

イオンビームを用いた鉄鋼材料の結晶粒微細化とその機構の解明

物質・材料研究機構 村山光宏、韋 富高、津崎兼彰
東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

強ひずみ加工による金属材料の結晶粒微細化は、材料の高機能・高強度材料のための一手法として活発に研究が行われていると共に、近年ではこの結晶粒微細化のメカニズムの解明に関心が寄せられている。結晶粒の微細化が生じるためには構造欠陥の局所的な集中が必要と考えられているが、欠陥濃度を定量的に測定することが困難であり、結晶粒径との関係は明らかになっていない。重イオン照射は材料の任意の位置において局所的に高濃度の非平衡欠陥を生成することができることから、局所欠陥濃度の変化による結晶粒の微細化過程を解析することが可能である。また、重イオンによる結晶微細化を、特に材料の機能性発現に重要である表面近傍の結晶粒サイズ制御と合金元素添加を同時に行うことが可能な強ひずみ加工手法、として検討することも目的とした。

2. 研究経過

予備実験として透過型電子顕微鏡(TEM)観察用薄膜に加工した純鉄および純銅に室温で加速電圧 450keV、照射量 $10^{17}/\text{cm}^2$ の条件で重イオン照射を行い、それぞれの組織変化を調べた。ところで、打ち込まれた金属イオンは飛程付近を中心として分布に広がりをもつため、特に表面近傍～飛程深さでの組織変化を解析するためには、深さ方向(イオンの侵入方向)沿って組織観察を行う必要がある。そこで、10mm 角のバルク試料をイオン照射した後 FIB 加工により表面から 10 ないし 20 μm 程度の深さまでを断面観察できる試料を作製した。

3. 研究成果

予備実験の結果、純鉄では高密度の $\{112\}_{\text{bcc}}$ 変形双晶が 10nm 程度の間隔で結晶粒中に形成されたのに対し、純銅ではサブグレイン組織が観察された。銅→銅と銅→鉄ではじき出しエネルギーなどはほとんど変わらないため、材料に付与されたひずみ(加工量)はほぼ同程度と考えてよい。従って、この結果は銅試料では同じ加工量において塑性変形がより進んだことを示している。銅試料で形成されたせん断帯の幅は 200nm 程度であり、一般的な室温での強ひずみ加工によって形成された純銅の微細粒組織での平均粒径も約 200nm である。バルク材の強ひずみ加工において平衡結晶粒径はせん断帯幅と同程度であることが多いため、このまま照射量を続けた場合には平均粒径 200nm の微細粒組織を得ることができると推察される。従って、この予備実験の結果から、イオン照射は材料表面における結晶粒微細化手法として十分利用しえることが明らかとなった。

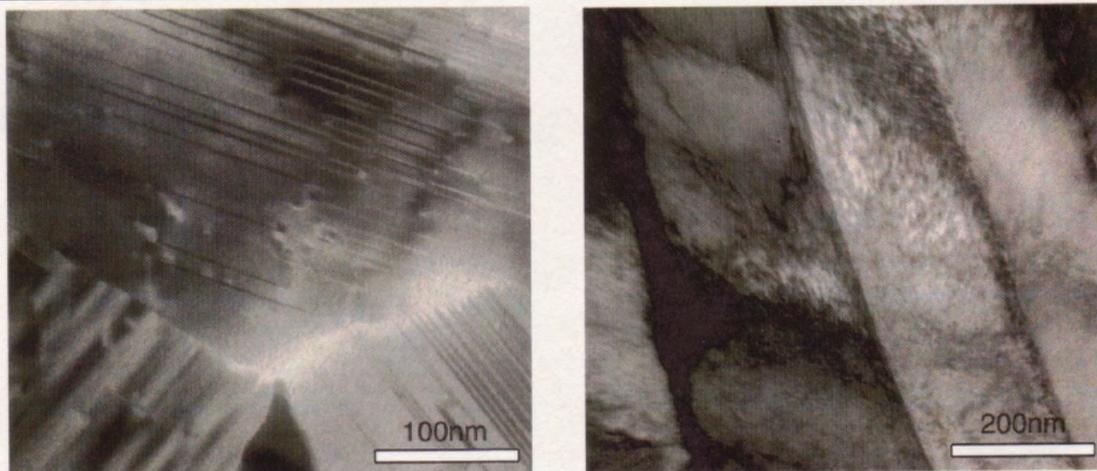
次に、あらかじめ強ひずみ加工により平均粒径 200nm の微細粒組織を作りこんだ試料に室温でイオン照射を行い、組織変化を調べた。微細粒組織は粒界の体積率が多いため、通常の加工方法では欠陥・組織の動的回復が生じやすい。そこで、イオン照射により結晶粒中にさらに大量の点欠陥を導入し、組織の二次変化を生じさせることを目的としたが、粒径の変化は観察できなかった。加工ままの組織では結晶粒中に比較的多くの転位が残存しており、これが点欠陥の消滅を促進したためさらなる結晶粒径の微細化をもたらすようなひずみ(欠陥)の蓄積が生じなかったと考えられる。これに関しては、微細粒組織を作りこんだ試料を再結晶を起こさない程度の低温で焼鈍し、欠陥の回復を行った上でイオン照射を行うことで回避できると考えている。

詳しい組織解析結果の一部を H16 年 9 月に開催されたワークショップ「イオンビームを用いた高機能材料の創製」において報告した。また、バルク試料の断面方向観察については、試料最表面から深さ方向に損傷を与えず薄片化を行うための準備が必要であったが、現在結果の解析を進めている。

4. 発表(投稿)論文

現在のところなし。

別紙 (作成書式)



図：イオン照射後にみられた(左)純鉄および(右)純銅の典型的な微細組織。純鉄では高密度の $\{112\}_{bc}$ 変形双晶が10nm程度の間隔で結晶粒中に形成されたのに対し、純銅ではサブグレイン組織が観察された。

バナジウム合金の溶接性に及ぼす不純物及び溶接後熱処理の影響

核融合科学研究所 室賀健夫、西村新、長坂琢也、鈴木晶大、田中照也
東北大学金属材料研究所 松井秀樹、鳴井実

1. はじめに

低放射化バナジウム合金は核融合炉用の有力な候補材料であるが、これまでの研究のほとんどが研究室規模溶解によるものであったため、試作合金の量の制限から溶接特性は明らかにされてこなかった。本研究ではバナジウム合金の溶接特性の評価を行う。また、バナジウム合金の機械的特性に大きな影響を及ぼす不純物 C, N, O の挙動と特性変化の影響を明らかにし、バナジウム合金において最適な溶接条件について指針を得ることを目的とする。

2. 研究経過

平成 13 年度は、V-4Cr-4Ti モデル合金における不純物効果についての基礎データを取得し、合金中における不純物の挙動について検討した。平成 14 年度は実用に近い大量溶解共通合金 NIFS-HEAT-2 を用いて溶接部周辺の機械的特性を明らかにした。さらに、モデル合金で得られた基礎データとの比較から溶接部周辺の不純物の挙動を検討した。平成 15 年度は、溶接材の中性子照射実験に着手し、中性子照射硬化・脆化を評価し、その機構について検討した。平成 16 年度は中性子照射後の熱処理による、照射硬化・脆化、照射欠陥組織の回復の挙動を明らかにし、照射後機械的特性の観点から最適な溶接条件、特に溶接後熱処理について検討した。

厚さ 4 mm の NIFS-HEAT-2 板材を溶接素材とし、広島大学工学部で YAG レーザを用いて、ビード・オン・プレート溶接を行った。表 1 に溶接前後の C, N, O 不純物濃度を示す。溶接金属及び母材から V ノッチシャルピー衝撃試験片 (1.5 サイズ: 1.5 × 1.5 × 20 mm, 1/3 サイズ: 3.3 × 3.3 × 25.4 mm)、硬さ試験片 (5 × 30 × 1 mm)、電子顕微鏡用試験片 (φ3 × 0.25 mm) を採取した。シャルピー試験片におけるクラックの進展方向は溶接方向と同一である。中性子照射には 1.5 サイズ衝撃試験片を用いた。JMTR (Japan Materials Testing Reactor) にて 563 K で $4.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ (0.08 dpa) まで中性子照射し、照射後焼鈍 (673-1073 K × 1 hr)、ピッカーズ硬さ試験 (100 g × 30 sec)、シャルピー衝撃試験、透過電子顕微鏡観察を行った。

表 1 NIFS-HEAT-2 板材 (4 mm 厚) の溶接前後の化学組成

	mass percent		mass ppm		
	Cr	Ti	C	N	O
Before weld	4.00	4.02	51	123	139
Weld metal			49	129	158

3. 研究成果

3-1. 溶接材の照射特性

溶接金属及び母材の照射前衝撃特性は非常に良好で延性脆性遷移温度 (DBTT) は液体窒素温度 (77 K) 以下であった。照射後は、母材は衝撃値の低下が見られたものの、依然として DBTT が 77 K 以下であった。これに対し、溶接金属は 77 K で脆性破壊し DBTT が 113 K まで上昇した。DBTT が 113 K であれば構造材料としては十分といえるが、溶接金属は母材と比較して、より照射脆化することが明らかになった。

3-2. 照射後熱処理による照射脆化の回復

溶接金属の脆化の原因は、溶接ままの状態でも母材と比較して硬いことに加え、照射硬化もより大きいことにあると考えられる。図 1 に照射前後の溶接金属、母材の硬さ、そしてこれらを熱処理した後の硬さを示す。照射後 (irrad.) の母材 (BM) の硬さは 873 K 以上の熱処理で照射前 (unirrad.) の硬さと同程度になるのに対し、照射した溶接金属の硬さが照射前と同程度になるまで回復するためには、より高温の 1073 K の熱処理が必要であった。図 2 に、照射前 (as-welded)、照射後 (as-irrad.) さらに照射後熱処理した (irrad. + annealing) 後の硬さと、77 K でのシャルピー衝撃試験における吸収エネ

ルギーを示す。硬さの減少とともに吸収エネルギーは大きくなり、脆性破壊を示した照射後の溶接金属でも、1073 K で照射後熱処理して硬さを回復させれば、照射前と同等の吸収エネルギーが得られることが示された。溶接金属においても、母材と同様に照射硬化の抑制、回復によって照射脆化を回避できることが明らかになった。

3.3. 溶接後熱処理による照射脆化の抑制

組織観察では、溶接金属でも母材と同じ大きさ、タイプ、数密度の照射欠陥（転位ループ）が発生することが示された。照射欠陥組織が同じでも照射硬化量が異なるのは、母材に存在する Ti-C, N, O 析出物が溶接によって固溶され、この C, N, O 不純物が転位ループに集積して障害物強度を高めているのが原因と考えられる。よって、溶接によって固溶した不純物を照射前に熱処理で再析出させてやれば照射硬化が抑制できることが期待される。平成 15 年度の研究において、873 K 以上の溶接後熱処理すれば溶接金属で再析出が起り、照射硬化が抑制されることが明らかになっている。この再析出処理の最適条件を求めるため、熱処理温度を変えて衝撃試験を行った結果を図 3 に示す。低温（873, 973 K）では微細高密度析出による析出硬化、高温（1223 K）では析出物粗大化が起り脆化するが、中間の 1073 K の熱処理で良好な衝撃特性が得られることが明らかになった。

4. まとめ

低放射化バナジウム合金 NIFS-HEAT-2 (V-4Cr-4Ti 合金) の溶接材では、溶接金属が母材に比較して大きな照射硬化、脆化を示す。溶接金属では、照射後熱処理による照射硬化、脆化の回復にも、母材に比較して高温が必要である。これらは溶接金属母相に固溶している不純物 C, N, O と照射欠陥の相互作用が原因であると考えられる。照射前の溶接後熱処理によって Ti-C, N, O を析出させてやれば照射硬化、脆化は抑制できると考えられ、その最適条件として 1073 K×1 hr を得た。

5. 発表（投稿）論文

- [1] Effect of Impurity Levels on Precipitation Behavior in the Low-Activation V-4Cr-4Ti Alloys, N. J. Heo, T. Nagasaka, T. Muroga and H. Matsui, J. Nucl. Mater., vols. 307-311, p. 620-624, 2002.
- [2] Impact Properties of NIFS-HEAT-2 (V-4Cr-4Ti) after YAG Laser Welding and Neutron Irradiation at 563 K, T. Nagasaka, N. J. Heo, T. Muroga, A. Nishimura, H. Watanabe, M. Narui and K. Shinozaki, J. Nucl. Mater., vols. 329-333, p. 1539-1543, 2004.

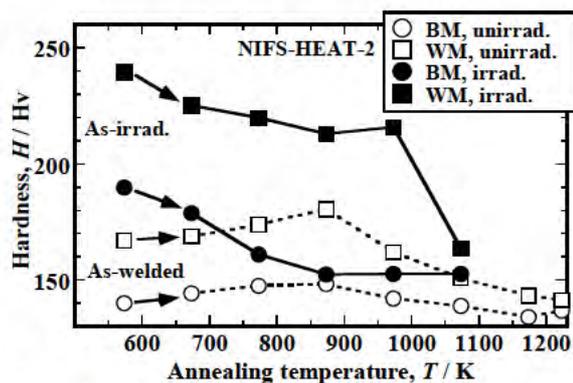


図 1 溶接金属 (WM) 及び母材 (BM) の照射後焼鈍 (1 hr) による硬さの回復挙動

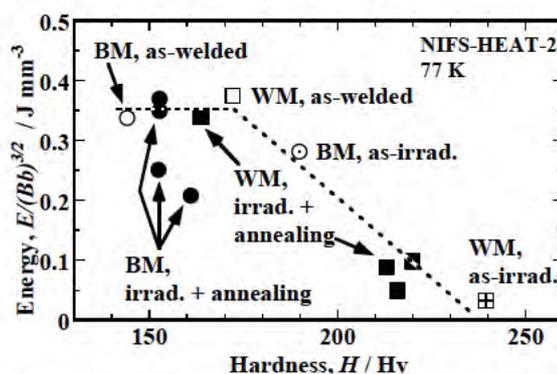


図 2 硬さと衝撃エネルギーの相関 (1.5 サイズ衝撃試験片)

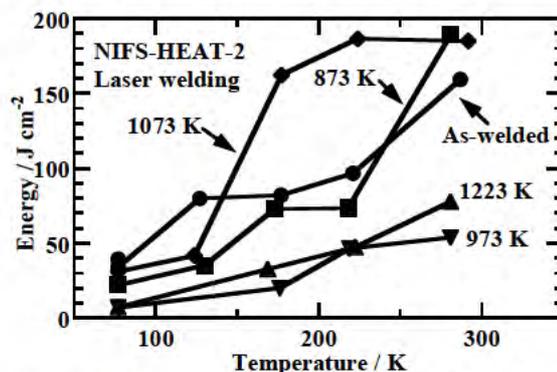


図 3 衝撃特性に及ぼす溶接後熱処理 (1 hr) の影響 (1/3 サイズ衝撃試験片)

原子炉压力容器寿命評価に関わる材料照射基礎研究

京都大学エネルギー理工学研究所 木村晃彦, 笠田竜太, 斉藤匡史
東北大学金属材料研究所 松井秀樹

1. 背景と目的

これまでに我々は、鉄二元系合金の中性子照射硬化挙動を調べ、Fe-Mn合金が種々の鉄二元系合金の中でも極めて顕著な照射硬化を示すことを見出した。Mnは軽水炉压力容器鋼の添加元素の中で最も添加量が多く、照射硬化への寄与が大きいのにも関わらず、維持基準に不可欠な照射脆化予測式の対象元素になっていない。また、Mnの影響は比較的高照射量域 (10^{19} n/cm²以上：運転年数30年以上)において顕著になる傾向を示しているため、長寿化に対応する照射量域における照射量依存性を詳細に調べておく必要がある。そこで、本研究ではFe-Mn系合金における照射硬化の照射量依存性を明らかにするとともに、当該合金における照射硬化機構を解明することを目的とする。

2. 実験方法

Fe-0.8atMn合金を溶体化処理した後、氷水中に急冷した。引張試料およびTEM試料を作製し、JMTRにて3つのキャプセルを用いて3種類の照射量まで中性子照射を行った。照射温度は290°Cである。フルエンスモニターやキャプセル中の試料装填位置から各キャプセルの照射量を見積もった結果、それぞれ、 4.6×10^{19} 、 5.3×10^{19} 、 6.9×10^{19} n/cm²である。照射後、室温にて引張試験を引張速度、 6.67×10^{-4} /sで行った。TEMにて照射後の組織観察を行った。

3. 研究成果

照射硬化量の照射量依存性の結果を図1に示す。横軸は中性子フルエンスである。Fe-Mnを除くすべての合金元素において、照射硬化の中性子フルエンス依存性は確認されなかった。すなわち、Fe-Mn以外の合金における照射硬化は既に飽和状態にあると考えられる。特に顕著な照射硬化を示しているのはFe-Cu合金であるが、実験範囲内の照射量において一定の値を示しており、Cuの照射促進析出が当該実験の照射量以下で既に終了していることを示唆している。

Fe-Mnに関しては、照射硬化量は 5.3×10^{19} n/cm²付近を境に顕著に増加することが判明した。鉄中のMnの固溶度は高く、照射後の電気抵抗測定実験結果からはMnの照射誘起析出は考えにくい。そこでTEM観察した結果、Fe-Mn合金においては極めて高密度で微細な転位ループが形成されており、純鉄と比較すると、平均直径が1/5であり、数密度は100倍に及んでいることが判明した(表1参照)。

4. まとめ

本研究において観察されたFe-Mn合金のフルエンス依存性における閾値は压力容器鋼のそれに一致してはいないが、閾値を超えて急激に増加する傾向は極めて類似している。閾値の大きさを比較すると、高Cu压力容器鋼(0.02dpa)、低Cu压力容器鋼(0.04dpa)、Fe-Mn合金(0.08dpa)と合金系が複雑になるほど、また、銅濃度が増大するほど小さくなる傾向がみられる。このように、压力容器鋼の長寿化の場合の照射硬化・脆化は、当該鋼に最も多量に含まれているMnの影響を強く受けている可能性が指摘される。今後は、Fe-Mn-C系の合金を作製し、压力容器鋼の組織と類似の組織を持つ場合の挙動を調べる必要がある。

5. 発表論文

"Irradiation Hardening and Microstructural Evolution in Fe-Cu Model Alloys", T. Kitao, R. Kasada, A. Kimura, H. Nakata, K. Fukuya, H. Matsui and M. Narui, ASTM-STP 1447, (2004) 365-375.

"Factors Controlling Irradiation Hardening of Iron-Copper Model Alloy", T. Kudo, R. Kasada, A. Kimura, K. Hono, K. Fukuya and H. Matsui, Material Transactions, 45 (2) (2004) 338-341.

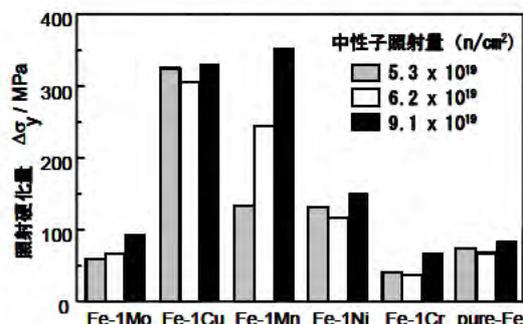


図1：純鉄および鉄合金の中性子照射硬化量の照射量依存性 (JMTR 温度制御照射、290°C)。

表1：JMTR照射によって純鉄とFe-Mn合金中に形成された転位ループの平均サイズ及び数密度

Material	平均サイズ (nm)	数密度 ($\times 10^{20} \text{m}^{-3}$)
pure-Fe	24.5	3.0
Fe-Mn	5.3	330

Fe 中の Cu 析出過程における格子間原子の寄与に関する研究

九大・応力研 蔵元英一、九大・総理工 鬼塚貴志、
東北大・金研大洗 永井康介、長谷川雅幸

1. はじめに

原子力材料とくに軽水炉圧力容器鋼の照射脆化に関して最近、陽電子消滅計測法、アトムプローブ法、計算機シミュレーションなどを駆使して総合的に研究が進められている。特に陽電子消滅 CDB 法 (Coincidence Doppler Broadening 法) は鉄中の特定元素 (Cu、Ni その他) の挙動の検出に非常に有効であることが実証されて以来、この問題に多大な貢献をしてきた。さらに本研究においては、低温電子線照射後の CDB 測定および電気抵抗測定による等時焼鈍回復過程の、特に低温域を詳細に調べることにより、Cu 析出に対する格子間原子の役割を明らかにしていく。

2. 研究経過

高純度の Fe-Cu モデル合金を、高周波加熱水素中帯溶解法 (Fe) および高周波加熱水素中帯レベリング法 (Fe-Cu) により作成し、高温 (825 °C、4hr) より急冷することにより Cu 原子を強制固溶させた試料を準備した (Cu 濃度 0.05 - 0.6%、比較材として純 Fe)。これらの試料に対して低温電子線照射によって原子空孔と格子間原子が導入されるが、ステージ III 以下の温度における Cu の析出が観察されるかどうか注目する。

3. 研究成果

CDB 測定によって得られた ratio curve (比率曲線) および S-W プロットから、Cu 原子の移動、集合、析出物形成過程の追跡が可能になった。S 値は空孔が導入されると増加し、W は減少する。すなわち右下がりになる。一方、Fe と Cu (bcc) では後者の方が W が大きいので図で上に位置する (ほぼ平行に)。Fe-Cu 合金の低温照射後の等時焼鈍回復過程では、Cu の析出のない低温では Fe の単一空孔の位置におり、150K 以上では温度の上昇とともに Fe の場合のラインからずれて左上方に向かう。すなわち Cu の析出物の形成がすでにこの温度で開始している。さらに、電気抵抗測定による等時焼鈍回復過程において 140K、155K 付近に明確な回復ステージが見られた。一方、陽電子消滅寿命測定による等時焼鈍回復過程においてこの温度域では第 2 成分がほぼ一定 (280K まで) であり、格子間原子と空孔との再結合は起きていない。したがって 140K からすでに Cu の析出が開始していることが明らかになった。具体的機構に関しては諸説あるがミクストダンベル機構が現象の説明には好都合である。

4. まとめ

Fe-Cu 合金の低温照射後の陽電子消滅測定および電気抵抗測定から、原子空孔のみならず格子間原子が Cu 原子の析出への寄与が浮き彫りになってきた。

5. 発表論文

Irradiation-Enhanced Cu-Precipitation in Fe-Cu Alloys Studied by Positron Annihilation Spectroscopy and Electrical Resistivity Measurement, T. Onitsuka, M. Takenaka, H. Abe, E. Kuramoto, H. Ohkubo, Y. Nagai and M. Hasegawa, Mat. Sci. Forum, Vol.455-456,(2004) pp168-170.

原子炉圧力容器鋼モデル合金の変形挙動の研究

京大・原子炉 義家敏正、三苫幸太郎、甲斐元崇、徐虬、佐藤紘一

東北大・金研 松井秀樹

1. はじめに

金属材料の塑性変形は、殆どの場合転位機構によることは良く知られている。しかし、変形量が同じでも変形方法により変形後に観察される欠陥構造は異なる。変形中の転位の動きとそれによる点欠陥生成が異なると考えられるが、そのメカニズムは十分には解明されていない。

1%以下のCuを含むFe-Cu合金は、原子炉圧力容器鋼中のCuの析出を研究するためのモデル合金として使われている。この合金を室温で圧延すると、歪み量20%の変形でCu析出が起きるとOnitsuka等により報告されている。Fe中のCuは固溶度が室温では殆どない。原子空孔によりCuが運ばれるとCuは析出する。本研究では、Fe-0.6at.% Cu合金にCu析出が起こらない程度の変形を行い、焼鈍後のCu析出量を調べることで、変形中の点欠陥生成に関する知見を得ることを目的とした。変形は引張り変形(tensile deformation)、圧延変形(rolling)、圧縮変形(compression)の3種類を行った。

2. 研究経過

プラズマジェット溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中にて数度溶解することにより、Fe-0.6wt%Cu合金を作成した。試料整形後、真空中1423Kで2時間焼鈍することにより均一化処理を行った。さらに1223Kで1時間焼鈍を行い、最終処理として水焼入れを行った。その後、試料は圧延機をもちいた圧延変形、油圧プレスを用いた圧縮変形および引張試験器を用いた引張り変形により10%変形した。

測定は、陽電子消滅寿命測定法、同時計測ドップラー広がり法(CDB: Coincidence Doppler broadening)透過電子顕微鏡法(TEM: Transmission electron microscopy)を用いて調べた。室温で測定後、各々を723Kで1時間の焼鈍を行い再度室温で測定した。

3. 研究成果

Table 1に陽電子消滅寿命測定の結果を示す。変形前は2成分に分解できず、寿命は110psであった。焼鈍前では圧縮変形のMean lifetimeが135.0psecと最も高いため、欠陥の総量は最も多いといえる。また、圧延変形と引張り変形ではほぼ同じである。一方、引張り変形のLong lifetimeは206.1psecであり、複空孔ができていていることを示している。圧延変形と圧縮変形のLong lifetimeは単空孔の寿命の190psecよりもはるかに小さい。これは空孔が集合体を形成しておらず、主に転位にトラップされており、さらに転位の寿命成分とうまく分離できなかったため、転位成分との平均を表していると考えられる。

焼鈍後においては、Mean lifetimeとLong lifetimeは全ての変形においてほぼバルクの値の110psec前後であることから、空孔はほとんど消滅したといえる。表中の赤字は最高の値を示す。

Fig.1に焼鈍前と焼鈍後のS-W相関図を示す。これはCDB測定の結果より、SパラメータおよびWパラメータはそれぞれ電子の運動量が $4 \times 10^{-3}mc$ 以下の領域および 20×10^{-3} から $30 \times 10^{-3}mc$ の領域の総カウント数に対する割合である。ここで m は電子の静止質量、 c は光速である。

圧延変形が一番Sパラメータの減少が大きく、ほぼ焼鈍した純Feのレベルまで回復している。これは陽電子消滅寿命の結果とも一致している。一方、圧縮変形や引張り変形では、欠陥が450での焼鈍後も残存していることが分かる。また、圧縮変形と引張り変形を比較すると変形直後の欠陥量はほぼ同じにも係わらず450での回復が大きく異なっている。転位の斬り合いやジョグをもつ転位の移動により原子空孔が生成し、空孔量が高ければ原子空孔集合体ができる。原子空孔あるいは原子空孔集合体から解離した原子空孔により、Cuが運ばれ析出する。従って、圧延変形、圧縮変形、引張り変形によってできる原子空孔及び原子空孔集合体の総数は、圧縮変形が他の変形と比べて多いといえる。圧縮変形では多くのすべり系が働き、交差すべりが起こり、転位の斬り合いと上昇運動がし易いと考えられる。一方、圧延変形や引張り変形では、一軸性の伸びであるので圧縮変形よりも単純な変形である。

圧延変形と引張り変形では変形により導入される原子空孔及び原子空孔集合体の総数がほぼ同じであるが、Cuの

析出量は圧延変形が多く、引張り変形が少ないという結果が得られた。これは、Cu の拡散に寄与する実行的な原子空孔量は引張り変形よりも圧延変形の方が多いことを意味する。TEM 観察結果を考慮すると、引張り変形後の転位組織はより広がっていることにより、原子空孔が転位に吸収され Cu の拡散に寄与し難いと結論される。

Table 1 塑性変形後の Fe-Cu 合金の陽電子寿命測定結果。

Method of deformation		Mean lifetime (psec.)	Long lifetime (psec.) (intensity(%))	Short lifetime (psec.) (intensity(%))
Rolling	Before annealing	122.7	129.5(56.9)	23.7(43.1)
	After 1h of annealing at 723K	101.7	—	—
Compression	Before annealing	135.0	145.9(74.5)	83.3(25.5)
	After 1h of annealing at 723K	111.6	117.8(79.1)	78.1(20.9)
Tension	Before annealing	124.6	206.1(17.5)	102.9(82.5)
	After 1h of annealing at 723K	110.0	114.3(72.5)	34.7(27.5)

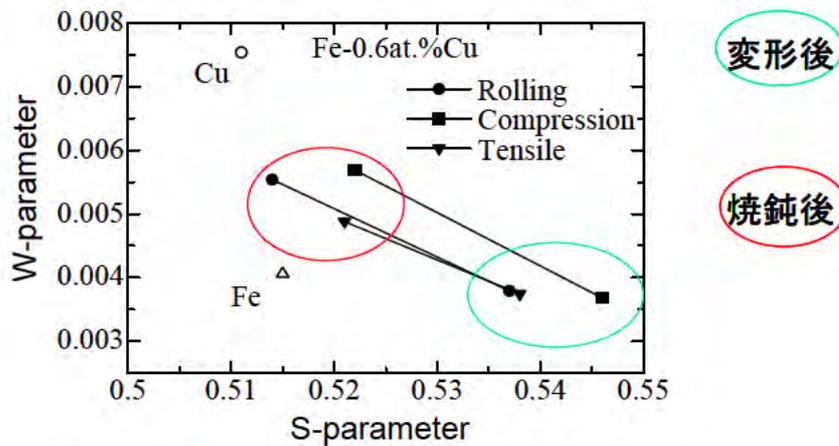


Fig. 1 変形した Fe-Cu 合金の焼鈍前後の S-W 相関図

4. まとめ

本研究では陽電子消滅寿命測定で、塑性変形直後の原子空孔生成量を測定するだけでなく、CDB 測定により、原子空孔の析出への寄与を調べた。CDB 測定法は非常に有効な析出過程の検出手法である。CDB 測定法で析出過程を検出できる合金系には制限があるが、今後 FCC 金属でも行う予定である。

5. 発表 (投稿) 論文

“ Fe 中の Cu 析出挙動を用いた塑性変形による点欠陥の生成・消滅過程の検出”、甲斐元崇、三苦孝太郎、徐虫し、佐藤紘一、義家敏正 日本金属学会春季 (第 136 回) 大会