

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360463

研究課題名（和文） イオン照射その場観察法による鉄及び鉄基合金中の可動欠陥クラスタの特性解明

研究課題名（英文） Investigation of mobile defect clusters in iron and iron-based alloys by means of ion-irradiation and in-situ observations

研究代表者

阿部 弘亨（HIROAKI ABE）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40343925

研究成果の概要（和文）：

本研究では、当該グループの加速器結合型電子顕微鏡技術や分子動力学計算の経験を踏まえ、原子炉の主要な材料であり、構造材料としてより重要性の高い鉄について、イオン照射下における可動欠陥クラスタのその場観察実験と理論的確認を行うことを目的とした。そしてこの欠陥クラスタについて詳細に調査し、基礎的特性を明確にした。具体的には、レーザー・アブレーション法を利用し組成を制御した高純度試料の作製法を確立し、加速器結合型電子顕微鏡法による可動欠陥クラスタを直接観察し、分子動力学的な評価を行い、イオン照射後等時焼鈍による格子欠陥クラスタの拡散測定を行った。そして、可動欠陥クラスタの移動特性、鉄結晶の原子はじき出ししきいエネルギーの評価とクラウドイオン型格子間原子の影響によるマルチプルスレッショルド現象、ならびにクラウドイオン型格子間原子の回復ステージ等を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Iron and iron-based alloys are one of indispensable structural materials for nuclear reactors. In this work, to clarify the irradiation effects on the above materials, laser ablation technique, transmission electron microscopy, accelerator technique, molecular dynamics and isochronal annealing technique were applied. The laser ablation was developed to synthesize high purity thin films. In situ observations and measurements under ion irradiation were applied to detect microstructural evolutions and annealing stage of the crowdion-type interstitials, respectively. Molecular dynamics was developed to evaluate displacement threshold energy and multiple threshold events based on the motion of the crowdion-type interstitials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	11,100,000	3,330,000	14,430,000

研究分野：

工学

科研費の分科・細目：

総合工学・原子力学

キーワード：

燃料、材料、格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

イオンや中性子による照射を被ると多量の格子欠陥が導入され材料は劣化に至る。特にカスケード（点欠陥の密集領域）の形成過程や欠陥の離合集散過程におけるクラウドイオン型格子間原子クラスタ（以下、可動欠陥クラスタと略記）の形成が、分子動力学計算や照射下その場観察実験から明らかになりつつある[1-3]。この欠陥は微小な完全転位ループと等価であるが、移動の活性化エネルギーは非常に低いと予測され、例えば結晶粒界などにおける欠陥蓄積が実環境のような低損傷速度で促進され、材料劣化が加速試験の予測よりも早く進行する可能性がある。そこで、我々は最近数年間この新しい可動欠陥クラスタについて、

(A) この欠陥を実証し、

(B) その特性や機構を解明し、さらに

(C) 実機材料におけるこの欠陥の影響を解明すること、

を目標とした実験的、理論的研究を展開している。

このロードマップの第一段階として、申請者の研究グループでは平成 16 年度より科研費（基盤 C）の補助を受け、可動欠陥クラスタの実証と特性評価として、透過電子顕微鏡（TEM）によってイオン照射その場 TEM 観察実験や照射後断面 TEM 観察実験、ならびに計算機模擬実験を行っている。そして、

(ア) 銅や金において 400 から 600°C 程度の比較的高温で短寿命の格子間原子型欠陥クラスタがクラウドイオン方向へ長距離移動可能であること、

(イ) ただし照射下では TEM で不可視な欠陥や不純物等により移動が遮られ不動欠陥に遷移すること、

(ウ) 実験温度範囲内でこの不動欠陥は非常に短寿命で、これまで報告されたことはなく、恐らく $1/3\langle 111 \rangle$ 型のフランク・ループであると思われること、

(エ) 典型的な時効析出型合金である Cu-Co 合金では、イオン照射に伴う析出物の整合歪コントラストの変化が観察され、イオン照射量等との対応から析出物が点欠陥を捕獲した結果として整合性の低下が見られることを明らかにし、

(オ) この影響がイオン飛程よりも $1\mu\text{m}$ 深部にまで観察され、件の可動欠陥が深部に移動し整合析出物に捕獲された結果と考えられること、さらに

(カ) 分子動力学計算とあわせて可動欠陥クラスタの性状や移動機構等の知見を得たこと等の成果を上げた。これらは、上記目標のう

ち (A) をほぼ達成し、(B) の半ばまで至っているものと考えており、これらは国内会議 7 報、国際会議 4 報および投稿論文 9 報として報告された[1]。

本課題では、上記目標の (B) を更に発展させ (C) に着手する一方で、(A) については引き続き確証データの蓄積を継続する。特に、(B) に関しては、カスケード当りの生成効率、活性化エネルギーや移動機構などが未解明で、(C) に関しては不純物の効果、各種界面の効果、など劣化予測にとって重要な因子が未知である。

参考文献（関連研究の一例）

[1] Abe H. et al, Materials Transactions 46, 433-439 (2005)

[2] Hayashi et al, J. Nucl. Mater. 283-287, 234-238 (2000)

[3] 関村直人、フォーラム保全学 Vol.1, No.3, pp.73-78 (2003)

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究ではイオン照射合金中のクラウドイオン型格子間原子および欠陥クラスタを実験的、理論的に検証することを目的とする。

3. 研究の方法

まず、加速器結合型電子顕微鏡を用いたイオン照射組織発達過程のその場観察を行う。本実験では照射環境因子であるイオン種の依存性を計測し、可動欠陥クラスタの生成効率に関する知見を得る。

次に、分子動力学的手法を用いて結晶中の原子のはじき出しきいエネルギー計算を行う。その方位依存性や平均値から手法の妥当性を確認すると共に、クラウドイオン型格子間原子を観察し、欠陥形成に及ぼす影響を調査する。

最後に、低温イオン照射後に等時焼鈍実験と電気抵抗測定実験を行い、クラウドイオン型格子間原子に相当する欠陥回復ステージを調査する。

4. 研究成果

4. (1) 加速器結合型電子顕微鏡によるクラウドイオン型格子間原子クラスタの直接観察

これまで、銅および金に対する加速器結合型電子顕微鏡内でのイオン照射中に、はじき出しカスケードに対応した、サイズ 2~6nm 程度の欠陥集合体の出現と消滅を観察している。これらの欠陥集合体の一部は可動であり、その移動方向、寿命と既往研究との比較、TEM のコントラストから、crowdion 型格子間原子

型クラスタ[1-3]と同一している。そしてその移動方向が[110]投影方向に対応していることから格子間原子型クラスタはであることが分かった。

本研究では、純鉄、Zr および合金中のはじき出しカスケードのその場観察実験を行う。その生成効率と寿命、可動欠陥クラスタの生成効率や寿命について、種々の照射条件依存性（イオン種やエネルギー、照射温度等）を測定することを目的とした。

本研究では H19 年度までの実験[2-4]と同型の加速器結合型電子顕微鏡[5, 6]を利用した。当該装置では、これまでに水素やヘリウムイオン注入が主体であり、また当時担当者の異動や定年に伴うノウハウの欠落のため、本研究では実績のある水素イオン注入その場観察実験から開始し、並行して重イオン照射のためにイオン源開発を行った。

水素イオン注入研究の必要性が高い材料として原子炉燃料被覆管材料の Zr 合金がある。この合金は原子炉共用中に冷却材（水）との腐食反応によって生成された水素のうちの一部が被覆管に吸収され、水素化物を形成し、劣化の一因となっている。本研究では Zr-Nb 合金に対して水素イオン注入実験を行った。本実験は平成 21-23 年度文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ事業[7]との共同である。尚、東日本大震災の影響で、電子顕微鏡と加速器との接続部が破損し、また原子炉事故対応のため装置担当者の業務に変更が生じ、当該装置による実験には支障が生じている。

電解研磨した Zr 合金試料に対して室温にて水素イオン注入試験を実施した。図 1 にその結果の一例を示す[11]。水素注入に伴い歪コントラストが形成され成長した。一方で水素イオンのような軽イオン照射では一次はじき出し原子への伝達エネルギーが低いことに起因して、はじき出しカスケードに対応したコントラストは観察されなかった。また、照

射によって導入された格子間原子による可動欠陥形成について詳細観察を実施した。Zr 中の水素は比較的速やかに水素化物として析出し、格子間原子のシンクが大きいことから可動な照射欠陥クラスタは実験範囲内では観察されなかった。また、再結晶化焼鈍したジルカロイでも同様の実験を行った。この合金では水素イオン注入挙動は Zr-Nb 合金と対照的であったが、イオン照射に伴う欠陥クラスタ形成は観察されなかった。

参考文献

- [1] 一例として Yu. N. Osetsky et al, J. Nucl. Mater. 276 (2000) 65-77.
- [2] H. Abe et al, J. Nucl. Mater. 323 (2003) 220-228.
- [3] H. Abe et al, Materials Transactions 46 (2005) 433-439.
- [4] H. Abe et al, J. JAERI-Research 96-047.
- [5] S. Furuno et al, J. Nucl. Mater. 155 (1988) 298-302.
- [6] N. Sasajima et al, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B148 (1999) 745-751.
- [7] 平成 21-23 年度文部科学省原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ事業報告書

4. (2) 低温イオン照射後等時焼鈍実験によるクラウディオン型格子間原子に相当する欠陥回復ステージの調査

加速器結合型電子顕微鏡法によって発見された可動格子間原子クラスタの物性の解明を目的として、低温イオン照射とその後の同時焼鈍と電気抵抗測定実験を行った。

純鉄を材料として用い、化学組成は C0.0065、Si<0.01、Mn<0.01 であった。この材料に対してレーザー・アブレーション法を用いて薄膜を作製した。そして比較的均質な膜であること、多結晶体であるが 110 配向性を有することなどを確認した。(図 2)

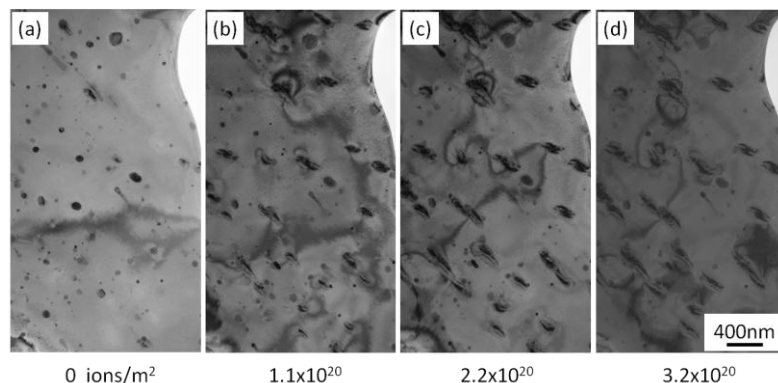


図 1 20keV H₂⁺イオン注入による微細組織変化[11]。ビーム強度：1.5×10¹⁷ H/m²s、照射温度：室温。

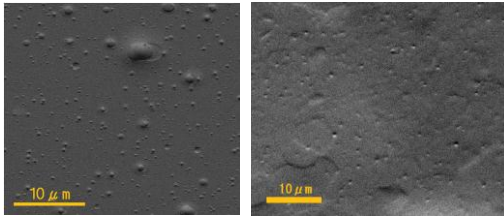


図2 PLD 法によって作製した Fe 薄膜の SEM 組織 (反射電子像) (a) 823K 2hour 焼鈍後, (b)973K, 1hour の追加焼鈍後

本手法を用いて、線状の試料を作製し、バンデグラフ加速器にて 2.8MeV C+および 1MeV H+イオン照射を 12K にて実施した。その後当時焼鈍と 12K での電気抵抗測定を繰り返した。この時ビームヒーティングやジュール加熱などの因子はできる限り排除した。

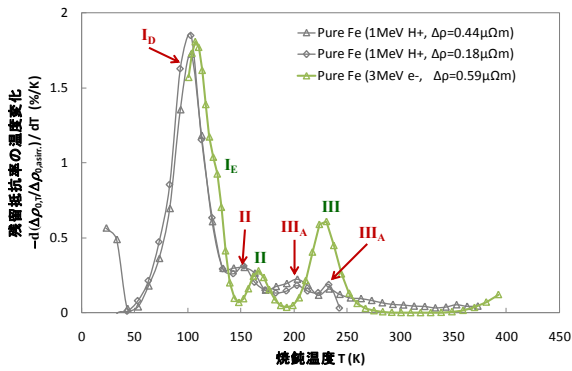


図3 1 MeV H⁺イオン照射された純鉄の等時焼鈍による電気抵抗率変化の温度微分

図3に測定結果の一例を示す。純鉄における欠陥挙動の入射粒子依存性を、先行研究[1]と比較して示した。イオン照射や中性子照射[2]の特徴として、150K に Stage II が現れカスケードに起因した小さな格子間原子集合体の拡散によるものと考えられる。また単空孔型欠陥の自由な拡散に相当する Stage III は分離が観察され、カスケード領域内の比較的短距離の空孔拡散が明らかになった。

参考文献

- [1] T. Takaki, *et. al.*, *Rad. Eff.* 79 (1983) 523-541.
- [2] H. Matsui, *J. Nucl. Mat.* 155-157 (1988) 1284-1288.

4. (3) 分子動力学法による Fe および Zr の欠陥形成初期過程に関する研究

照射損傷量の評価において、はじき出ししきいエネルギー \bar{E}_d は重要なパラメータであり、最近では原子間ポテンシャルの改良により、より詳細な \bar{E}_d 評価が可能となっている。本研究では Fe と Zr における \bar{E}_d の詳細な評価

を目的とし、分子動力学法を用いた計算機実験を行った。

分子動力学計算コード LAMMPS を用い、温度 0K の初期結晶を作成し、任意の原子に運動エネルギー $E_p(\theta, \phi)$ を付与した。損傷関数 $v(E_p, \theta, \phi)$ を評価し、フレンケル対を形成する最小の E_p を \bar{E}_d とした。これを全空間面積分により平均し \bar{E}_d とした。

純鉄を用いて開発した計算方法は先行研究と比較した (図4)。本研究では既往研究と比較して全原子数を多くとり境界面の影響を抑え、またタイムステップは十分に短い値を用いた。 $E_d(\theta, \phi)$ の全空間分布を Nordland[1]と比較し、結晶構造に起因すると考えられる傾向の一致を確認した。尚、本結果の \bar{E}_d は Nordland による評価の \bar{E}_d 範囲よりも若干低い結果となった。

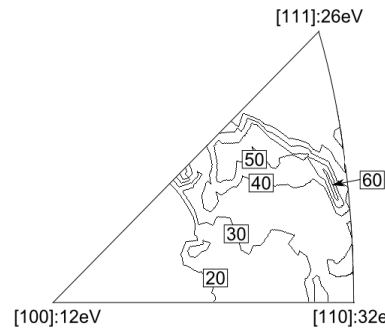


図4 Fe の $E_d(\theta, \phi)$ の等エネルギー線図

Zr の \bar{E}_d 計算には、Mendelev(2007)#3[7]の EAM 型原子間ポテンシャルを用いた。 $E_d(\theta, \phi)$ の等エネルギー線図を図5に示す。代表的な方位の $E_d(\theta, \phi)$ は、[0001]は 48 eV, [1123]は 42 eV, [1010]は 70 eV, [1120]は 44 eV であった。面積分を行い、 $\bar{E}_d = 47$ eV を得た。

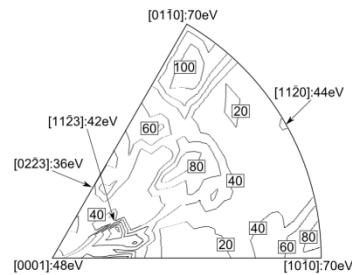


図5 Zr の $E_d(\theta, \phi)$ の等エネルギー線図

次に、損傷関数の NRT モデルを MD 計算で確認した。Fe、Zr 双方において NRT モデルに従わない方位の存在が確認された。その損傷関数の例を図6に示す。これは Foreman[2]によって指摘された multiple threshold であり、本研究で多くの方位で確認された。

Zr において multiple threshold が観測さ

れた $(\theta, \varphi) = (90, 40)$ 方向へのはじき出しによる欠陥形成初期過程の詳細観察より、a 軸方向に置換連鎖衝突 (RCS) が生じ、これが複数の RCS に分岐した。この時、格子間原子は一時的に split 型の配置をとったがその後 crowdion 型へと配置を変え、crowdion の方位線上に空孔が存在しない配置には安定なフレンケル対となるが、方位線上に空孔が存在する場合で複数の RCS 衝突の戻りの位相が合致した場合には、空孔と再結合することが分かった。

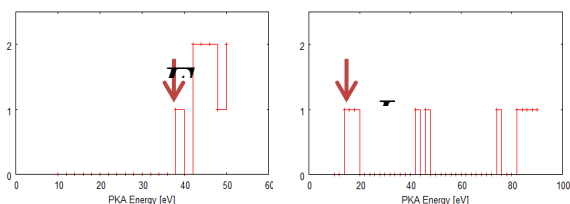


図6 NRTモデルが成立しない損傷関数の例

参考文献

- [1] K. Nordlund et al, NIM B, 246 (2006).
- [2] M.I. Mendeleev et al, Phil. Mag. Let., 87 (2007)
- [3] A.J.E. Foreman et al, Phil. Mag. A, 66 (1992).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

1. Y. Satoh, H. Abe and S.W. Kim, Philosophical Magazine 92 (2012) 1129-1148, One-dimensional migration of interstitial clusters in SUS316L and its model alloys under electron irradiation (査読あり)
2. S.W. Kim, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Yamashita, M. Inoue, T. Asayama, T. Shobu, J. Nucl. Mater., Available online 1 February 2011, Formation of nano-size oxide particles and δ -ferrite at elevated temperature in 9Cr-ODS steel (査読あり)
3. Y. Udagawa, M. Yamaguchi, T. Tsuru, H. Abe, N. Sekimura, Philosophical Magazine 91 (2011) 1665-1678, Effect of Sn and Nb on generalized stacking fault energy surfaces in zirconium and gamma hydride habit planes (査読あり)
4. K. Nakai, K. Hamada, Y. Satoh, T. Yoshiie, Philosophical Magazine 91 (2011) 421-436, Effect of impurities on the growth of {113} interstitial clusters in silicon under electron irradiation (査読あり)
5. Y. Udagawa, M. Yamaguchi, H. Abe, N.

Sekimura, T. Fuketa, Acta Materialia 58 (2010) 3927-3938, Ab initio study on plane defects in zirconium-hydrogen solid solution and zirconium hydride (査読あり)

6. D. Hamaguchi, H. Iwakiri, T. Kawamura, H. Abe, T. Iwai, K. Kikuchi, N. Yoshida, J. Nuclear Materials 386 (2009) 375-378, The trapping behavior of deuterium in F82H ferritic/martensitic steel (査読あり)

〔学会発表〕 (計 36 件)

1. H. Abe, T. Maruyama, Y. Shinohara, H. Muta, S.W. Kim, T. Matsunaga, Y. Satoh, 1st Asian Nuclear Fuel Conference (ANFC), 2012.03.22-23 Osaka Univ., Microstructural Evolutions under Hydrogenation, Corrosion and Irradiation in Zr-Nb Alloys
2. 阿部弘亨, 青木俊祐, 佐藤裕樹, 金思雄, 松永哲也, 楊運民, 関村直人, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 2011.11.07-09, 沖縄コンベンションセンター, 鉄およびジルコニウムの原子のはじき出し初期過程に関する分子動力学計算
3. 阿部弘亨, 篠原靖周, 牟田浩明, 田口富嗣, 金思雄, 松永哲也, 佐藤裕樹, 日本原子力学会 2011 年秋の大会, 2011.9.20-22, 北九州国際会議場, Zr-Nb 合金の水素化および腐食挙動に関する研究
4. 青木俊祐, 阿部弘亨, 佐藤裕樹, 金思雄, 関村直人, 楊運民, 日本金属学会 第 147 回講演大会, 2010.9.25-27, 北海道大学, 分子動力学法による純鉄およびジルコニウムのはじき出ししきいエネルギー評価
5. 佐藤裕樹, 阿部弘亨, 金思雄, 日本金属学会 第 147 回講演大会, 2010.9.25-27, 北海道大学, SUS316 鋼における格子間原子集合体の一次元運動の HVEM その場観察
6. 阿部弘亨, 佐藤裕樹, 金思雄, 篠原靖周, 日本金属学会 第 147 回講演大会, 2010.9.25-27, 北海道大学, Zr-Nb 合金の水素化および腐食に関する研究
7. 村上健太, 関村直人, 岩井岳夫, 片野吉男, 岩田忠夫, 阿部弘亨, 鬼塚貴志, 日本原子力学会 2010 年秋の大会, 2010.9.15-17, 北海道大学, 原子炉圧力容器モデル合金の低温イオン照射による欠陥の回復挙動
8. 村上健太, 岩井岳夫, 片野吉男, 岩田忠夫, 関村直人, 鬼塚貴志, 阿部弘亨, 日本金属学会 2010 年春期大会 (第 146 回) 大会 (2010.03.28-30 筑波大学), 鉄薄膜の低温イオン照射による欠陥の回復挙動
9. 佐藤裕樹, 金思雄, 阿部弘亨, 日本金属学会 2010 年春期大会 (第 146 回) 大会

- (2010.03.28-30 筑波大学), 高濃度合金における格子間原子集合体の一次元運動モデル
10. H. Abe, Y. Shinohara and N. Sekimura, 日本原子力学会 2009 年秋の大会日韓セミナー, 2009 年 9 月 16~18 日 (東北大学), In-situ TEM observation and first principle calculation study on hydride formation in zirconium alloy
 11. Y. Satoh, H. Abe et al, International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-15), 2011.10.17-22, Charleston, SC, USA, Defect Clusters Formed from Large Collision Cascades in fcc Metals Irradiated with Spallation Neutrons
 12. Y. Satoh, H. Abe, S.W. Kim and T. Matsunaga, ICFRM-15, 2011.10.17-22, Charleston, SC, USA, Effects of Solute/Impurity Atoms on 1-D Migration of Interstitial Clusters in SUS316L
 13. H. Abe, S. Aoki, Y. Satoh, S.W. Kim, T. Matsunaga, N. Sekimura et al, ICFRM-15, 2011.10.17-22, Charleston, SC, USA, Estimation of displacement threshold energy and thermal spike effects due to low energy PKAs in iron
 14. K. Murakami, T. Iwai, H. Abe, Y. Katano, T. Iwata, T. Onitsuka, N. Sekimura, NUMAT2010, 2010.10.4-7, Karlsruhe, Germany, Recovery of ion-irradiation-induced-defects in reactor pressure vessel model alloys
 15. H. Abe, Y. Shinohara, Y. Satoh, S.W. Kim, T. Iwai, NUMAT2010, 2010.10.4-7, Karlsruhe, Germany, Hardening and correlated microstructure evolutions under irradiation and hydrogenation in Zr-Nb binary alloys
 16. H. Abe, Y. Satoh, S.W. Kim, T. Iwai, N. Sekimura et al, IMP Seminar, Institute of Modern Physics CAS, 2011.06.20, Lanzhou, China, Degradation mechanism in Zr-based alloys under irradiation and hydrogenation
 17. H. Abe, 第 25 回日本原子力学会核燃料部会夏期セミナー, 2010.8.5-7, 鹿児島県霧島市, Degradation mechanism in Zr-based alloys under irradiation and hydrogenation
 18. Y. Shinohara, H. Abe and N. Sekimura, 2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting, 2011.09.11-14, Chengdu, China, In-situ TEM Observation of Growth Process of Zr hydrides in Zircaloy-4 during Hydrogen Ion Implantation
 19. K. Murakami, H. Abe, T. Iwai, S. Tamura, Y. Katano, T. Iwata, N. Sekimura, International Group on Radiation Damage Mechanism (IGRDM-15), October 12-16, 2009, Budapest, Hungary, Effect of microstructure and dose rate on ion-irradiation-induced hardening in A533B RPV steels
 20. T. Iwai, H. Abe, K. Murakami, T. Iwata, T. Onitsuka and N. Sekimura, IGRDM-15, October 12-16, 2009, Budapest, Hungary, An experimental evaluation of freely migrating defect formation in iron by ion irradiation at low temperature
 21. H. Abe, NPIC SEMINAR Nuclear Materials and Irradiation Effect, Nov 23-24 (2009), Chengdu, China, Potential application of transmission electron microscopes and their interfaces with ion accelerators for in-situ observations of radiation effects and beam modifications
- 他
- [図書] (計 3 件)
1. 青木俊祐、東北大学修士論文 2011 年 3 月、分子動力学法による鉄およびジルコニウムの欠陥形成初期過程に関する研究 126 頁
 2. 宇田川豊、東京大学博士論文 2011 年 3 月、ジルコニウム中水素の挙動と脆化に関する原子論的研究 143 頁
 3. 村上健太、東京大学博士論文 2012 年 3 月、原子炉圧力容器鋼中の照射欠陥の挙動と経年劣化に関する研究 135 頁
- [産業財産権] なし
- ## 6. 研究組織
- (1)研究代表者
阿部 弘亨 (HIROAKI ABE)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 40343925
- (2)研究分担者
岩井 岳夫 (TAKEO IWAI)
東京大学・工学系研究科・助教
研究者番号: 30272529
- 関村 直人 (NAOTO SEKIMURA)
東京大学・工学系研究科・教授
研究者番号: 10183055
- 佐藤 裕樹 (YUHKI SATO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 20211948
- 金 思雄 (SAWOONG KIM)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 50566479