

んどない。当研究室では 99.999% 以上の高純度鉄 (残留抵抗比にして約 5000 以上) の作製が可能であり、またこの高純度鉄を汚染することなく単結晶化することができる。さらに、炭素だけを濃度を制御して添加することも可能である。そこで鉄本来の加工硬化挙動と、それに対する炭素の影響を調べることを目的とした研究を行った。

## 2. 方法

(1) 単軸引張試験: 応力-歪み曲線 (室温,  $\dot{\epsilon}=8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )

(2) X線回折ラウエ法: 変形前および変形途中の試料軸方位の決定

(3) 光学顕微鏡観察: すべり線の観察

(4) 透過電子顕微鏡観察: 転位組織の観察

## 3. 結果

以下にそれぞれの試験で得られた結果を示す。

(1) 標準ステレオ三角形の中央部に試料軸を持つ高純度鉄単結晶を室温で単軸引張変形させると、ステージ 0 (弾性変形とステージ I の間の、大きな加工硬化係数を持つ放物線状硬化域) を伴う三段階の加工硬化を示す。このような三段階の加工硬化挙動は  $\alpha$  (結晶学的なすべり面 (101) と最大剪断応力面との間の角度) によらずに見られる。しかし各段階の加工硬化率や変形量には  $\alpha$  および  $\theta$  ([001]-[011] 境界から試料軸方位までの大円上の角度) で表される試料軸方位依存性が見られた。同様の結果は従来も得られているが、本研究で用いた鉄の純度から考えて、鉄本来の性質であると言える。

更にこのような加工硬化挙動を元す鉄に炭素を添加し、その影響を調べた。その結果鉄中に固溶した炭素はステージ 0 を抑えること、ステージ I とステージ II を長くすることがわかった。

一方、標準ステレオ三角形のへり (ここでは (001)-(011) 境界: この境界上に試料軸方位があれば二重すべりか、あるいは多重すべりが生じる) に近い試料軸方位の鉄は、もはや明瞭な三段階の加工硬化を示さず、また  $0^\circ$  から  $30^\circ$  の間で  $\alpha$  依存性が見られた。またこの鉄中に固溶した炭素は加工硬化率を大きくすること、そしてこの加工硬化率の増加に  $\alpha$  依存性があることがわかった。

(2) 純鉄では、 $\alpha=0^\circ$  付近の軸方位でオーバーシュートが見られる。くわえて、(001)-(011) 境界を過ぎてから、理想的な単一すべりの大円からずれることがわかった。

一方、 $\alpha=30^\circ$  付近では、オーバーシュートは見られない。

鉄炭素合金では、 $\alpha=0^\circ$  付近で大きなオーバーシュートが見られ、純鉄とは異なり理想的な単一すべりの大円からほとんどずれないことがわかった。しかし  $\alpha=30^\circ$  付近では、純鉄との差は見られない。

(3) 純鉄において、試料軸が (001)-(011) 境界を過ぎるまで明瞭な二次すべり線は観察されない。

純鉄と鉄炭素合金に大きな差は確認していない。

(4)  $\alpha=30^\circ$  付近で、ステージ I での転位組織が純鉄と鉄炭素合金で異なることがわかった。

以上の結果から室温での鉄の加工硬化について新しいモデルを考えるに至った。このモデルはステージ I の長さの温度依存性とステージ I からステージ II への遷移を説明するものである。また、炭素の効果も説明できる。

bcc 金属中の刃状転位とらせん転位は移動度が異なり、温度依存性も異なる。すなわち、刃状転位のほうが動きやすく、かつ温度依存性が小さい。この転位の性質によつて、低温では一次系と二次系の刃状転位とらせん転位がそれぞれ同時に動き放物線状の加工硬化を示す。一方常温付近からそれ以上の温度では一次と二次の転位が別々に動き三段階の加工硬化が生じると説明される。この点に注目し、室温ではその中間にあると考えた。すなわち、一次系のらせん転位と二次系の刃状転位の移動度がかかなり近いと考えられる。このような考え方と実験結果から、ステージ I では主に一次系のらせん転位が運動し、つづいて二次系の刃状転位が動きステージ II への遷移を引き起こすと考えられる。また、炭素添加によるステージ 0 の消失やステージ I を長くする効果は、固溶炭素が刃状転位の移動度を低下させているために生じると考えられる。

## 高温高压水中における金属のひずみ電極挙動に関する研究

藤本 慎司 (大阪大学工学部)

軽水炉型原子力発電の冷却水系統などの高温高压水環境にて広く使用されている鉄基・ニッケル基合金のこの環境中での応力腐食割れ・粒界腐食等による損傷の解明は極めて重要な問題となつている。過去数十年間にこの問題に係る多数の研究が行われたが、それらの多くは実用材料を対象とし、その損傷を防止することに重点がおかれている。一方、常温常圧での知見からは容易に予想し得ないこの環境での金属・合金の電気化学的挙動に関する基礎的研究は数少ない。本研究にて用いたひずみ電極は金属・合金の新生面の溶解及び不動態皮膜形成過程を電気化学的手法にて極めて初期より観測できる方法である。本研究ではこの手法を  $300^\circ\text{C}$  までの高温高压水環境に初めて適用し Ni, Fe および Ni-Cr-Fe 合金系の再不動態化過程に及ぼす電位、温度及び溶液中のイオン種等の影響を検討した。

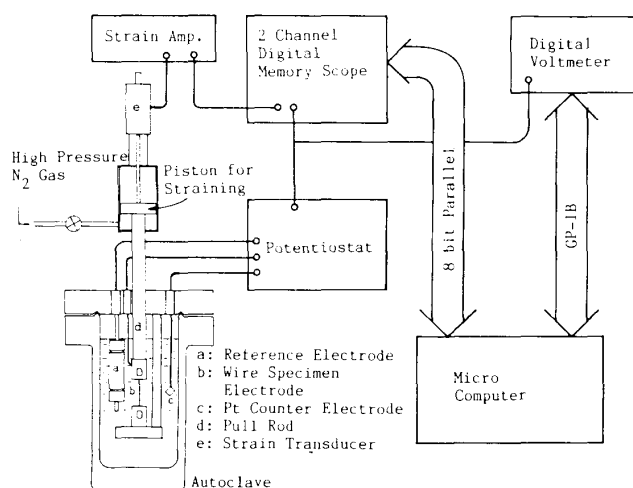


Fig. 1. Schematic drawing of apparatus for the rapid straining electrode test in high temperature and high pressure aqueous solution.

実験には Fig. 1 に示す高温高圧水中急速ひずみ電極装置を用いた。定電位に保持した試料細線に微小な引張りひずみを急速に与えるとすべり変形により表面皮膜が破壊される。その結果出現した新生面の溶解および皮膜の修復すなわち再不働態化の過程をアノード電流の経時変化を測定することにより電気化学的に解析した。得られた主な結果を以下に述べる。

(1)鉄は硫酸ナトリウム水溶液中にて、230°C 以上では高温ほど安定な皮膜を形成するために腐食速度が低下する。一方、約 100~190°C に不働態を全く示さない温度域が存在することが明らかとなった。

(2)硫酸ナトリウム水溶液中にて、ニッケルはある臨界電位より貴な電位域にて不働態が破壊され局部腐食を生じた。このことより硫酸イオンがニッケル基合金の不働態を破壊する有害イオンであることが分かった。このことは、硫化物系鋼中継在物あるいはイオン交換樹脂等よりの硫黄化合物の放出が、高ニッケル合金の局部腐食の原因となり得ることを示唆している。クロムの合金化により硫酸イオンによるこのような不働態破壊を抑制できる。さらに、ほう酸イオンは硫酸イオンのこのような作用を抑制することが分かった。硫酸イオンによる不働態破壊が生じる範囲を温度-電位-硫酸イオン濃度-クロム量領域図にて示した。これにより、硫酸イオンを含む環境にて、ニッケル基合金の不働態は特に 120~180°C 付近にて不安定で破壊されやすいことを示した。

(3)硫酸イオンを含まない、ほう酸緩衝溶液中にて鉄とニッケルの皮膜成長過程を解析した。鉄の場合、皮膜内の欠陥に含まれる液相中でのイオンの拡散およびその欠陥構造の時間的変化が再不働態化速度を決定している。一方、ニッケルの皮膜成長は新生面が数原子層の皮膜で被われるまでに相当する初期の二次元的成長とその

後の厚み方向への成長との二つの過程からなり、それぞれ対数則、放物線則に従う。皮膜中の欠陥構造により物質移動速度が決定される皮膜成長モデルを提案した。

(4)種々の濃度の Cr を含む Fe-Cr, Ni-Cr 合金のひずみ電極挙動の解析より、鉄基合金とニッケル基合金に対する Cr の合金化の効果が異なることが明らかとなった。すなわち、Fe-Cr 合金では Cr の合金化により再不働態化は急速となるが、Ni-Cr 合金では Cr の添加は再不働態化電流を大きくするのみで再不働態化を加速しない。オージェ電子分光法による皮膜組成分析の結果、Fe-Cr 合金では皮膜中に Cr が濃縮するが Ni-Cr 合金では Cr は濃縮しないことが明らかとなった。従つて、皮膜中へ Cr が濃縮するためには Fe の選択的溶解が必要であると考えられる。また、皮膜中への Cr の濃縮により再不働態化が急速になることが分かった。

(5)Cr 量を一定とし Fe と Ni 量の比を変えた Fe-Cr-Ni 3 元合金の再不働態化過程の解析の結果、フェライト合金はオーステナイト合金と比較して新生面の溶解速度は著しく大きくかつ再不働態化速度が遅いことが分かった。一方、オーステナイト合金は Fe と Ni の比が大きく異なつても再不働態化挙動の差は小さい。これら合金の初期溶解および再不働態化過程を合金組成の相違による表面欠陥の変化を考慮して考察した。

## ステンレス鋼の重照射損傷過程の研究

幸野 豊 (東京大学工学部)

### 1. 研究の目的

ステンレス鋼の重照射下でのスウェリングに関しては種々の照射手段により、主として合金元素の効果を中心に研究が行われている。さらに進んで実際の使用環境により近い条件のもとでのスウェリング挙動を把握・理解しようとする場合、材料に負荷される種々の応力状態や照射と熱的組織変化の同時進行等の新たな要因についても考慮する必要がある。このうち応力下での照射によつてスウェリング挙動がどのような影響をうけるかについては、これまでのところわずかな研究例しかなく、今後基礎データの蓄積が計られなければならない領域である。本研究では、スウェリングに及ぼす負荷応力の効果について知見を得ることを目的として、超高压電子顕微鏡を用いた電子線照射と“その場観察”手法によつて、応力を負荷した状態でのスウェリング挙動を 304 ステンレス鋼を対象として調べた。

### 2. 実験方法