

## 学位論文題名

Fe-Cr 基合金の照射誘起偏析挙動におよぼす  
合金元素の効果に関する研究

## 学位論文内容の要旨

エネルギー資源はこれまでの石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料から、近年は原子力に依存する割合が高くなっている。しかし、このようなエネルギー源は資源的に有限であるばかりでなく、環境や安全等の観点から必ずしも長い将来のエネルギー需要に対応できないため、新エネルギー開発が強く要求されている。このような情勢の中で現在の原子炉あるいは次世代の高速増殖炉以外のエネルギー源として、重水素と三重水素の融合エネルギーを利用する核融合炉の開発が期待されている。その開発の成否は核融合プラズマと並んで炉構造材料開発が重要な課題である。中でも高温プラズマと対向する第一壁材料は高熱負荷と同時に14MeVの高速中性子による重照射を被ることから、この苛酷な照射環境に長期間十分に耐え得る材料開発が急務となっている。現在、これら第一壁候補材料として主としてオーステナイト系ステンレス鋼を対象に研究が遂行されてきた。その後、高照射量での耐ポイドスエリング特性が劣ることから、耐スエリング特性の優れたフェライト系が検討されてきた。しかし、炉の具体的設計段階に入った現在、新たな材料に課せられている問題として、炉構造材料の残留放射能の低減化が強く要求されてきている。すなわち、炉修理や廃棄処理を考慮した場合、材料の放射化を極力抑える必要がある。このような観点から、核融合炉材料開発に高温強度、耐スエリング特性と並んで低放射化が要望されている。その一つの目標として、工業的にも確立しているオーステナイト系ステンレスを改良した材料が注目されており、これには従来のオーステナイト系ステンレス鋼の主要な合金成分であるNiを同じオーステナイト形成元素で、かつ誘導放射能の低いMnで置換し、諸特性を改善することを目的にしたものであるが、その照射挙動は殆ど明らかにされていないのが実状である。

本研究はFe-Crを基本組成とし、さらにMnを添加した低放射化材料開発のための照射損傷の素過程、とくに現在照射材料において非常に重要な照射下で誘起される偏析および相変化に注目したもので、Fe-Cr-Mn系オーステナイト鋼開発のための基礎的知見を得ることを目的としたもので、本論文は全5章から構成されている。以下にその概要を述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景と必要性について述べ、さらに核融合炉材料に関する従来の研究状況及び未解決な問題点を検討し、照射環境下での炉材料内部に導入される照射点欠陥挙動の動力学モデル、及びこれら欠陥との相互作用で誘起される諸現象を考察している。特に、材料特性と密接に関連する偏析現象について論述している。

第2章では、本研究方法について説明し、核融合炉などの中性子照射についてシミュレーション照射研究の必要性とその特徴を論じている。特に、核融合炉用材料の照射環境と諸現象を考慮し、本研究で用いた照射手段の超高圧電子顕微鏡による電子線照射損傷素過程のその場観察方法および照射条件、照射損傷速度、ポイドスエリングの測定及び濃度変化の分析方法などについて詳述している。

第3章は、本研究で得られた各種 Fe-Cr-Mn 系合金および Fe-15Cr-30Ni 合金の電子線照射により導入される転位ループやポイドなどの二次欠陥の形成、発達過程、さらに結晶粒界近傍の合金組成変化など照射で誘起される損傷組織変化について、照射温度、照射量依存に基づいてまとめている。Fe-15Cr-15Mn および Fe-15Cr-20Mn 合金の照射初期に点状の欠陥クラスターが形成され、照射とともに転位ループに成長することを観察した。また、W、Vを添加した Fe-15Cr-15Mn-(W、V) 合金では転位ループが高密度に形成され照射量が増加しても成長は常に遅いことを観察した。これに対し、比較材 Fe-15Cr-30Ni 合金では照射初期から転位ループが高密度で形成されるが照射と共に比較的速く成長することを確認した。これら各種合金の転位ループ成長速度の温度依存から原子空孔(空孔)の移動の活性化エネルギー( $E_m$ )を求めた結果、Fe-Cr-Mn 系合金で  $E_m=1.3\sim 1.4\text{eV}$  であったのに対し Fe-Cr-Ni 系合金では  $E_m\approx 1.0\text{eV}$  の値が得られ Fe-Cr-Mn 系合金での空孔の活性化エネルギーが大きく、また Mn 濃度の増加に伴いその活性化エネルギーが大きくなることを初めて実験的に明らかにした。一方、結晶粒界における照射後の溶質濃度変化を各合金について測定した結果、Fe-Cr-Ni 系合金では Cr の減少と Ni の顕著な増加が認められた。また Fe-Cr-Mn 系合金では Cr および Mn 濃度低下、特に Mn が顕著に減少し、この照射誘起偏析による Cr および Mn 濃度の枯渇に伴い、 $\gamma$  結晶粒界からフェライト相が晶出したり、 $M_{23}C_6$  析出相が析出するなどオーステナイト相が不安定化されることを見出した。高照射量になると W 及び V 添加合金ではポイド形成も顕著に抑制されることを明らかにし、W、V など第3元素の添加は偏析およびポイド抑制に有効であることを明らかにした。

第4章では実験結果を点欠陥と溶質原子との相互作用に基づき考察している。オーバーサイズ原子 Mn を溶質原子とした Fe-Cr-Mn 合金とアンダーサイズ原子 Ni を合金化した Fe-Cr-Ni

合金の照射誘起現象について、これら溶質原子の基地に対する歪効果を考慮し、Mn は空孔と、また Ni は基地元素の格子間原子と相互作用することにより歪を緩和できることに着目し、さらに求められた空孔の拡散の活性化エネルギーが Ni より、Mn を溶質原子とした Fe-Cr-Mn 合金で高い値を示すことから、照射点欠陥は原子サイズ効果に従って相互作用していることを実験的に初めて立証した。

偏析挙動も同様にサイズ効果に基づき説明している。照射下で熱平衡濃度より遥かに高い濃度で導入される点欠陥は主な消滅場所である結晶粒界に向け移動する。溶質原子が空孔の交換機構により拡散する場合は、空孔との相互作用の大きい Mn 原子は空孔と逆方向に移動し、結晶粒界で Mn 濃度の減少が生ずる。一方、Ni は格子間原子と優先的に相互作用し格子間原子と同一方向に移動拡散する結果、Ni は結晶粒界で増加することを明らかにしている。この様にサイズ効果に基づく偏析によって Mn 濃度が局部的に低下し、オーステナイト相からのフェライト相が誘起されると結論した。また、Mn、Cr より大きい原子寸法でかつ炭素等の不純物元素と微細析出物を形成する W、V 添加により、これら元素による空孔の強い捕獲又は新たな点欠陥消滅場所となる析出物形成で点欠陥の再結合が促進され、点欠陥の多くは消滅する結果、二次欠陥の成長あるいは結晶粒界への移動流入量が減少する。そのためボイド形成、転位ループ成長や偏析が抑制されることを明らかにしている。

第5章は本論文のまとめであり、本研究に用いた合金以外の材料でも中性子や電子線などの高エネルギー粒子線で照射されると、合金元素の原子サイズに依存した照射導入点欠陥と溶質原子との相互作用によって照射偏析が誘起され、材料の相の不安定化あるいは予期しない析出物が析出することを明らかにし、その抑制には有効点欠陥濃度の減少またはその移動度を抑制できる第3元素の添加が有効であることを提案している。

## 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 平七郎  
副 査 教 授 石 川 達 雄  
副 査 教 授 石 井 邦 宜

本研究は Fe-Cr を基本組成とした従来のオーステナイト系ステンレス鋼成分である Ni 元素

を Mn 元素で置換した、核融合炉用低放射化候補材料としての Fe-Cr-Mn 系オーステナイト鋼の照射誘起現象の損傷素過程および照射誘起偏析に関する基礎的知見を得ることを目的とし、超高圧電子顕微鏡によるその場観察から、マイクロ組織変化を明確にし、点欠陥と合金元素との強い相互作用によって偏析が誘起されることを解明し、相不安定を抑制する第 3 元素添加の効果を明らかにしたものである。

論文の主な内容及び成果は以下のとおりである。

- (1) オーステナイト系各種 Fe-Cr-Mn および Fe-Cr-Ni 合金の電子線照射により導入される点欠陥は二次欠陥を形成すると同時に結晶粒界で合金成分である Fe, Cr, Mn および Ni 濃度を変化することを観察し、W, V などの第 3 元素添加で抑制できることを明らかにした。
- (2) 2 次欠陥集合体の成長速度の温度依存性から原子空孔の移動の活性化エネルギーを求め、原子空孔は拡散過程で溶媒原子よりも大きい溶質原子に捕獲されることを実験的に立証した。
- (3) 照射点欠陥の流入する結晶粒界で空孔と強く相互作用する溶質濃度の減少の結果、相は不安定化する。一方、格子間原子と優先的に相互作用する小さい溶質原子の濃度は増加することを明らかにしている。
- (4) 最後に、照射誘起偏析の抑制には、点欠陥の有効濃度を減少させる第 3 元素の添加が有効であることを提案している。

以上のように、本研究はオーステナイト系各種 Fe-Cr 基合金の照射誘起現象を超高圧電子顕微鏡による電子線照射と直接観察から研究し、点欠陥と溶質原子が強く相互作用し、その作用に起因する照射誘起偏析によって溶質濃度を変化することを明らかにすると共に、その抑制に対する合金元素の添加効果を明確にしたものであり金属材料工学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。