

平成 30 年 4 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06423

研究課題名(和文) 金属におけるHeによる伸び増加の異常現象の解明

研究課題名(英文) Elucidation of abnormal phenomena of elongation increase induced by He in metal

研究代表者

徐 ぎゅう (Xu, Qiu)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：90273531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属中に殆んど固溶しないヘリウムが存在すると、ヘリウムによる金属の伸びが減少する。しかし、最近われわれが転位だけが存在する鉄やニッケル試料にヘリウムを導入すると、伸びが減少よりむしろ増加の現象が見られた。本研究では、この異常現象を解明するために、鉄中の欠陥とヘリウムの相互作用を調べた。転位だけを導入した鉄にヘリウムを入れると、ヘリウム原子が鉄中の転位にトラップされる。これらのヘリウム原子が引張中に一旦転位から放出され、再び引張により形成された原子空孔にトラップされる。従って、原子空孔の集まり、つまり亀裂の発生が抑制される。結果として伸びが増加する。この方法により、鉄の水素脆化の低減ができる。

研究成果の概要(英文)：He atoms are insoluble in most metals, and the presence of He atoms in metals decreases the ductility. Recently, however, Xu et al. indicated that He implantation increased the total elongation of pure Fe and Ni containing only dislocations. In order to understand the mechanism of this phenomenon, the interaction between He atoms and defects in Fe was investigated. He atoms were trapped at the dislocations in Fe containing only dislocations when He was implanted. The He atoms were once released from the dislocation during tension and were trapped again at vacancies induced by tension. Therefore, vacancy aggregation, in other words, the nucleation and growth of cracks were suppressed. As a result, elongation increased. By this method, hydrogen embrittlement in iron is also reduced.

研究分野：原子力材料

キーワード：鉄 力学特性 転位 原子空孔 ヘリウム 水素

1. 研究開始当初の背景

(1) 一般的に、金属中のヘリウム原子が中性子の(n, α)核反応により形成される。また、核融合炉のプラズマ対向材においては、ヘリウム原子がプラズマから入ってくることもある。ヘリウム原子は原子空孔との相互作用が強く、中性子照射量を高く受ける材料のボイドスエリングやプラズマ対向材のブリスタリングが問題になっている。

(2) 材料中に多量なヘリウムが入ると、ヘリウム原子が粒界やマトリクスにある転位、原子空孔などの欠陥にトラップされ、材料延性の低下をもたらす。

(3) しかし、最近われわれは転位が他の欠陥より圧倒的に多い鉄やニッケルにヘリウムを導入したところ、材料の伸びが減少するよりむしろ増加の現象が見られた。

(4) 鉄鋼材料においては、水素脆化が重要な劣化事象として知られている。

2. 研究の目的

(1) 主に転位が含まれている鉄中に低エネルギーでヘリウム注入による伸びの増加のメカニズムを解明する。

(2) 転位を含む鉄において水素脆化に及ぼすヘリウムの注入効果を調べる。

(3) 鉄合金と他の金属における欠陥とヘリウムまたは水素の相互作用を調べる。

3. 研究の方法

(1) よく焼鈍された鉄板を圧延した後に、引張試験材を打ち抜いた。高温で熱処理により圧延によって形成された原子空孔を無くす。

(2) 転位を含む鉄の引張試験材に対して原子の弾き出しができないエネルギー100eVでヘリウムを注入する。また、水素脆化に及ぼすヘリウム効果を調べるために、一部の試験材にさらに原子の弾き出しができないエネルギー350eVで水素を注入する。

(3) 本研究助成金で購入したガス質量分析器を整備した引張試験機を用いて、引張試験を行う。

(4) 引張試験後に、試験材の微細組織の変化を調べる。

(5) 計算機シミュレーションにより欠陥とヘリウムや水素の相互作用を調べる。

(6) 鉄、鉄合金または他の金属における高エネルギーイオン照射を行った後に、組織の変化または照射によって形成された欠陥とヘリウム・水素の相互作用を調べる。

4. 研究成果

(1) 転位だけを導入した鉄の引張試験材に100eVのヘリウムを 1×10^{20} ions/m²注入し、引張試験機を用いて、真空中に引張ながらヘリウムの放出を測定した。転位を導入した鉄に比べ、ヘリウムを注入した試験材の伸びが増加したことが再確認された。しかしながら、図1に示したようにヘリウムを注入した試験材の引張試験中に、明確なヘリウムの放出が観察されなかった。これは引張前に転位にトラップされたヘリウムが引張中に転位から脱離され、引張中に形成された原子空孔に再びトラップされたことを示唆している。

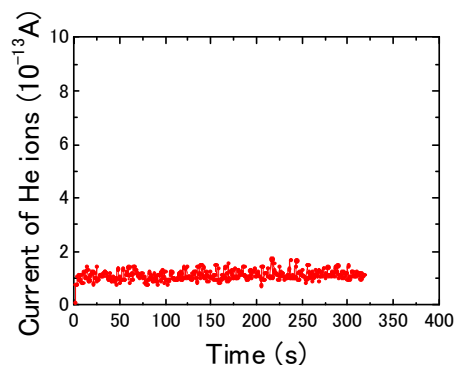


図1 ヘリウム注入した鉄試験材の引張中にガス質量分析計によるヘリウムガスの測定。横軸は引張試験の時間で、縦軸はイオン化したヘリウムの強度である。

また、引張試験材の破断箇所付近の陽電子寿命測定を行った。転位を含む鉄試験材の破断箇所付近の長寿命は209.3 ps (二つの原子空孔)で、その強度は45.8%であった。これに対して、ヘリウムを注入した試験材の破断箇所付近の寿命は166.9 psであった。単空孔の寿命より低かった。その強度は51.4%であった。これらの結果から転位にトラップされたヘリウムが鉄試験材の引張中に形成された原子空孔の集結を阻害することが分かった。従って、鉄中の亀裂の形成・成長が遅らせ、結果として伸びは増加する。

(2) 鉄中の原子空孔とヘリウムの相互作用とそれに及ぼす重水素の影響を調べた。図2(a)に示したように鉄中の転位にトラップされたヘリウムの放出温度が800 K付近であった。これに対して、原子空孔及び原子空孔集合体にトラップされたヘリウムの放出温度はそれぞれ1200、1500 Kであった。鉄中に重水素を注入しても(図2(b))、欠陥によりトラップされたヘリウムの放出ピークが変わらないので、転位または原子空孔にトラップされているヘリウムと重水素の相互作用は弱いことが分かった。さらに、重水素とヘリウムの照射順番が試験材中の重水素の捕獲量を影響する。ヘリウムが先に照射した試験材が重水素をトラップ量は増加した。ヘリウムが欠

陥との相互作用は強いので、ヘリウム照射によって形成された格子間原子と原子空孔の再結合が少ない。従って、重水素とヘリウム照射の損傷量が同じでも、ヘリウム照射した方が残った欠陥の量が多いと考えられる。

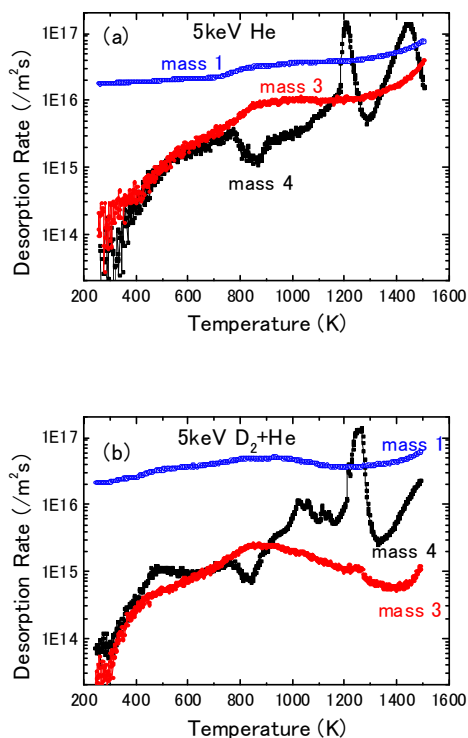


図2 5 keV ヘリウム(a)、5keV 重水素とヘリウム(b)を照射した鉄の昇温脱離ガス分析スペクトル。各イオンの照射量は 1×10^{20} ions/m²であった。

(3) ヘリウムを注入した鉄の引張挙動が既存する転位密度に依存する。良く焼鈍された鉄にそれぞれ5%、10%及び40%冷間加工後に、623 K、673 Kと723 Kで熱処理を施した。前者と後者の焼鈍時間は30分と1時間であった。熱処理をした10%及び40%冷間加工の鉄の転位密度はそれぞれ 2.5×10^{13} と 1.3×10^{14} /m²であった。熱処理した10%冷間加工の鉄に 1×10^{20} ions/m²のヘリウムを注入すると、伸びが3.7%増加した。これに対して、熱処理した5%冷間加工の鉄に 1×10^{20} ions/m²のヘリウムを注入すると、伸びが約1%増加した。一方、熱処理した40%冷間加工の鉄に 1×10^{20} ions/m²のヘリウムを注入した試料の伸びが殆んど変らなかった。転位密度が増加すると、転位にトラップされたヘリウムの量が増加する。しかし、転位密度が更に増加すると、注入されたヘリウムが深い所に行かず、試料の表面に集中する。逆に、ヘリウムによる鉄の伸びの増加効果が少なくなる。従って、冷間加工率が高い試料においては、冷間加工率が低い試料と同じ伸びを得るため、より多くヘリウムの注入が必要であ

る。

(4) 鉄鋼材料の水素脆化の現象が140年前に発見されたが、脆化のメカニズムはまだ明らかになっていない。これまでに提案されてきた鉄鋼材料の水素脆化のメカニズムには、局所塑性助長理論 (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity, HELP) や水素誘起分離理論 (hydrogen-induced decohesion, HID) などがある。前者は実験結果、後者は計算機シミュレーションの結果に基づいたものである。一方、鉄鋼材料の水素脆化の防止法として、水素侵入を防ぐコーティング法や水素原子の移動度を減少させる方法などがあげられる。転位だけを含む鉄にヘリウムを注入した後、脆化するだろうという予想を反して、鉄の延性が良くなった結果を踏まえて、転位だけを含む鉄における水素脆化に及ぼすヘリウムの注入効果を調べた。転位だけを含む鉄に低エネルギー(350 eV)水素を注入した (1×10^{20} ions/m²)。また、転位だけを含む鉄に低エネルギー(100 eV)ヘリウムを注入した (1×10^{20} ions/m²)後に、さらに低エネルギー(350 eV)水素 (1×10^{20} ions/m²)を注入した。図3に示すように、鉄中に水素を導入すると、伸びが減少する。一方、鉄中にヘリウムを導入すると、鉄の水素脆化が緩和される。今回の実験はヘリウムの注入することによって、鉄の伸びは3.9%増加した。引張試験後の試料の微細組織を調べた結果、ヘリウムを注入することによって、引張変形中に形成する微細な亀裂の成長が抑制されることが分かった。この結果は、ヘリウム原子が亀裂の成長に必要な原子空孔の拡散を遅らせたことを示唆している。

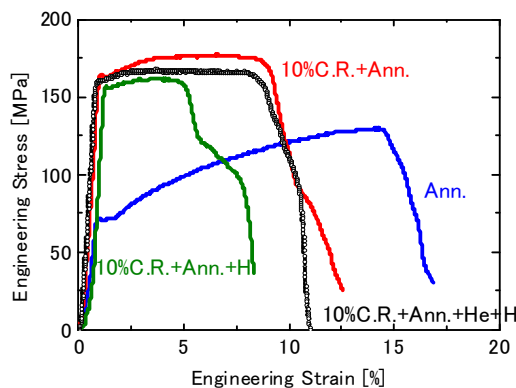


図3 良く焼鈍された鉄、熱処理した10%冷間加工の鉄とそれに水素、またはヘリウムと水素を注入したものの応力ひずみ曲線。水素、ヘリウムの注入量は 1×10^{20} ions/m²であった。注入エネルギーはそれぞれ350 eVと100 eVであった。

(5) 鉄に原子の弾き出しが起こる高エネルギーイオンで照射したところ、鉄の表面に水素をトラップする原子空孔が形成し、水素拡散

が抑制され、水素脆化を防ぐ。図4に熱処理した10%冷間加工の鉄に1 MeVの鉄イオンを用いて、 3.6×10^{17} と 3.6×10^{18} ions/m²まで照射後に水素注入した試料とそれに5keVヘリウムイオン照射後に水素注入した試料の応力ひずみ曲線を示す。比較のため、水素の単独注入した試料の結果も示した。鉄またはヘリウムイオン照射した試料の伸びはそれぞれ最大4.4%と2.8%増加した。しかも、伸びは鉄の照射量の増加と共に増加する。これからの低炭素社会においては、水素がクリーンエネルギーとしてますます注目されている。従って、水素を如何に安全かつ安く、貯蔵または輸送することは非常に重要である。本研究で得られた知見を用いて水素を安全に使える材料の開発に期待できる。

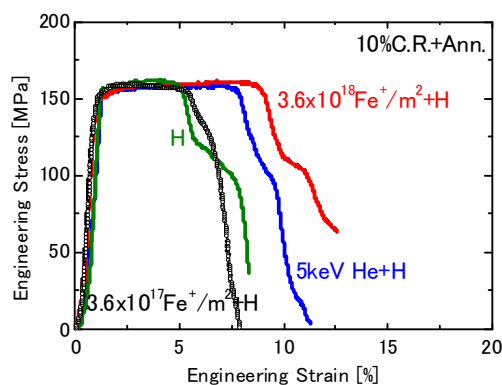


図4 熱処理した10%冷間加工の鉄に水素注入、及びそれに鉄またはヘリウムイオン照射後に、水素を注入した試料の応力ひずみ曲線。水素の注入量は 1×10^{20} ions/m² で、エネルギーは 350 eV であった。

(6) 鉄と同じ構造(BCC)を持つタングステンに炭化物または酸化物を入れると、水素やヘリウムの蓄積が抑制される。タングステンは融点が高い、スパッタ率が低い、水素蓄積が少ない利点があるため、核融合炉のプラズマ対向材料として注目されている。一方、低温脆化、再結晶脆化及び照射脆化がタングステンの使用の問題点となっている。TiC、La₂O₃、Y₂O₃などの第2相粒子は、タングステンの低温脆化、再結晶脆化及び照射脆化の問題を解決することが期待されている。例えば、W-La₂O₃合金が純タングステンより良い機械性質を有し、再結晶温度も高い。図5に放電プラズマ焼結法(SPS)により作製したWとW-La₂O₃合金に5 keVの重水素を照射した後に、1073 Kまで昇温脱離ガス分析法を用いた重水素の放出スペクトルを示す。すべての重水素照射した試料においては、放出された重水素の量が照射量の増加と共に増加した。SPSのタングステン(図5a)の重水素の放出量がW-La₂O₃合金(図5b)より多かった。このことからドーパされたLa₂O₃粒子がタングステン中の重水素の蓄積を抑制したことが分

かった。また、SPSのタングステンは照射量の増加につれて、600 Kで新たに放出ピークが現れた。このピークは照射によって形成された欠陥によるものと思われる。W-La₂O₃合金においても高温側に新たに放出ピークが現れた。しかし、このピークがSPSのタングステンより高温側に100 Kをシフトした。このことからW-La₂O₃合金で照射により形成された欠陥と重水素の結合が純タングステンより強いことを示唆している。従って、タングステンのみならず、鉄や他の材料においても微量な添加元素により、水素による材料の力学特性の劣化を低減することができる。

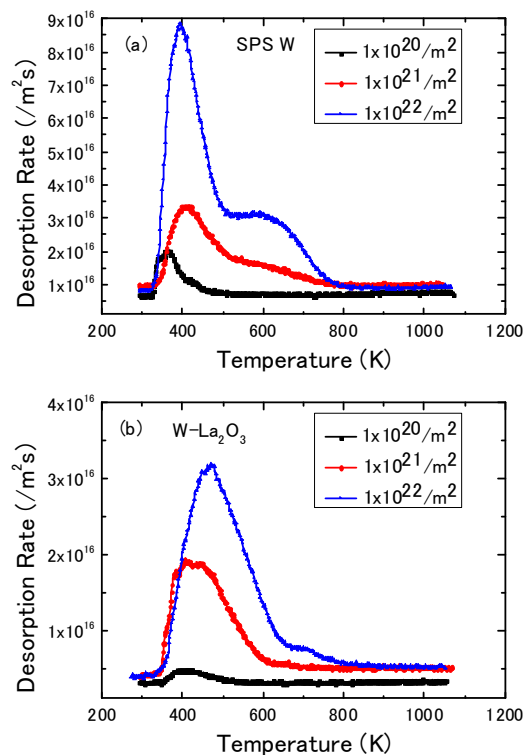


図5 SPSにより作製したW及びW-La₂O₃合金を5 keV重水素照射の昇温脱離ガス分析スペクトル。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 32 件)

- (1) Q. Xu, K. Fukumoto, Y. Ishi, Y. Kuriyama, T. Uesugi, K. Sato, Y. Mori, T. Yoshiie: Irradiation damage from low-dose high-energy protons on mechanical properties and positron annihilation lifetimes of Fe-9Cr ally. Journal of Nuclear Materials, 査読有, 468 (2016) 260-263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.011>.
- (2) H.F. Zhang, B.D. Yao, J.Y. Zhang, Q. Xu, Y.J. Feng, Y.X. Wang: The tolerance of Ti₃SiC₂ to

- hydrogen-induced embrittlement: A first principles calculation. *Materials Letters*, 查読有, 166 (2016) 93-96.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.021>.
- (3) K. Sato, K. Ikemura, V. Krsjak, C. Vieh, R. Brun, Q. Xu, T. Yoshiie, Y. Dai: Defect structures of F82H irradiated at SINQ using positron annihilation spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 查読有, 468 (2016) 281-284.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.055>.
- (4) Q. Xu, J. Zhang: Effects of He, D interaction on thermal desorption of He and D2 and microstructural evolution in pure Fe. *Journal of Nuclear Materials*, 查読有, 479 (2016) 255-259.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.032>.
- (5) Q. Xu, J. Zhang, K. Maejima, N. Hirashita: Retention and thermal desorption of helium in pure tungsten. *Philosophical Magazine Letters*, 查読有, 96 (2016) 477-481.
<http://dx.doi.org/10.1018/09500839.2016.1260175>.
- (6) Q. Xu, T. Yokotani, K. Sato, F. Hori: Electrical resistivity measurement of Fe-0.6%Cu alloy irradiated by neutron at 14-19 K. *Journal of Nuclear Materials*, 查読有, 481 (2016) 176-180.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.09.023>.
- (7) A.Z.M.S. Rahman, X.Z. Cao, B.Y. Wang, J. Evslin, Q. Xu, K. Atobe: Synchrotron VUV-UV and positron lifetime spectroscopy study of vacancy-type defects in reactor neutron-irradiated MgO · nAl₂O₃ (n=2). *Cogent Physics*, 查読有, 3 (2016) 1133481.
<http://dx.doi.org/10.1080/23311940.2015.1133481>.
- (8) T. Yoshiie, Y. Satoh, S.S. Huang, M. Horiki, K. Sato, Q. Xu: Subcascade formation ratio in neutron-irradiated stainless steels. *Journal of Physics: Conf. Series*, 查読有, 674 (2016) 12002.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/674/012002>.
- (9) K. Sato, S. Ishioka, Q. Xu, T. Yoshiie, H. Tsuchida, A. Itoh: Ni ion damage structures and hardness changes in austenitic stainless steels and their model alloys. *Journal of Physics: Conf. Series*, 查読有, 674 (2016) 12009.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/674/012009>.
- (10) B.Y. Wang, E.Y. Lu, C.X. Zhang, Q. Xu, S.X. Jin, P. Zhang, X.Z. Cao: Electron irradiation-induced defects in Mo-diluted FeCrNi austenitic alloy during void swelling incubation. *Journal of Physics: Conf. Series*, 查読有, 674 (2016) 12010.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/674/012010>.
- (11) A.Z.M.S. Rahman, A.S.M.A. Haseeb, Q. Xu, J. Evslin, M. Cinausero: Laser excited novel near-infrared photoluminescence bands in fast neutron-irradiated MgO · nAl₂O₃. *Radiation Physics and Chemistry*, 查読有, 125 (2016) 122-126.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.04.001>.
- (12) S.S. Huang, Q. Xu, T. Yoshiie: Effects of Cr and W on defects evolution in irradiated F82H model alloys. *Materials Letters*, 查読有, 178 (2016) 272-275.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.019>.
- (13) S. Wang, J. Zhang, L.M. Luo, X. Zan, Q. Xu, X.Y. Zhu, K. Tokunaga, Y.C. Wu: Properties of Lu₂O₃ doped tungsten and thermal shock performance. *Powder Technology*, 查読有, 301 (2016) 65-69.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.056>.
- (14) H.Y. Chen, L.M. Luo, J.B. Chen, X. Zan, X.Y. Zhu, Q. Xu, G.N. Luo, J.L. Chen, Y.C. Wu: Effects of zirconium element on the microstructure and deuterium retention of W-Zr/Sc₂O₃ composites. *Scientific Reports*, 查読有, 6 (2016) 32678.
<http://dx.doi.org/10.1038/srep32678>.
- (15) L.M. Luo, J. Shi, J.S. Lin, X. Zan, X.Y. Zhu, Q. Xu, Y.C. Wu: Microstructure and performance of rare earth element-strengthened plasma-facing tungsten material. *Scientific Reports*, 查読有, 6 (2016) 32701.
<http://dx.doi.org/10.1038/srep32701>.
- (16) Y.H. Gong, X.Z. Cao, S.X. Jin, E.Y. Lu, Y.C. Hu, T. Zhu, P. Kuang, Q. Xu, B.Y. Wang: Effect of dislocation on helium retention in deformed pure iron. *Journal of Nuclear Materials*, 查読有, 482 (2016) 93-98.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.014>.
- (17) J.B. Chen, L.M. Luo, M.L. Zhao, Q. Xu, X. Zan, Y.C. Wu: Investigation of microstructure and irradiation behavior of W-Nb/Ti composites prepared by spark plasma sintering. *Fusion Engineering and Design*, 查読有, 112 (2016) 349-354.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.07.003>.
- (18) J. Shi, L.M. Luo, J.S. Lin, X. Zan, X.Y. Zhu, Q. Xu, Y.C. Wu: Damage behavior of REE-doped W-based material exposed to high-flux transient heat loads. *Fusion Engineering and Design*, 查読有, 113 (2016) 92-101.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.11.005>.
- (19) K. Sato, R. Tamiya, Q. Xu, H. Tsuchida, T. Yoshiie: Detection of deuterium sites in tungsten by thermal desorption spectroscopy and positron annihilation spectroscopy. Nuclear Materials and Energy, 査読有, 9 (2016) 554-559.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nme.2016.09.014>.
- (20) X.Y. Tan, P. Li, L.M. Luo, Q. Xu, K. Tokunaga, X. Zan, Y.C. Wu: Effect of second-phase particles on the properties of W-based materials under high-heat loading. Nuclear Materials and Energy, 査読有, 9 (2016) 399-404.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.009>.
- (21) Q. Xu, J. Zhang: Novel methods for prevention of hydrogen embrittlement in iron. Scientific Reports, 査読有, 7 (2017) 16927.
<http://doi.org/10.1038/s41598-017-17263-8>.
- (22) Q. Xu, X.Y. Ding, L.M. Luo, M. Miyamoto, M. Tokitani, J. Zhang, Y.C. Wu: D₂ retention and microstructural evolution during He irradiation in candidate plasma facing material W-La₂O₃ alloy. Journal of Nuclear Materials, 査読有, 496 (2017) 227-233.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.03>
- (23) Q. Xu, T. Yokotani, J. Zhang: Microstructural evolution and changes in mechanical property of irradiated Fe-0.6Cu alloy under uniaxial tension stress in reactor. Radiation Effects & Defects in Solids, 査読有, 172 (2017) 305-312.
<http://doi.org/10.1080.10420150.2017.1313842>.

その他、9件

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 徐ぎゅう、ヘリウムによるニッケル、鉄の引張特性への影響。金属学会 2016 年春期大会、東京理科大学葛飾キャンパス、2016 年 3 月 23 日。
- (2) 徐ぎゅう、原子力材料における高エネルギー粒子線の照射効果。京都大学原子炉実験所第 50 回学術講演会、京都大学原子炉実験所、2016 年 1 月 27 日。
- (3) 佐藤紘一、田宮怜、徐ぎゅう、土田秀次、義家敏正、昇温脱離ガス分析法を用いたタンゲステンの重水素トラッピングサイトの検出。京都大学原子炉実験所第 50 回学術講演会、京都大学原子炉実験所、2016 年 1 月 27 日。
- (4) 鬼塚貴志、佐藤紘一、徐ぎゅう、福元謙一、鉄クロム合金の相分離に与える電子照射の影響。京都大学原子炉実験所第 50 回学術講演会、京都大学原子炉実験所、2016 年 1 月 27 日。
- (5) 上野陽平、小林一基、石山大志、谷真海、大澤一人、岩瀬彰宏、徐ぎゅう、佐藤紘一、堀史説、FeAl 金属化合物への電子線

照射による欠陥生成エネルギー依存性。京都大学原子炉実験所第 50 回学術講演会、京都大学原子炉実験所、2016 年 1 月 27 日。

- (6) 上野陽平、岩瀬彰宏、徐ぎゅう、佐藤紘一、大澤一人、河裾厚男、前川雅樹、斎藤勇一、堀史説、電子線照射 FeAl 金属化合物中の空孔による水素捕獲。京都大学原子炉実験所第 51 回学術講演会、京都大学原子炉実験所、2017 年 1 月 26 日。
- (7) 田代惇也、取田裕樹、栗山一男、串田一雅、徐ぎゅう、木野村淳、ZnO バルク単結晶へのガンマ線照射効果：低抵抗化の起源。第 64 回応用物理学会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月 14 日-17 日。
- (8) 戸田晋太郎、田中元彬、岩瀬彰宏、田口昇、田中真悟、徐ぎゅう、堀史説、γ線照射還元法を用いた多元系金属ナノ微粒子の合成。金属学会 2017 年春期大会、首都大学東京南大沢キャンパス、2017 年 3 月 15 日。
- (9) 角倉優雅、鷹野陽弘、岩瀬彰宏、徐ぎゅう、堀史説、B2 型金属間化合物中の欠陥における水素捕獲。金属学会 2018 年春期大会、千葉工業大学新習志野キャンパス、2018 年 3 月 19 日。

その他、1 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/archives/9903>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徐 ぎゅう (XU, Qiu)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：9 0 2 7 3 5 3 1

(2) 研究分担者

張 儉 (ZHANG, Jian)

京都大学・原子炉実験所・技術職員

研究者番号：3 0 3 7 9 0 1 0

(3) 研究協力者

LUO, Laima

中国合肥工業大学・准教授

CAO, Xingzhong

中国高エネルギー物理研究所・准教授

WANG, Yuxia

中国復旦大学・准教授