェライト相。
照射量 $1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$, 温度 793 K

形成すると思われる。このような誘起析出について Maziasz らが 316 ステンレス鋼の照射に基づき詳細に検討し、 γ' , G , η , $M_{23}C_6$ 相など種々の析出が誘起または促進されることを示し、さらに Ni, Si などの合金元素分析から非平衡相変化を考察している⁽⁵⁴⁾。照射誘起析出のほか最近規則-不規則合金の相変態に対する照射効果について多くの研究が行われている。この分野の研究概要は文献⁽⁵⁹⁾を参照されたい。

(5) 機械的性質と偏析効果

強度、伸びなど材料の機械的性質は内部組織と密接に関連する。それゆえ、ボイド、析出、転位組織、偏析など照射誘起組織変化は材料の性質に直接反映することになる。強度特性は結晶粒内ばかりでなく粒界の性質に大きく左右される場合が多い。とくに粒界析出や粒界偏析は粒界特性に強く影響する。この粒界現象に関する平衡状態での研究は多くなされている^{(60)~(62)}のに対し、照射環境のごとき非平衡状態の粒界特性についての研究はほとんどなされていない。

照射により粒界偏析(涸渇)が図7, 8に示すごとく顕著に生ずることを考慮すると, 平衡偏析と同様⁽⁶³⁾に照射下の粒界特性変化は照射脆化の原因となることは明らかである。中でもフェライト系合金の靱性-脆性遷移温度(DBTT)におよぼす照射効果は, 照射損傷のほかこのような偏析と強く関係するとみられ, DBTTの上昇と脆化機構を内部組織変化を考慮して研究することが今後の課題である。とくに, Crの粒界反応とそれによらずC, Nなど不純物およびTi, Mo, Niなどの第3元素の照射下の影響を詳細に研究する必要がある。

6. ま と め

以上, 点欠陥と溶質原子との相互作用に直接関わる照射誘起現象を中心に述べてきた。多元系合金さらに種々の不純物を含有している実際の材料では, 内部組織あるいは強度に影響する多くの材料因子が同時に作用しており, 従来の基礎研究成果を実用材料に直接応用させるにはなお多くの系統的研究が要望される。それゆえ, 純粋かつ単純合金材料ばかりでなく, さらに複雑な多元系合金の研究が不可避であり, 今後の研究成果が期待される。

文 献

- (1) Proc. of Inter. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USA, (1975).
- (2) *Defects and Defect Clusters in BCC Metals and Their Alloys*, Ed. by R.J. Arsenauet, Nuclear Metallurgy, Vol.18, (1973).
- (3) *Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors*, Ed. by J.S. Watson, F.W. Wiffen, USERDA, (1976).
- (4) Proc. of Second Topical Meeting on Fusion Reactor Materials, Seattle, USA, (1981).
- (5) *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama, M. Kiritani, University of Tokyo Press, (1982).
- (6) *Phase Stability During Irradiation*, Ed. by J.R. Holland, L.K. Mansur, O.I. Potter, Met. Soc. AIME, (1980).
- (7) J.V. Sharp: AERE Report-6267, (1969).
- (8) R. Sizmann: J. Nucl. Mater., **69** & **70** (1978), 386.
- (9) B. Saile: Ph. D. Thesis, University of Stuttgart, (1982).
- (10) M. Kiritani, H. Takata, K. Moriyama and F.E. Fujita: Phil. Mag., **A40** (1979), 779.
- (11) M. Kiritani and H. Takata: J. Nucl. Mater., **69** & **70** (1978), 277.
- (12) K. Schroeder: Proc. of Inter. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USA, (1975), 525.
- (13) P.T. Heald: Phil. Mag., **31** (1975), 551.
- (14) H. Takahashi and T. Takeyama and T. Kato: *Point Defects and Defect Interaction in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama, M. Kiritani, University of Tokyo Press, (1982), 861.
- (15) L. De Schepper, J. Cornells, G. Knuyt, J. Nihoul and L. Stals: Phys. Status Solidi, (a) **61** (1980), 341.
- (16) T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki and M. Isshiki: Scripta Met., **14** (1981), 1317.
- (17) H. Takahashi and K. Urban: Phys. Status Solidi, (a) **67** (1981), 347.
- (18) A. Seeger: Proc. of Inter. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USA, (1975), 493.
- (19) J. Hillairet, C. Mairy, C. Minier, P. Hautojärvi, A. Vehanen and J. Yli-Kauppi: to be published.
- (20) J.S. Koehler: J. Appl. Phys., **46** (1975), 2423.
- (21) M. Halbwachs and J. Hillairet: Phys. Rev., **B18** (1978), 4927.
- (22) Y. Adda, M. Beyeler and G. Brebec: Thin Solid Film, **25** (1975), 107.
- (23) S.I. Maydet and K.C. Russell: J. Nucl. Mater., **64** (1977), 101.
- (24) S. Siegel: Phys. Rev., **25** (1949), 1823.
- (25) G. Martin: Phil. Mag., **A38** (1978), 131.
- (26) R. Cauvin and G. Martin: J. Nucl. Mater., **83** (1979), 67.
- (27) P.R. Okamoto and L.E. Rehn: J. Nucl. Mater., **83** (1979), 2.
- (28) P.R. Okamoto and H. Wiedersich: J. Nucl. Mater., **53** (1974), 242.
- (29) L.E. Rehn, P.R. Okamoto, D.I. Potter and H. Wiedersich: J. Nucl. Mater., **74** (1978), 242.
- (30) R.C. Piller and A.D. Marwick: J. Nucl. Mater., **71** (1978), 309.
- (31) 吉田博行: 日本金属学会会報, **21** (1982), 925.
- (32) T. Takeyama, S. Ohnuki and H. Takahashi: Scripta Met., **14** (1980), 1105.
- (33) H. Takahashi, S. Ohnuki and T. Takeyama: J. Nucl. Mater., **103** & **104** (1981), 1415.
- (34) S. Ohnuki, H. Takahashi and T. Takeyama: J. Nucl. Mater., **103** & **104** (1981), 1121.
- (35) 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.
- (36) T. Takeyama, H. Takahashi and S. Ohnuki: J. Nucl. Mater., **108** & **109** (1982), 465.
- (37) A. Barbu and A.J. Ardell: Scripta Met., **9** (1975), 1233.
- (38) T. Ezawa, Y. Kawamata, M. Suehiro and M. Kiritani: *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. by J. Takamura, M. Doyama, M. Kiritani, University of Tokyo Press, (1982), 380.
- (39) T.R. Anthony: *Radiation-Induced Voids in Metals*, Ed. by J.W. Corbett, L.C. Ianniello, Nat. Tech. Information Service, Springfield, VA, (1972), 630.
- (40) R.A. Johnson and N.Q. Lam: Phys. Rev., **B13** (1976), 4364.
- (41) P.H. Dederichs, G. Lehmann, H.R. Schober, A. Scholz and R. Zeller: J. Nucl. Mater., **69** (1978), 176.
- (42) A.D. Marwick: J. Phys., **F8** (1978), 1849.
- (43) H. Wiedersich, P.R. Okamoto and N.Q. Lam: J. Nucl. Mater., **83** (1979), 98.
- (44) H.W. King: J. Mater. Sci., **1** (1966), 79.
- (45) N.Q. Lam, P.R. Okamoto and H. Wiedersich: J. Nucl. Mater., **74** (1978), 101.
- (46) L.K. Mansur and W.G. Wolfer: J. Nucl. Mater., **69** & **70** (1978), 825.

- (47) J.F.Bates and W.G.Johnston : *Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials*, Ed. by M.L.Bleiberg, J.W.Bennett, Met. Soc. AIME and Petroleum Engineers, (1977), 625.
- (48) F.A.Garner : *Phase Stability During Irradiation*, Ed. by J.R.Holland, L.K. Mansur, O.I. Potter, Met. Soc. AIME, (1980), 165.
- (49) K.M.Miller : J.Nucl. Mater., **84**(1979), 167.
- (50) J. Weertman and W.V.Green : American Society for Testing and Materials Report, (1976), 256.
- (51) A.D.Brailsford : J.Nucl. Mater, **56**(1975), 7.
- (52) M.Baron : J.Nucl. Mater., **83**(1979), 128.
- (53) L.Kaufman, J.S.Watkin, J.H.Gittus and A.P. Miodownik : CALPHAD, Vol.1 (1977), 281.
- (54) E.H.Lee, P.J.Maziasz and A.F.Rowcliffe : *Phase Stability During Irradiation*, Ed. by J.R. Holland, L.K.Mansur, D.I.Potter, Met. Soc. AIME, (1980), 191.
- (55) N.Q.Lam : to be published in Proc.Symposium on Radiation Damage Analysis for Fusion Reactors, St. Louis Mo. USA, (1982).
- (56) J.T.Stanley and K.R.Garr : Met. Trans., **6A**(1975), 531.
- (57) D.L.Porter and E.L.Wood : J.Nucl.Mater., **83**(1979), 90.
- (58) D.W.Keefer, A.G.Pard, C.G.Rhodes and D. Kramer : J.Nucl.Mater., **39**(1971), 229.
- (59) E.M.Schulson : J.Nucl.Mater., **83**(1979), 239.
- (60) 木村 宏 : 金属物理セミナー, **4**(1980), 261.
- (61) 須藤 一 : 材料科学, **17**(1980), 206.
- (62) P.Doig, O.Lonodale and P.E.Flewitt : Met. Trans. A, **12A**(1981), 1277.
- (63) R.A.Mulford, C.J.McMahon, Jr., D.P.Pope and H.C.Feng : Met. Trans. A, **7A**(1976), 1976.

＜新刊案内＞

Organometallic Chemistry Reviews ; Annual Surveys: Silicon-Germanium-Tin-Lead

D.Seyferth and R.B.King 編

本書はシリーズの第13巻で、ⅣB族元素、Si, Ge, Sn, Pbの有機金属化学に関する1980年に発表された論文(主としてChemical AbstractsのVol. 92, 93から集録された2000編以上の論文)に基づいて、その合成方法、反応機構、構造等に関してまとめられた進歩総説である。

内容は8章に分類されている。第1章はケイ素官能基を有する有機ケイ素化合物の合成とその反応性に関する内容で、ケイ素-水素、ケイ素-窒素、ケイ素-酸素結合等に分類されてまとめられている。第2章は有機ケイ素化合物のreagentおよび保護基としての作用に関するもの。第3章では有機ケイ素化合物の反応機構を求電子的置換反応、求核的置換反応、ラジカル反応等の9項目に分類されてまとめられている。第4章ではケイ素-水素、ケイ素-炭素、ケイ素-ケイ素

等の誘導体における結合状態および構造について、第5章ではケイ素-炭素結合、炭素官能性有機ケイ素化合物の合成と反応性について総説がなされている。第6章(この章は1979年に発表された論文のみ)、7章、8章では有機ゲルマニウム化合物、有機スズ化合物、有機鉛化合物の合成方法、結合状態、構造、応用に関してそれぞれまとめられている。

全般にわたって合成方法、収率等を中心にして、文献との対応もよくなされ、わかりやすく総説がなされている。最近、有機ケイ素化合物を中心にして、有機金属化合物を耐熱性材料、導電性材料等に利用しようとする研究が多くなってきている。本書は有機金属化学研究者ばかりでなく、金属材料研究者にも有益な情報を与えるものと思われる。(K.O.)

[16.5×25cm 706頁 1982年 Dfl. 350.00 Elsevier Scientific Publishing Company]