

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760804

研究課題名(和文)析出物/マトリックス界面構造制御による点欠陥消滅促進の機構論的解明

研究課題名(英文) Investigation of mechanism for enhancement on recombination of point defects at controlled precipitate/matrix interface

研究代表者

畠山 賢彦 (Masahiko, HATAKEYAMA)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30375109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：析出物/マトリックス界面は点欠陥のシンクとして働くことは知られているが、その構造とシンク効果の関係は不明な点が多い。本研究では、Cu-Cr系のCr析出物/マトリックス界面や、オーステナイトステンレス鋼の炭化物・シリサイド/マトリックス界面を3次元アトムプローブにより解析し、それらの照射下での点欠陥集合体の形成挙動から特定の方位関係にある析出物/マトリックス界面が強いニュートラルシンクとして働くことを見出した。

研究成果の概要(英文)：It is known that precipitate/matrix interface act as sinks for point defects. However, it has not been clarified the relation between structure and sink efficiency of interfaces. In this study, we observed the several types of interface such as Cr-precipitate in Cu-Cr system, carbide and silicide in austenitic stainless steel by three dimensional atom probe. The results of formation behavior of point defects under irradiation shows that semicoherent precipitate/matrix interface, which have specific orientation relationships act as neutral sinks.

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：核融合学

キーワード：析出物 照射損傷 界面 シンク 銅合金 ステンレス鋼 ポイド

1. 研究開始当初の背景

核融合炉材料は、14MeV の中性子照射を受けることで弾き出し損傷による格子欠陥が導入される。弾き出しで形成した格子間原子と原子空孔の多くは転位や界面といったシンクで再結合し消滅するが、残存した空孔が集合体を形成し、材料の体積膨張(スエリング)を引き起こす。これら空孔欠陥は、燃料の水素同位体や核変換 He のトラップサイトとなり、プラズマ・壁相互作用にも悪影響を及ぼすため、その形成を抑制する材料開発が重要である。

純金属では、シンクが少なく照射で著しいスエリングを示すが、ある構造の析出物を分散することでスエリングを全く示さなくなる合金系が知られている。例えば、Cu は、最稠密な fcc 構造のため高速中性子照射下で空孔集合体のポイドにより大きな体積膨張(スエリング)を示す。しかし、酸化物分散強化(ODS)Cu、Cu-Cr-Zr などの微細なナノ分散粒子・析出物/マトリックス界面がシンクとして存在する場合、100 dpa を超える高照射量においてもスエリングは 5% 以下に抑制されることが知られている。特に、Cu-Cr-Zr では殆どスエリングが認められず、何らかの高強度のシンクの存在が示唆されていた。従来、この系におけるナノ析出物は立方晶の Cu_5Zr と考えられてきたが、我々の 3次元アトムプローブ(3DAP)法を用いた研究により、bcc-Cr 析出物に Zr や Fe, Si など不純物元素が偏析した特異な構造であることが明らかになった。この析出物/マトリックスの方位関係は、最密面 $(111)_{\text{fcc}}$ と $(011)_{\text{bcc}}$ が互いに平行な Nishiyama-Wassermann(N-W)関係 $\{ [101]_{\text{fcc}} // [111]_{\text{bcc}} \}$ もしくは Kurdjumov-Sachs(K-S)の方位関係 $\{ [112]_{\text{fcc}} // [011]_{\text{bcc}} \}$ であり、非整合領域が大部分を占める一方、周期的に狭い整合領域も持つような半整合界面である。3DAP 観察では、その半整合界面に優先的に Zr が偏析することが認められており、その構造とシンク効果について調べることで点欠陥の消滅に優れたシンクの構造解明につながることを期待される。

2. 研究の目的

照射で形成された点欠陥が、シンクに拡散し消滅するまでの機構解明は、学術的にも核融合炉材料開発の上でも重要である。これまで、析出物や分散粒子とマトリックス界面や粒界は、非整合の場合に最も高いシンク効果を示すと言われていたが、3DAP を用いた単原子レベルの偏析の研究により、合金系によっては半整合界面でより高いことが見出された。本研究では、主に Cu-Cr-Zr、Cu-Cr 系の析出物/マトリックス界面構造を制御した試料や高速中性子で重照射したオーステナイトステンレス鋼中の照射促進析出物を対象に、電子線照射その場観察や 3DAP 法などを用い、点欠陥の析出物/マトリックス界

面シンクにおける点欠陥の反応を詳細に観察し、界面構造(整合性など)がシンク効果に与える影響を機構論的に解明することを目的とする。

3. 研究の方法

Cu-Cr-Zr 合金について、析出物寸法と Zr 偏析を制御した試料とその比較用の Cu-Cr 合金について電子線照射その場観察実験を実施した。試料として、Cu-0.92Cr-0.14Zr (wt.%)合金および Cu-0.90Cr (wt.%)合金を用いた。これらは二段階熱時効(640 °C, 1 h 後水焼き入れの後 430 °C, 3 h 後空冷)を施した後、Cu-0.92Cr-0.14Zr は 600 °C, 1 h、Cu-0.90Cr 合金は 600 °C, 900 s の過時効により析出物寸法を 5 nm 以上に粗大化したものを用いた。SUS316L はニラコ社製の $\phi 0.1$ mm 線材を 1050 °C で 3h 溶体化処理したものを用いた。

電子線照射その場観察実験は、九州大学超高压電子顕微鏡室設置の日本電子社製 JEM-1300NEF を用いて行った。照射条件は、加速電圧 1250 kV, 損傷速度 1×10^3 dpa/s 室温, 100, 200 °C で実施した。SUS316L については、加速電圧 1250 kV, 損傷速度 4×10^3 dpa/s, 400 °C で実施した。

オーステナイトステンレス鋼については、PNC316 鋼 (Fe-16Cr-14Ni-2.5Mo-0.25P-0.004B-0.1Ti-0.1Nb-0.8Si-0.05C wt.%)を 1080 °C, 4 min 溶体化熱処理したものと、それを 20%冷間加工(CW)したものを用いた。照射については、日本原子力研究開発機構の高速実験炉「常陽」を用い、589 °C、 1.1×10^{27} n/m² (E = 0.1 MeV、計算値)約 56 dpa の条件で実施した。これらの試料を集束イオンビーム(FIB)によるリフトアウト法で試料を作製した後、TEM および 3DAP 観察を行った。

3DAP 観察を行う際には、図 1 に示すように専用の TEM ホルダーを用いて析出物/マトリックス界面や転位を赤線で示した 3DAP の測定領域内に含まれるように FIB 加工や 3DAP 測定の電界蒸発でセクションングした後、3DAP 観察を行った。

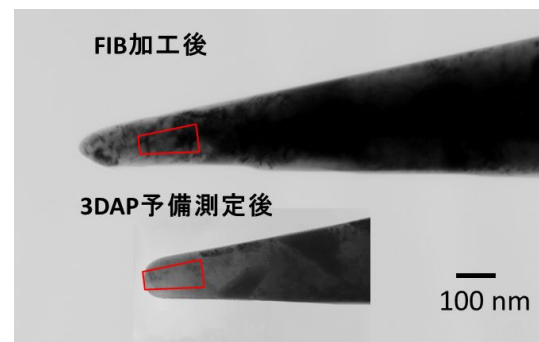


図1 PNC316鋼の3DAP試料のTEM写真。赤線で示す領域が3DAPの視野に相当する。試料は589 °C、 1.1×10^{27} n/m²照射後のもので析出物が含まれる。

4. 研究成果

(1) 銅合金では図2に示すように室温から200 Kで主に格子間型の転位ループが形成された。Cu-Cr-Zrでは微細な転位ループがマトリックスに核生成したが、Cu-Cr合金の室温~200 K照射では、転位ループの核生成が主に一部の特定の析出物/マトリックス界面で起こることが見出された。この界面で核生成成長した転位ループは、一次元運動の後、多くは表面に移動し消滅し、一部のものは別の析出物/マトリックス界面に捕獲され消滅するのが観察された。これらの結果は、析出物/マトリックス界面が強い点欠陥および点欠陥集合体のシンクとして作用している事を唆している。Cu-Cr中のCr析出物は、マトリックスとK-SもしくはN-Wの方位関係をとることは知られているが、個々の析出物寸法や形状によってはシンク効果の低い界面(ミスフィットが大きい)が形成されることが予測される。その場合、シンク効果の低い一部の界面領域を転位ループの核生成サイトにおいて、空孔と格子間原子の拡散速度の差が十分大きくなる比較的低温では、転位ループが形成されたと思われる。照射温度の上昇とともに空孔の易動度が上昇し、そうした領域もニュートラルシンクとして作用し空孔欠陥集合体の形成が起こらなると考えられる。

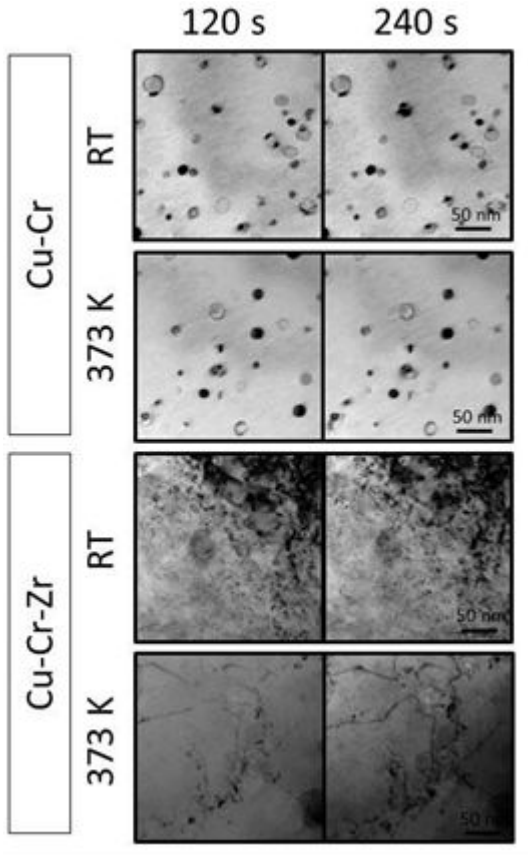


図2 超高压電子顕微鏡照射その場観察したC-CrおよびCu-Cr-Zr合金の内部組織写真。

(2) PNC316鋼では、直径200 nm程度の球状もしくは棒状の照射誘起析出物が

TEMにより観察されたほか、直径100 nm程度のポイドが確認された(図3)。3DAP測定においては、2種類の析出物が認められ、その一つは、化学組成の大略が $\text{Cr}_4\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Fe}_2\text{MoC}_3\text{SiO}$ のカーバイドと同定された(図4)。この析出粒とマトリックスとの界面ではNi、PといったFeに対してアンダーサイズの溶質原子の偏析が観察された。もう一種の析出物は、 $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Si}_2$ に1at%以下の微量のTi、Nb、C、Pが濃化したものであった(図5)。20%CW材では、加工の影響により、平均結晶粒が数100 nmに微細化し、ポイドの寸法は数10 nmに抑制されていた。析出物については、 $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Si}_2$ と同様のものが観察された他、図6に示すカーバイドとシリサイドの複合析出が認められた。

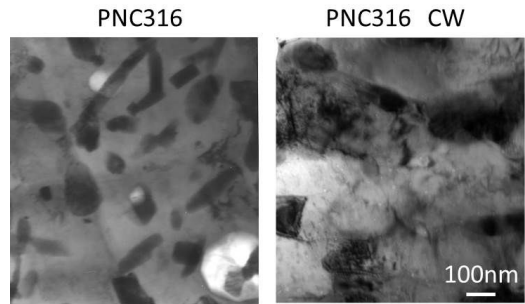


図3 PNC316鋼を常陽で589 K、 $1.1 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ 照射後のTEM写真(明視野像)。

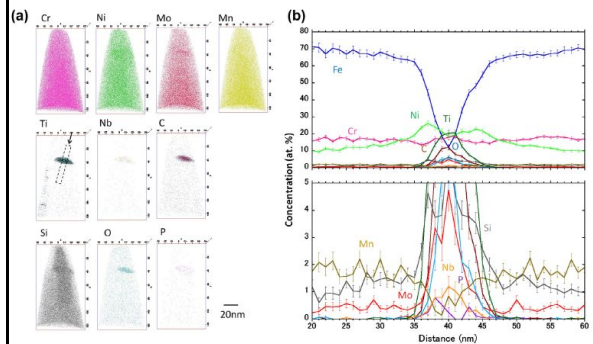


図4 (a) PNC316鋼を常陽で589 K、 $1.1 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ 照射後に3DAP観察されたカーバイドの原子マップ。(b) 1次元元素分析結果。

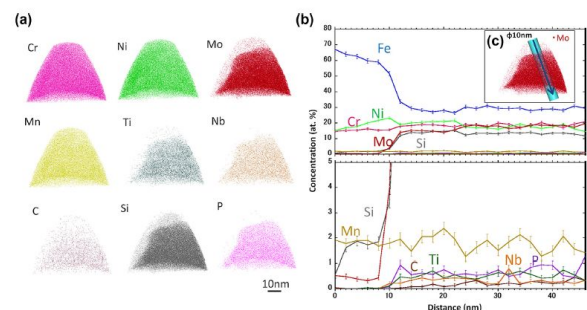


図5 (a) PNC316鋼を常陽で589 K、 $1.1 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ 照射後に3DAP観察されたシリサイドの原子マップ。(b) 1次元元素分析結果とその領域(c)。

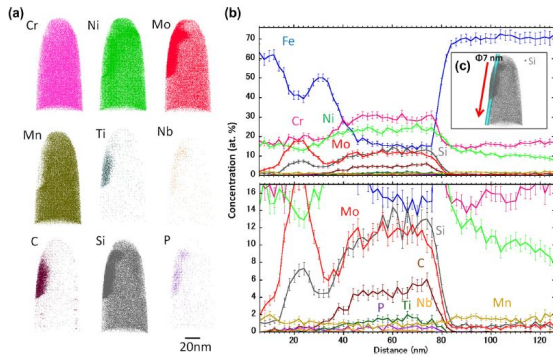


図6 (a) PNC316 鋼 20%CW 材を常陽で 589 、 1.1×10^{27} n/m² 照射後に 3DAP 観察された複合析出物のアトムマップ。(b) 1次元元素分析結果とその領域(c)。

このような複合析出は、照射初期に析出するカーバイドのバイアスシンクに溶質原子が照射誘起偏析で濃化し、そこを核生成サイトとしてシリサイドが析出したと考えられる。

(3) オーステナイトステンレス鋼の転位に対する溶質原子の照射誘起偏析が観察された。数個の刃状転位(拡張転位)と1つの螺旋転位と思われる転位線への Si の照射誘起偏析が観察された。図7はその位置関係と方位関係を示す。

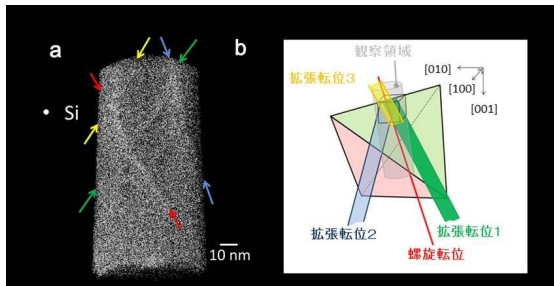


図7 Si のアトムマップ(a)において可視化された転位。(b)は、拡張した刃状転位(拡張転位1と3)より{111}面が決定し、それに基づく方位関係を示す。

fcc 構造でかつ積層欠陥エネルギーの低いオーステナイトステンレス鋼では、刃状転位が2本の部分転位(ショックレーパーシャル)に分解し、その部分転位に挟まれた領域は積層欠陥となる。積層欠陥面では、fcc と hcp の界面が存在し、鈴木効果による溶質偏析が起こる。図8に拡張転位1を[1 -1 2]方向から観察した各溶質元素の2次元濃度分布を示す。拡張転位では、積層欠陥面に対する溶質偏析が多い一方、ショックレーパーシャルへの溶質偏析は少ない傾向が見られた。積層欠陥面では、厚さ 2 nm 程度の偏析領域が認められ、Si 1 at%, Cr 3 at%, Ni 6 at%程度の濃化が認められた。また、ショックレーパーシャルに近い積層欠陥面では偏析量が少なく欠乏領

域がみられた。ショックレーパーシャル近傍の溶質分布は、蔵元らによる格子間原子クラウディオンの形成エネルギー分布計算結果と良い一致を示しており、部分転位の応力場に沿って拡散した溶質が自由エネルギーを最小化するように分布した結果と思われる。

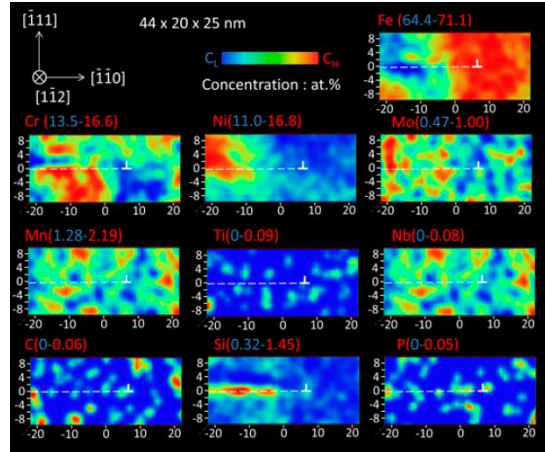


図8 (a) PNC316 鋼を常陽で 589 、 1.1×10^{27} n/m² 照射後に 3DAP 観察された拡張転位(刃状転位)の[1 -1 2]方向より見た2次元元素濃度マップ。白の点線は積層欠陥に対応する。

図9に螺旋転位の2次元元素濃度マップの結果を示す。螺旋転位では、転位芯より 3 nm 程度までの領域で照射誘起偏析による各合金元素の濃化や欠乏が認められ、Ni 17 at%, Si 3 at%の濃化やCrの5 at%の欠乏などが観察された。これらの転位では、いずれも Si, Ni などアンダーサイズ原子の照射誘起偏析(濃化)が認められており、原子サイズ効果に従った照射誘起偏析と似た偏析挙動を示した。螺旋転位は静水圧場を持たないが、なんらかのシンク効果を有することを示唆している。溶質が螺旋転位芯に偏析する駆動力については今後、その機構の検討が必要である。

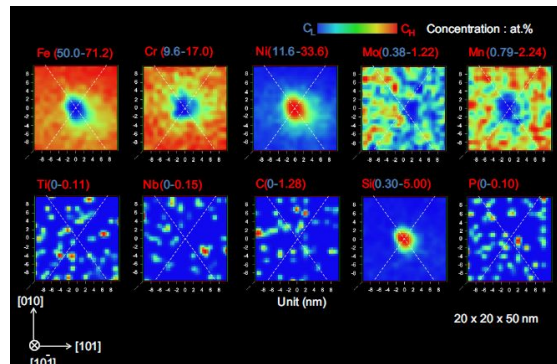


図9 PNC316 鋼を常陽で 589 、 1.1×10^{27} n/m² 照射後に 3DAP 観察された螺旋転位の[1 0 -1]方向より見た2次元元素濃度マップ。白の点線は転位芯を通るすべり面を示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4件)

M. Hatakeyama, S. Tamura, I. Yamagata, "Direct observation of solute-dislocation interaction on screw dislocation in a neutron irradiated modified 316 stainless steel" *Materials Letters*, 査読有, 122 (2014) 301-305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.109>

M. Hatakeyama, I. Yamagata, Y. Matsukawa and S. Tamura, "Direct observation of solute-dislocation interaction on extended edge dislocation in irradiated austenitic stainless steel" *Philosophical Magazine Letters*, 査読有, 94 (2014) 18-24. <http://dx.doi.org/10.1080/09500839.2013.853135>

M. Hatakeyama, I. Yamagata, "Irradiation-induced precipitation in a SUS316 stainless steel using three-dimensional atom probe", *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, 422 (2013) S846-S850. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.11.048>

M. Hatakeyama, T. Nagasaka, T. Muroga, T. Toyama and I. Yamagata, "Irradiation-induced precipitates in V-4Cr-4Ti alloys studied using three-dimensional atom probe", *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, 442 (2013) S346-S349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.320>

[学会発表](計 8件)

畠山 賢彦、山県 一郎、松川 義孝、田村 賢、「オーステナイトステンレス鋼における転位 溶質原子相互作用の直接観察」、KUR 研究会、2013 年 12 月 13 日、京都大学原子炉実験所

M. Hatakeyama, "Dislocation loop nucleation and growth in Cu-Cr-Zr alloy during 1.25 MeV electron irradiation", 16th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2013 年 10 月 20-26 日、北京、中国

畠山 賢彦、「Cu-Cr-Zr および Cu-Cr 合金における電子線照射その場観察」、日本金属学会秋季講演会、2013 年 9 月 13 日、金沢大学

M. Hatakeyama, I. Yamagata, "Irradiation-induced complex precipitates in a modified 316 stainless

steel studied with three-dimensional atom probe", Nuclear Materials conference, 2012 年 10 月 22-25 日、大阪国際会議場

畠山 賢彦、山県 一郎、「中性子照射された改良型 316 ステンレス鋼における転位の 3 次元アトムプローブ解析」、日本金属学会秋季講演会、2012 年 9 月 17-19 日、愛媛大学

畠山 賢彦、山県 一郎、「リン添加オーステナイトステンレス鋼における照射誘起析出物の 3 次元アトムプローブ解析」、日本金属学会秋季講演会、2011 年 11 月 7-9 日、沖縄コンベンションセンター

M. Hatakeyama, I. Yamagata, "Irradiation-induced precipitation in a SUS316 stainless steel using three-dimensional atom probe", 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011 年 10 月 16-22 日、チャールストン、米国

M. Hatakeyama, T. Nagasaka, T. Muroga, T. Toyama and I. Yamagata, "Irradiation-induced precipitates in V-4Cr - 4Ti alloys studied using three-dimensional atom probe", 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011 年 10 月 16-22 日、チャールストン、米国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畠山 賢彦 (HATAKEYAMA MASAHIKO)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30375109