

オーステナイトステンレス鋼の照射欠陥挙動と析出物形成に及ぼすチタンの効果

渡辺, 英雄
九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

青木, 彰伸
マツダ株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

室賀, 健夫
九州大学応用力学研究所 | 九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

吉田, 直亮
九州大学応用力学研究所 | 九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

<https://doi.org/10.15017/17723>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 10 (2), pp.193-200, 1988-09-30. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

オーステナイトステンレス鋼の照射欠陥挙動と析出物形成に及ぼすチタンの効果

渡辺 英雄* ・青木 彰伸**
室賀 健夫*** ・吉田 直亮***
(昭和63年5月31日 受理)

Effects of Titanium on Defect Behavior and Precipitate Formation in Electron Irradiated Austenitic Stainless Steel

Hideo WATANABE*, Akinobu AOKI**
Takeo MUROGA*** and Naoaki YOSHIDA***

Interstitial loop and vacancy type defect cluster (loop, SFT and void) formation under electron irradiation have been observed with a HVEM in pure Fe-16Cr-17Ni, Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti and Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P alloys at temperature range between 293 and 873K. After irradiations, microchemical changes at the matrices have been analyzed by EDS. The temperature dependence of the interstitial loop formation in an Fe-Cr-Ni-Ti alloy is close to the pure ternary in the relatively lower temperatures. This indicates that the addition of titanium does not influence the nucleation of interstitial loops. The interstitial migration energy of 0.9 eV was derived in an Fe-Cr-Ni-Ti alloy. At temperature above 573K void swelling or vacancy loop formation is prominent. The formation of Fe₂P type precipitate was enhanced by titanium addition during the heat-treatment at 973K.

1. 緒 言

核融合炉第一壁材料の開発に当たっては、実験炉あるいはそれに続く動力炉の段階で 14MeV 中性子による壁面負荷が 3 ~ 4 MW/m² と予測され、10 ~ 20MW・Y/m² (100~200dpa) の重照射に耐える材料の開発が現在急務となっている。この有力候補材料として、オーステナイト系ステンレス鋼が考えられているが、この合金を第一壁材料として用いるためには、照射下でのボイドスエリングを抑制することが最も重要な課題となっている。

ボイドスエリングを抑制する方法として、Ti や Si, P などを微量添加する方法が提案されており、これまで多くの研究がなされている。それらの報告によると、Ti は、1) ステンレス鋼中でオーバーサイズ原子であり、照射により導入された空孔と強く結合する^{1)~3)}。

一方、炭化物の形成により、空孔に対して有効なシンク数を増加させ⁴⁾、これらの2つの効果により空孔の過飽和度を著しく減少させる、2) ガス不純物に対するスカベンジャー効果によりボイドの核形成が抑制される⁵⁾、3) 加工により導入された転位組織を安定化させる効果、などが報告されている。また、Ti は従来まで炭化物の形成を促進させる元素と考えられていたが、最近、Lee ら⁶⁾ は照射下での Fe₂P 型の析出物の形成が Ti の添加により促進されることを報告した。しかしながら、上述したほとんどの研究が試料として実用鋼を用いているため、それらに含まれる種々の添加元素の影響を無視できず、照射下での組織、組成変化における Ti 独自の効果を導出する上で様々な問題を含んでいる。

本研究では、オーステナイトステンレス鋼中での組織、組成変化の解明には不可欠な点欠陥挙動（特に Ti と空孔、格子間原子との結合等の相互作用）と Fe₂P 型の析出物の形成に及ぼす Ti の効果を追及する目的で、高純度の Fe-Cr-Ni 合金およびこれに微量

*高エネルギー物質科学専攻博士課程

**高エネルギー物質科学専攻修士課程（現在マツダ（株））

***高エネルギー物質科学専攻、応用力学研究所

の Ti を添加した合金を作製し、照射損傷の素過程の解明には極めて有効な超高压電子顕微鏡 (HVEM) を用いた電子線照射実験を行った。

2. 実験方法

母原料として Johnson Matthey 社製の Fe, Ni (4N) および Leico 社製の Cr (4N) を用いた。これらを Ti 単独添加材については、ゾーンレベリング法 (非接触法) により、非添加材および Ti-P 複合添加材については高純度アルミナをつばを用いて溶解し、Fe-16Cr-17Ni, Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti および Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P 合金の 3 種類の試料を作製した。溶解は C 等の微量不純物を除去し真空雰囲気からの不純物混入を避ける目的で総て乾水素雰囲気中で行った。

これらのモデル合金から、厚さ 0.1mm、直径 3 mm の電顕観察用の板状試料を作製し、真空中 ($\sim 3 \times 10^{-4}$ Pa) で 1323K, 1.8ks の溶体化処理を行い炉冷した。更に、双ジェット研磨法により薄膜にした後、超高压電子顕微鏡を用いて、室温から 873K の温度範囲で 1.0MeV の電子線を照射し同時に内部組織の変化 (欠陥集合体の形成とその成長過程) を観察した。また照

射後、試料を JEM-2000FX 型分析電子顕微鏡を用いて照射領域の EDS 分析を行った。転位ループ密度の測定にあたっては、ステレオ観察により試料の膜厚を測定し、これを等厚干渉縞と比較することにより、Fe-Cr-Ni 合金における消衰距離 ((200) 反射, 46nm) を求めた。この値を用いて、面密度を厚さの関数として測定することによって、表面の影響の及ばない試料内部での体積密度を求めた。

3. 実験結果および考察

3-1. 格子間原子型転位ループの形成

Fig. 1 に Fe-16Cr-17Ni 合金および 0.25wt% Ti 添加材に 1.0MeV の電子線を照射した際に観察された損傷組織の温度依存性を示す。写真中の時間は照射時間を示している。いずれの合金においても 473K 以下の低温領域では、高密度で微細な格子間原子型の転位ループが形成される。また、照射温度が上昇するにつれて格子間原子型の転位ループの密度は減少し、573K 以上では空孔型の欠陥集合体の発生が顕著となる。以下に、空孔の長距離移動がほとんど無視できる低温領域 (~ 573 K) について、これまでに報告された種々の

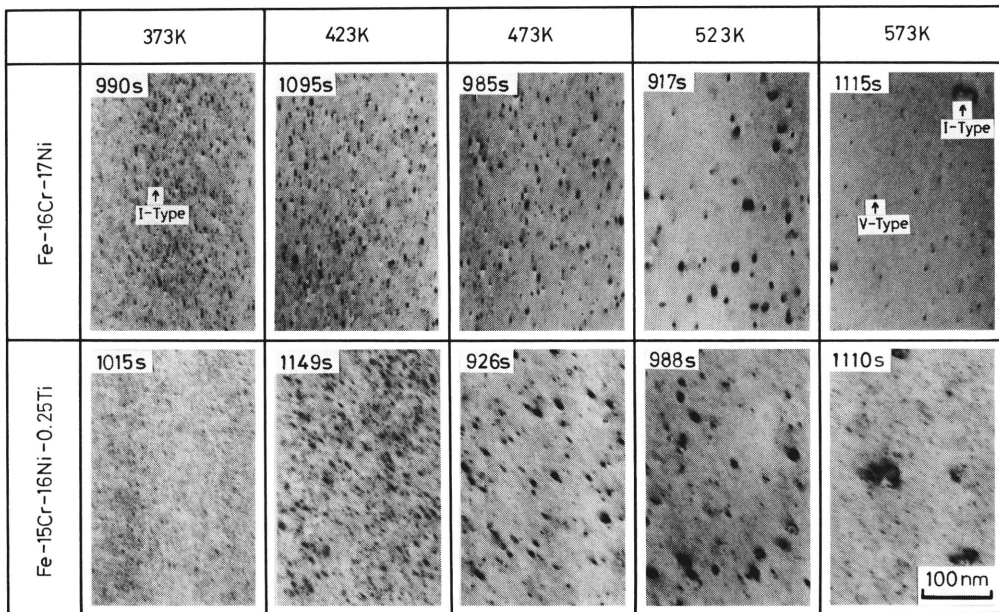


Fig. 1 Temperature dependence of damage structures in Fe-16Cr-17Ni and Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti alloys under HVEM irradiation (8.6×10^{-5} dpa/s) Comparison is made at the same thickness.

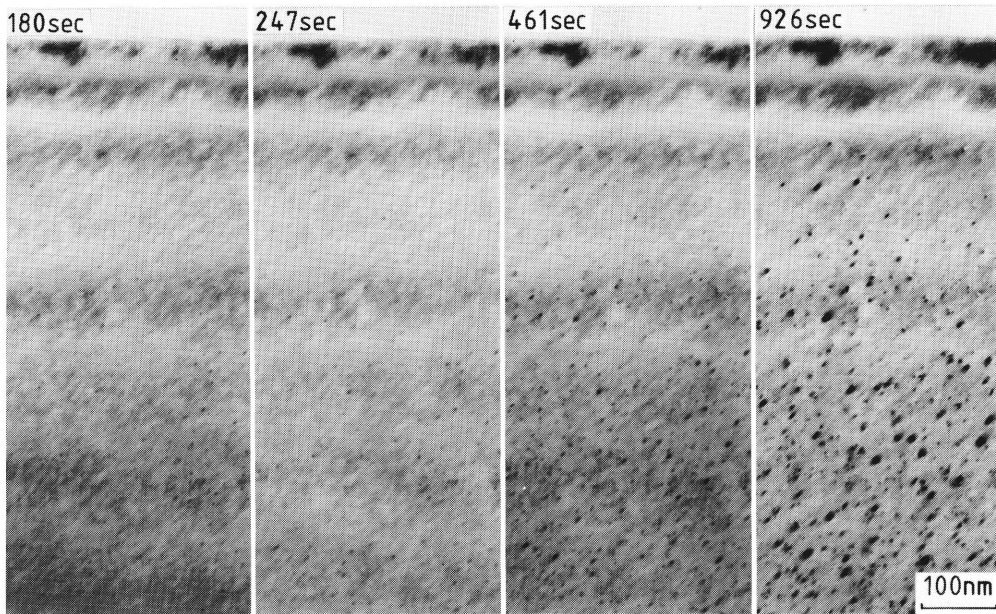


Fig. 2 Evolution of damage structures at 473 K in an Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti alloy under HVEM irradiation (8.6×10^{-5} dpa/s).

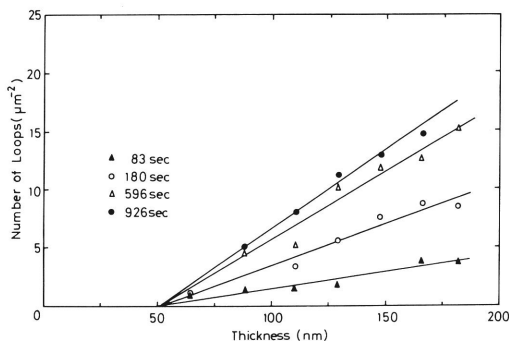


Fig. 3 Areal loop density at 473 K for several irradiation time are plotted against foil thickness in an Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti alloy.

合金と比較を行いながら、特に、格子間原子型転位ループの形成に及ぼす Ti の効果について述べる。

Fig. 2 は 473K でくさび型試料を用いて照射した際の転位ループの形成を示す連続写真である。また、これらの写真から得られた単位面積当りの転位ループ数を膜厚に対してプロットしたものを **Fig. 3** に示す。これらの図より、Ti 添加材についてもこれまでに報告されている Fe-16Cr-17Ni 合金および P (0.024 ~

0.1wt%) 添加材⁷⁾⁻⁹⁾と同様に、転位ループ密度が飽和するまでの時間、すなわちループの核形成時間は Ni や Cu などの純金属に比べて非常に長いことがわかる。すでに、Fe-Cr-Ni 系の研究で議論したように、ループの飽和密度が照射時間にはほぼ比例して増加する⁷⁾⁻¹⁰⁾現象は、反応速度論的な手法¹¹⁾¹²⁾を用いて解析することにより、格子間原子の移動エネルギーがきわめて高く、また、格子間原子同士の合体も難しいことを意味している。

本実験から得られた、転位ループの飽和密度をこれまでに測定された Fe-15Cr-(13~28)Ni 系の三元合金および P 添加材と比較してアレニウスプロットした結果を **Fig. 4** に示す。これまでに報告された種々の Fe-Cr-Ni 系の合金は、転位ループの飽和密度の温度依存性に関して次の 2 つに分けられる。

a) 格子間原子型転位ループの形成が添加元素(不純物元素)の影響を受けず、従って転位ループ飽和密度の温度依存性が 1 本の直線で表される合金——

Fe-Cr-Ni 合金, Fe-Cr-Ni-Ti 合金。

b) 転位ループの形成が添加元素(不純物元素)の影響を受け、従って温度依存性を示さない低温側と直

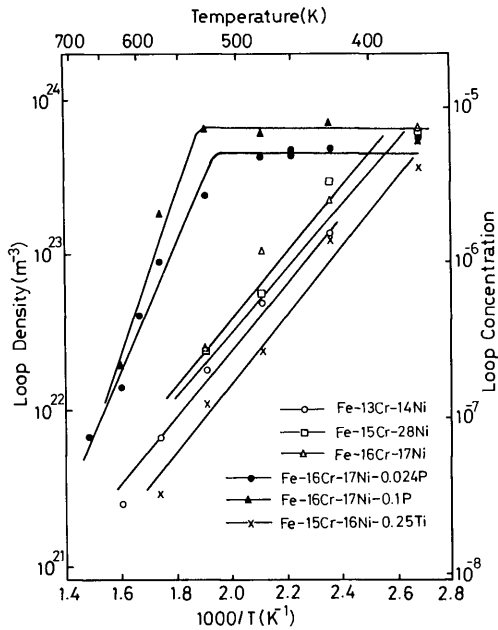


Fig. 4 Arrhenius plot of the number density of interstitial loops density in several model alloys.

線の勾配が a) に比べて大きな高温側の 2 つの温度領域に分かれる合金——

Fe-Cr-Ni-P合金, Fe-Cr-Ni-Ti-P合金.

本実験で得られた格子間原子型の転位ループの形成に及ぼす Ti の効果に関しては, Fig. 4 から明らかのように, 上記 a) の分類に属することが分かる. また, 反応速度論から格子間原子の移動エネルギー, ボルツマン定数, 温度をそれぞれ E_m , k , T とすると, 転位ループの飽和密度 C_L は, $C_L \propto \exp(-E_m/2kT)$ の関係を満足しているので, 直線部分の傾きから格子間原子の移動エネルギーが評価でき, この値としては Fe-Cr-Ni 合金とほぼ等しい約 0.9eV が得られた.

一方, 498K での転位ループ密度の照射強度依存性を Fe-16Cr-17Ni 合金⁷⁾⁻⁹⁾ で得られた結果と共に Fig. 5 に示す. Ti の添加にもかかわらず転位ループ密度は非添加材と同様に照射強度のほぼ 1/2 乗に比例していることがわかる. これらの実験結果は以下のように説明される.

Ti はステンレス鋼中では, Si や P と異なりオーバサイズ原子であることから, 格子間原子との結合力はサブサイズ原子に比べて非常に弱いと考えられる. ま

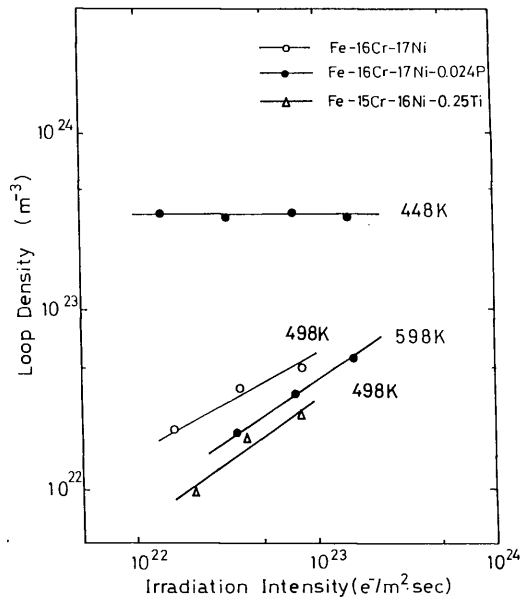


Fig. 5 Irradiation intensity dependence of the loop density in Fe-16Cr-17Ni, Fe-16Cr-17Ni-0.024P and Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti alloys.

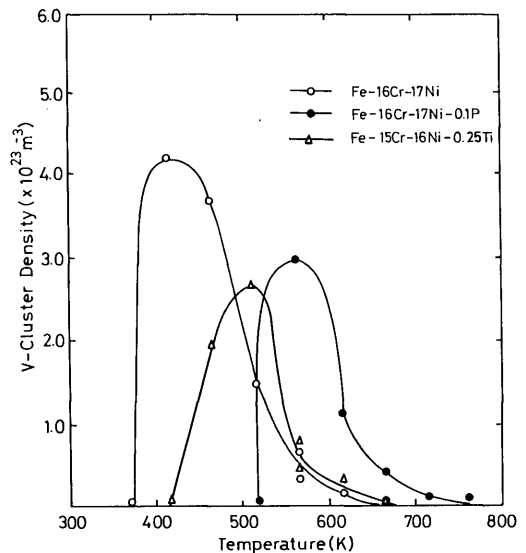


Fig. 6 Temperature dependence of the vacancy type clusters (loops and SFT) density in Fe-16Cr-17Ni, Fe-16Cr-17Ni-0.1P and Fe-15Cr-16Ni-0.25Ti alloys.

た、Dimitrov ら¹³⁾は低温で照射された Fe-Cr-Ni 合金の電気抵抗測定から、Si 添加は格子間原子の移動度を 50K 遅らせるのに対して、Ti 添加は格子間原子の移動には影響しないことを報告している。以上のことから、Ti は格子間原子との結び付きが弱く、格子間原子型転位ループの核とならない。従って、Fig. 5 に示したように転位ループ密度は非添加材と同様に照射強度のほぼ1/2乗に比例すると考えられる。

3-2. 空孔型欠陥集合体の形成

空孔の長距離移動が顕著となる 573K 以上の温度では格子間原子型の転位ループの数密度が減少し、かわって空孔型の欠陥集合体（転位ループ，SFT）の発生が顕著となる。Fig. 6 にこれら空孔型の欠陥集合体の数密度の温度依存性を非添加材，P 添加材および Ti 添加材について示す。我々は、既に Fe-16Cr-17Ni 合金に微量の P を添加した合金を作製し、P の添加により空孔型の転位ループや SFT はより高温まで安定に存在するようになり (Fig. 6 参照)，その結果、ボイ

ドスエリングのピーク温度が 100K 以上高温側に移動する⁷⁾⁻⁹⁾ことを明らかにした。一方、本実験から得られた結果より、Ti の添加により空孔型の欠陥集合体の数密度の温度依存性は非添加材に比べやや高温側に移動したが、P 添加に比べ顕著ではないことが明らかになった。また、これまでの研究から、Fe-13Cr-14Ni 合金では SFT とボイドの形成が共に起こる温度領域で、SFT からボイドへの変換が起こることが HVEM 照射実験¹⁴⁾から知られていたが、このような変換は Fig. 7 に示すように Ti 添加材においても観察された。しかしながら、P 添加材では SFT の数密度は少なく、Fe-Cr-Ni 合金および Ti 添加材でみられたようなボイドへの変換は観察されなかった。この理由の1つとして、微量元素の添加による積層欠陥エネルギーの変化が挙げられる。これは、一般に金属の積層欠陥エネルギーはその組成により大きく変化する¹⁵⁾ことが知られており、P 添加により積層欠陥エネルギーが非添加材および Ti 添加材に比べて増加し、SFT の形成そ

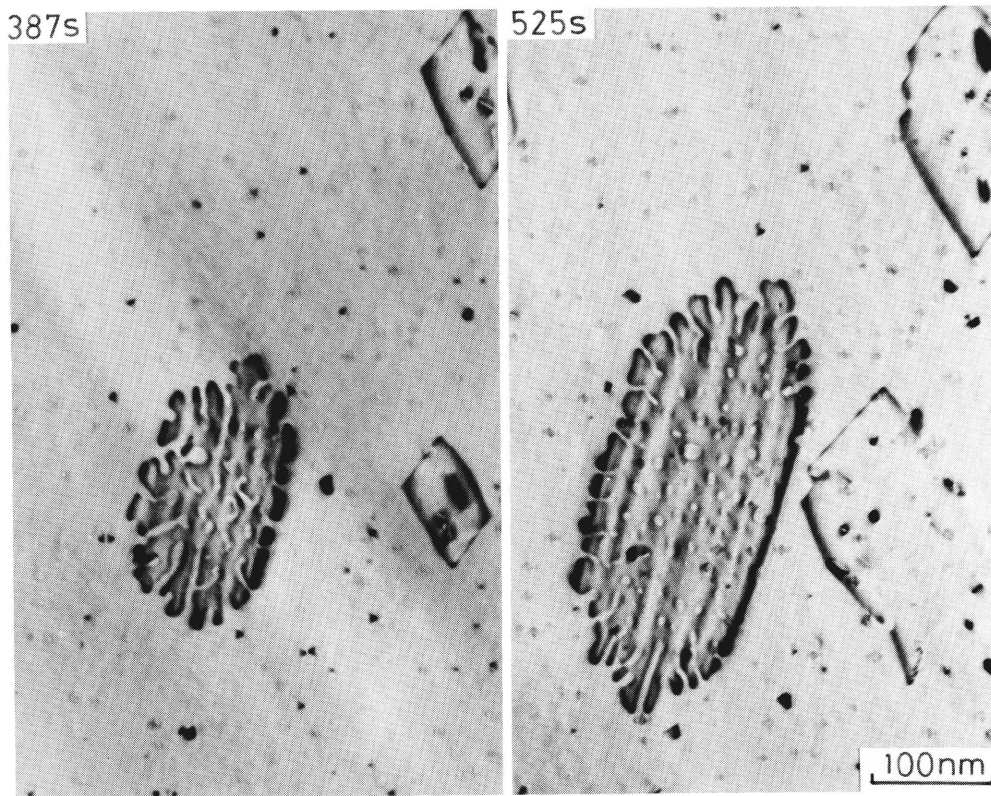


Fig. 7 Conversion of SFT to void at 673 K under HVEM irradiation (6.4×10^{-4} dpa/s).

のものが抑制されたと推測される。

また、照射誘起による Ni の偏析はボイドスエリングと密接な関係にあることが知られているが、P の添加により Ni の照射領域（マトリックス）での減少とボイド界面での濃化現象も非添加材に比べ高温側に移動した。しかしながら、Ti 添加材での Ni の照射下での偏析挙動およびボイドスエリングは非添加材とほとんど変わらない。これまでに、ステンレス鋼中でオーバーサイズ原子である Ti は電気抵抗実験での単一空孔の回復ステージを変化させる⁷⁾ことから、空孔との結び付きが強いものと考えられている。しかし、HVEM を用いた本実験では空孔と Ti との相互作用（結合）は P ほど顕著ではないことが明らかになった。

3-3. 析出物の形成に及ぼす Ti の効果

Fig. 8 に Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P 合金を通常の溶体化処理 (1323K, 1.8ks) を行ったのち、973K で時効した試料を電顕観察して得られた内部組織を示す。360ks の時効により、マトリックス中および粒界上で析出物の形成が顕著となる。これらの析出物は、電子線回折の結果、 $(1\bar{2}10)_{\text{ppt}} // (110)_{\gamma}$, $(0001)_{\text{ppt}} // (001)_{\gamma}$,

の方位関係を持つ針状析出物であり、良く知られている六方晶系の Fe_2P 型の析出物⁶⁾であることが明らかになった。また、この析出物は、Fe-16Cr-17Ni-0.1P 合金では同様の時効処理を行っても形成されない。一方、Lee ら⁶⁾は Ni イオン照射下で形成される Fe_2P 型の析出物は Ti および Si の添加により促進され、これがボイドスエリングの抑制に効果があると報告している。本実験結果より、この析出物の形成は非照射下においても Ti との複合添加により著しく促進されることが明らかになり、照射下で形成された析出物と結晶構造や組成を比較することにより、これまで不明な点の多い照射促進（誘起）析出物形成の機構を知ることが出来ると期待される。

Fig. 9 にマトリックスおよび析出物から得られた EDS スペクトルを示す。定量分析の結果、この析出物は Ti を 25at% 程度含み、析出物の形成にともないマトリックス中での P および Ti の濃度は時効処理前と比べて著しく減少していることがわかった。また、マトリックス中および粒界上での析出物を分析し、P と Ti の濃度に対してプロットすることにより、**Fig.**

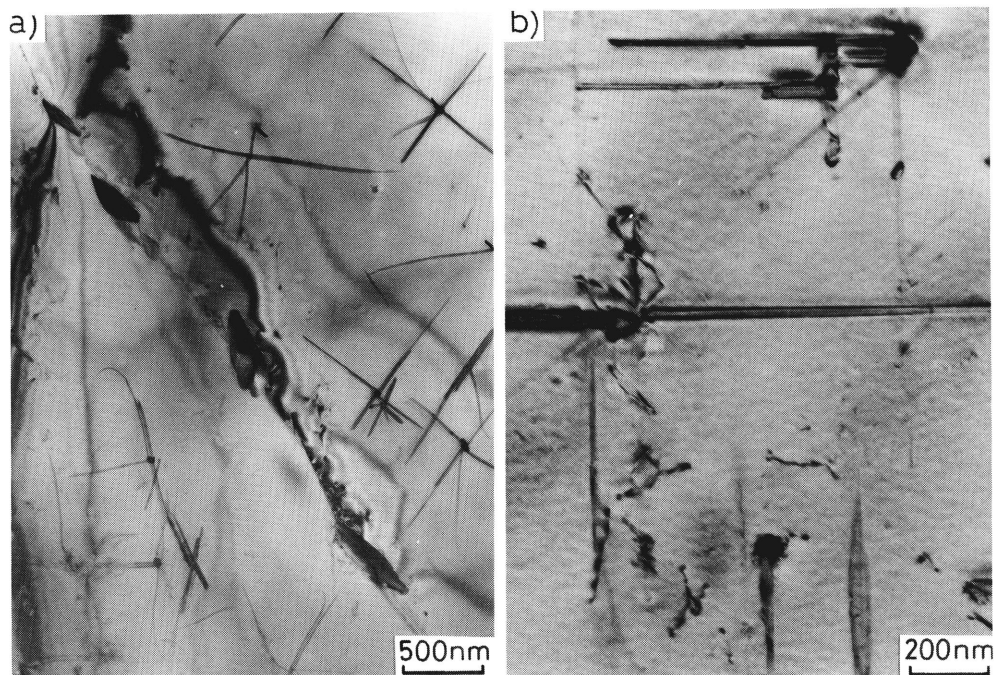


Fig. 8 Fe_2P precipitates in an Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P alloy heat-treated at 973 K for 360 ks. a) GB. b) Matrix.

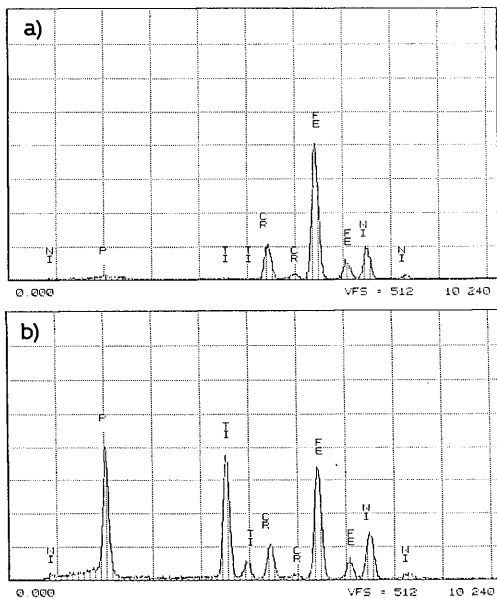


Fig. 9 X-ray spectrum of matrix and precipitate in an Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P alloy heat-treated at 973 K for 360 ks.
a) Matrix. b) Precipitate.

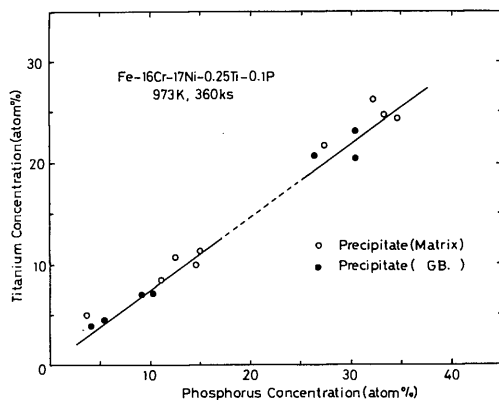


Fig. 10 Titanium and phosphorus concentration in precipitate (matrix and GB) in an Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P alloy heat-treated at 973 K for 360 ks.

10に示すように析出物中のPとTiの比率は粒界上およびマトリックス中の析出物のいずれについても約3:2であることが明らかになった。

4. 結 論

Fe-Cr-Ni三元合金系に0.25wt%のTi, 0.1wt%の

Pを単独に添加した合金および複合添加した合金を作製し、電子線照射下での点欠陥挙動とFe₂P型の析出物の形成に及ぼすTiの効果を追及した結果、以下に示すことが明らかになった。

1) Tiは格子間原子型の転位ループの核とならず、従って、Tiと格子間原子との相互作用(結合力)は弱いと考えられる。またこの現象はサイズ効果により説明された。

2) Ti添加材における格子間原子の移動エネルギーはFe-16Cr-17Ni合金での値とほぼ等しく約0.9eVである。

3) 973Kでの時効処理により、Tiの添加はFe₂P型の析出物の形成を著しく促進する。

以上、Ti添加材を用いての研究から、ステンレス鋼中での点欠陥挙動および析出物形成におけるTiの役割が明らかにされたが、今後他の添加元素との効果も含めて、これらを系統的に記述する機構の解明が重要である。

謝 辞

試料作製や分析にご協力いただいた宮本好雄氏およびHVEM照射実験にあたりお世話になった九大超高压電顕室の方々に感謝します。また、本研究は(財)服部報公会工学研究奨励援助金の補助を受けた事を記し感謝します。

文 献

- 1) C. Dimitrov, M. Tenti and O. Dimitrov; J. Phys., **F11** (1981), 753.
- 2) T.M. Williams, D.R. Arkell and B.L. Eyre; J. Nucl. Mater., **68** (1977), 69.
- 3) L.K. Mansur and M.H. Yoo; J. Nucl. Mater., **74** (1978), 228.
- 4) E.H. Lee, N.H. Packan and L.K. Mansur; J. Nucl. Mater., **117** (1983), 123.
- 5) A.F. Rowcliffe and M.L. Grossbeck; J. Nucl. Mater., **122 & 123** (1984), 181.
- 6) E.H. Lee and L.K. Mansur; J. Nucl. Mater., **141 - 143** (1986), 695.
- 7) 渡辺英雄, 青木彰伸, 室賀健夫, 吉田直亮;九州大学応用力学研究所, 所報第63号 (1987), 425.
- 8) 渡辺英雄, 青木彰伸, 村上英邦, 室賀健夫, 吉田直亮;日本金属学会誌, 第52巻第6号 (1988), 536.
- 9) H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga and N. Yoshida; to be published in J. Nucl. Mater.

- 10) N. Yoshida, H. Murakami and T. Muroga; International Symposium on In Situ Experiments with HVEM, Osaka Univ., 1985, p. 225.
- 11) M. Kiritani, N. Yoshida, H. Takata and Y. Maehara; J. Phys. Soc. Japan, **38** (1975), 1677.
- 12) N. Yoshida, M. Kiritani and F.E. Fujita; J. Phys. Soc. Japan, **39** (1982), 39.
- 13) O. Dimitrov and C. Dimitrov; J. Nucl. Mater., **105** (1982), 39.
- 14) S. Kojima, Y. Sano, T. Yoshiie, N. Yoshida and M. Kiritani; J. Nucl. Mater., **141—143** (1986), 763.
- 15) P.C. Gallagher; Metallurgical Trans., **1** (1970), 2429.
- 16) J. Bently and J.M. Leitnaker; The Metal Science of Stainless Steels, Eds. E.W. Collings and H.W. King, 1978, p. 70.