

論 文

UDC 669.14.018.295 : 669.15'74-194 : 539.125.04 : 539.124.04

低マンガング鋼の中性子および電子線照射効果*

竹山 太郎**・大貫 惣明***・高橋平七郎**

Effects of Neutron and Electron Irradiation on Low-manganese Steels

Taro TAKEYAMA, Soumei OHNUKI, and Heishichiro TAKAHASHI

Synopsis:

The interaction between solute atoms and defects was studied by means of tensile test and transmission electron microscopy. The defects were produced by neutron irradiation at 200°C to a fluence of 6.4×10^{18} n/cm² ($E_n > 1$ MeV) and electron irradiation at 650 kV electron microscope to a fluence of 7×10^{21} e/cm².

Radiation hardening and radiation embrittlement occurred by neutron irradiation. The yield stress increased and the total elongation decreased with the increase of manganese content. Dislocation loops were observed on iron, but they were not detected on manganese alloys. Therefore, it will be considered that the defects would be trapped by manganese atoms and then formed complex with carbon atoms. On electron irradiation defects were not observed also on the manganese alloys, however, the defect clusters, presumably interstitial type, appeared above 325°C and grew during post-irradiation annealing. The annealing behavior was similar for the neutron and electron irradiated specimens.

The radiation hardening could be explained as that manganese atoms trap carbon atoms and interstitial atoms during irradiation and then form fine complexes, which would act as the obstacles for dislocation motion.

1. 緒 言

現在、軽水炉の圧力容器としてフェライト系の鋼が用いられているが、使用中に照射脆化 (Radiation Embrittlement) を示すことが知られている^{1)~5)}。この現象はほかの bcc 金属についても報告されており、照射欠陥あるいは照射欠陥クラスターが侵入型不純物 (C, N) を捕獲し、転位運動を阻害するためと考えられている^{6)~8)}。また、フェライト系の鋼に置換型の合金元素、たとえば Al, Cr, Mo, Cuなどを添加した場合も、同様の脆化を示すが、この原因はこれらの元素が固溶状態の侵入型不純物に影響を与えるためと報告されている^{9)~11)}。しかし、置換型溶質原子の照射欠陥におよぼす効果の詳細は明らかではない。

フェライト系の鋼、すなわち SA-302B, 336, 508, 533, 543 などはいずれも Mn を 0.3~1.5 wt% 含む低合金鋼であり²⁾、中性子照射による、鋼中の Mn の挙動の解明が強くのぞまれている¹²⁾。本研究は、ほぼ等

量の C を含む Mn 鋼を中性子 および 電子線照射した場合の照射欠陥と Mn の相互作用について検討した。

2. 実 験 方 法

炭素 (C) を約 0.01 wt% 含有し、マンガング (Mn) を 0~2 wt% 変化させた 4 種の合金を試料として用いた。Table 1 にその組成を示す。試料形状は引張試験用として $1\phi \times 60$ mm³、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用として $0.2 \times 4 \times 40$ mm³ とした。各試料は 730°C で 1 h 溶体化処理をしたのち水中に焼入れた。

中性子照射は日本原子力研究所材料試験炉 (JMTR) を用い、温度 200°C、照射量 6.4×10^{18} n/cm² ($E_n > 1$ MeV) で行つた。照射状態および、180~600°C で 1 h 照射後焼なましした試料について、TEM 観察 (加速電圧 200 kV) および引張試験 ($\dot{\epsilon} = 3.2 \times 10^{-4}$ s⁻¹) を室温で行つた。なお、比較のため、非照射試料についても同様に試験した。

電子線照射は加速電圧 650 kV の電子顕微鏡を用い、

* 昭和 54 年 4 月 6 日受付 (Received April 6, 1979)

** 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo 060)

*** 北海道大学大学院 (Graduate School, Hokkaido University)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Specimen	Mn	C	N	O	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
Iron	0.001	0.012	0.001	—	0.004	0.001	0.006	0.001	0.006	0.002	0.001
0.3%Mn	0.31	0.01	0.002	0.001	<0.1	0.002	0.005	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01
1%Mn	1.0	0.01	0.002	0.001	<0.1	0.002	0.005	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01
2%Mn	2.0	0.015	0.002	0.001	<0.1	0.001	0.005	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01

室温で行った。試料面は (100) 面, 照射量は 7×10^{21} e/cm² である。そのうち鏡体内で段階的に昇温加熱して観察した。照射後の観察は Fe のしきいエネルギー以下の加速電圧 350 kV で行った。

3. 結 果

3.1 中性子照射

照射および非照射試料の降伏応力の結果を Fig. 1 に示す。照射試料の降伏応力は非照射のそれに比べて、いずれも高い値を示した。また照射後焼なましにより、Fe-Mn 合金の降伏応力は 350°C までの温度範囲でわずかに増加するが、さらに温度が高くなるにともない、急激に減少し、600°C で非照射試料とほぼ同じ値となった。各試料の降伏応力が最高を示す温度は Mn 量の増加とともに高温側に移行し、260, 300, 320 および 350 °C であった。

伸びは、Fig. 2 に示すごとく、各試料とも照射により著しい減少を示し、600°C の焼なましによりほとんど回復し非照射試料とほぼ同じ値になった。伸びが最低となる温度は各試料で、250, 300, 340 および 400°C であり、Mn 量の増加とともに高温に移行し、降伏応力が最

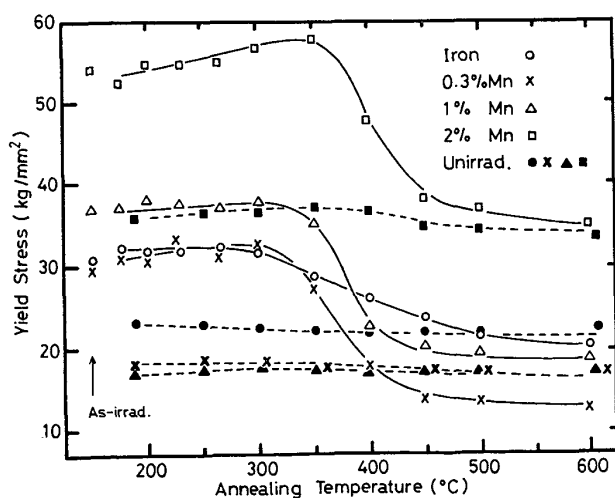


Fig. 1. The change of yield stress in neutron irradiated and unirradiated Fe-Mn-C alloys.

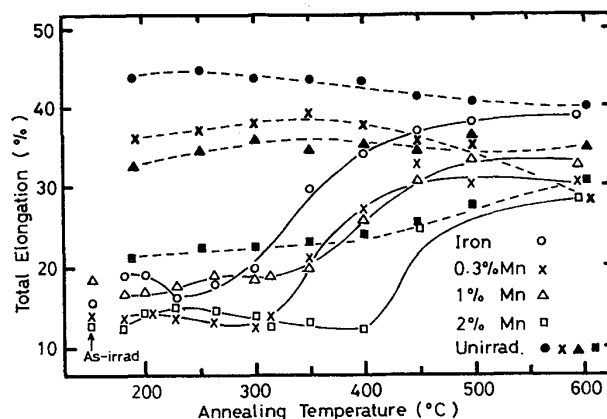


Fig. 2. The change of total elongation in neutron irradiated and unirradiated Fe-Mn-C alloys.

高となる温度と一致した。このように、本試料は中性子照射により脆化を示し、その回復のはじまる温度は Mn 量の増加とともに高温側に移行した。

照射状態の TEM 観察の結果を Photo. 1 に示す。Mn を含まない試料には平均 330Å の大きさの転位ループが $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 観察された。この転位ループは温度の上昇とともに、数密度を減少し、350°C 以上ですべて消滅した。しかし、Mn 合金には転位とセメントイトが観察されたが、照射欠陥は認められなかった。なお非照射試料は照射条件に相当する 200°C, 5 日間の時効により、転位とセメントイトのみが観察された。

3.2 電子線照射

電子線照射により、Fe-C¹³ および Fe-N¹⁴ 合金に黒点 (欠陥クラスター, Defect Cluster) が観察されるのは、 2×10^{21} e/cm² 以上であると報告されている。本研究の照射条件で Mn を含まない試料に、黒点が形成されたが、Mn 合金には観察されなかった。しかし、鏡体内で加熱すると黒点状のコントラストが現れた。0.3%Mn 合金の組織変化を Photo. 2 に示す。いずれも同一の視野であり、照射領域と非照射領域の境界を矢印で示す。325°C で次第に現れた黒点は (A) および (B) に示すごとく、温度の上昇とともに成長したが、390°C で照射領域の周辺部から消滅する。同様に 1%Mn 合金の組織

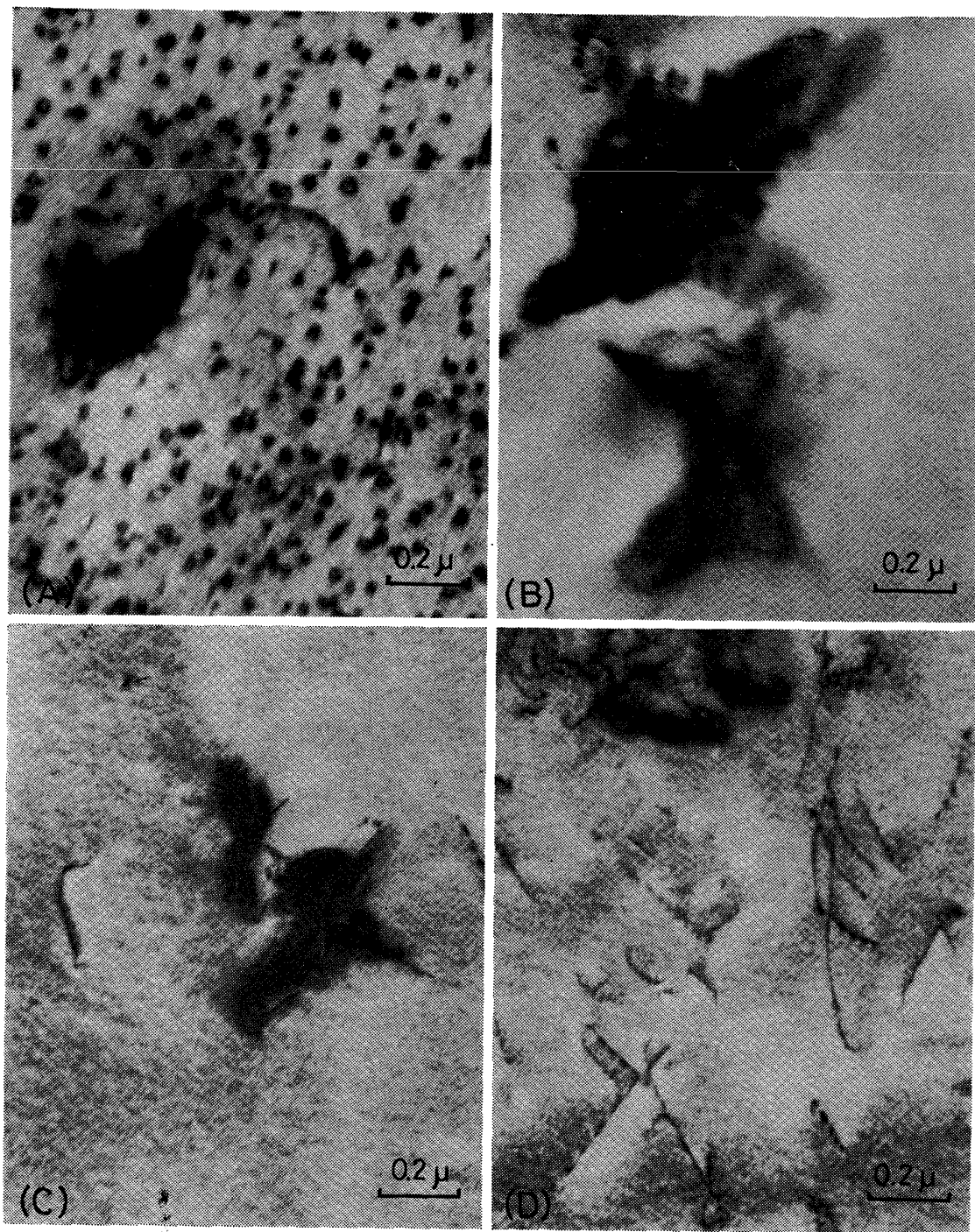


Photo. 1. The microstructures of iron and manganese alloys after neutron irradiation. (A) iron, (B) 0.3% Mn alloy, (C) 1% Mn alloy and (D) 2% Mn alloy.

変化過程を Photo. 3 に示す。照射状態では欠陥は観察されないが、 360°C 以上で黒点が多数認められ、さらに温度の上昇とともにその黒点は成長するが、数密度は減少し 475°C で消滅した。照射後焼なまし過程で形成された黒点状の欠陥クラスターの大きさと数密度の変化を Fig. 3 に示す。このような黒点は Mn 量の多い試料ほど高温領域まで存在した。

4. 考 察

4.1 照射硬化

一般に、照射硬化 (Radiation Hardening) および照射後焼なまし硬化 (Radiation Anneal Hardening) は格子間原子クラスターあるいは転位ループに侵入型不純物 (C, N) が捕獲され、転位運動に対して強い障害物と

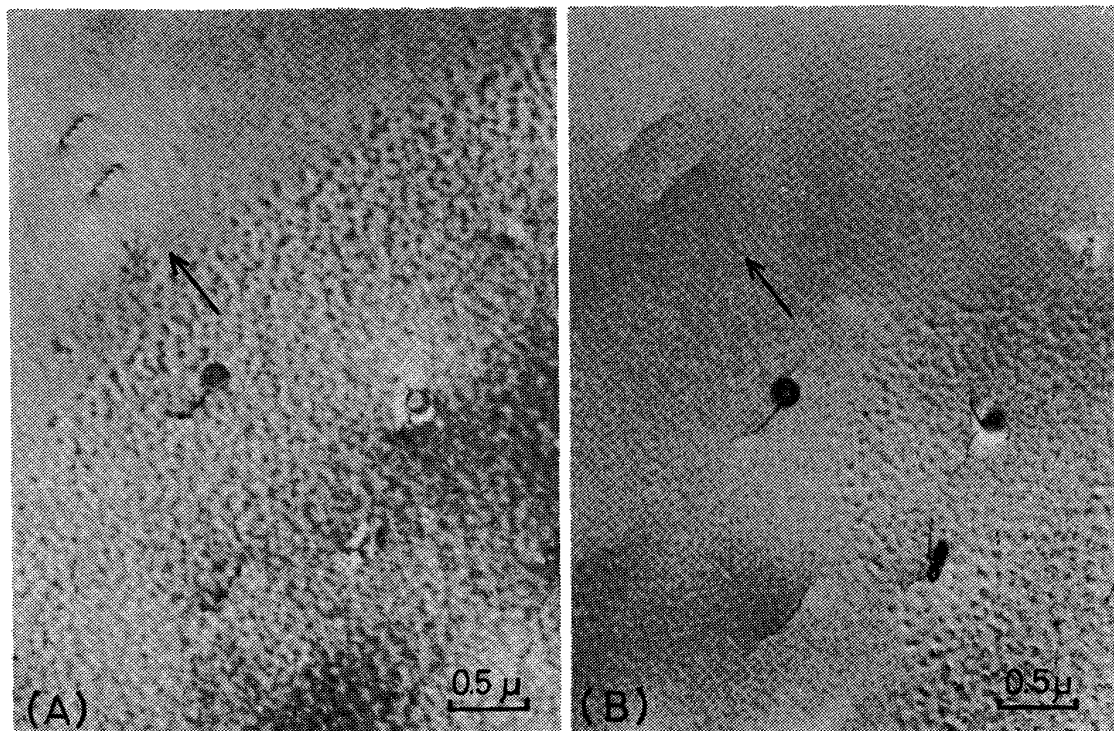


Photo. 2. The change of defect cluster in electron irradiated 0.3% Mn alloy. (A) appeared in irradiated area at 360°C and (B) shrunk at 390°C. The arrow indicates the limit of irradiated area.

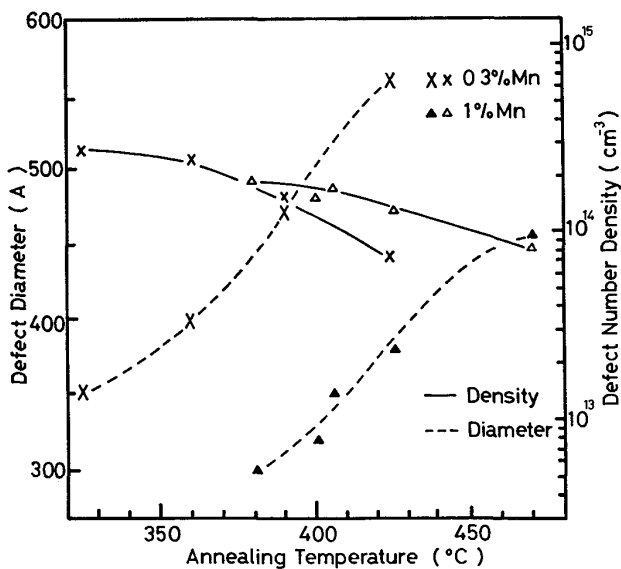


Fig. 3. The change of defect cluster size and number density in electron irradiated and annealed Fe-Mn-C alloys.

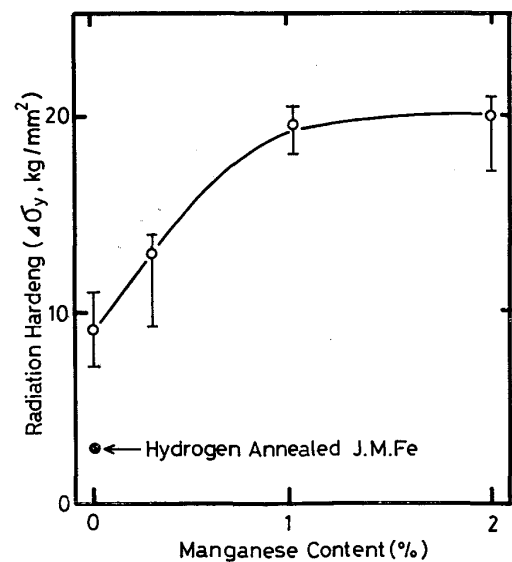


Fig. 4. The relation between radiation hardening and manganese content in neutron irradiated Fe-Mn-C alloys.

して作用するためであり、その回復はこれらの捕獲からの離脱として説明されている¹⁾³⁾。また照射硬化量 ($\Delta\sigma_y$) は次式で与えられる。

$$\Delta\sigma_y = \sigma_{as-irrad} - \sigma_{un-irrad} \quad \dots\dots\dots (1)$$

本試料の照射硬化量と Mn 濃度の関係を Fig. 4 に

示す。なお比較のため、水素焼なましにより脱炭処理をした純鉄の値¹⁵⁾、3 kg/mm² を図中に示した。Mn を含まない試料の照射硬化量は C 量により変化するの明らかである。

転位ループおよび欠陥クラスターの存在による降伏応

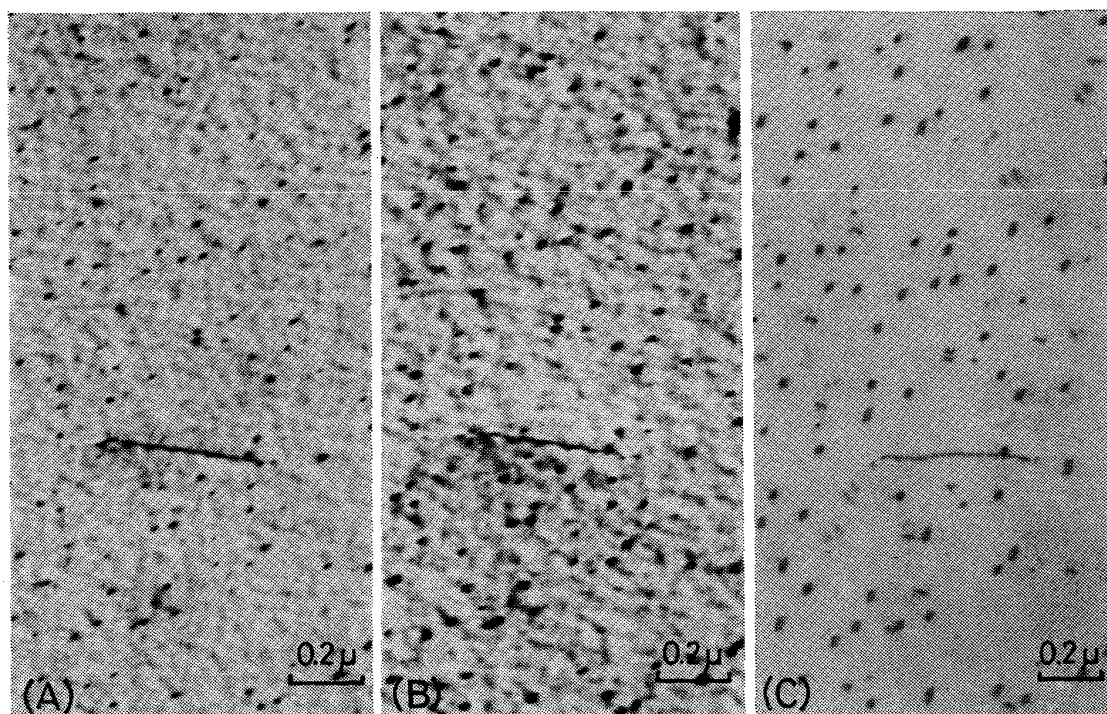


Photo. 3. The change of defect cluster in electron irradiated 1% Mn alloy. (A) 380°C, (B) 400°C and (C) 475°C.

力の増加は LOMIS ら¹⁶⁾により次式で与えられている.

$$\Delta\sigma_y = \alpha \mu b (\rho d)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで, μ :せん断係数 ($=8.47 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ ¹⁷⁾)

b :バーガースペクトル ($=2.48 \text{ \AA}$)

ρ :転位ループの数密度

d :転位ループの大きさ

α :比例定数 ($=0.5$ ¹⁶⁾)

Mn を含まない試料に観察された転位ループの数密度および大きさから, (2) 式により $\Delta\sigma_y = 6.2 \text{ kg/mm}^2$ を得た. 実測値は 9 kg/mm^2 であり, C による転位ループの固着を考慮すると, (2) 式による値は従来の欠陥クラスターあるいは転位ループが侵入型不純物を捕獲することによる照射硬化機構により説明される. 一方, Mn-C 鋼の場合, C 量がほぼ一定であることを考慮すると, Fig. 4 に示すごとく, 照射硬化量は主として Mn 量に依存するものと考えられる. したがって Mn の効果について以下に考察する.

BRIMHALL ら¹⁸⁾は溶質原子が母格子に比して小さい (Under size) 場合, 格子間原子がそれに捕獲され, 転位ループは形成されにくく, 一方, 大きい (Over size) 場合, 空孔が捕獲されて格子間原子型 (Interstitial type) の転位ループが形成されやすいことを報告している. 本研究で Mn 合金に転位ループが観察されないことにより, 鋼中に固溶¹⁹⁾している Mn と照射欠陥が相互作用するため, 転位ループの形成・成長を阻止することが示

唆される. Fe 中の Mn が照射欠陥といかなる相互作用をするのかについては現在まで明確にされてはいないが, 本研究の結果から, Mn はアンダーサイズ²⁰⁾の原子として作用し, 照射欠陥, とくに格子間原子と結合していると考えられる. すなわち, 200°C の照射中に移動が可能な格子間原子および C²¹⁾とともに Mn に捕獲され, TEM 観察で認められない微細な複合体が形成されることが予想される. したがって, Mn 合金の降伏応力の増加について, この複合体の大きさおよび数密度が重要な役割を有していると考えられる.

BRIMHALL ら¹⁸⁾は照射した Cu-Ni 合金の転位ループの占める体積率 (N_I) が, 照射による格子定数変化の測定結果とほぼ一致することを示し, N_I を次式で与えた.

$$N_I = \frac{\pi d^2 \rho}{4b^2 N_0} \dots\dots\dots (3)$$

ここで, N_0 :原子密度 (bcc の場合 $=2/a^3$, ただし a は格子定数)

したがって, 前述の照射硬化量を与える (2) と (3) 式より, 複合体あるいは転位ループの大きさ (d) と数密度 (ρ) は以下の関係で考えられる.

$$d = \frac{4N_I N_0 (\alpha \mu b^2)^2}{\pi (\Delta\sigma_y)^2} \dots\dots\dots (4)$$

$$\rho = \frac{(\Delta\sigma_y)^2}{d (\alpha \mu b)^2} \dots\dots\dots (5)$$

Table 2. Estimated diameter and density of loop or complex.

Specimen	d (Å)	ρ (1/cm ³)
Iron	*)330	*) 1.0×10^{15}
0.3%Mn	70	2.2×10^{16}
1%Mn	33	9.9×10^{16}
2%Mn	30	1.2×10^{17}

* Measured value

本研究の場合、 N_I が各合金で同一と仮定し求めた複合体の大きさおよび数密度を Table 2. に示す。Mn 量の増加とともに明らかに大きさは小さくなり、数密度は増加した。以上のことより、照射欠陥が Mn に捕獲され、照射中に成長した高密度で微細な複合体が形成されたため、降伏応力が増加するものと思われる。

4.2 照射欠陥の回復過程

照射手段により照射欠陥の分布状態が異なることが考えられる。すなわち、中性子照射の場合はカスケード的損傷をうけるため、欠陥の局在した領域が形成されるが、電子線照射の場合には比較的均一にフレンケル対が形成される。本合金の回復挙動において、中性子照射試料の降伏応力が最大を示す温度は Mn 量の増加とともに高温に移行し、電子線照射試料で欠陥クラスターが観察される温度とはほぼ一致した。したがって、欠陥の再配列および、それにより強い影響をうける機械的性質の回復挙動がほぼ一致することから、長範囲の欠陥の移動に基づく現象は、照射手段の相異と関係なく同一の機構により生ずると考えられる。また、中性子照射した Mn 合金には、照射状態および照射後焼なまし状態いずれも、照射欠陥は認められなかったのに対して、電子線照射の場合、照射後焼なまし状態で欠陥クラスターが形成された。これは、照射欠陥が、中性子照射に比して、多量に導入されたため、焼なまし中に十分観察可能な大きさに成長したことに起因すると考えられる。このような点を考慮して、ここでは主として電子線照射の結果に基づいて照射欠陥の回復過程を検討する。

照射状態の Mn 合金は、Mn の効果により微細で高密度の複合体が形成されるが、照射後焼なましにより、それが成長し TEM により欠陥クラスターとして観察される。この過程は主として、それらの成長および消滅に依存し、また欠陥クラスターの成長は欠陥の移動により律速されると考えられるため、熱活性化過程によるクラスターの成長 (Δd) は次式にしたがうと仮定される。

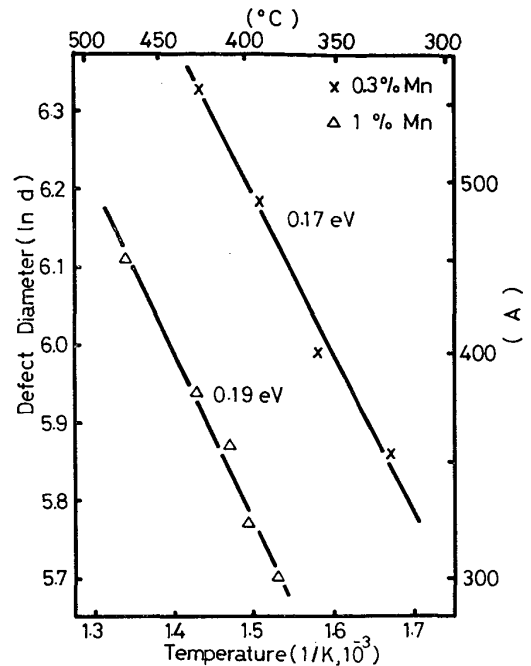


Fig. 5. Activation energy for the growth of defect cluster in electron irradiated Fe-Mn-C alloys.

$$\Delta d \propto D = D_0 \exp(-E/kT) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 E : 欠陥移動の活性化エネルギー

D : 欠陥の拡散係数

k : ボルツマン定数

T : 温度

電子線照射した試料の焼なまし過程で現れる黒点状欠陥クラスターの大きさのアウレニウスプロットの結果を Fig. 5 に示す。これより、0.3 および 1%Mn 合金の欠陥クラスターの成長の見かけ上の活性化エネルギーはそれぞれ、0.17 および 0.19 eV であつた。KIRITANI²²⁾ および YOSHIDA²³⁾ が電子線照射により求めた Fe 中の空孔の移動エネルギー (1.3 eV) および格子間原子の移動エネルギー (0.26 eV) を考慮すると、本研究で得られた活性化エネルギーは格子間原子のそれに近い値を示しており、この過程が格子間原子の移動に律速されているものと考えられよう。

このように、照射状態の Mn 合金に形成された微細な複合体は格子間原子と Mn と C との相互作用により作られたものであり、照射後焼なましによりこれらの捕獲から解離した格子間原子が移動および再配列して成長し、黒点状の欠陥クラスターとして認められたと考えられる。さらに高温では、欠陥クラスターも不安定となり照射欠陥は完全に消滅するであろう。これら Mn 合金の欠陥の回復過程は、照射硬化およびその回復過程と一致する。

5. 結 言

低マンガン鋼の中性子および電子線照射効果について、主として Mn と照射欠陥との相互作用について検討した。得られた事項を要約すると次のようになる。

(1) 中性子照射した低マンガン鋼は照射脆化を示した。また照射硬化量は Mn 量に依存して増加した。

(2) 中性子照射した Mn を含まない鋼には転位ループが存在したが、Mn 鋼には観察されなかった。これは、Mn が照射欠陥を捕獲したためである。

(3) Mn が C および格子間原子を捕獲し形成された微細な複合体が転位運動を阻害するために、照射硬化が起こると考えられる。

(4) 電子線照射した Mn 鋼に照射欠陥は認められなかったが、焼なまし中に欠陥クラスターが観察された。この欠陥クラスターは、照射により形成された複合体が焼なましにより解離し、格子間原子の移動および再配列により形成されると考えられる。

(5) 中性子照射試料と電子線照射試料の焼なまし挙動はよい一致を示した。

終わりに、本研究の中性子照射実験は東北大学金属材料研究所材料試験炉利用施設で行ったものであり、矢島聖使教授、茅野秀夫助教授ならびに同施設の職員の方々に深く感謝いたします。また超高压電子顕微鏡使用については佐藤義一、望月進両氏に、研究遂行に当たっては、村上弘良、原敬道両氏に感謝の意を表します。さらに本研究の一部は、文部省科学研究費によつてなされたことを付記し謝意を表します。

文 献

- 1) N. MILASIN : Red. Eff., 15 (1972), p. 153
- 2) 長崎隆吉 : 鉄と鋼, 9 (1975), p. 147
- 3) E. A. LITTLE and D. R. HARRIES : Met. Sci.

- J., 4 (1970), p. 195
- 4) J. M. STEIGHEN and J. E. WILLIAMS : J. Nucl. Mat., 57 (1975), p. 303
- 5) F. A. NICHOLS : Phil. Mag., (1970), p. 188
- 6) E. A. LITTLE and D. R. HARRIES : Met. Sci. J., 4 (1970), p. 188
- 7) K. SHIRAISHI, F. FUKAYA, and Y. KATANO : J. Nucl. Mat., 54 (1974), p. 275
- 8) R. J. ARSENAULT and D. F. HASSON : Rad. Eff., 21 (1974), p. 203
- 9) N. IGATA, R. R. HASIGUCHI, E. YAGI, U. NISHIIKE, and K. WATANABE : ASTM STP, 484 (1970), p. 128
- 10) N. IGATA, K. WATANABE and S. SATO : ASTM STP, 529 (1973), p. 63
- 11) H. TAKAKU, M. TOKIWA, H. KAYANO, Y. HIGASHIGUCHI, M. NARUI, Y. SUZUKI, and K. MATSUYAMA : J. Nucl. Mat., 80 (1979), p. 57
- 12) M. BRUMOVSKY : ASTM STP, 529 (1973), p. 46
- 13) 竹山太郎, 高橋平七郎 : 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 138
- 14) T. TAKEYAMA and H. TAKAHASHI : J. Phys. Soc. Japan, 38 (1975), p. 1783
- 15) 竹山太郎, 高橋平七郎, 横谷 登, 大貫惣明, 茅野秀夫 : 東北大学金属材料研究所材料試験炉利用施設共同利用研究経過報告, 5 (1976), p. 30
- 16) B. LOOMIS and S. B. GERBER : Acta Met., 21 (1973), p. 165
- 17) H. B. HANTINGTON : Solid St. Phys., 7 (1958), p. 55
- 18) J. L. BRIMHALL and H. E. KISSINGER : Rad. Eff., 15 (1972), p. 259
- 19) M. HANSEN : Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 664, [Mcgraw-Hill]
- 20) E. T. TEATUM, K. A. GSCHIEDER, and J. T. WEBER : Los Alamos-4003, (1968), p. 56
- 21) F. E. FUJITA and A. C. DAMASK : Acta Met., 12 (1964), p. 331
- 22) M. KIRITANI, N. YOSHIDA, and H. TAKATA : J. Phys. Soc. Japan, 38 (1975), p. 1677
- 23) N. YOSHIDA, M. KIRITANI, and F. E. FUJITA : J. Phys. Soc. Japan, 39 (1975), p. 170