

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 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560868

研究課題名（和文） 格子間原子集合体の一次元運動の実験的検証に基づいた照射欠陥蓄積モデルの改良

研究課題名（英文） experimental analysis of one-dimensional migration of interstitial clusters and defect accumulation model under irradiation

研究代表者

佐藤 裕樹 (SATO YUHKI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20211948

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法と分子静力学・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、実用合金中の格子間原子集合体の一次元(1D)運動のメカニズムを研究した。室温の電子照射下で観察される1D運動は、溶質原子分布のミキシングにより誘起されていることを明らかにした。また高温では侵入型元素が格子間原子集合体に偏析することにより、1D運動が著しく抑制されることを示した。

研究成果の概要（英文）： Mechanisms of one-dimensional (1D) migration processes of interstitial clusters in practical alloys were examined by experimental observation using high-voltage electron microscopy and by computer simulations based on molecular statics and molecular dynamics methods. It was found that 1D migration observed under electron irradiation around room temperature was induced by a mixing effect of solute distribution. It was also clarified that 1D migration was suppressed at higher temperatures due to a segregation of interstitial impurities at interstitial clusters.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：照射損傷，格子欠陥，電子顕微鏡，転位ループ，ステンレス鋼

1. 研究開始当初の背景

高エネルギー粒子照射による材料の組織変化と機械特性劣化を定量的に評価し予測することは、将来の核エネルギー関連材料の開発にとって不可欠である。しかし現状では照射損傷組織の発達をその機構論で説明づけることができず、基礎過程の理解が未だ十分ではないことを示している。

その要素のひとつとして、照射損傷からの欠陥組織発達過程には格子間原子集合体の

一次元(1D)運動機構が多大な影響を与えているにもかかわらず、その過程がよく理解できていないことが挙げられている。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高速1D運動を行う。一方、透過電子顕微鏡では大部分の格子間原子集合体は通常静止して観察され、両者には明らかな相違がある。しかし超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下では、格子間原子集合体はしばし

ば瞬発的な1D運動を行う。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や照射で導入される空孔との相互作用、あるいは格子間原子集合体同士の弾性的相互作用などが格子間原子集合体本来の自由な1D運動を妨げている可能性が指摘されている。またバナジウム合金でも、純金属同様に電子照射下において1D運動が観察されたことが報告されている。

2. 研究の目的

溶質原子や不純物を多く含む実用材料において1D運動がどの程度起こるのか、またそれらが損傷組織発達にどのように影響するのかを解明することは工学的に重要な課題である。また同時に1D運動機構の理解にも貢献することが期待される。本研究では、超高压電子顕微鏡を用いた系統的な実験と計算機シミュレーションを組み合わせ、1D運動に対する溶質原子（あるいは不純物原子）の効果を理解することにより、合金中の1D運動機構を解明しモデル化することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 典型的な実用材料としてオーステナイト系ステンレス鋼SUS316Lと低合金鋼A533Bをとりあげた。また添加元素の種類と量を系統的に変えた数種類の高純度モデル合金をアーク溶解炉で作製し実験に使用した。我々が過去に行った純鉄の実験では試料の純度が1D運動挙動に大きく影響することが示唆されたため、残留不純物の種類と濃度に特段の注意を払った。H,C,O,Nの分析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GDMS(グロー放電質量分析)法で分析した。

(2) 室温の電子照射下における1D運動挙動を実験的に調査した。特に1D運動の頻度(集合体一個あたり単位時間あたりに観察される1D運動の平均回数)とその距離に注目した。実用材料と高純度モデル合金を比較することにより、格子間原子集合体の1D運動に対する溶質原子の効果を検討した。さらに電子ビーム強度依存を調査した。

(3) 高温では不純物原子や溶質原子が格子間原子集合体へ偏析し、1D運動を阻害する可能性がある。この効果を調べるために、格子間原子集合体を高温で熱処理した後に1D運動挙動がどう変化するかを、実用合金と高純度モデル合金で比較した。

(4) ランダムな鉄-銅二元合金中の1D運動過程の計算機シミュレーションを行った。格子間原子集合体と近傍の溶質原子の相互作用エネルギーを分子静力学法により求めた。ランダム合金では溶質原子のマイクロ分布の

ゆらぎにより、相互作用エネルギーもその位置に依存したゆらぎをもつ。このゆらぎの性質を調査しモデル化を行った。さらにこの相互作用エネルギーのゆらぎの場における格子間原子集合体の動的挙動を分子動力学法により調査した。

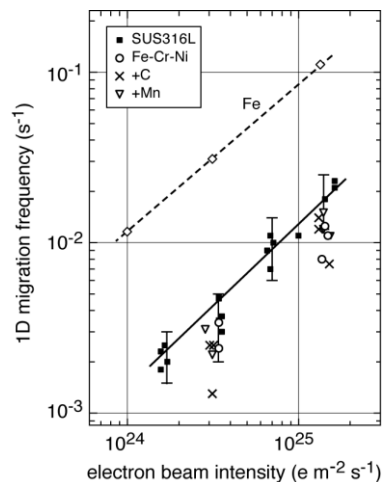


図1 ステンレス鋼中の格子間原子集合体の1D運動頻度の電子照射強度依存

4. 研究成果

(1) SUS316Lにおける1D運動(室温)

超高压電子顕微鏡を用いた室温での電子照射下における、オーステナイトステンレス鋼SUS316Lとそのモデル合金中の格子間原子集合体の1D運動挙動を実験的に調査した。その結果を以前我々が報告した高純度鉄の1D運動挙動と比較しながら、以下のようにまとめた。

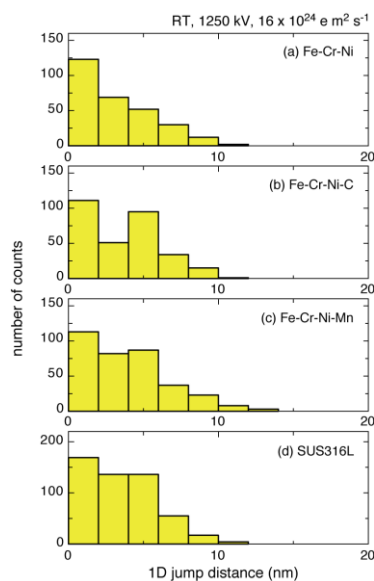


図2 各種ステンレス鋼中の格子間原子集合体の1D運動距離の比較

a) SUS316L とそのモデル合金で 1D 運動頻度は電子照射強度にほぼ比例する (図 1). この傾向は高純度鉄と同様で、ともに電子照射が 1D 運動の引き金として作用していることを示している. b) 同じ照射強度で比較すると 1D 運動頻度は高純度鉄の約 1/10 である. 高純度鉄では格子間原子集合体が単一の不純物にトラップされており、高速電子の衝突でこの不純物が相互作用領域外へはじき出されると自由な 1D 運動が生ずるものと解釈した. ステンレス鋼の 1D 運動に多数の原子のはじき出しが必要であることは、格子間原子集合体が常に複数の溶質原子と相互作用しているためと定性的には理解される. c) 1D 運動距離は 10nm 以下で、高純度鉄より著しく短い. また図 2 に示すように 1D 運動距離分布はマイナーな添加元素や不純物に依存せず、また電子ビーム強度と格子間原子集合体サイズにも依存しないことが明らかとなった. 高純度鉄では 1D 運動距離は格子間原子集合体がランダムに分布した不純物中を 1D 運動する際の自由行程に相当するのに対して、ステンレス鋼では 1D 運動距離を決める別の機構が存在することを示唆している.

(2) 1D 運動に対する熱処理効果

SUS316L 鋼と数種の高純度モデル合金について、熱処理が格子間原子集合体の 1D 運動に与える影響を調べた. その実験操作は以下の通りである. a) 室温の電子照射により格子間原子集合体を導入し、b) 電子ビームを off にした状態で 20 分間の熱処理 (室温~400°C) を行った. さらに c) 熱処理を与えた集合体に室温で電子照射を行い、その 1D 運動を観察した. 図 3 に示したように、SUS316L 鋼と侵入型元素の炭素または酸素を数 10 wt.ppm 以上含むモデル合金では、100°C 以上の熱処理により 1D 運動が著しく抑制された. 一方、侵入型元素を低減した高

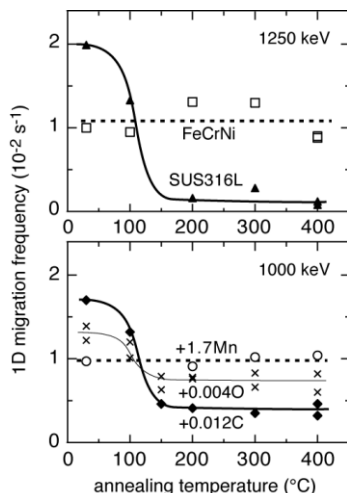


図 3 20 分熱処理後、室温での電子照射下における格子間原子集合体の一次元運動の頻度

純度モデル合金では、熱処理の影響は認められなかった. 熱処理中に侵入型元素が格子間原子集合体に偏析することにより 1D 運動を阻害したものと解釈される.

(3) A533B における 1D 運動

A533B 鋼においても室温の電子照射下で 1D 運動が確認された. その頻度は純鉄に比べて低く、また 1D 運動距離は 10nm 以下であった. 一方、290°C の電子照射下における 1D 運動頻度は室温の 1/10 以下であった. また熱処理効果を検討したところ、200°C 以上の焼鈍により室温における 1D 運動頻度が 1/5 程度に低下した. これら高温での 1D 運動の抑制は侵入型元素が格子間原子集合体に偏析してこれを固着したためと考えられる.

これら 1D 運動挙動は上述の SUS316L 鋼の場合と同様である. さらに V-5%Fe 合金についても、1D 運動頻度は純バナジウムに比べて著しく抑制されており、1D 運動距離も 10nm 以下であることが報告されている. これらは高濃度合金中の 1D 運動に共通した特徴で、その機構を考察するための重要な手がかりである.

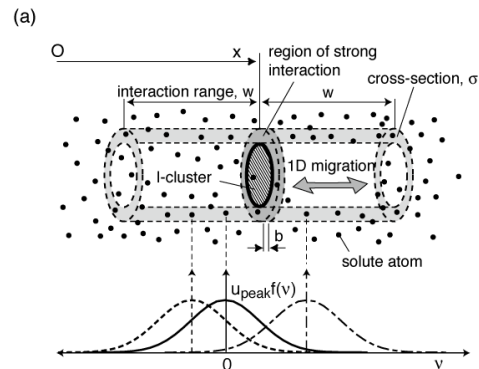


図 4 合金中の格子間原子集合体の 1D 運動モデル

(4) 鉄-銅合金の計算機シミュレーション

鉄-銅二元合金における格子間原子集合体の 1D 運動の計算機シミュレーションを分子静力学・動力学法に基づいて実施した. 約 130 万原子からなる計算セルに溶質銅原子を数 ppm から 30% の範囲でランダムに配置し、さらに格子間原子集合体 (7i-217i) を一個導入した.

分子静力学計算によると、格子間原子集合体がランダム合金中を 1D 運動する際には、周囲の溶質原子との全相互作用エネルギーは、不規則かつ緩やかに変動していた. このゆらぎの平均振幅は、溶質原子濃度の 1/2 乗、格子間原子集合体のサイズの 1/2 乗にほぼ比例していた. またこの変動の波長の分布は溶質原子濃度や集合体サイズには依存せず最大数 nm 程度であった.

格子間原子集合体と個々の溶質原子の相互作用エネルギーをガウス関数で近似し、全相互作用エネルギーをそれらの重ね合わせで表現できると仮定したモデル(図4)を提案した。このモデルは分子静力学計算結果の基本的な部分をほぼ再現し(図5)、相互作用エネルギーの変動を溶質濃度や集合体サイズの関数として解析的に表すことが可能となった。

分子動力学計算によると、室温では格子間原子集合体はこの相互作用エネルギーのゆらぎの谷底で静止していた。本計算で用いた原子間ポテンシャルでは個々の溶質原子と格子間原子集合体の相互作用エネルギーは高々0.1eV程度であるが、溶質原子を数%以上含む高濃度合金ではゆらぎの谷は深いものでは数eVに達する。室温付近では、分子動力学計算で扱える時間スケール(~1ns)は勿論、実験の時間スケール(~1s)においても谷から離脱できない深さである。一方、格子間原子集合体をポテンシャルの谷底から不安定位置へ移動させて計算を開始すると、ポテンシャルの勾配に沿って高速な1D運動を行い再び谷底で静止するのが観察された。高濃度合金においても、格子間原子集合体の1D運動は本来非常に高い移動度をもつことを示している。

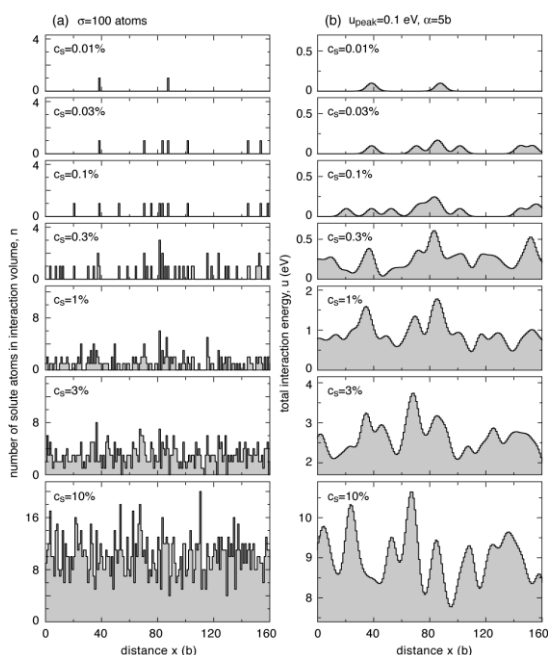


図5 ランダム合金中の格子間原子集合体と相互作用する溶質原子数(左)と相互作用エネルギー(右)のゆらぎの溶質濃度依存のモデル計算例

(5) 高濃度合金の1D運動モデル

以上の結果に基づき、室温および高温の電子照射下における1D運動の機構を以下のように提案した。

a) 高濃度合金においても、格子間原子集合体

の1D運動は本来非常に高い移動度をもつ。しかしその一方で、b) ランダム合金では溶質原子のマイクロ分布のゆらぎのために、格子間原子集合体の形成エネルギーは1D運動軌道上で変動しており、これが1D運動の障害として作用する。つまり高濃度合金では格子間原子集合体は通常そのポテンシャルの谷にトラップされている。c) 電子照射下では原子のはじき出しと点欠陥の回復に起因して、溶質原子のマイクロ分布のミキシングが生じる。すなわち溶質原子はあるランダムな分布からこれと等価な別のランダムな分布へ絶えず変化している。d) これに伴い格子間原子集合体と溶質原子の相互作用エネルギーの分布も変化し、集合体は1D運動により新たな安定位置へ移動する。

この機構による1D運動は分子動力学法を用いたモデル計算でも再現され、1D運動の頻度と距離は室温付近で実験的に観察される1D運動ともおよそ一致した。なお本モデルでは、1D運動距離はランダム合金中の相互作用エネルギーのゆらぎの波長を反映したものである。

さらに点欠陥や溶質原子の熱的な拡散が顕著に生じる高温においては、特に侵入型元素の偏析効果により1D運動が抑制される。したがって溶質原子のミキシングによる1D運動の誘起と溶質原子の偏析による1D運動の抑制の二つの作用の競合により照射下における1D運動挙動が決定づけられている。両効果は勿論照射温度や照射強度などにも依存すると考えられる。

(6) むすび

中性子照射環境下で使用される原子力材料ではカスケード損傷から直接に格子間原子集合体が生成されると考えられている。合金元素や不純物の多い実用鋼では1D運動は起こりにくいと考えられてきた。しかし本研究で得られた結果によれば、少なくとも集合体の生成から溶質原子の偏析が顕著になるまでの期間には1D運動が生じる可能性が高い。したがって照射温度や照射強度などに依存して中性子照射による損傷組織の発達と材料の機械的特性の劣化などに1D運動が関与している可能性がある。

これら高濃度合金の基本的な1D運動機構の理解に基づいて、今後は実際の損傷組織発達への具体的な寄与の機構の理解とモデル化を図る必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

①Y. Satoh, H. Abe, S. W. Kim,

One-dimensional migration of interstitial clusters in SUS316L and its model alloys under electron irradiation, Philosophical Magazine, 92, 1129-1148, 2012, 査読あり

- ②N. Oono, N. Nita, Y. Abe, Y. Satoh, H. Matsui, Effects of iron concentration on the microstructure of V-Fe alloys after low-dose neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials, 418, 38-45, 2011, 査読あり
- ③K. Nakai, K. Hamada, Y. Satoh, T. Yoshiie, Effect of impurities on the growth of {113} interstitial clusters in silicon under electron irradiation, Philosophical Magazine, 91, 421-436, 2011, 査読あり
- ④T. Hamaoka, Y. Satoh, H. Matsui, One-dimensional motion of self-interstitial atom clusters in A533B steel observed using a high voltage electron microscope, Journal of Nuclear Materials, 399, 26-31, 2010, 査読あり
- ⑤Y. Satoh, H. Matsui, Obstacles for one-dimensional migration of interstitial-clusters in iron, Philosophical Magazine, 89, 1489-1504, 2009, 査読あり

[学会発表] (計8件)

- ①佐藤裕樹, SUS316 鋼中の格子間原子集合体の一次元運動に対する熱処理効果, 日本金属学会, 2012年3月27日, 横浜国大
- ②佐藤裕樹, 合金における格子間原子集合体と溶質原子の相互作用モデル, 日本金属学会, 2011年11月8日, 沖縄コンベンションセンター
- ③佐藤裕樹, Defect clusters formed from large collision cascades in fcc metals irradiated with spallation neutrons, 第15回核融合炉材料国際会議(ICFRM-15), 2011年10月18日, チャールストン市(米国)
- ④佐藤裕樹, Effects of solute/impurity atoms on one-dimensional migration of interstitial clusters in SUS316L, 第15回核融合炉材料国際会議(ICFRM-15), 2011年10月16日, チャールストン市(米国)
- ⑤佐藤裕樹, 高濃度溶質原子と格子間原子集合体の相互作用モデルと一次元運動, 日本金属学会, 2011年3月30日, 震災のため予稿による発表
- ⑥佐藤裕樹, 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, 日本金属学会, 2010年9月28日, 北海道大
- ⑦佐藤裕樹, 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, 日本金属学会,

2010年3月30日, つくば大学

- ⑧佐藤裕樹, One-dimensional migration of interstitial clusters in SUS316L and its model alloys under electron irradiation, 第14回核融合炉材料国際会議(ICFRM-14), 2009年9月9日, 札幌市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 裕樹 (Satoh Yuhki)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 20211948

(2) 研究分担者

阿部 弘亨 (Abe Hiroaki)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 40343925