

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360395

研究課題名(和文)耐照射構造材料モデル金属における欠陥蓄積過程の先進電子顕微鏡法による研究

研究課題名(英文)Advanced electron microscopy study of defect-accumulation processes in radiation-resistant model metals

研究代表者

荒河 一渡 (Arakawa, Kazuto)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30294367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉・核融合炉構造材料の劣化の主要因は、中性子照射による格子欠陥の蓄積である。従って、欠陥蓄積過程をその素過程である個々の欠陥の生成と移動および欠陥同士の反応にまで遡って明らかにし、欠陥蓄積過程の全容を解明できれば、あらゆる照射条件における炉材料の正確な寿命予測に役立つと考えられる。本研究では、耐照射構造材料の比較的単純なモデル金属を対象として、超高压電子顕微鏡およびイオン加速器結合型電子顕微鏡を駆使して、ナノサイズ欠陥および原子サイズの点欠陥の構造と挙動に関する新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Primary origins of the degradation of nuclear-fission and fusion materials are accumulation of lattice defects upon neutron irradiation. Therefore, accurate knowledge on the component processes of defect accumulation, such as production and migration of individual defects and interaction among defects, will be useful for accurate prediction of the lifetime of nuclear materials. In the present study, we have examined comparatively simple model metals using high-voltage electron microscopes and an ion-accelerator combined electron microscope, and revealed some structures and behaviors of nanometer-sized defects and atomic-size point defects.

研究分野：格子欠陥

キーワード：照射損傷 格子欠陥 電子顕微鏡 核融合炉 原子炉 転位 カスケード衝突

1. 研究開始当初の背景

原子炉・核融合炉構造材料の劣化の主要因は、中性子照射による格子欠陥の蓄積である。従って、欠陥蓄積過程をその素過程である個々の欠陥の生成と移動および欠陥同士の反応にまで遡って明らかにし、欠陥蓄積過程の全容を解明できれば、あらゆる照射条件における炉材料の正確な寿命予測に役立つと考えられる。

近年、欧米を中心として、欠陥挙動に関する先進的な計算機シミュレーション研究が盛んになっており、比較的単純な系である純金属においても、従来の「常識」を覆す多くの新たな知見が得られている。このため、それらのシミュレーション結果と対比され得る精密な実験研究が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、耐照射構造材料の比較的単純なモデル金属を対象として、先進の電子顕微鏡法を駆使して、本申請者がこれまでに獲得しているナノサイズの欠陥の挙動に関する知見を更に強化し、サブナノサイズの欠陥に関する知見まで得た上で、それらの確かな知見を利用して、ナノサイズの欠陥の蓄積過程から電子顕微鏡では直接は見えない原子サイズの点欠陥の挙動を抽出し解明することを目的とした。ここでは、本研究により得られた代表的な成果を示す。

3. 研究の方法

(1) タングステンにおける転位ループの照射下デトラップ促進

金属中の格子間原子型完全転位ループの一次元すべり移動は、照射下微細構造発達過程に大きな影響を与える可能性がある。これまでの研究により、(a) 溶質原子などのトラッピングセンターからのデトラップがループの移動の条件であること、および (b) デトラップは、高エネルギー電子照射によって促進されることが分かっている。(b) の要因としては、(i) 転位ループ芯の入射電子による衝撃 (Dudarev et al., Nucl. Instr. Phys. Meth. B 256 (2007) 253.) および (ii) 電子衝突によるトラッピングセンターのはじき出し (Sato et al., Phys. Rev. B 77 (2008) 94135.) が挙げられている。一方、本研究では、(b) の支配的なもう一つの要因として、(iii) 転位ループによる点欠陥の吸収を介した転位の上昇運動を新たに提唱した。

高純度 (011) タングステン (99.9999 mass %) 電子顕微鏡用薄膜試料に対し、大阪大学 超高压電子顕微鏡内で 2000 keV 電子照射を行い、直径数ナノメートルの微小なバーガスベクトル $1/2\langle 111 \rangle$ の転位ループと共に、原子空孔を導入した。ここで、照射量は $1 \times 10^{24} \text{ e}^-/\text{m}^2$ 、温度は 105 K 程度とした。ループを導入した試料に対して、加速電圧 100 ~ 1000 kV、照射強度 $5 \times 10^{22} \sim 2 \times$

$10^{24} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ 、空孔の熱的な移動が起こらない温度 14 ~ 300 K の条件で電子を重畳照射し、照射下での転位ループの移動頻度等の照射条件依存性を求め、転位ループによる空孔吸収がデトラップ過程へ及ぼす効果を抽出した。

(2) タングステンにおける自己格子間原子の移動次元の抽出

体心立方構造金属中の自己格子間原子の形態は、3次元 (3D) 移動を行う $\langle 110 \rangle$ ダンベルあるいは1次元 (1D) 移動を行う $\langle 111 \rangle$ クラウディオ配置のいずれかを取ると考えられているが (D. Nguyen-Manh et al., Phys. Rev. B 73 (2006) 20101.)、不明な点が多い。本研究は、自己格子間原子の移動過程が強く反映されると見込まれる、高エネルギー電子照射下での格子間原子型転位ループの形成過程を実験的に調べ、kinetic Monte Carlo シミュレーション (KMC) を併せて行い、自己格子間原子の移動の次元性 (3D あるいは 1D) を抽出した。試料としては、空孔の熱的な移動が広い温度域で凍結されるタングステンを選定した。

表面配向 $\{110\}$ の高純度タングステン (99.9999 mass %) 電子顕微鏡用薄膜試料に対し、大阪大学超高压電子顕微鏡内で、加速電圧 2000 kV および照射強度 $3.0 \times 10^{22} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ にて電子照射を行い、転位ループの形成過程をモニターした。温度は 16 K とした。

KMC においては、自己格子間原子の移動次元 (3D あるいは 1D)、移動頻度、および他の欠陥との反応半径をフリー・パラメーターとして、転位ループの平均サイズの照射時間変化および体積密度の照射時間変化の両方を再現するパラメーター・セットを網羅的に探索した。

(3) タングステンの自己イオン照射による転位ループの形成過程

中性子およびイオン照射による初期損傷 (衝突カスケード) については、その構造 (点欠陥集合体のサイズと空間分布) および照射欠陥蓄積過程における効果についての実験的知見が全く不足している。そこで本研究では、タングステンに対して、自己イオン照射 - ループ形成過程の電子顕微鏡その場観察をおこない、超高压電子顕微鏡実験結果との比較を通して、転位ループ形成過程における衝突カスケードの効果を抽出することを目的とした。

高純度 (011) W (99.995 mass %) 電子顕微鏡用薄膜試料に対し、フランス JANNuS-Orsay 施設のバンデグラフ・イオン加速器結合型電子顕微鏡を用いて、加速電圧 500 kV、照射強度 $2 \times 10^{13} \text{ W}^+/\text{m}^2\text{s}$ 、照射温度約 93 ~ 573 K で、タングステン・イオン照射および転位ループ形成過程のその場観察をおこなった。比較のための電子照射は、大阪大学超高压電子顕微鏡を用いて、加速電

圧 2000 kV、照射強度 $3 \times 10^{22} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ でおこなった。両照射における照射強度は、イオン照射における損傷ピーク深さにおけるはじき出し速度 (SRIM コードにより計算) と電子照射のはじき出し速度がともに、 $1 \times 10^{-4} / \text{s}$ となるように設定した。

4. 研究成果

(1) タングステンにおける転位ループの照射下デトラップ促進

上記の重畳照射温度では、はじき出しにより導入された空孔は熱的には移動できない。しかし、空孔の電子照射誘起拡散が起こり得る加速電圧が 200 kV (E_c) 程度以上の場合は、照射下での転位ループの空孔吸収による縮小と移動が観察された。一方、 E_c を下回る加速電圧の場合は、転位ループの縮小は起こらず、移動もほとんど見られなかった。この事実は、転位ループが空孔を吸収し上昇運動することによってデトラップすると考えられると理解できる。この間接的なデトラップ機構は、高照射強度のイオン照射においても無視できない重要なものと考えられる。

(2) タングステンにおける自己格子間原子の移動次元の抽出

KMC において、二つの実験結果を再現するようなパラメーター・セットを探索した。その結果、自己格子間原子の移動次元が 3D の場合は、二つの実験結果を再現するパラメーター・セットは存在しないことが分かった。これに対し、自己高次間原子の移動次元が 1D の場合は、狭い範囲の移動頻度および反応半径において実験結果を再現した。これは、タングステン中の自己格子間原子の構造がクラウディオオンであることを示す初めての実験的な結果であり、最近の第一原理計算結果 (D. Nguyen-Manh et al., Phys. Rev. B 73 (2006) 20101.) と一致するものである。

(3) タングステンの自己イオン照射による転位ループの形成過程

実験の結果、イオン照射では、同じのはじき出し速度においても、転位ループ数密度が、電子照射の場合に比べて一桁程度高かった。我々のこれまでの研究により、転位ループは、本来は極めて低い活性化エネルギーで容易に一次元滑り移動を起こしてしまうため、高エネルギー電子照射によって形成される転位ループの数密度は、不純物によるトラップによって決められると考えられる。この実験結果は、初期損傷として衝突カスケードを伴うイオン照射の場合は、それを伴わない電子照射の場合とは異なる転位ループ・トラップ機構が働くことを示唆する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

M. Kumar, T. Lagrange, K. Arakawa, and H. Yasuda: "Preferential Void Formation at Crystallographically Ordered Grain Boundaries in Nanotwinned Copper Thin Films", **Acta Materialia**, accepted. 査読有.

F. Ferroni, X. Yi, K. Arakawa, S. Fitzgerald, P.D. Edmondson, and S.G. Roberts: "High Temperature Annealing of Ion Irradiated Tungsten", **Acta Materialia**, 90, 380-393 (2015). doi:10.1016/j.actamat.2015.01.067, 査読有.

T. Matsuda, T. Sano, T. Tsukada, K. Arakawa, and A. Hirose: "High Dense Dislocation Structure Formed in Repetitive Femtosecond Laser-Driven Shock-Loaded Iron (in Japanese)", **Journal of Japan Laser Processing Society**, 22, 46-51 (2014). www.jlps.gr.jp/journal/papers/7006.pdf, 査読有.

T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, O. Sakata, H. Tajiri, and A. Hirose: "Femtosecond Laser-Driven Shock-Induced Dislocation Structures in Iron", **Applied Physics Express**, 7, 122704_1-122704_4 (2014). doi:10.7567/APEX.7.122704, 査読有.

T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose: "Dislocation Structure Produced by an Ultrashort Shock Pulse", **Journal of Applied Physics**, 116, 183506_1-183506_5 (2014). http://dx.doi.org/10.1063/1.4901928, 査読有.

K. Arakawa, T. Amino, M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi, and H. Mori: "One-Dimensional Glide Motion of "Naked" Nanoscale $1/2\langle 111 \rangle$ Prismatic Dislocation Loops in Iron", **ISIJ International**, 54, 2421-2424 (2014). http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2421, 査読有.

T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose: "Multiple-Shocks Induced Nanocrystallization in Iron", **Applied Physics Letters**, 105, 21902_1-21902_4 (2014). http://dx.doi.org/10.1063/1.4890389, 査読有.

K. Ono, M. Miyamoto, K. Arakawa, S. Matsumoto, F. Kudo: "Effects of Precipitated Helium, Deuterium or Alloy Elements on Glissile Motion of Dislocation Loops in Fe-9Cr-2W Ferritic Alloy", **Journal of Nuclear Materials**, 455, 162-166

(2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.022>, 査読有.

S.L. Dudarev, K. Arakawa, X. Yi, Z. Yao, M.L. Jenkins, M.R. Gilbert, and P.M. Derlet: "Spatial Ordering of Nano-Dislocation Loops in Iron-Irradiated Materials", **Journal of Nuclear Materials**, 455, 16-20 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.032>, 査読有.

荒河一渡: "高純度金属を用いた格子欠陥の挙動に関する研究," **金属**, 84, 18-24 (2014). 依頼論文, 査読無.

Y. Oshima, R. Nishi, K. Asayama, K. Arakawa, K. Yoshida, T. Sakata, E. Taguchi, and H. Yasuda: "Lorentzian-like Image Blur of Gold Nanoparticles on Thick Amorphous Silicon in Ultra-High-Voltage Transmission Electron Microscopy," **Microscopy**, 62, 521-531 (2013). doi: 10.1093/jmicro/dft031, 査読有.

M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, K. Arakawa, M. Okoshi, N. Inoue, H. Mori, R. Kodama, K. Kobayashi, and A. Hirose: "Femtosecond Laser-Driven Shock Synthesis of High-Pressure Structure of Silicon (in Japanese)," **Journal of Japan Laser Processing Society**, 19, 54-59 (2012).
www.jlps.gr.jp/journal/papers/5003.pdf, 査読有.

Y. Shiratsuchi, H. Noutomi, H. Oikawa, T. Nakamura, M. Suzuki, T. Fujita, K. Arakawa, Y. Takechi, H. Mori, T. Kinoshita, M. Yamamoto, and R. Nakatani: "Detection and In Situ Switching of Unreversed Interfacial Antiferromagnetic Spins in a Perpendicular-Exchange-Biased System", **Physical Review Letters**, 109, 77202_1-77202_5 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.077202>, 査読有.

[学会発表](計 24 件)

(1) 荒河一渡: "水素関連欠陥ダイナミクスの TEM 観測", 日本金属学会 2015 年春期大会 (2015.3.20, 東京大学(東京)) 基調講演.

(2) K. Arakawa, T. Amino, H. Mori: "Studies on Dynamics of Single Self-Interstitial Atoms in Tungsten using HVEM", MRS 2014 Fall Meeting (2014.12.1, ボストン(アメリカ)).

(3) 荒河一渡, 山田哲也, 保田英洋, 森博太郎, 一色実, 三村耕司, 打越雅仁, C. Marinica, F. Willaime: "タングステンにおける負の空孔結合エネルギーの検証", 日本金属学会春期講演大会 (第 155 回) (2014.9.26, 名古屋大学(名古屋)).

(4) 石田佳大, 保田英洋, 森博太郎, 荒井重勇, 田中信夫, 深井有, 荒河一渡: "銅中の水素関連キャビティの構造", 日本金属学会春期講演大会 (第 155 回) (2014.9.24, 名古屋大学(名古屋)).

(5) 長澤良太, Brigitte Décamps, Erwan Oliviero, Estelle Meslin, Francois Willaime, 石野栞, 保田英洋, 森博太郎, 荒井重勇, 田中信夫, 網野岳文, 荒河一渡: "タングステンのセルフイオン照射による転位ループの形成過程", 日本金属学会春期講演大会 (第 155 回) (2014.9.24, 名古屋大学(名古屋)).

(6) K. Arakawa: "Studies on Dynamics of Small Defects in Metals using in-situ TEM", Seminar (2014.9.18, スエーデン KTH). 招待講演.

(7) 荒河一渡, 山田哲也, Cosmin Marinica, Laurent Proville, Francois Willaime, 田中信夫, 荒井重勇, 山本悠太, 保田英洋, 森博太郎, 網野岳文: "ナノ転位の一次元すべり拡散における量子効果の検出", 日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会 (2014.5.11, 幕張メッセ(千葉)).

(8) 荒河一渡, 網野岳文, 森博太郎: "鉄におけるナノ転位の拡散と衝突", 日本鉄鋼協会春季講演大会 (2014.3.22, 東京工業大学(東京)).

(9) 荒河一渡, 山田哲也, C. Marinica, L. Proville, F. Willaime, 田中信夫, 荒井重勇, 保田英洋, 森博太郎, 網野岳文, 山本悠太: "プリズマティック転位ループの一次元すべり拡散過程における量子効果", 日本金属学会春季講演大会 (2014.3.22, 東京工業大学(東京)).

(10) 荒河一渡: "格子欠陥のその場 TEM", 日本顕微鏡学会 超高分解能顕微鏡法分科会 第 9 回研究会 「先端顕微鏡を用いた応用研究」(2014.2.24, 八重洲ホール(東京)). 招待講演.

(11) 荒河一渡: "電子顕微鏡その場観察による微小格子欠陥のダイナミクスの抽出", 日本顕微鏡学会 第 57 回シンポジウム「顕微鏡法の次世代への継承」(2013.11.16, ウィンクあいち(名古屋)). 招待講演.

(12) K. Arakawa, R. Nagasawa, T. Amino, H. Yasuda, and H. Mori: "Extraction of Dynamic Properties of Single Self-Interstitial Atoms in Metals", EMMM 2013 (2013.11.13, 京都大学(京都)).

(13) 荒河一渡: "超高压電子顕微鏡の材料応用", 日本顕微鏡学会 様々な極微イメージング技術研究部会 第1回研究会 (2013.10.19, 九州大学(博多)). 招待講演.

(14) K. Arakawa: "In-situ TEM Study of Dynamics of Dislocation Loops in Fe and Fe-Cr Alloys", GETMAT (Generation IV and Transmutation Materials) (2013.9.17, ベルリン(ドイツ)). 招待講演.

(15) 荒河一渡, 網野岳文, 田中信夫, 荒井重勇: "自己格子間原子の集合体は原子空孔を常に吸収し得るか?", 日本顕微鏡学会学術講演会 (2013.5.21, ホテル阪急エキスポパーク(大阪)).

(16) 荒河一渡, 網野岳文, 田中信夫, 荒井重勇: "自己格子間原子の集合体は原子空孔を常に吸収し得るか?", 日本金属学会春期大会 (2013.3.28, 東京理科大学(東京)).

(17) 荒河一渡: "体心立方金属中の自己格子間原子の挙動について", 反応科学超高压電子顕微鏡の応用に関する合同シンポジウム (2013.3.18, 名古屋大学(名古屋)). 招待講演.

(18) 荒河一渡: "超高压電子顕微鏡による金属における自己格子間原子のダイナミクスの抽出", 大阪大学超高压電子顕微鏡センター、材料系共同利用研究報告会 (2012.12.20, 大阪大学(茨木)). 招待講演.

(19) 荒河一渡: "金属中の格子欠陥の基礎と TEM による欠陥ダイナミクスの研究", レーザー学会、レーザー衝撃科学の基礎と応用 (2012.12.17, 浜松ホトニクス東京支店(東京)). 招待講演.

(20) K. Arakawa, T. Amino, H. Mori: "Recent Studies on Elementary Processes of Radiation Damage using in-situ TEM", MRS Fall Meeting 2012, Materials under Extremes: from Fundamentals to Component Behavior (2012.11.27, ボストン(アメリカ)). 招待講演.

(21) 荒河一渡, 長澤良太, 網野岳文, 森博太郎: "Au における自己格子間原子の構造: ダンベルかクラウディオンか?", 日本金属学会秋期大会 (2012.9.18, 愛媛大学(松山)).

(22) K. Arakawa: "Detection of Point-Defect Dynamics in Metals using High-Voltage Electron Microscopy", Seminar (2012.9.10, フランス CEA-Saclay). 招待講演.

(23) 荒河一渡: "水素関連欠陥のダイナミクスの TEM 観察 水素誘起空孔の生成と拡散促進効果", 水素量子アトモクス研究会 (2012.8.20, 高エネルギー加速器研究機構(つくば)). 招待講演.

(24) 荒河一渡, 網野岳文, 森博太郎: "超高压電子顕微鏡による金属中の自己格子間原子の移動次元の検出", 日本顕微鏡学会学術講演会 (2012.5.14, つくば国際会議場(つくば)).

[その他]
ホームページ等
<http://tem-defect.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒河一渡 (ARAKAWA, Kazuto)
島根大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号: 30294367