

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420850

研究課題名(和文)電子線照射その場観察 3次元アトムプローブ法による転位バイアス機構の解明

研究課題名(英文)TEM and 3DAP characterization of solute-dislocation interactions

研究代表者

畠山 賢彦(Hatakeyama, Masahiko)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・准教授

研究者番号：30375109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：Al-Mg-Si合金を用いて、熱時効下における拡張した刃状転位に対する鈴木偏析を調べた。熱時効下においては、積層欠陥部分およびショックレー部分転位へのSiの濃化が認められた。MgについてもSiよりも低濃度の偏析が同じ領域で認められており、定性的にはオーステナイト系ステンレスを重照射した場合と同様の傾向を示すことが明らかとなった。転位の構造に対して、照射下と熱時効下での定性的な偏析の傾向に大きな違いは無いものと考えられるが、照射下では転位の運動や増殖が照射により継続的に起こっている事や、照射促進の偏析が起こることにより熱時効下よりも容易に偏析が起こることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：We observed the Suzuki segregation on the extended edge dislocations in Al-Mg-Si alloy. Under the aging at 573K, enrichment of Si on the Shockley partial dislocations. In Mg, similar enrichment around the Shockley partial dislocations was recognized. The segregation behaviors of over size and under size solute atoms are similar to that of the neutron irradiated austenite stainless steels. It is thought that segregation behavior of solute under aging and irradiation at elevated temperature. In the case of irradiated dislocations, it grow and moved in the matrix, in addition mobility of solute atoms are large. Therefore it is suggested that the solute atoms easily segregate to elastic field of dislocations or trapped directly on defects such as stacking fault and core of dislocations.

研究分野：金属材料

キーワード：鈴木偏析 照射 3DAP 転位

## 1. 研究開始当初の背景

照射で形成された点欠陥が、転位や結晶粒界などのシンクに移動し、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。これまで転位は、格子間原子の主要なバイアスシンクであり、その弾性応力場の性質から刃状転位が強く螺旋転位は弱いシンクと考えられてきたが、我々の行った3次元アトムプローブ(3DAP)を用いた転位の照射誘起偏析直接観察により、fcc構造のSUS316鋼の場合、刃状転位(拡張転位)よりも螺旋転位で顕著なNi, Siの照射誘起偏析が起こることが見出された[1,2]。一方、照射下でのこのような溶質原子と転位の相互作用は、極端に非平衡な照射下における特殊な現象とみなされる場合も多く、熱時効下での溶質原子と転位の相互作用を同様に調べることも重要であり、それに加えて照射が加わった場合に、どのような変化が生じるのかと言った現象の詳細を系統的に理解することが重要である。

## 2. 研究の目的

fcc合金で積層欠陥エネルギーが高い(刃状転位が拡張しにくい)場合の溶質原子の偏析挙動や熱時効下での溶質原子の偏析挙動を直接観察し、転位-溶質原子相互作用を調べることで、各構造での転位のシンク効果を評価し、その駆動力が何であるかを明らかにする。我々の研究より溶質原子の偏析の駆動力として弾性応力場がこれまで考えられていたよりも小さく、主にダンベルやクラウディオンなど高速で移動出来る格子間欠陥集合体が安定位置に来てトラップされる過程が相互作用の初期の現象であり、それによって形成した転位の構造変化やそれによる弾性応力場の変化、さらに後の偏析や溶質の拡散を律則していることが示唆された。その現象を説明出来る様な欠陥の観察を電子線照射その場観察などで行い、その後の金属組織の3DAP観察などにより、欠陥の拡散挙動などと転位近傍の溶質原子の分布を対応して評価し、鈴木偏析や照射下での転位-溶質原子相互作用の機構を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

熱時効下の鈴木偏析を調べるための試料としてAlを母材にオーバーサイズの溶質原子としてMg、アンダーサイズの溶質原子としてSiを添加したAl-Mg-Si合金の線材を用いた。Al-Mg-Si合金を溶体化熱処理後、24時間程度200℃で熱時効することで溶質原子を転位に偏析させた。溶体化処理によって低くなった転位密度では、3DAP測定の視野に転位が含まれる確率が低いため、200℃時効の途中で10%程度の加工を行うことで、転位密度

を高くした後、再度昇温して偏析を促進する手法を用いた。線材は硝酸90%の水溶液中で12Vで電解研磨後、顕微鏡下での電解研磨で先端直径5μm程度まで細くした後、FIB加工により3DAP測定に十分な直径に加工した。加工後は、紫外光レーザー補助による3DAP測定を行い、転位近傍の3次元原子マップを取得した。

超高压電子線照射下でのその場観察については、試料としてCu-0.92Cr-0.14Zr (wt.%) および Cu-0.90Cr (wt.%) 合金を用いた。960℃, 3hの溶体化処理の後、水焼き入れし、その後430℃で4h焼鈍後に空冷(PA)、さらに600℃でCu-Cr-Zrは4h, Cu-Crは1hの焼鈍後に空冷した。電子線照射その場観察は日本電子社製JEM-1300FENを用い、加速電圧1250kV, 損傷速度 $1 \times 10^3$  dpa/s 室温, 100, 200, 400℃で実施した。

## 4. 研究成果

これまで鈴木偏析を観察するためには転位密度の低い溶体化処理後の試料を、融点の1/2程度の温度から徐々に温度を下げながら炉冷する方法が用いられてきたが、過飽和固溶体を熱時効途中で加工し、転位密度を高くした後に、一定の温度による時効で導入された転位に偏析を促進して観察する新しい手法を開発した。

熱時効下においては、積層欠陥部分およびショックレー部分転位へのSiの濃化が認められた。MgについてもSiよりも低濃度の偏析が同じ領域で認められており、定性的にはオーステナイト系ステンレスを重照射した場合(1,2)と同様の傾向を示すことが明らかとなった。これらの結果、転位の構造に対して、照射下と熱時効下での定性的な偏析の傾向に大きな違いは無いものと考えられるが、照射下では転位の運動や増殖が照射により継続的に起こっている事や、照射促進の偏析が起こることにより熱時効下よりも容易に偏析が起こることが示唆された。

Cu-Cr合金の電子線照射その場観察では、室温から200℃で主に格子間型の転位ループが形成された。その核生成サイトは析出物/マトリックス界面であった。室温~200℃では転位ループの一次元運動が観察された。400℃では転位線の運動のみが認められた。一方、Cu-Cr-Zr合金では、室温, 100℃で転位ループが主に析出物/マトリックス界面で核生成し、一次元運動を行いつつ、転位ループが格子間原子を吸収して成長した。その現象は、主に析出物近傍でみられ、0.1dpa程度の照射の後、転位がタングルし始めるとともに粗大化した転位ループもしくは転位線近傍に積層欠陥四面体が形成された。200℃では積層欠陥四面体は形成されなかった。我々の3DAPによるこれら合金系の析出物界面の研究では、熱時効下でもその界面の構造欠陥が溶質原子のシンクと考えられた(3,4)。

Cu-Cr, Cu-Cr-Zr 合金ともに析出物/マトリックス界面が欠陥の主要な中性シンクであり、一部の界面は、格子間原子バイアスが大きく、転位ループの核生成サイトとなることが示唆され、我々の先行研究もこの結果を支持している。また、ある程度高温の照射下では、点欠陥集合体の形成速度が大きく、一方では転位そのものの点欠陥や点欠陥集合体のシンクとしてこれらを吸収し、そのものが激しく運動しているため、照射停止後の冷却過程で熱応力により転位が動いたり、表面に抜けた場合、組織観察で得られる転位と3DAPの原子マップで得られる元素分布とが完全に対応しないことも考えられる。このような実験上の問題解決は今後の課題である。

#### <引用文献>

M. Hatakeyama, I. Yamagata, Y. Matsukawa, S. Tamura, Direct observation of solute-dislocation interaction on extended edge dislocation in irradiated austenitic stainless steel, Philosophical Magazine Letters Vol.94, 2014, pp.18 - 24

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, Vol.122, 2014, pp.301 - 305.

Masahiko Hatakeyama, Takeshi Toyama, Yasuyoshi Nagai, Masayuki Hasegawa, Morten Eldrup, Bachu N. Singh, Nanostructural Evolution of Cr-Rich Precipitates in a Cu-Cr-Zr Alloy during Heat Treatment Studied by 3 Dimensional Atom Probe, MATERIALS TRANSACTIONS, 49,2008, pp.518-521.

M. Hatakeyama, T. Toyama, J. Yang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, M. Eldrup, B.N. Singh, 3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu-Cr-Zr alloy, Journal of Nuclear Materials, 386, 2009, pp.852-855.

#### 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 5件)

Y.Noshita, K.Sato, Y.Yamashita, R.Kasada, Q.Xu, M.Hatakeyama, S.Sunada, Detection of phase separation of neutron-irradiated Fe-Cr binary alloys using positron annihilation spectroscopy, Nuclear Materials and Energy, 査読有, Vol.15,

2018, pp.175-179.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352179117301813>

Koichi Sato, Akira Hirotsako, Kazuki Ishibashi, Yuto Miura, Qiu Xu, Masahira Onoue, Yasuo Fukutoku, Takashi Onitsuka, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada, Toshimasa Yoshiie, Quantitative evaluation of hydrogen atoms trapped at single vacancies in tungsten using positron annihilation lifetime measurements: Experiments and theoretical calculations, Journal of Nuclear Materials, 査読有, Vol.496, 2017, pp.9 - 17.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311517309303?via%3Dihub>

M. Hatakeyama, K. Shimono, D. Iwashima, S. Saikawa, S. Sunada, The Role of (Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>) Phase on Corrosion Behavior of the AZ91 Alloy in NaCl Aqueous Solution, Archives of Metallurgy and Materials, 査読有, Vol.62, 2017, pp.157-160.

[http://www.imim.pl/files/archiwum/Vol1\\_2017/21.pdf](http://www.imim.pl/files/archiwum/Vol1_2017/21.pdf)

Y. Hamataka, M. Hatakeyama, T. Osada, H. Miura, O. Iwatsu, S. Tanaka and S. Sunada, Corrosion Properties of the Fe-Cr-based Soft Magnetic Alloys Fabricated by Metal Injection Molding, Materials Transactions, 査読有, Vol.57, 2016, pp.2110 - 2115.

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/57/12/57\\_Y-M2016833/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/57/12/57_Y-M2016833/_article)

Masahiro Kaido, Kenta Imai, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada, Influence of -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase on Initial Pitting Process of AZ91D Magnesium Alloy, Materials Science Forum, 査読有, VI.879, 2016 pp.1895-1898.

<https://www.scientific.net/MSF.879.1895>

#### [学会発表](計 2件)

辻 康広、平林 純一、山本 有一、皇山 賢彦、砂田 聡、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -NaCl 水溶液におけるスーパー二相ステンレス鋼 F55 の腐食挙動の観察、日本金属学会春季講演大会、2017年、首都大学東京南大沢キャンパス。

Masahiro Kaido, Kenta Imai, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada, Influence of -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase on Initial Pitting Process of AZ91D Magnesium Alloy, THRMEC ' 2016, 2016, オーストリア。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

畠山 賢彦 (HATAKEYAMA, Masahiko)  
富山大学・理工学研究部・准教授  
研究者番号：30375109

(2)研究分担者

徐 きゅう (XU, Qiu)  
京都大学・原子炉実験所・准教授  
研究者番号：90273531