

Ni-Si合金における照射誘起現象

渡辺, 英雄
九州大学大学院総合理工学研究科 : 博士課程

室賀, 健夫
九州大学応用力学研究所 : 助教授

吉田, 直亮
九州大学応用力学研究所 : 教授

北島, 一徳
鹿児島大学工学部 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4743784>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 63, pp.255-266, 1987-01. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



Ni-Si 合金における照射誘起現象

渡 辺 英 雄* 室 賀 健 夫†
吉 田 直 亮‡ 北 島 一 徳§

概 要

Ni-Si 合金を用いて超高圧電子顕微鏡による電子線照射を行ない欠陥集合体の形成、特に照射による Si 元素の偏析と γ' 析出物の動的過程を追求した。Ni-5.8 at% Si の固溶合金を照射した場合、照射誘起による γ' 析出物の発生は認められたがその大きさは微細であった。特に 400°C では格子間原子型・転位ループの積層欠陥の瞬間的な解消が新たな転位ループの発生に寄与し、転位密度が増大した。一方、 γ' 析出物を含む Ni-12.6 at% Si 合金では照射誘起による表面析出と析出物の再固溶現象が同時に観察された。また、再固溶過程の深さ依存性が示され、これは格子間原子-溶質複合体のシンクへの移動で説明された。

一方、これら特徴的な組織変化、偏析及び析出挙動の基本機構を知る上で必要な点欠陥の移動特性を電子線低温照射試料の回復現象から求めた。

Key words: Ni-Si alloys, High Voltage electron microscopy, Radiation induced segregation, Precipitate resolution, Surface segregation, Sink

1. 序 論

核融合炉第一壁の有力候補材料として考えられている改良316 鋼では、照射によって γ' (Ni_3Si), M_{23} (C, Si) などの析出物が誘起され¹⁻³⁾、これらの析出物に伴ってボイドが発生し易いことが報告されている⁴⁾。以下にこれらの析出物の照射下での形成について従来までの知識をまとめてみる。

一般に、金属及び合金を高エネルギー粒子線で照射すると、格子間原子と原子空孔の対（フレンケル対）が形成される。これらの点欠陥はそれぞれの移動特性に従って種々のシンク（消滅場所）に移動するが、その際母原子に対して原子半径の小さい原子（サブサイズ原子）は格子間原子と強く結びついて格子間原子-溶質複合体を形成する。この複合体は表面、粒界や内部シンク（ボイド、転位、析出物等）に吸収されて、シンク近傍で溶質原子の濃化が起こる。この現象はさらに進んで固溶限を越えることによって析出物（照射誘起析出物）が形成される。このような非平衡な溶質原子の挙動によって、照射下では状態図に存在しない析出相が形成される場合もある。

* 九州大学大学院総合理工学研究科博士課程

† 九州大学助教授、応用力学研究所

‡ 九州大学教授、応用力学研究所

§ 九州大学教授、応用力学研究所（現、鹿児島大学、工学部）

この様に、これまでの研究により、非常に単純な場合における照射下での γ' 析出物の形成が複合体の移動により説明されてきた。しかし、照射誘起偏析、析出と転位組織の発達過程との関連、析出物の再固溶が起こる条件下での照射誘起析出機構、及びこれらの現象を定量的に理解するのに不可欠な欠陥の移動度に関する研究は、これまであまりなされていない。

そこで、本研究では照射誘起による偏析及び析出の原子的機構を明らかにする目的で、典型的な γ' 析出相を示す Ni-Si 二元合金について超高圧電子顕微鏡による電子線照射を行ない、照射による欠陥集合体の形成、特に Si 元素の偏析と γ' 析出物の動的過程を追求した。また、この様な現象を理解するのに不可欠な点欠陥の移動特性については電子線低温 (77 K) 照射試料の等温焼鈍による電気抵抗及び陽電子消滅による実験から追求した。

2. 実験方法

2.1 Ni-Si 合金の作製

母原料として、Johnson Matthey Chemical 社製の Ni (99.998%) を用いた。この試料につき C 等の微量不純物元素を除去する目的で水素雰囲気中で帯融精製処理を行ない残留抵抗比が約 2000 の高純度 Ni を作製した。これから Ni-Si 合金試料として、Si 濃度が 1.8, 3.0, 5.8 at% の固溶合金及び 12.6 at% の γ' 析出物を含む過飽和合金を高純度アルミナなつばを用いて水素雰囲気中で融解した。均一相の確認及び成分分析は EPMA (島津 EMX-SM) 及び EDX (フィリップス社) により行ない、固溶合金については Si が一様に固溶していることが確かめられた。

作製した試料を切り出し、3 mm ϕ の電顕観察用のディスクに加工した後、これを石英管に真空封入 ($\sim 3 \times 10^{-4}$ Pa) した。次に Ni-5.8 at% Si 合金については、950°C で 6 時間、Ni-12.6 at% Si 合金については、1050°C で 1 ケ月の溶体化処理をほどした後冷却して、それぞれ均一相から成る試料及び形状の揃った γ' 析出物を一様に含む試料を得た。さらに、ツイーン・ジェット研磨法にて予備研磨を行なった後、仕上げ研磨を行うことにより電顕観察用試料を作製した。予備研磨及び仕上げ研磨に用いた研磨液及び条件を表 1 に示す。

表 1 予備研磨及び仕上げ研磨に用いた研磨液及び条件

	Electrolytes		Temp.,	Flow rate	Volt
Jet Thinning	5%	Perchloric Acid	R.T.	slow	80
	95%	Acetic Acid			
Final Polishing	23%	Perchloric Acid	R.T.	/	15
	77%	Acetic Acid			

2.2 超高圧電子顕微鏡による照射実験

電子線の照射には、九大超高圧電顕室の超高圧電子顕微鏡 (JEM-1000) を用いて、室温から 600°C の温度範囲で 1.0 から 1.25 MeV の電子線を照射し内部組織の変化を観察した。電子線束の測定は、投影レンズのホールピースと蛍光板の中間に挿入した直径 4.0 mm の電子の取り込み口を持ったファラデーケージを用い、得られた電流値を試料面上の値に換算することにより求めた。照射温度は試料装着

場所に取り付けられた熱電対によって測定した。試料ホルダーは通常、加熱用 2 軸傾斜ホルダーを用いた。

2.3 点欠陥の移動度測定

低温 (77 K) で 28 MeV 電子線照射 (KURRI, LINAC) された試料について等時焼鈍を行ない、電気抵抗及び陽電子消滅の寿命測定を行なうことによって点欠陥の移動特性に関する情報を得た。照射量は Fe モニターを使って測定し、導入されたフレンケル対の濃度に換算して約 10^{-4} であった。電子線低温照射実験及び測定法については安部⁵⁾、蔵元⁶⁾、により詳しく述べられているのでここでは省略する。

3. 実験結果

3.1 Ni-Si 合金における照射誘起現象

写真 1 に Ni-5.8 at% Si 合金に 1.0 MeV の電子線を照射した際の損傷組織の温度依存性を示す。照射中に形成された欠陥集合体は、インサイド・アウトサイド法⁷⁾により、ほとんどが格子間原子型の転位ループであることがわかった。また、純 Ni に比べ高温領域でもループの発生が起こり転位密度も 1 ケタ以上高い⁸⁾。特に、400°C では 写真 2 に示す様に照射中に積層欠陥を伴う格子間原子型の転位ループが発生し、これが成長するが、積層欠陥の解消が瞬間的に起こると、その内部に多数の微細な同じく格子間原子型の転位ループが発生し、それが成長して転位密度が急速に増加した。この様な転位ループの新たな発生の原因については積層欠陥領域での Si 元素の偏析が考えられる。

また、400°C から 600°C の温度範囲で回析パターンにより照射誘起による γ' 析出物の発生が認められた。しかしながら γ' $\langle 110 \rangle$ 反射による暗視野像では析出物の存在は確認できず、それらはごく微細なものかあるいは表面に薄膜状に存在するものと予想される。Si 濃度の高い Ni-12.6 at% Si 合金では偏析、析出現象は顕著になる。写真 3 に 400°C で照射した際の明視野像及び γ' 析出物が白く写る条件 (γ' $\langle 110 \rangle$ 反射) で撮影した暗視野像を示す。これから、逆位相界面を持った γ' 表面析出相と照射によって形成された転位ループの内部に他数の γ' 析出物が観察された。

また、いずれの合金においても全温度範囲でボイドの発生は見られず、低照射量でも容易に発生する

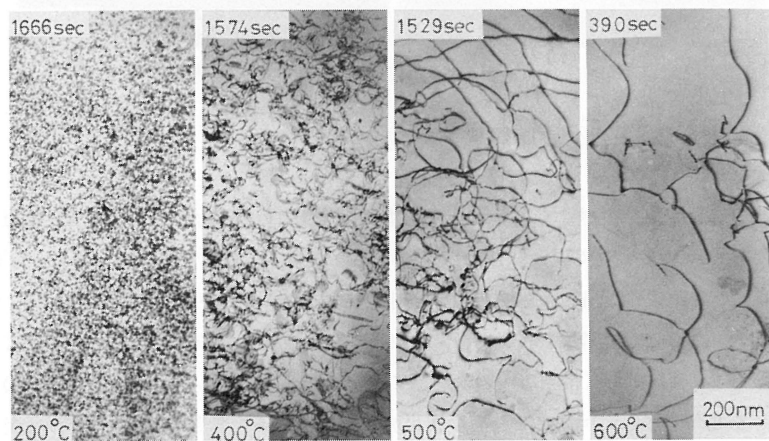


写真 1 Ni-5.8 at% Si 合金における転位組織の温度依存性

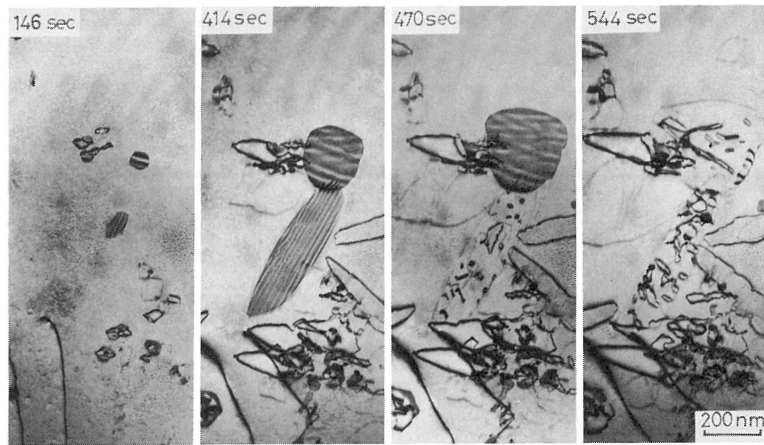


写真2 格子間原子型転位ループの積層欠陥の解消によって新たに生じた転位ループ

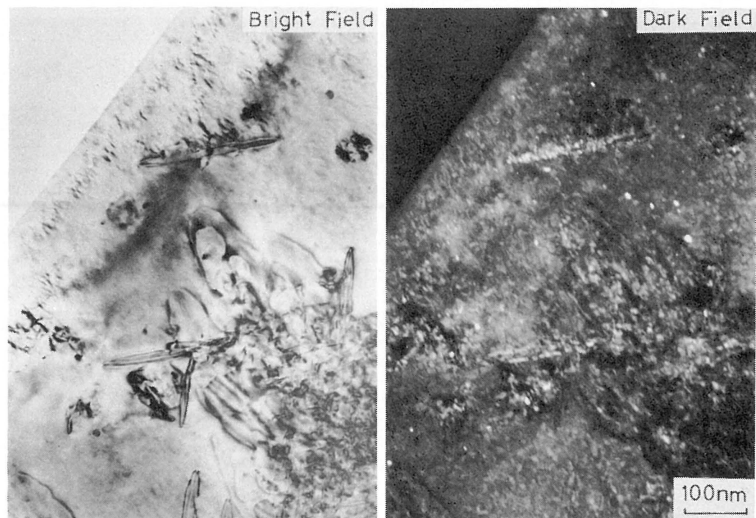
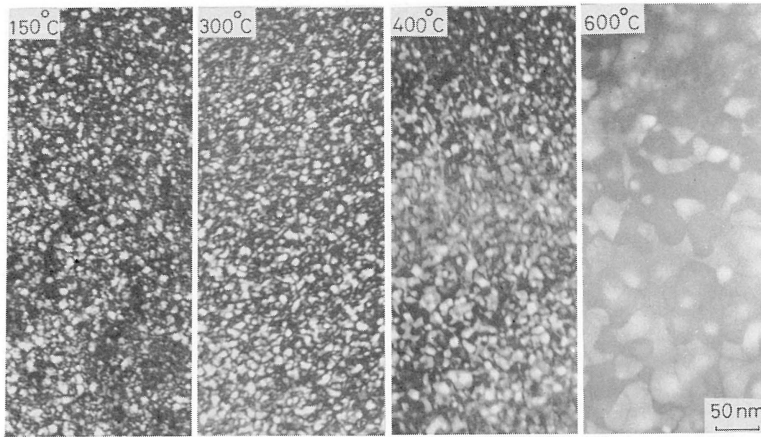
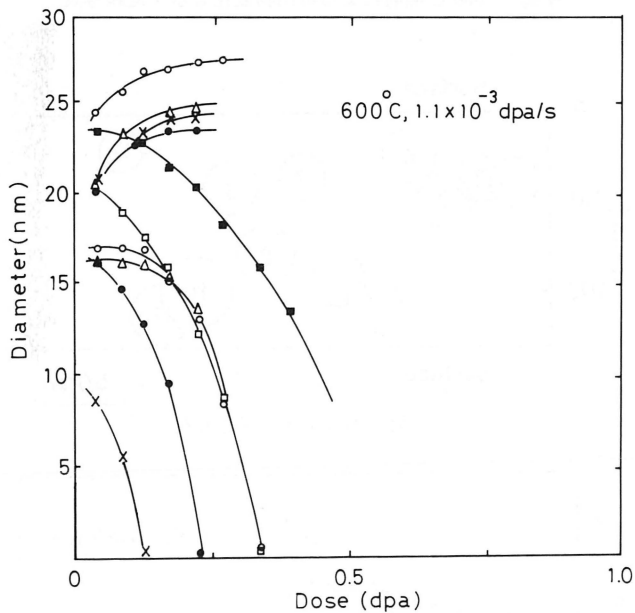


写真3 Ni-12.6 at% Si 合金における転位での γ' 析出物

純 Ni に比較して⁹⁾ Si 固溶によるボイドの抑制効果が示された。

3.2 γ' 析出物の再固溶現象

Ni-12.6 at% Si 過飽和合金中に照射前から存在する γ' 析出物は温度に依存して、特徴的な挙動を示す。析出物からの反射を用いて観察した内部組織の温度依存性を写真4に示す。特に 600°C 照射では変化が著しく、照射による析出物の寸法変化を照射量に対してプロットした結果を図1に、内部組織変化を写真5に示す。これらの図及び写真から、析出物の大きさ変化は一様でなく、照射により成長するものや逆に母相中に再固溶して消えるものがあることがわかった。図2に照射前の薄膜中の析出物の深さ及び大きさを丸印で示し、図3にそれらの析出物の照射による大きさ変化を示した。(図3の番号は図2の析出物中の番号に対応する。)これから、表面付近の析出物は急成長するが内部の析出物はある

写真4 Ni-12.6 at% Si 合金における γ' 析出物変化の温度依存性図1 600°C 照射による γ' 析出物と照射量との関係

潜伏期間の後、縮小し始める事、またこの潜伏期間は析出物が試料中心に近い程長い事がわかった。

一方、400°C 以下の温度では転位ループ密度が非常に高く、析出物の大きさ変化も小さい。一例として 150°C で照射した際の、内部組織の変化及び γ' 析出物の大きさ変化を写真 6、図 4 に示す。

3.3 電気抵抗及び陽電子消滅の寿命測定結果

図 5 に電子線低温照射試料の等時焼鈍による電気抵抗の変化を示す。Ni-1.8 at% Si 合金におけるステージ II の回復は複合体の移動ステージ¹⁰⁾であり、これは約 180 K である。これより複合体の移動エネルギーは 0.6 eV と評価された。これまでの報告によると、純 Ni の場合、格子間原子はステージ I の

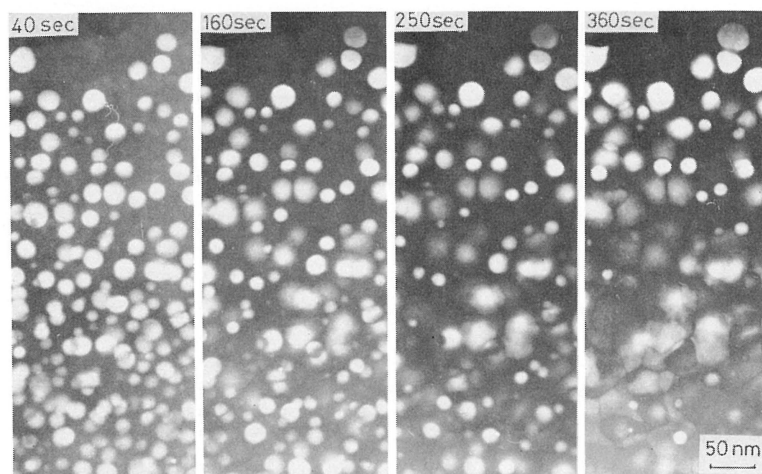


写真5 600°C照射による析出物変化を示す連続写真

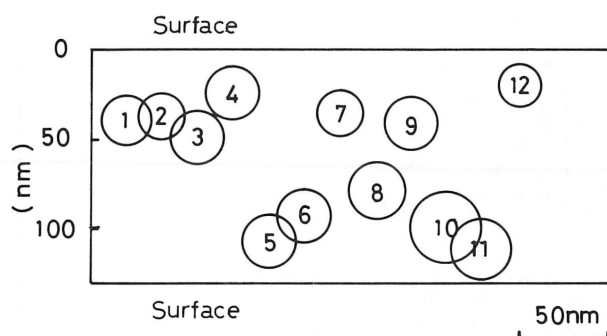
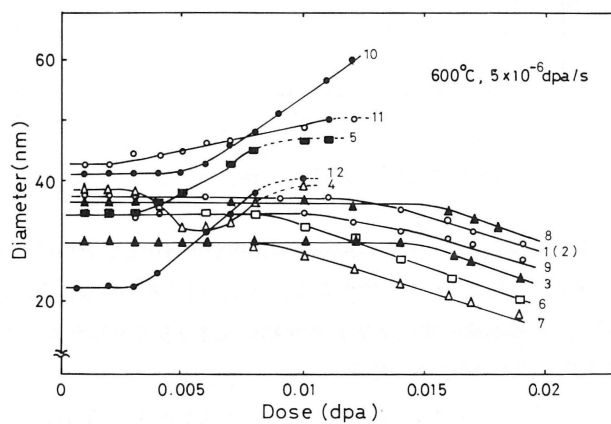


図2 照射前の析出物の深さ分布

図3 γ' 析出物の寸法変化の深さ依存性

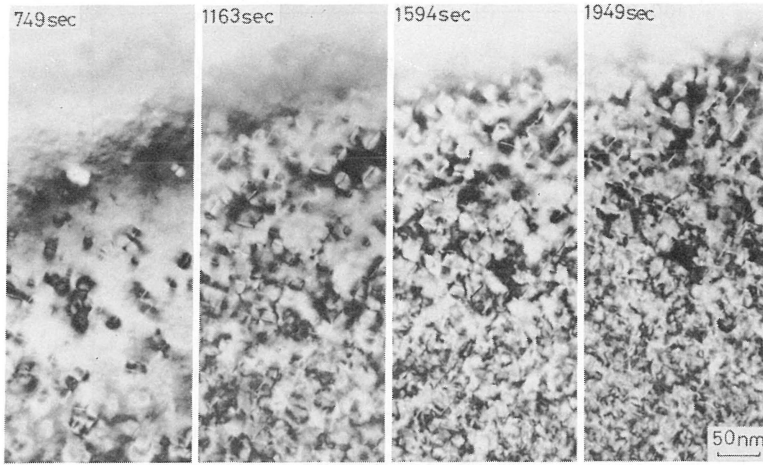
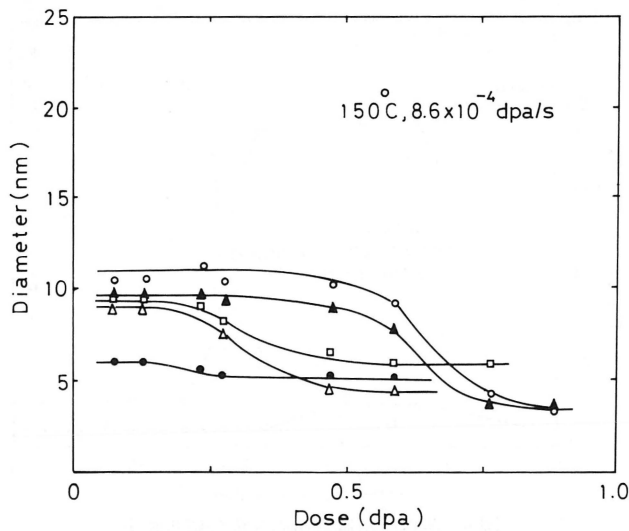


写真6 150°C 照射による転位組織変化を示す連続写真

図4 150°C 照射による γ' 析出物と照射量との関係

回復である約 $50 \text{ K}^{11)}$ で移動し以後はなだらかな回復を示すことがわかっている。Ni-1.8 at% Si 合金では、このステージ I の回復は小さく Si 元素と結合することにより格子間原子の移動度は低下した。一方、Ni-5.8 at% Si の Si 高濃度合金では複合体の移動ステージは広い温度範囲にわたっており、Si 高濃度合金では複合体の種々の形態が存在しこれによって拡散機構が相違するものとして説明される。

図6に陽電子消滅寿命のスペクトルを3成分に解析した結果を示す。ここで I_1 , I_2 , I_3 はそれぞれマトリックス成分、単一空孔成分、及び他の長寿命成分の相対的な強度を表わしている。この解析において、空孔の消滅は I_2 成分の減少により示されるが、Ni-3.0 at% Si 合金における空孔の移動ステージは 200°C 前後であり、空孔の移動エネルギーは 1.2 eV と評価される。この値は純 Ni における空孔の移動

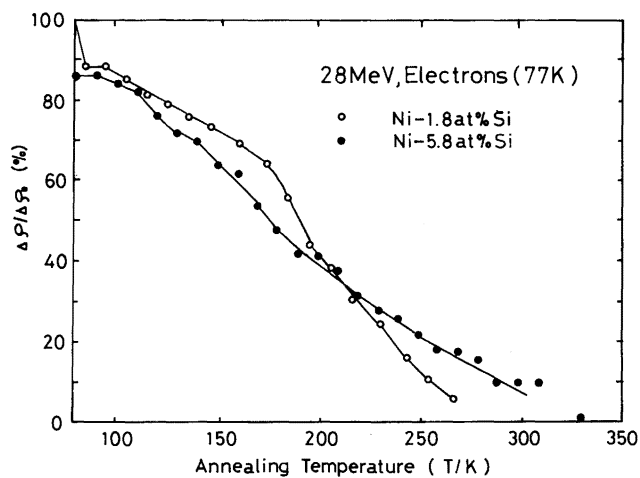


図5 電気抵抗の回復曲線

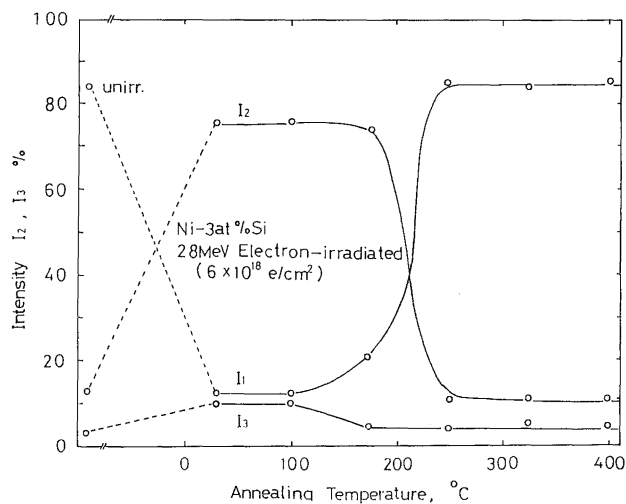


図6 陽電子消滅寿命の3成分解析結果

エネルギーと等しく Si が空孔の移動に影響をおよぼしていないことを示している。

以上、点欠陥の移動度の測定から、本実験で観察された照射下での特徴的な内部組織の発達及び偏析、析出挙動は、空孔の移動度変化によるものではなく、格子間原子が Si と結びついて複合体を作り、そのため格子間原子の移動度が低下することにより説明される。

4. 考 察

本研究では、 γ' 析出物の試料中における位置により大きさ変化の違いが生じたが、ここではこの γ' 析出物変化の深さ依存性を中心に考察を行なう。

4.1 モデル計算

Ni-Si 合金系における表面偏析・析出のモデルは Okamoto ら¹²⁾により示されている。図 7 に照射下の表面近傍での溶質 (Si) 濃度の変化をモデルで表わす。ここで、 C_s^o , C_p^o はそれぞれバルク、析出相中の溶質濃度。 W_p , W_d はそれぞれ表面析出相、溶質希薄領域の厚さ、 L は試料の膜厚である。溶質原子 (Si) は格子間原子と複合体を作り、表面へ移動すると仮定しこの溶質原子の流れが拡散律速であると考え、

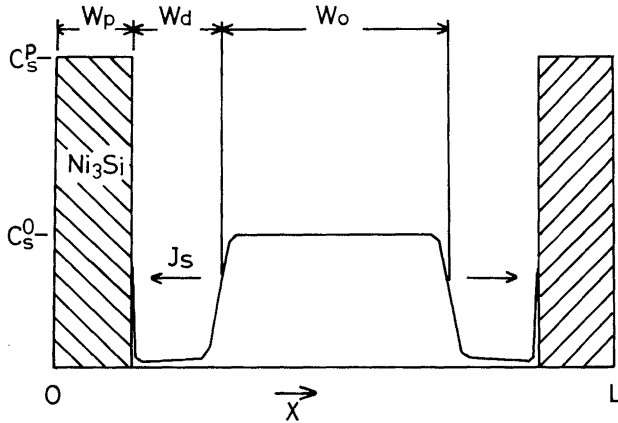


図 7 溶質濃度を示す模式図

$$-J_s = C_s^o \cdot dW_p/dt = D_{is} dC_{is}/dx \approx D_{is} \cdot C_{is}^o/W_d \quad (1)$$

また、溶質の保存則より

$$W_p(C_p^o - C_s^o) = W_d C_s^o \quad (2)$$

が得られる。以上、(1), (2)より K_o を欠陥生成速度 (dpa/sec) とすると、

$$W_p = [2C_s^o/C_p^o(C_p^o - C_s^o) \cdot D_{is} C_{is}^o/K_o]^{1/2} \sqrt{K_o(t-t_o)} \quad (3)$$

となる。

一方、定常状態における C_{is}^o の値は、

高温領域では

$$C_{is}^o \approx K_o/K_e \bar{C}_v \quad (4)$$

低温領域では

$$C_{is}^o = D_v K_o/D_{is} K_e \quad (5)$$

と与えられる。但し、 $\bar{C}_v$ は熱平衡状態における空孔濃度、 K_e は再結合定数¹³⁾である。

上記のモデルを用い、200~600°C での W_p , W_d の値を計算した結果を図 8 に示す。この際、 C_{is}^o の値としては、低温領域での値を用いて計算し、Ni-12.6 at% Si 合金では溶質の保存則より $W_p \approx W_d$ である。この計算に用いたパラメータを表 2 に示す。

4.2 析出物寸法変化の深さ依存性

ここでは、本研究で観察された γ' 析出物の大きさ変化の深さ依存性を 4.1 で計算した結果に基づいて

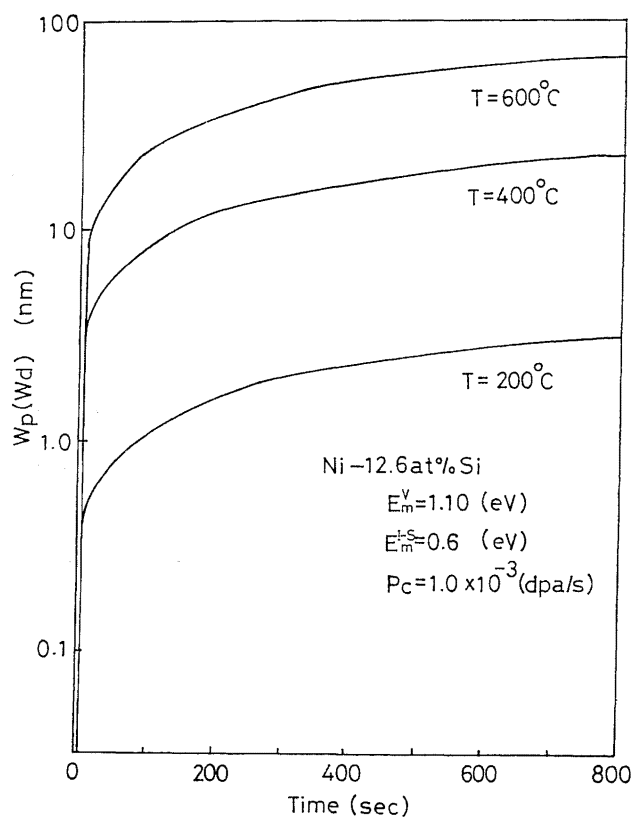
図8 表面析出層 (W_p) の厚さの計算結果

表2 モデル計算に用いたパラメータ

Frequency factor for vacancies	$5 \times 10^{13}/s$
Frequency factor for i-s complexes	$5 \times 10^{12}/s$
Migration energy of vacancy	1.10 eV
Formation energy of vacancy	1.50 eV
Migration energy of i-s complex	0.60 eV
Lattice constant	0.532 nm
Number of recombination sites	126
Specimen thickness	100 nm (50 nm)

説明する。まず、析出物の大きさの減少し始める時期の違いについては、照射の進行につれて溶質希薄領域 (W_d) は増加するが、この領域にある析出物は内部にある析出物に比べて急速に減少すると考えた。次に、表面近傍では析出物の成長が見られたがこれは照射につれて表面析出層 (W_p) が増大し、こ

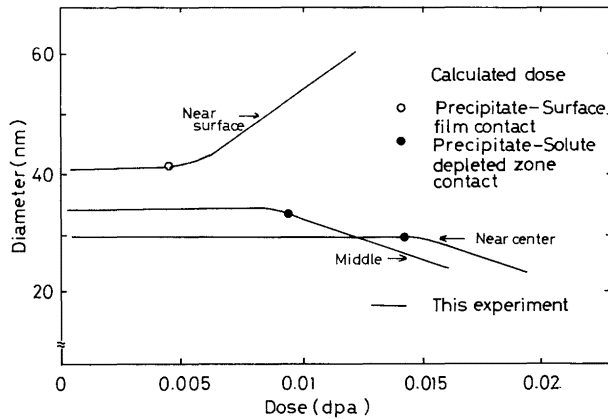


図9 実験結果と計算結果との比較

の析出層に析出物がとり込まれると、急速に成長し始めると仮定した。図9に表面付近、試料中心付近及び中間付近の3つの代表的な場所における本実験での大きさ変化の測定結果、析出物に表面析出層及び溶質希薄領域が到達するまでの照射量 (dpa) を計算した結果を示す。図から、溶質希薄領域に析出物が入ると減少し始め、逆に表面析出層に取り込まれると成長するという本仮定の正当性が定量的に確かめられる。

以上の結果は、格子間原子-溶質複合体の流れに対するシンクの強さの大小により次の様に解釈される。一般に、この複合体は表面、転位、析出物等のシンクへ流れその場所で、溶質原子の濃化を起こす。しかし、Ni-Si 合金の場合、 γ' 析出物 (Ni_3Si) は母相である Ni (fcc) の格子の8つの隅が Si に置換したものであり、また格子面が析出物から母相へと連続的につながっているため、整合性析出物である。一方、 γ' 析出物の格子定数は 0.352 (nm) で、Ni での値 0.350 (nm) と非常に近い¹⁴⁾ため γ' 析出物により発生する界面近傍の歪場も極めて弱い。このため、 γ' 析出物は自由表面に比べると複合体の流れに対して極めて弱いシンクと考えられる。従って、照射によって析出物からはじき出された Si 元素及びマトリックス中の Si 元素は格子間原子と結びついて表面に流れ、表面析出層が形成され表面にある析出物は成長する。このため、表面のすぐ内側では Si 濃度の低い領域が形成されこの希薄領域にある析出物は急速に再固溶する。

一方、低温領域 (400°C 以下) では高密度に存在する転位に複合体はトラップされ、このため顕著な表面析出は起こらず、 γ' 析出物の照射による大きさ変化も小さい。

この様に、 γ' 析出物の大きさ変化や、Si 元素の偏析・析出挙動は、温度のみならず内部シンクである析出物の整合性や歪場の大小、転位組織などと密接に関係しており、照射誘起による偏析・析出現象を理解するためには、それらを十分考慮してモデリング等を行う必要がある。

5. まとめ

サブサイズ置換型合金の代表的な例として Ni-Si 系を取り上げ電子線照射による損傷過程を広い温度範囲にわたり観察し次の結論が得られた。

- (1) 400°C以下の温度では格子間原子型の高密度の転位ループが発生した。これは格子間原子-溶質複合体の形成による格子間原子の移動度の低下及び転位近傍で偏析したSi元素を核として新たな転位ループの発生の2つの効果により説明された。
- (2) 高温(600°C)では、転位密度が低く γ' 析出物の表面析出現象と内部での γ' 析出物の再固溶現象が同時に観察された。また、この再固溶現象は個々の析出物の深さに依存することが明らかになり、これは複合体の流れに対するシンクの強さの大小関係により説明された。
- (3) 電子線低温(77 K)照射試料の等時焼鈍による電気抵抗の測定及び陽電子消滅による実験から、複合体及び空孔の移動エネルギーとして0.6 eV, 1.2 eVがそれぞれ評価された。また、複合体の移動エネルギーは格子間原子の移動エネルギーに比べて大きく、この複合体の挙動により損傷組織変化及び析出物の再固溶過程が説明された。

謝 辞

陽電子消滅寿命測定、電気抵抗測定について御指導、御助言をいただいた蔵元英一教授、安部博信助手に感謝いたします。また、合金作製、合金成分の分析に協力いただいた宮本好雄技官、福田重久助手、及び超高压電顕室の方々に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. R. Brager and F. G. Garner; J. Nucl. Mater. **73** (1978) 9.
- 2) J. R. Holland, L. K. Mansur and D. I. Potter; "Phase Stability During Irradiation" AIME, New York, 1981, p. 191.
- 3) H. R. Brager, and J. L. Straalsund; J. Nucl. Mater. **46** (1973) 9.
- 4) A. J. Adrell, B. Mastal and J. J. Laidler; J. Nucl. Mater. **54** (1974) 313.
- 5) H. Abe, S. Takamura, N. Yoshida and K. Kitajima; Reports of Research Institute for applied Mechanics, **60** (1984) 369.
- 6) E. Kuramoto and K. Kitajima; Reports of Research Institute for Applied Mechanics, **26** (1978) 11.
- 7) H. Foll and M. Wilkens; phy. stat. sol. (a) **31** (1975) 519.
- 8) A. Borret; phys. stat. sol. (a) **4** (1971) 813.
- 9) N. Yoshida, H. Watanabe, T. Muroga and K. Araki; J. Nucl. Mater. to be published.
- 10) J. Takeyama, M. Doyama and M. Kiritani; "Point Defects and Defect Interaction in Metals" Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1982, p. 520.
- 11) A. Seeger et al; "Vacancy and Interstitials in Metals" North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 255.
- 12) P. R. Okamoto, L. E. Rhen and R. S. Averbach; J. Nucl. Mat. **108 & 109** (1982) 319.
- 13) R. A. Johnson and N. O. Lam; Phys. Rev. B, **13** (1976) 4364.
- 14) W. B. Pearson; "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals & Alloys" Pergamon Press, New York, 1958, p. 786.

(昭和61年5月31日 受理)