

令和元年6月12日現在

機関番号：35403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06663

研究課題名(和文)カスケード損傷における格子間原子集合体の一次元運動 -機構解明とモデリング-

研究課題名(英文) Investigation of one-dimensional migration processes of self-interstitial atom clusters and modeling of defect structural evolution under cascade damage conditions

研究代表者

佐藤 裕樹 (Sato, Yuhki)

広島工業大学・工学部・教授

研究者番号：20211948

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)：超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下その場観察と分子動力学法に基づく計算機シミュレーションを相補的に組み合わせて、鉄、銅、および実用鋼中の格子間原子集合体の一次元(1D)運動の素過程と関連する欠陥過程を調査した。溶質原子と残留不純物に加えて、低温では照射によって高濃度に蓄積される空孔も格子間原子集合体の1D運動を阻害していることを見出した。また照射に誘起される空孔移動過程と高濃度空孔と格子間原子集合体の相互作用のモデルを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

格子間原子集合体の1D運動に関する研究は主として計算機シミュレーションを用いて行われている。本研究は透過電子顕微鏡その場観察を利用して実際の材料中で生じている1D運動の基礎過程を調査した数少ない研究のひとつであり、他の研究では見落とされがちな項目に光を当てている。本研究で得られた知見は、高エネルギー粒子の照射を受ける材料の組織変化機構の理解を進展させ、将来の核エネルギー源の材料開発に資するものである。

研究成果の概要(英文)：Mechanisms of one-dimensional (1D) migration processes of interstitial clusters in iron, copper, and practical steels were examined by experimental observation using high-voltage electron microscopy and by computer simulations based on molecular dynamics methods. This study proposed that 1D migration was interrupted by solute atoms, impurity atoms, and vacancies accumulated at high concentration under irradiation at low temperatures. The study proposed also a model for vacancy migration processes induced by electron irradiation, and a model for the interaction between interstitial clusters and vacancies at high concentrations.

研究分野：結晶格子欠陥

キーワード：照射損傷 原子力材料 結晶格子欠陥 透過電子顕微鏡 超高压電子顕微鏡 その場観察 分子動力学 計算 一次元運動

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

将来の核エネルギー源に関する材料開発のために、高エネルギー粒子の照射を受ける材料の組織変化の機構を理解し材料強度の劣化を予測する学術的基盤を確立することが求められている。その課題のひとつとして、照射損傷からの欠陥組織発達を律速するとされる『格子間原子集合体の一次元(1D)運動過程』の理解が不十分であることが挙げられる。たとえば純金属中の格子間原子集合体は、分子動力学シミュレーションによると低い活性化エネルギーで1D運動を行うが、透過電子顕微鏡によるとその大部分は静止して観察され、両者には明らかな相違がある。ただし超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下では、格子間原子集合体にしばしば瞬発的な1D運動が観察される。シミュレーションと実験の相違の原因として、材料中の微量の残留不純物原子が1D運動を妨げている可能性が指摘されていた。

### 2. 研究の目的

格子間原子集合体の1D運動の素過程の理解を進展させることを第一の目的とした。またカスケード損傷過程に1D運動がどう寄与しているかを明らかにすることは工学的にも重要な課題であり、これも本研究の目的の一つである。その上で、電子およびイオン照射その場観察を再現する格子間原子集合体の形成・成長モデルを構築することを最終の目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 超高压電子顕微鏡 JEM-ARM1300 (北海道大学) 及び JEM-1000RS (名古屋大学) を用いて高エネルギー電子照射を行い、導入される格子間原子集合体の生成・成長と1D運動をその場観察した。記録した動画を研究室に持ち帰って、格子間原子の数密度とサイズの変化、1D運動の生起頻度と距離などを計測した。照射温度は110 Kから700 Kの範囲とし、また電子ビームの強度依存を調査した。対象とした材料は鉄、銅、銅合金、および実用ステンレス鋼である。これらの試料に含まれる残留不純物に注意を払った。酸素・炭素・窒素などの軽元素は東北大金研の材料分析センターで定量分析し、これら以外の不純物元素は必要に応じて業者に委託しグロー放電質量分析法で分析した。

(2) イオン加速器 DuET (京都大学) を用いて、銅と銅合金の薄膜試料に室温で銅イオンを照射した。導入された欠陥集合体を透過電子顕微鏡 JEM-2000FX (広島工業大学) で観察した。

(3) 大型計算機 (計算材料学センター・東北大) を用いて、照射損傷の基礎過程や欠陥集合体の性質に関する分子動力学シミュレーションを実施した。上述の実験と相補的に組み合わせることにより、損傷組織発達過程を原子スケールで捉え、モデルの高精度化を図った。

### 4. 研究成果

#### (1) 鉄における1D運動の温度依存

超高压電子顕微鏡 JEM-ARM1300 を用いて、1250 kV 電子照射により高純度鉄に導入される格子間原子集合体の1D運動挙動を、照射温度110 - 300 K、照射強度0.01 - 0.002 dpa/sの範囲で調査した。250 K以下において1D運動距離が著しく短くなることが明らかとなった(図1)。またすべての温度で1D運動頻度は照射強度に比例すること、1D運動距離は照射強度には依存しないことが明らかとなった。

#### (2) 銅における1D運動

超高压電子顕微鏡 JEM-ARM1300 を用いて、純度の異なる5種類の銅について格子間原子集合体の1D運動挙動を調査した。鉄と同様に、低温では1D運動距離が短くなることが判明した。一方、鉄では純度が低いほど1D運動距離が短くなるのに対して、銅では純度と1D運動距離に明確な相関が見られなかった。

さらに試料の作製方法と1D運動の関係を調査した。高純度銅のインゴットを、1) 圧延しディスク試料に打ち抜いた後で熱処理(ひずみ取り焼鈍)した『標準試料』と、2) 切断・機械研磨と電解研磨のみで作製した『熱処理なし試料』を比較した。熱処理なし試料では格子間原子集合体の1D運動距離が約3倍長いことが判明した。銅ではインゴットに最初から含まれる不純物より、試料作製の際に導入される不純物が1D運動により強く影響している可能性が示唆された。

#### (3) 銅基希薄合金における1D運動

高純度銅に4種の置換型元素 Ni, Si, Ge, Sn を100-3000 appmの範囲で添加した16種の二元合金をアーク溶解により作製した。これらの試料に、超高压電子顕微鏡 JEM-ARM1300 を用いて室温で1250 kV 電子照射を行い、格子間原子集合体の1D運動を調査した。原子サイズ因子が最も大きい Sn 原子では、添加濃度の増加

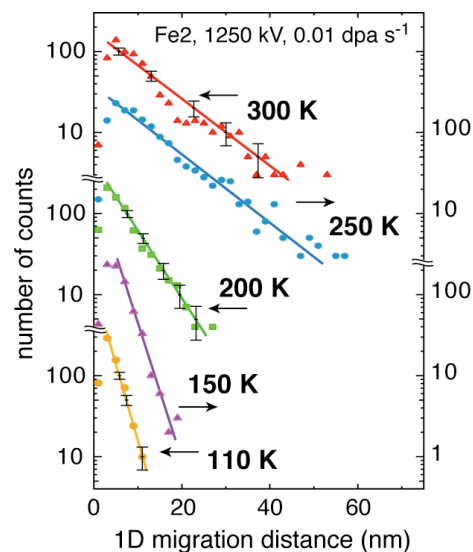


図1 鉄における格子間原子集合体の1D運動距離分布の温度依存

とともに 1D 運動距離が短くなった。2 番目に大きな Ge 原子では、濃度 1000 appm 以上で 1D 運動距離が短くなった。原子サイズの小さな Si と Ni は 1D 運動への影響が小さいことが判明した。鉄では調査した 3 種類の溶質原子の全てについて、原子サイズ因子に依らずに 1D 運動距離を短くする効果が確認されている。1D 運動に対する溶質原子効果は鉄と銅で異なることが明らかとなった。

#### (4) イオン照射した銅に形成されるカスケード欠陥の空間分布

加速器 DuET を用いて、銅と銅合金の薄膜試料に室温で銅イオンを照射した。照射条件には、1) イオン一個の衝突により引き起こされたカスケード衝突から、複数の（可動でない）空孔型欠陥集合体と（1D 運動可能な）格子間原子集合体が形成される高い入射エネルギーと、2) それぞれのイオンの衝突により生成される欠陥集合体のグループが他のグループと空間的に重ならない低照射量を採用した。電子照射実験において 1D 運動距離が大きく異なる 3 種類の試料、すなわち高純度銅の標準試料と熱処理なし試料（1D 運動距離が長い）、Cu-3000appm Sn（1D 運動距離が短い）に導入された欠陥集合体を透過電子顕微鏡観察した。

#### (5) 原子力用実用鋼とそのモデル合金における 1D 運動

超高压電子顕微鏡 JEM-1000RS を用いて、オーステナイト鋼 SUS316L とそのモデル合金、核融合炉ブランケット構造材として開発が進められているフェライト・マルテンサイト鋼 F82H に 300 - 700 K の温度範囲でその場観察を実施した。電子照射下では調査したすべての実用鋼中で格子間原子集合体の 1D 運動が生ずることを確認した。また高温では室温に比べて 1D 運動頻度が低下し（図 2）、その度合いは SUS316L より F82H の方が大きいことが判明した。高温では侵入型原子が格子間集合体に偏析して、集合体の 1D 運動を妨げたものと考えられる。

#### (6) 高濃度空孔と格子間原子集合体の相互作用

低温では 1D 運動距離が短くなる機構を検討した。低温では空孔が熱的に移動できないため、電子照射下で空孔が高濃度に蓄積する。分子静力学法に基づいて、高濃度の空孔と格子間原子集合体の相互作用を調査した。格子間原子集合体と単一の空孔の相互作用エネルギーは約 0.2 eV と小さいが、空孔が高濃度かつランダムに分布すると個々の相互作用が重ね合わされて、格子間原子集合体をトラップ可能であることが示された（図 3）。

#### (7) 空孔の照射誘起移動過程

照射損傷により生成した点欠陥は、高温では熱活性化過程により拡散し、欠陥集合体の形成、溶質原子の拡散、析出物の形成や再固溶などを通して、材料組織を変化させる。低温では、高エネルギー粒子の衝突で与えられる運動エネルギーによって点欠陥が移動する（点欠陥の非熱的移動）。鉄と銅における空孔の比熱的移動過程を分子動力学法で調査した（図 4）。空孔の第一近接原子に運動エネルギーを与えた場合の空孔移動確率を計算し、従来のモデルは約 5 倍の過大評価であったことが判明した。

#### (8) 電子照射下における格子間原子集合体の形成過程

電子照射下における格子間原子集合体の核形成の従来モデルに 1D 運動効果を組み込むことを試みた。形成された集合体が 1D 運動により試料表面などのシンクへ到達した場合には消失し、不純物原子に出会った場合にはトラップされて安定に成長することを仮定した。このモデルに基づいて鉄を想定した反応速度式を作成し数値計算を実施した。高純度試料において成長する集合体の数密度は、従来モデ

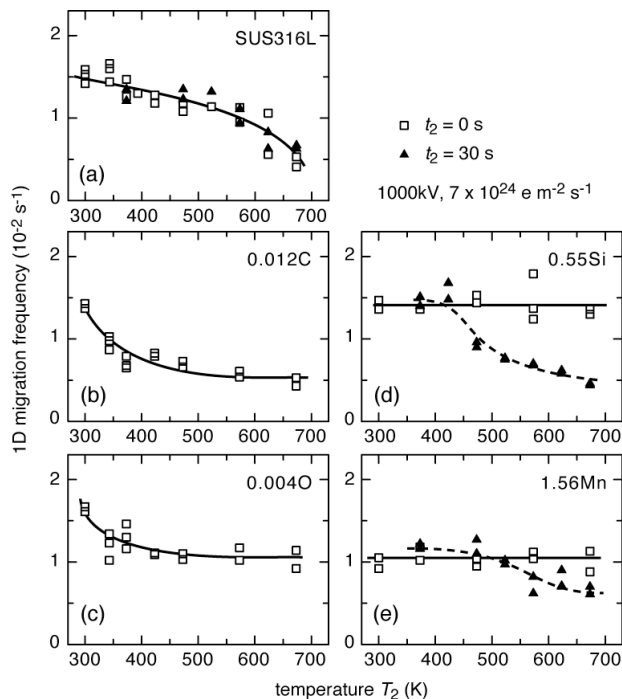


図2 実用鋼SUS316Lとそのモデル合金における格子間原子集合体の 1D運動頻度の温度依存

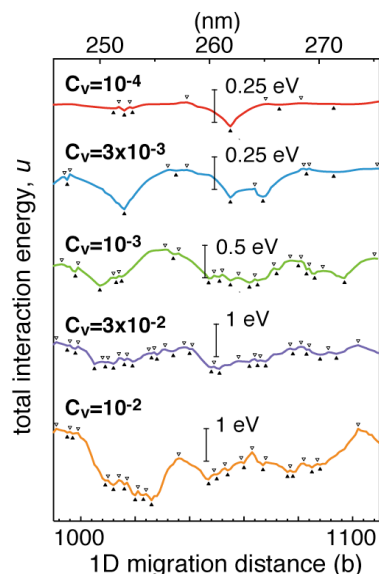


図3 濃度Cvの空孔と格子間原子集合体の相互作用エネルギーの変動幅. 鉄

ルに比べて約一桁低下し、実験により近い値となった。

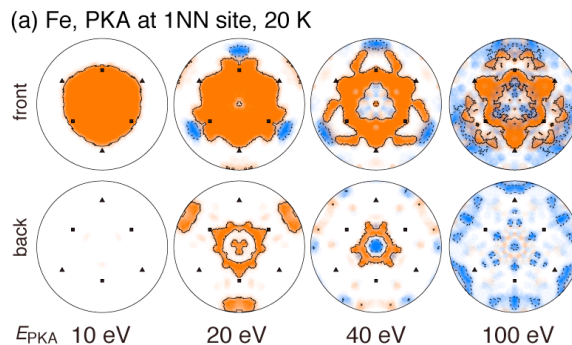


図4 鉄における空孔の照射誘起移動の反跳エネルギー方位依存

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

① Y. Satoh, T. Yoshiie and S. Arai, Undersize solute element effects on defect structure development in copper under electron irradiation, Philosophical Magazine, 98, 646-672, 2017, 査読あり

DOI: 10.1080/14786435.2017.1414326

② Y. Satoh, T. Sohtome, H. Abe, Y. Matsukawa, S. Kano, Athermal migration of vacancies in iron and copper induced by electron irradiation, Philosophical Magazine, 97, 638-656, 2017, 査読あり

DOI: 10.1080/14786435.2016.1275867

③ Y. Satoh, Y. Abe, H. Abe, Y. Matsukawa, S. Kano, S. Ohnuki, N. Hashimoto, Vacancy effects on one-dimensional migration of interstitial clusters in iron under electron irradiation at low temperatures, Philosophical Magazine, 96, 2219-2242, 2016, 査読あり

DOI: 10.1080/14786435.2016.1194533

機関リポジトリ : <http://hdl.handle.net/10097/00120828>

④ Y. Satoh, H. Abe, Y. Matsukawa, T. Matsunaga, S. Kano, S. Arai, Y. Yamamoto and N. Tanaka, One-dimensional migration of interstitial clusters in SUS316L and its model alloys at elevated temperatures, Philosophical Magazine, 95, 1587-1606, 2015, 査読あり

DOI: 10.1080/14786435.2015.1040100

機関リポジトリ : <http://hdl.handle.net/10097/63882>

〔学会発表〕(計4件)

① Y. Abe and Y. Satoh, Effect of one-dimensional migration of self-interstitial atom clusters on their nucleation and growth behaviour in alpha-iron under electron irradiation, 5th Nuclear Materials Conference, 2018年.

② 五月女 貴平, 佐藤 裕樹, 阿部 弘亨, 松川 義孝, 叶野 翔, 電子照射に誘起される空孔の非熱的移動過程, 日本金属学会, 2017年.

③ 佐藤 裕樹, 電子照射下における鉄の空孔の非熱的移動過程の分子動力学計算, 日本金属学会, 2016年.

④ 五月女 貴平, 佐藤 裕樹, 阿部 弘亨, 松川 義孝, 叶野 翔, 電子照射に誘起される銅中の空孔移動の分子動力学シミュレーション, 日本金属学会, 2016年.

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。