

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00309

研究課題名（和文）点欠陥を骨組みとする新しい同素変態 鉄鋼材料の新たな高強度化法の開拓

研究課題名（英文）Allotropic phase transformation by point-defect clustering

研究代表者

荒河 一渡（Arakawa, Kazuto）

島根大学・学術研究院理工学系・教授

研究者番号：30294367

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、透過電子顕微鏡法その場観察法を駆使して、「欠陥同素体」を中心とする微小点欠陥集合体に関する基礎的問題を解明することを目的とした。主な成果は次のとおりである。(1)高純度鉄および複数の鉄合金において、欠陥同素体の形成過程の直接観察に世界に先駆けて成功した。欠陥同素体の形成は、溶質原子や不純物原子由来のものではなく鉄本来の性質であることが明確となった。(2)鉄における転位ループとすべり移動する転位間相互作用を、室温および高温において直接観察することに、世界に先駆けて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、点欠陥が導入される多くの過程（原子炉・核融合炉材料における高エネルギー粒子照射、幅広い種類の構造材料における塑性変形等）における鉄および鉄鋼材料の微細組織変化を理解する上で極めて重要である。「欠陥同素体」を新たな強化因子として生かした新たな鉄鋼材料設計に繋がり得るものと期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify fundamental issues regarding small point defect clusters, particularly "defect allotropes," using in-situ transmission electron microscopy. The main achievements are as follows: (1) We succeeded in directly observing the formation process of defect allotropes in high-purity iron and a few iron alloys. It was made clear that the formation of defect allotropes is not due to solute or impurity atoms, but is an intrinsic property of iron. (2) We succeeded in directly observing the interactions between dislocation loops and gliding dislocations in iron at room temperature and at high temperatures.

研究分野：材料科学

キーワード：点欠陥 転位 鉄 透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

幅広い鉄鋼材料の主要構成要素である鉄は、温度と圧力に応じた、三種類の同素体（結晶構造：体心立方構造、面心立方構造、六方最密構造）を持つことが知られてきた（図 1a）。このような同素体の存在は、鉄鋼材料の高度な微細組織制御の要となるものである。

これに対して本申請者らは最近、体心立方構造を持つアルファ鉄を母体とする Fe-P 希薄合金において、点欠陥である自己格子間原子（図 2a）を集合させることによって、第四の同素体（結晶構造：代表的な金属間化合物の結晶構造である ラーベス相 C15 構造（図 1b））のナノスケール・クラスターを「転位ループ」（図 2b）と呼ばれる点欠陥集合体の前駆体として創り得ることを、高エネルギー電子照射—透過電子顕微鏡（TEM）その場観察法を駆使して、世界に先駆けて明らかにした。この点欠陥を骨組みとするラーベス相「欠陥」同素体の形成は、次の二点に示す、半世紀以上にわたる従来の常識的な描像を打ち破るものであるが、比較的最近の計算機シミュレーション（M.C. Marinica et al.: Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 25501.）によってのみその存在が提案されていた。(i) 自己格子間原子の集合は、平板状に起こって転位ループを形成するのみで、同素体の形成は起こさない。(ii) ラーベス相は、大小二種類以上の原子からなる系においてのみ形成されるものであり、鉄のような純金属もしくは上記のような希薄合金においては形成されない。

このような従来の常識に反する、点欠陥を骨組みとする同素体の形成過程は、点欠陥が導入される多くの過程（原子炉・核融合炉材料における高エネルギー粒子照射、幅広い種類の構造材料における塑性変形等）における鉄の微細組織変化を理解する上で極めて重要である。しかし現在までに、点欠陥を骨組みとする同素体は、本申請者らによって一部の鉄合金（Fe-P 希薄合金）において観察された状況に留まり、その普遍性およびアルファ鉄の他の金属における同現象の存否の解明が望まれる。

またラーベス相 欠陥同素体は、次に述べる理由によって鉄鋼材料の新しい高強度化法を実現し得る因子と期待される。古くより鉄鋼材料の様々な高強度化因子が考案・実用化される中で、最近の研究によって、ラーベス相 析出物は、特に高温を中心とする幅広い温度域における有効な析出強化相として働き得ることが明らかにされつつある。これは、ラーベス相を微細かつ高密度に安定に析出させ得るためである。しかしラーベス相 析出物を形成するには、しばしばタングステンやニオブ等の比較的高価な異種元素を添加する必要がある。これに対し、ラーベス相 欠陥同素体を微細かつ高密度に安定に析出させることができれば、異種元素に依らない或いは少量の異種元素による、ラーベス相 欠陥同素体を利用した、アルファ鉄およびフェライト系鉄鋼材料の新たな高強度化法を開拓できると期待される。そのためには、ラーベス相 欠陥同素体による材料の機械的性質へもたらす効果の解明が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、上記の背景を踏まえて、次の二つの目的を設定した。(1) アルファ鉄における欠陥同素体形成現象の普遍性およびアルファ鉄の他の金属における同現象の存否の解明、および (2) アルファ鉄における欠陥同素体もしくは微小点欠陥集合体による機械的性質へもたらす効果の解明。いずれにおいても、TEM その場観察法を駆使して遂行した。

3. 研究の方法

研究目的 (1)：試料としては、アルファ鉄もしくはその合金として、高純度 Fe（純度：99.998 mass%）、Fe-0.12 mass% C-0.50 mass% P、Fe-0.1 mass% Cr を用いた。また、他

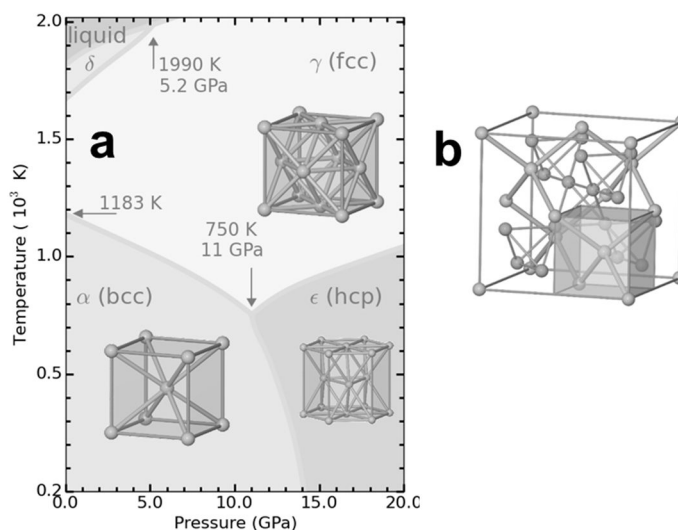


図 1. 鉄の結晶構造。(a) 鉄の状態図。従来、鉄には、幅広い温度と圧力にわたって、三種類の同素体（bcc（体心立方構造）、fcc（面心立方構造）、hcp（六方最密構造））のみが存在するとされてきた。(b) ラーベス相 C15 構造。これに対して本申請者らは最近、点欠陥である自己格子間原子を骨組みとする、ラーベス相 C15 構造を持つ第四の同素体を創り得ることを、世界に先駆けて実証した。このラーベス相「欠陥」同素体が、本研究の主なターゲットである。

の金属として、fcc 構造を持つ高純度 Al、Ni、Cu を用いた。装置としては、超高圧電子顕微鏡（名古屋大学）を用いた。高エネルギー電子照射により、点欠陥を導入しながら、その集合過程をその場観察した。これらの観察においては、試料表面の数原子層のコンタミネーションおよび酸化膜ですら、重大な阻害要因となってしまう。そのため、これらの阻害要因を完璧に除去するための試料作製法を開発した。

研究目的 (2) : 試料としては、高純度 Fe (純度: 99.998 mass%) を用いた。まず、イオン加速器結合型電子顕微鏡（島根大学）によって微小点欠陥集合体を導入した。これらの試料を、同電子顕微鏡もしくは原子分解能無磁場電子顕微鏡（島根大学）を用いて、引っ張り変形その場観察し、点欠陥集合体と塑性変形のキャリアーである転位間の相互作用の直接観察を試みた。引っ張り変形その場観察のために、加熱機構を有する引っ張り変形試料ホルダーを独自開発した。

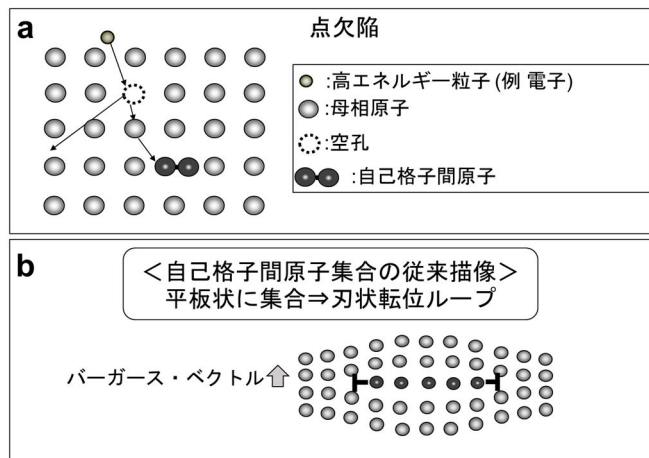


図 2. 金属中の点欠陥およびその集合体の模式図。(a) 点欠陥。一つの格子点を二つの母相原子で占める状態を「自己格子間原子」と呼ぶ。自己格子間原子は、高エネルギー粒子による母相原子の弾き出し等によって生成される。(b) 自己格子間原子集合体「刃状転位ループ」。従来、自己格子間原子の集合は、平板状に起こって「刃状転位ループ」を形成するのみであり、同素体の形成は起こさないと考えられてきた。

4. 研究成果

(1) アルファ鉄における欠陥同素体形成現象の普遍性およびアルファ鉄の他の金属における同現象の存否の解明

上記の高純度鉄および鉄合金の全てにおいて、欠陥同素体の形成過程の観察に、世界に先駆けて成功した（図 3）。このことから、欠陥同素体の形成は、P などの溶質原子由来のものではなく鉄本来の性質であることが明確となった。いったん形成された欠陥同素体は、そのサイズが時間的に揺らぎ、あるものは縮小・消滅した。一方で、成長し臨界サイズ（ ~ 2 nm）を越えた欠陥同素体は、転位ループへと変換した。これらの知見は、原子炉・核融合炉材料分野において、極めて重要視されている（たとえば、K. Arakawa: EUROfusion IREMIV meeting 2024 (2024.06, Helsinki) 招待講演、K. Arakawa: International Nuclear Engineering Colloquium (2024.06, online) 招待講演）。

他方で、上記の高純度 fcc 金属においては、微小な欠陥同素体の観察・検出のための重大な阻害要因である、試料表面コンタミネーションおよび酸化膜の完璧な除去には成功したものの、欠陥同素体の観察にまでは至らなかった。最近のシミュレーション研究（A.M. Goryaeva et al: Nature Commun. 14 (2023) 3003.）により、これらの fcc 金属においても、極微小な欠陥同素体が

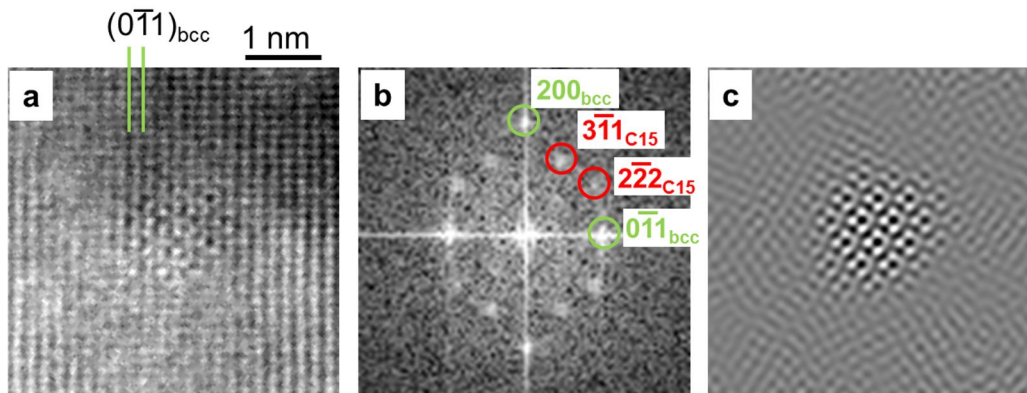


図 3. 高純度 Fe において、その形成が捉えられた C15 ラーベス相「欠陥」同素体。(a) 生の高分解能 TEM 像。(b) 像 (a) の FFT による diffractogram。bcc 由来の回折スポットだけではなく、C15 ラーベス相由来の回折スポットも見られる。(c) FFT (b) において、C15 ラーベス相由来の回折スポットのみを使用して逆 FFT を施した像。C15 ラーベス相がナノスケール・クラスターを形成していることが分かる。

形成され得ることが提案されている。今後、極微小欠陥同素体を捉えるべく、更なる高 S/N TEM 像を得るための技術開発が求められる。

(2) アルファ鉄における欠陥同素体もしくは微小点欠陥集合体による機械的性質へもたらす効果の解明

金属の変形下における微小点欠陥集合体と塑性変形のキャリアーである転位間の相互作用を室温～600 程度の高温にわたって TEM その場観察するためのシステムを構築した。このシステムを駆使して、鉄におけるバーガースベクトル $\langle 100 \rangle$ を有する転位ループとすべり移動する $1/2\langle 111 \rangle$ らせん転位間相互作用を、室温および高温 (773 K) において直接観察することに、世界に先駆けて成功した。

すべり移動する $1/2\langle 111 \rangle$ らせん転位は、 $\langle 100 \rangle$ 転位ループによってピンングされた(図 4)。ピンングおよびピンング完了の過程における、 $\langle 100 \rangle$ 転位ループの $1/2\langle 111 \rangle$ らせん転位との転位反応としては、室温では保存反応のみが起こったのに対して、高温では 3 種類の反応 ($\langle 100 \rangle$ 転位ループの保存、らせん転位への吸収、バーガースベクトルの $1/2\langle 111 \rangle$ への変換) に分岐した。

個々のピンング過程に対して、転位の臨界張り出し角の測定によりいわゆる障害物強度を評価するとともに、ピン止め時間を測定した。その結果、室温に比べて高温の方が、障害物強度およびピン止め時間がより大きい傾向が現れた。これは、高温ほど障害物強度が低下するという従来描像に反するものである。

今後、このような観察をさらに推し進めて、極微小な欠陥同素体と転位間の相互作用の直接観察を達成してゆく必要がある。

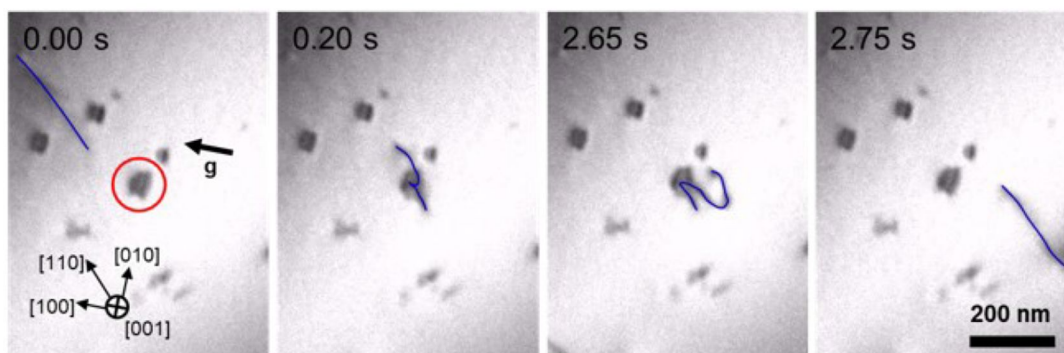


図 4. 高純度 Fe において、高温 (773 K) で捉えられた、 $\langle 100 \rangle$ 転位ループとすべり移動する $1/2\langle 111 \rangle$ 転位間の相互作用。転位が転位ループによってピンングされている(0.20-2.65 s)。ピンングの前後で、転位ループのコントラストは変わらないことから、転位ループは保存されたと解釈される。その他の複数の反応が観察された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 M. Yoshida, I. Nishibata, T. Matsuda, Y. Ito, N. Sugita, A. Shiro, T. Shobu, K. Arakawa, A. Hirose, T. Sano	4. 巻 132
2. 論文標題 Influence of pulse duration on mechanical properties and dislocation density of dry laser peened aluminum alloy using ultrashort pulsed laser-driven shock wave	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 75101(9 pages)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0083511	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Arakawa, A. Kageyama, H. Hiroshima, H. Yasuda, S. Ogata	4. 巻 61
2. 論文標題 Hydrogen Effects on the Migration of Nanoscale Cavities in Iron	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2305-2307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 M.R. Gilbert, K. Arakawa, et al.	4. 巻 554
2. 論文標題 Perspectives on Multiscale Modelling and Experiments to Accelerate Materials Development for Fusion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153113(31pages)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2021.153113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 荒河一渡	4. 巻 56
2. 論文標題 金属中欠陥の量子拡散のTEMその場観測	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 143-146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11410/kenbikyo.56.3_143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Du Jun-Ping, Geng W. T., Arakawa Kazuto, Li Ju, Ogata Shigenobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Hydrogen-Enhanced Vacancy Diffusion in Metals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7015 ~ 7020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Du Yufeng, Yoshida Kenta, Shimada Yusuke, Toyama Takeshi, Inoue Koji, Arakawa Kazuto, Suzudo Tomoaki, Milan Konstantinovic J., Gerard Robert, Ohnuki Somei, Nagai Yasuyoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 In-situ WB-STEM observation of dislocation loop behavior in reactor pressure vessel steel during post-irradiation annealing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 100778 ~ 100778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2020.100778	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 金属における格子欠陥の動的挙動のその場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 超高分解能顕微鏡法分科会 研究討論会 「様々な環境下での超高分解能」 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 金属における欠陥挙動のTEMその場観察
3. 学会等名 日本電子第15回TEMユーザーズミーティング (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 タングステンにおける照射欠陥挙動のTEMその場観測
3. 学会等名 日本金属学会シンポジウム「タングステン材料科学」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 原子分解能磁場フリー電子顕微鏡 MARS の汎用化へ向けた展開
3. 学会等名 日本表面真空学会 関東支部 実用顕微鏡評価技術セミナー 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 金属における格子欠陥挙動の透過電子顕微鏡その場観察法による研究
3. 学会等名 2022 年度 日本顕微鏡学会 学術講演会 瀬藤賞授賞講演 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuto Arakawa, Mihai-Cosmin Marinica, Steven Fitzgerald, Laurent Proville, Duc Nguyen-Manh, Sergei L. Dudarev, Pui-Wai Ma, Thomas D. Swinburne, Alexandra M. Goryaeva, Tetsuya Yamada, Shigeo Arai, Tetsuya Yasuda, Hirotaro Mori
2. 発表標題 In-situ TEM of Quantum De-trapping and Transport of Heavy Defects in Tungsten
3. 学会等名 TMS 2022 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuto Arakawa, Takahito Inoue, Yutaka Sugimoto
2. 発表標題 In-situ TEM of the Interaction between Screw Dislocations and Dislocation Loops in Iron
3. 学会等名 International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-20) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 金属の変形素過程の透過電子顕微鏡その場観察
3. 学会等名 日本熱処理技術協会第 92 回 (2021 年秋季) 講演大会 田村・川崎記念講演 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 TEMその場観察による金属における格子欠陥挙動の研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム 先進的な構造科学と分析技術 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 透過電子顕微鏡による金属における格子欠陥のダイナミクスの研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第3回資源・環境関連材料部会討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒河一渡
2. 発表標題 TEM その場観察による金属における格子欠陥挙動の研究
3. 学会等名 日本材料学会 マルチスケール材料力学部門 第69期第 5 回部門委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 1.荒河一渡
2. 発表標題 金属における格子欠陥の動的挙動のTEMその場観察
3. 学会等名 東京大学 次世代電子顕微鏡法 社会連携講座 第1回「次世代電子顕微鏡法」講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 2.荒河一渡, M. C. Marinica, S. Fitzgerald, L. Proville, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, P.W. Ma, T.D. Swinburne, A.M. Goryaeva, 山田哲也, 網野岳文, 荒井重勇, 山本悠太, 樋口公孝, 田中信夫, 保田英洋, 安田哲也, 森博太郎
2. 発表標題 超高压電子顕微鏡による金属における重い欠陥の量子移動の観測
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第63回シンポジウム 顕微鏡オンラインフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	武藤 哲也 (Muto Tetsuya) (50312244)	島根大学・学術研究院理工学系・准教授 (15201)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	大島 義文 (Oshima Yoshifumi) (80272699)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授 (13302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関