

電子線照射下における合金結晶粒界移動に 及ぼす溶質原子のサイズ効果

学位論文内容の要旨

本研究は、原子炉及び核融合炉用ステンレス鋼の開発を行う上で不可避な問題である、照射誘起偏析挙動を伴う結晶粒界移動現象の解明を目的として行われた。微視的観点から照射損傷の素過程を把握かつ理解するため、超高压電子顕微鏡を用いた模擬照射実験を行い、照射損傷過程における結晶粒界移動に及ぼす結晶方位の影響、粒界移動現象とりわけ照射初期の潜伏期間における粒界移動の易動度に及ぼす点欠陥、溶質原子の影響、ならびに照射誘起偏析と粒界移動の関係について解明し、オーステナイト系ステンレス鋼の合金設計に対して溶質原子のサイズ効果の点から提案した。

本論文は8章から構成されている。

第1章では、材料における照射効果、原子炉及び核融合炉の構成材料に関する研究背景と課題、さらに本研究の目的及び本論文の構成について述べた。

第2章では、現在まで行われてきた粒界構造研究の推移と概略を述べ、本研究に用いた結晶粒界の性格を簡潔に表示する方法について説明した。次いで、照射下における結晶粒界移動現象の解析に指針を与えるべく、熱的平衡条件下における粒界移動(熱拡散誘起粒界移動現象)と粒界構造の関係、あるいはその原子論的解釈についてまとめた。

第3章では、本実験に採用した超高压電子顕微鏡による電子線照射実験の特徴と意義、および電子線照射による原子の弾き出し損傷素過程について説明し、さらに粒界近傍における溶質濃度分布測定の方法及び特徴について述べた。

第4章では、実際に用いられているオーステナイト系ステンレス鋼とNi基モデル合金の比較を行った。合金における点欠陥(原子空孔及び格子間原子)の拡散機構が溶質原子のサイズ効果に従うことを念頭に、オーステナイト系ステンレス鋼とNi基合金を作製した。結晶系を維持しながらサイズ効果を議論するためには、Fe基であるステンレス鋼は条件を満たすことができない。そこで本研究では二元系で、かつ面心立方晶であるNi基合金を用いた。本章ではそのモデル合金のステンレス鋼との適合性について、照射下粒界偏析挙動、粒界移動挙動等から検討している。粒界における照射誘起偏析は、溶質原子のサイズ効果に従った点欠陥の拡散により、アンダーサイズ原子(Ni, Si)の濃縮及びオーバーサイズ原子(Al, Cr)の枯渇が認められた。また固溶限による違いに関しては、本実験中において明確な析出物などが観察されなかった。これは照射下での非平衡状態であり、さらに短時間照射のため、粒成長の進行が充分でないことが原因と考えられる。以上から本実験における条件では、析出物などの影響はほぼ無視できると判断された。また、結晶粒界移動挙動に関してステンレス鋼および、Ni-Si二元合金で比較を行った。両合金とも照射温度が高温であるほど粒界移動量が増加する傾向があり、さらに粒界移動速度は照射量に依存した変化が見られた。以上より、結晶粒界移動挙動を議論する上で、ステンレス鋼の代わりにNi基モデル合金を用いることの妥当性を示した。

第5章では、粒界移動に及ぼすアンダーサイズ合金種の効果について論じた。Ni-1, 3, 5wt%Si合金を作製し、照射誘起粒界移動に及ぼす照射温度、溶質濃度の影響を詳細に調査した。各合金において粒界移動が認められ、その量は照射温度と溶質濃度に依存することを明らかにした。そして、粒界移動速度の変化から、粒界移動挙動は潜伏期間およびステージ1～3の4つに分けられることを示した。二次欠陥等の他の影響が少ない照射初期の潜伏期間、ステージ1について詳細に調査した。照射開始から粒界移動開始までの潜伏期間は、溶質が低濃度、照射温度が低温であるほど長い傾向を示した。結晶粒界移動の易動度は、アンダーサイズ溶質原子の濃度と照射温度に依存することが明らかとなった。前者から粒界に流入する格子間原子中のアンダーサイズ溶質原子の割合が多いこと、後者から粒界に流入する原子空孔もまた粒界移動に関与することが明らかにした。また、ステージ1の粒界移動速度および潜伏期間に関する活性化エネルギー値より、粒界移動の主因は格子間原子の拡散と結論づけた。格子間原子はアンダーサイズ原子と混合ダンベルを形成することにより容易に拡散することを考慮し、格子間原子の粒界への拡散は粒界移動の易動度を増加させると結論づけた。また、顕著な粒界移動が生じる場合、粒界近傍における二次欠陥密度は低く、点欠陥の粒界への流入量が大きいことが示され、このことは、粒界移動距離と点欠陥の粒界への流入量の間に相関関係があると結論づけた。

第6章では、粒界移動に及ぼすオーバーサイズ合金種の効果について論じた。オーバーサイズ溶質原子効果を調べるためにNi-1, 3, 5wt.%Al合金を、またNi-Si合金にオーバーサイズ溶質元素添加の効果を調べるためにNi-3wt.%Al-3wt.%Si合金を作製した。Ni-Al系合金は、結晶粒界において粒界偏析(枯渇)が見られたが、溶質濃度、照射温度に関わらず粒界移動が認められなかった。またNi-Al-Si系合金は照射誘起偏析によりオーバーサイズ溶質原子であるAlが粒界シンクで枯渇し、アンダーサイズ溶質原子であるSiが濃縮することが示され、さらに粒界移動も認められた。しかし、Ni-Si系合金に比べ、粒界移動量、粒界偏析量のいずれもが抑制されたことが明らかになった。このことから、照射により導入された原子空孔がオーバーサイズ溶質原子に捕捉され、より多くの格子間原子と再結合を起こしたため、粒界シンクへの点欠陥の流入量がNi-Si系合金に比べて減少したことを示している。以上のことから、結晶粒界移動は照射により過剰に導入された点欠陥が溶質原子と相互作用を起こし、粒界シンクへ流入し、粒界面が再配列することにより起こることが明らかとなり、オーバーサイズ溶質原子添加により照射誘起粒界偏析を伴う粒界移動現象を抑制できると結論づけた。

第7章では、粒界移動及び照射誘起偏析に関して粒界面方位の関係および潜伏期間の点欠陥流入挙動について概説し、簡易モデルによる解析を試みた。粒界移動は稠密面が成長するように生じ、粒界移動の有無と粒界を挟んだ面方位の関係、および粒界移動の有無による粒界移動量、結晶粒界付近の組織の二次欠陥量の変化を示した。また、潜伏期間における活性化エネルギーの値と第5章で示した粒界移動速度における同値との比較ではよい一致が得られ、粒界移動挙動を点欠陥の流れから示すことができた。本研究結果から得られた知見を基に、潜伏期間において粒界シンクへの点欠陥流入量と、新たな粒界面の発生を簡易なモデル化し、粒界の再配列並びに粒界の移動に関わる点欠陥の量の関係を示した。この結果は、粒界移動の易動度に及ぼす格子間原子とアンダーサイズ溶質原子の混合ダンベルの流入による影響が大きいことを明示していると結論づけた。

以上、本論文は照射下粒界移動、照射誘起偏析と溶質のサイズ効果の関係について、基礎的立場から解明し、オーバーサイズ溶質元素の添加により照射誘起偏析・粒界移動現象を抑制できることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 平七郎
副 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 教 授 大 貫 惣 明

学 位 論 文 題 名

電子線照射下における合金結晶粒界移動に 及ぼす溶質原子のサイズ効果

原子炉の安全と長寿命化、あるいは核融合炉の開発において、耐中性子照射特性に優れた材料開発は緊急の課題であり、オーステナイト系ステンレス合金鋼を中心に研究されている。その基礎研究として、中性子照射をシミュレーションした電子線照射実験による内部組織変化の直接観察とその動的なプロセスの解析が重要である。

本論文は、超高圧電子顕微鏡を用い電子線による加速シミュレーション照射とその場観察法により、材料の性質に深く関与する合金結晶粒界挙動、並びに結晶粒界における合金元素濃度変化を照射導入点欠陥と溶質原子サイズ効果に着目し、多元系合金であるオーステナイト系ステンレス鋼中の照射下での結晶粒界移動現象に及ぼす溶質原子効果を、純 Ni 基 2 元モデル合金を用い原子サイズ効果の観点から材料組織学的に解明したものである。

本論文の成果は以下のように要約される。

第 1 章では、原子炉、及び核融合炉の構成材料の照射効果と材料学的な課題を指摘している。

第 2 章では、従来までの研究の背景を述べ、結晶粒界移動現象と粒界構造との関係を論じている。

第 3 章は、電子線照射シミュレーション実験の意義、及び電子線照射による損傷素過程を説明し、結晶粒界における溶質濃度変化との関連を述べている。

第 4 章では、オーステナイト系ステンレス合金鋼と Ni 基モデル合金を結晶構造、溶質原子サイズ効果の類似特性について比較論じている。合金中の合金元素の拡散は原子空孔、及び格子間原子の各点欠陥とサイズ効果による溶質原子との相互作用に律速されることを考慮し、オーステナイト系ステンレス合金鋼、並びに Ni-Si 系合金を溶製し、電子線照射実験を行った。照射により結晶粒界上で溶質原子濃度が変化し、ステンレス鋼では、アンダーサイズ溶質原子である Ni 濃度が増加し、オーバーサイズ原子の Cr 濃度が減少することを観察した。Ni 基合金の場合も同様に、Ni 母金属より原子サイズの小さい溶質原子の Si は粒界で濃化し、大きい溶質原子の Al が枯渇することから、両合金における溶質原子の偏析は原子サイズ効果に従うことが確認された。さらに、ステンレス鋼、及び Ni-Si 合金で

は、照射下で結晶粒界移動が容易に起こることを観察し、その粒界移動挙動を検討した結果、照射温度が高い程粒界移動量は増加し、その移動速度は照射時間と共に数段階で変化することを見出した。

第5章では、照射誘起粒界移動過程と照射温度並びに溶質濃度の効果について、Ni-1, 3, 5 wt%Si合金を用い調べた。いずれの合金においても照射により結晶粒界の移動が観察され、一定の照射時間後の粒界移動量は照射温度、及び溶質濃度に依存することが示された。また、粒界移動は一定の潜伏期間を経た後、急速な速度で移動を開始し、一定の時間後その移動が大きく減少した。照射を更に継続すると、再び速い速度で同一の粒界が移動を開始することを観察した。粒界移動開始までの潜伏期間は、Si濃度が高く、また照射高温が上昇するに伴い短くなる傾向を示した。即ち、粒界移動の易動度が、アンダーサイズSi溶質原子の濃度と照射温度に強く依存することを明らかにした。最初の結晶粒界が移動を開始した直後の粒界移動速、並びに潜伏期間に対する照射温度の関係から得られた、粒界移動の活性化エネルギーから、粒界移動現象は、格子間原子と相互作用し、粒界に拡散流入するアンダーサイズ溶質原子であるSiの粒界拡散と粒界面での原子の再配列と関係していることが解明された。

第6章は、粒界移動に及ぼすオーバーサイズ溶質原子の効果を検討した。Niより原子サイズの大きいAlを添加した Ni-1, 3, 5 wt.%Al 合金及びSiとAlを複合添加した Ni-3wt.%Si-3wt%Al- 合金を電子線照射した結果、まず、各濃度の Ni-Al 2元合金では、粒界においてAlの枯渇が認められた。しかし、いずれの合金においても粒界の移動は観察されなかった。一方、Ni-Si-Al系合金の場合、粒界ではAl濃度が減少する一方、Siは濃化することが認められ、さらに、結晶粒界が移動することが観察された。しかし、純 Ni-Si 2元合金に比較して、粒界移動量および粒界偏析量とも抑制傾向にあることを見出している。この結果から、照射により導入された原子空孔がオーバーサイズ溶質原子であるAlに捕捉され、同時に導入された格子間原子との再結合が促進され、粒界へ流入するSiの流入量がNi-Si 2元合金に比較して減少することが示唆された。

第7章では、Ni基合金とオーステナイト系ステンレス鋼における結晶粒界移動に及ぼす溶質原子サイズの効果を比較考察し、ステンレス鋼における照射下での結晶粒界移動は、アンダーサイズ原子であるNiの粒界偏析を伴う、粒界面での偏析原子の再配列によることをモデル合金による実験から明らかにした。さらに、結晶粒界移動、及び粒界偏析の抑制にオーバーサイズ原子の添加が有効であることを提案した。

これを要するに、著者は、照射下における結晶粒界移動に及ぼす溶質原子サイズ効果に注目し、電子線照射による、その場観察によるシミュレーション照射実験に基づき、材料の照射下粒界移動挙動を基礎的に研究し、核分裂炉、及び核融合炉構成材料の開発に対し多くの基礎的知見を明らかにしたもので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、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。