

平成 21 年 5 月 8 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560837
 研究課題名（和文） 実用材における格子間原子集合体の一次元運動と損傷組織発達への影響の解明
 研究課題名（英文） Effects of one-dimensional migration of interstitial clusters on defect structural development in nuclear materials
 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：格子間原子集合体の一次元運動機構は、原子力材料の寿命に影響を与える要因として注目されているが、その基本的性質はよく理解されていない。超高圧電子顕微鏡を用いて電子照射により生成される格子間原子集合体の挙動を観察・解析し、分子動力学シミュレーションとの比較により、純鉄の一次元運動には微量の不純物が決定的な影響を与えていることを見だし、そのモデル化に成功した。また多量の溶質元素を含む実用材料においても一次元運動が起こりうることを実験的に明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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

(1) 材料の照射損傷過程は高エネルギー入射粒子の材料構成原子への衝突を起点とし、原子のはじき出しにより生成された点欠陥の離散集合過程を経て損傷組織が発達し、最終的に材料のマクロな機械的特性の劣化に至ることが知られている。将来の核エネルギー関連材料の開発にとって材料劣化の定量的評価と予測方法の確立は急務である。しかし原子のはじき出しから特性劣化に至る過程には様々な要素過程が輻射しており、劣化の最大要因であるボイドスウェリング-原子空

孔集合体であるボイド(空洞)の成長による材料の膨張-の機構さえよく理解されていないのが現状である。

(2) 計算機を用いた分子動力学シミュレーションにより、純金属における微小格子間原子集合体は低い活性化エネルギーで一次元的な高速拡散運動(1D運動)を行うことが10年以上前から報告されている。格子間原子集合体が顕著に1D運動を行う場合、三次元的に拡散する空孔と比較して他の欠陥との相互作用を免れて結晶粒界等のシンクで消滅する確率が高まるために、両種点欠陥にアンバ

ランスが生じ空孔が多量に残存することが指摘されている。これをボイドスエリングの駆動力とみる『production bias model』が提唱され、1D 運動には国内外から高い関心が寄せられている。

(3) 一方、透過電子顕微鏡観察によると格子間原子集合体は通常静止していることが古くから知られており、ごく稀に間欠的な運動が見られるのみである。しかし超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下においては、格子間原子集合体はしばしば不規則で瞬発的な1D 運動を行うことが知られていた。このように1D 運動に関する実験と計算機シミュレーションの結果は大きく異なるが、その理由は不明で1D 運動機構は正しく理解されていなかった。

2. 研究の目的

(1) 格子間原子集合体の1D 運動挙動に関する実験と計算の不一致の原因を調べるとともに、1D 運動の基本的性質を正しく理解することを第一の目的とする。そのために超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下その場観察法により、純度の異なる鉄における格子間原子集合体の1D 運動挙動を詳細に調査する。

(2) 実用材料中で1D 運動がどの程度起こるのか、またそれらが欠陥組織発達にどのように影響するのか明らかにすることは工学的に重要な課題である。その最初のステップとして、鉄に溶質原子の原子サイズ因子と添加量を系統的に変えた鉄基希薄二元合金について、超高压電子顕微鏡を用いて格子間原子集合体の1D 運動挙動を実験的に調査する。

(3) 実用材料としてA533B 鋼とSUS316 ステンレス鋼をとりあげ、電子照射下における1D 運動挙動を実験的に調査する。

(4) 純鉄および鉄基二元合金の1D 運動挙動に関する分子動力学(MD)法による計算機シミュレーションを行い、1D 運動挙動を原子スケールで捉える。

純金属と二元合金における格子間原子集合体の1D 運動挙動に関するMDシミュレーションは、すでにいくつか報告されているが、その実験的検証は不十分であり、また複雑な実用材料のMD 計算は困難である。本研究課題では、実験とシミュレーションを相補的に組み合わせて、1D 運動挙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、原子力材料開発に貢献することを最終の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 商用材は購入して使用した。鉄基二元

合金は当研究室のアーク溶解炉で作製し、圧延・熱処理を行い照射用試料とした。予備実験から試料の純度が1D 運動に大きく影響することが示唆されていたため、特に試料中の残留不純物の種類と濃度に注意を払った。H, C, O, N の分析は当研究所の材料分析センターで、これら以外の不純物元素は業者に委託してGDMS(グロー放電質量分析)法で分析した。

(2) 東北大学百万ボルト電子顕微鏡センターの超高压電子顕微鏡(JEMARM-1250; 日本電子株)の観察窓にCCD カメラを設置した。実験では超高压電子顕微鏡の蛍光板を直接撮影して録画機に取り込み、実験終了後にパソコンを用いて圧縮動画形式に変換した。パソコンのモニタ上で動画をコマ送りで再生し、移動した欠陥集合体を識別し移動距離や頻度、欠陥サイズ等を測定した。

(3) 対象とした材料は、a) 純度の異なる5種類の純鉄、b) 鉄に銅・シリコン・ゲルマニウムを添加した二元合金、c) さらに実用材料としてA533B 鋼、およびSUS316 鋼とそのモデル合金である。二元合金では添加元素の量を系統的に変え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。また電子照射条件としてビーム強度、照射温度を変化させた。

(4) 分子静力学・動力学法に基づいて1D 運動のシミュレーションを行い、実験結果との対応を検討した。鉄に置換型の溶質元素として銅原子を導入し、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。具体的には欠陥集合体と溶質原子をさまざまな相対位置におき、両者の相互作用エネルギーと原子スケールの振舞いを検討した。また電子照射下における電子の衝突効果についても検討した。

4. 研究成果

(1) 電子照射下における純鉄の格子間原子集合体の1D 運動機構の解明

超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下において、図1に示したように純鉄中の格子間原子集合体に1D 運動が観察される。これら

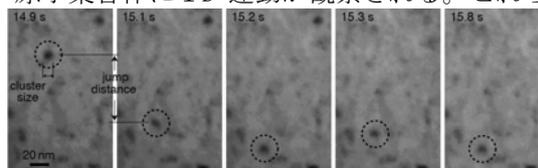


図1 電子照射下における純鉄の格子間原子集合体の1D 運動の超高压電子顕微鏡を用いたその場観察例。

の運動の多くは、図2に示すように不規則で瞬間的な移動で、ある二地点間を往復運動す

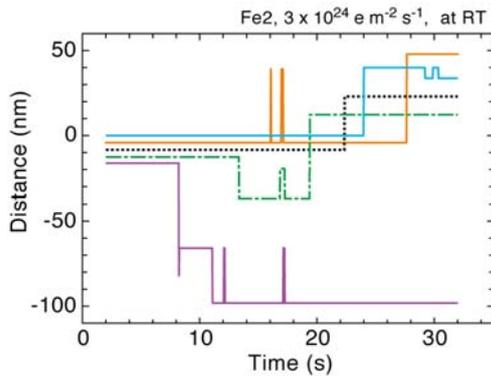


図2 電子照射下における純鉄の格子間原子集合体の1D運動による移動の例.

る場合もしばしば観察される。この1D運動挙動を詳細に調べた結果、不純物原子の影響が著しいことが判明した。さらにこの不純物や溶質原子の効果を考慮すると、計算と実験結果を矛盾なく説明できることを明らかにした。この結果に基づいて以下のような1D運動モデルを提案した。

(a) 格子間原子集合体はシミュレーションが予測するように本来一次元的なすべり運動を容易に行うが、(b) 純金属においても残留する微量不純物の影響は避けられないもので、集合体は不純物にトラップされ、通常の透過電子顕微鏡では静止して観察される。なおここではマトリクス原子と異なるサイズをもつ不純物原子と、格子間原子集合体の弾性的相互作用によるトラップ効果を考えている。そして、(c) 超高压電子顕微鏡による電子照射下では、高速電子の衝突によって不純物原子がはじき出されることにより、集合体が不純物のトラップからはずれて次の不純物に捕まるまで、本来の1D運動が生ずる。この1D運動の活性化エネルギーは非常に低く、拡散は高速であるために、デトラップから次のトラップまで瞬間的にジャンプしたかのように見えるというモデルである(図3)。

このモデルに基づくと、電子照射下で観察される格子間原子集合体の一次元的なジャンプ運動の距離は不純物間の距離に、またそ

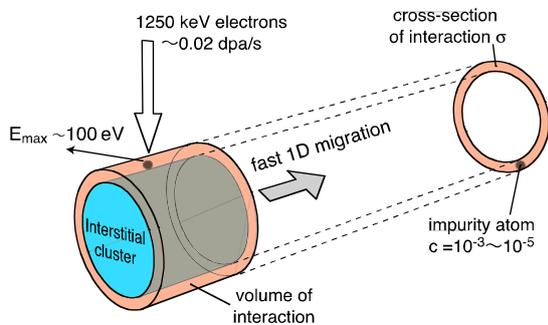


図3 格子間原子集合体の1D運動モデル

の頻度は集合体が不純物のトラップから離脱する頻度に対応することになる。このモデ

ルの妥当性を検証するために、純度の異なる5種類の純鉄(Fe1-Fe5)の1D運動挙動を解析した。なおFe1は乾水素・湿水素中の熱処理により高純度化した試料である。試料が少量しか得られないため分析は行っていないが最も高純度であると考えられる。またFe2(60 appm), Fe3(115 appm), Fe4(140 appm), Fe5(540 appm)は市販の純鉄で分析によって得られた不純物総量を括弧内に示した。

仮に格子間原子集合体をトラップする不純物原子がランダムに分布すると仮定した場合、1D運動はその距離が長くなるにつれ指数関数的に減衰する分布をもつことが期待される。純度の異なる5種類の純鉄について、その1D運動距離を測定したところ、図4に示すように片対数プロット上ではほぼ直線となり、期待通りの分布を持つこと、また純度の低い試料ほど1D運動距離が短いことが確認された。さらにこの直線の傾きから、格子間原子集合体をトラップする不純物の濃度を評価すると、化学分析で得られた不純物濃度と同じオーダーの値が得られた。

つづいて、電子照射下において観察される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-を測定した。図5に示すようにすべての試料において、1D運動の頻度は電子ビーム強度にほぼ比例していた。また最も純度の低いFe5を除いて、1D運動頻度の絶対値は損傷速度にほぼ等しい。これは試料中の各原子が、電子照射により平均一回ずつもとの格子点か

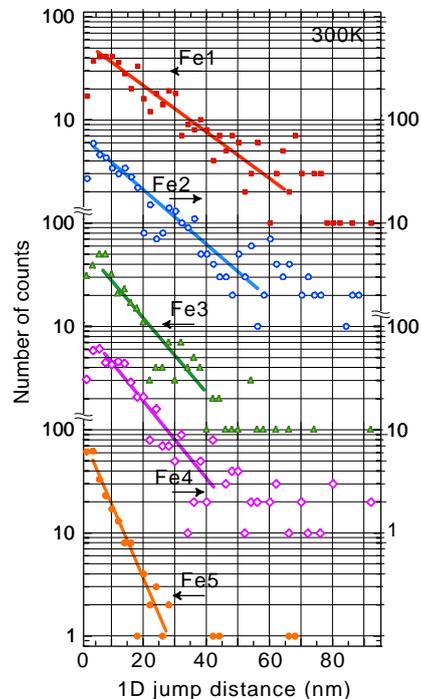


図4 純度の異なる鉄中の格子間原子集合体の1D運動距離分布の比較

らはじき出されるたびに各集合体が平均一

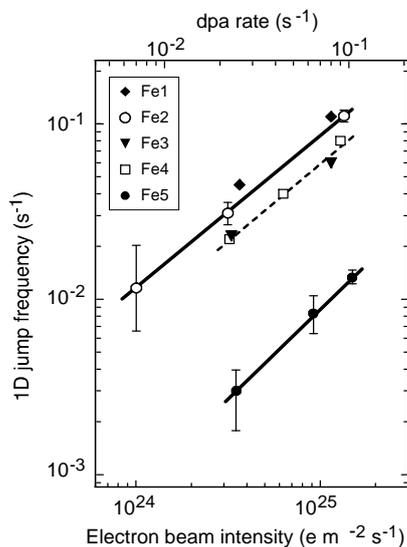


図5 純度の異なる鉄中の格子間原子集合体の1D運動頻度の比較

回の1D運動を起こすことに相当する。したがって個々の格子間原子集合体がそれぞれ単一の不純物によりトラップされていると仮定した場合におおよそつじつまの合う結果である。

このように1Dジャンプ距離や頻度の不純物濃度依存や電子照射強度依存などが提案したモデルでよく説明できることが明らかとなった。このモデルは、今後より多量の不純物や添加元素を含む実用材料中の1D運動挙動の解明にも役立つものと期待される。また格子間原子やその集合体は結晶格子欠陥の基本要素のひとつであるにもかかわらず、その基本的性質がこれまで正しく理解されていなかったことを明らかにした点も重要である。

(2) 電子照射下における鉄合金の格子間原子集合体の1D運動挙動の検討

超高压電子顕微鏡を用いた電子照射下その場観察法により、いくつかの鉄合金における格子間原子集合体の一次元(1D)運動挙動を調査した。得られた結果は以下の通りである。

① 鉄に溶質原子として銅、シリコン、ゲルマニウムを添加した二元合金を作製し、その1D運動挙動を純鉄と比較した。いずれも数10ppmの添加により格子間原子集合体の1D運動の距離と頻度が著しく低下した。これは前項に示した数10〜数100ppmの不純物を含む純鉄における1D運動が不純物濃度に強く依存する結果とも整合する。添加量をさらに増加させた場合の変化は比較的緩やかで、1%程度添加した場合でも1D運動が観察された。これは高濃度に溶質原子を含む材料の1D運動を考察するために重要な結果である。

② 実用材料として原子炉圧力容器鋼 A533B とオーステナイトステンレス鋼 SUS316L の1D運動を検討した。室温での電子照射下にお

いてはいずれも1D運動が確認された。純鉄に比べるとその距離は著しく短く10nm以下で、頻度は1/10程度であった。また高温では1D運動が起こりにくくなることが判明した。A533Bでは室温で導入した格子間原子集合体を高温に保持すると、その後室温で1D運動の頻度が著しく減少した。高温では炭素、酸素、窒素などの侵入型元素が偏析して集合体を固着することにより、1D運動が起こりにくくしているものと推察される。

(3) 鉄合金の格子間原子集合体の1D運動挙動の計算機シミュレーション

純鉄における1D運動挙動の解釈のために、格子間原子集合体と単一の溶質原子の相互作用を分子静力学(MS)法および分子動力学(MD)法により検討した。鉄-銅系の原子間ポテンシャルが報告され広く使われていることから、溶質原子として銅を選択した。鉄中の銅原子はサイズ因子8.8%のオーバーサイズ溶質原子である。

計算セルの構造を図6(a)に示した。セル

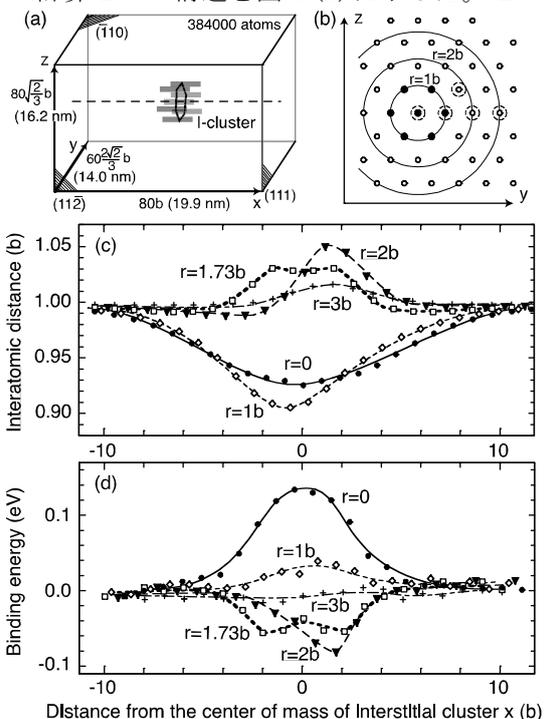


図6 計算モデルの説明、および鉄中の格子間原子集合体と不純物銅原子の相互作用の計算結果

の中心付近に格子間原子7個の集合体を配置し、すべてのセル壁に周期的境界条件を適用した。図6(b)はセルの中心付近を集合体のバーガースペクトル(x軸)に沿って投影したもので、個々の原子列を丸印で、格子間原子を含む原子列を黒丸で示した。点線で囲った原子列について、バーガースペクトル方向に沿って隣合う原子との原子間距離を図6(c)に示した。格子間原子集合体の内部では

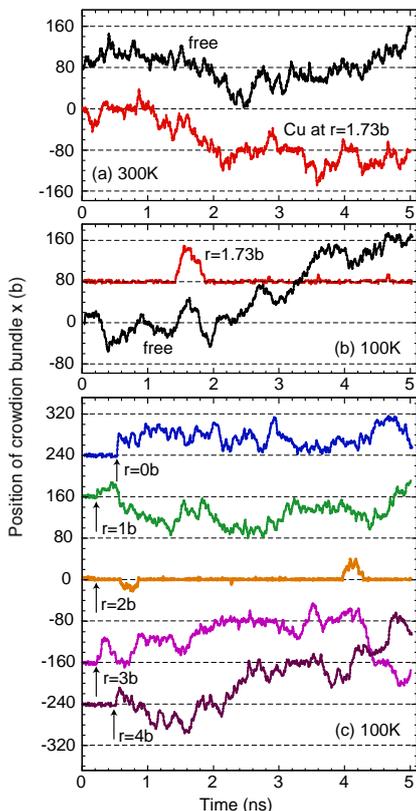


図7 鉄中の格子間原子集合体の1D運動に対する不純物銅原子のトラップ効果の分子動力学シミュレーション

原子間距離が最大約10%短く、逆に外側では約5%長い。この列内の一つの鉄原子を銅原子に置換した場合における系の全エネルギーから両者の相互作用エネルギーを求め図6(d)に示した。オーバーサイズの銅原子は格子間原子集合体の内側では不安定、外側では安定で、最大の相互作用エネルギーは引力・斥力型ともに0.1eV程度である。

続いて上記と同じ計算セルを用いてMD法により格子間原子集合体の熱的な1D運動に対する溶質原子の効果を検討した。図7(a)と7(b)の黒線はそれぞれ300Kと100Kにおける、銅原子の存在しない自由な格子間原子集合体の1D運動による重心の移動の軌跡である。すでに報告されているように、微小格子間原子集合体は低温でも高速な一次元拡散を行う。また赤で示した軌跡は格子間原子集合体のすぐ外側($r=1.73b$)に銅原子を配置した場合である。この計算では周期的境界条件を適用しているため、銅原子は計算セルサイズに等しい間隔で周期的に点線の位置に配置されたことに相当する。両者の引力型相互作用のために100Kでは格子間原子集合体は溶質原子にトラップされ、1D運動が阻害されている。相互作用エネルギーが比較的小さいために300Kでは同じ配置でもトラップ効果が小さい。図7(c)では様々な位置に銅原子を配置して1D運動を観察した。格子間原子集合体の内側に配置した場合($r=0b$ および $r=1b$)には、斥力型の相互作用により格

子間原子集合体は銅原子を乗り越えることができない。また格子間原子集合体から半径方向へ離れるにつれ、トラップ効果が低下している。これらの結果から溶質原子の原子サイズ因子と格子間原子集合体との相対的位置関係により相互作用の符号とその大きさが変化すると考えられる。

さらに超高压電子顕微鏡による電子照射下において、格子間原子集合体の1D運動が頻繁に観察される実験結果を模擬するMD計算を行った。実験で用いた加速電圧1250kVの電子が鉄および銅原子に衝突した場合に与える運動エネルギーの最大値は約100eVである。格子間原子集合体を強くトラップする $r=1.73b$ に配置した銅原子に対して、時刻と方向を変えて30~100eVの運動エネルギーを与える試行をいくつか行い、典型的な例を図8に示した。集合体の重心の軌跡に付した矢印は運動エネルギーを付与した時刻を表している。また運動エネルギー付与後の溶質原子の位置(赤色)と格子間原子集合体の形状(青色)も図中に示した。30eV~100eVの運動エネルギーにより、銅原子は1bから2b程

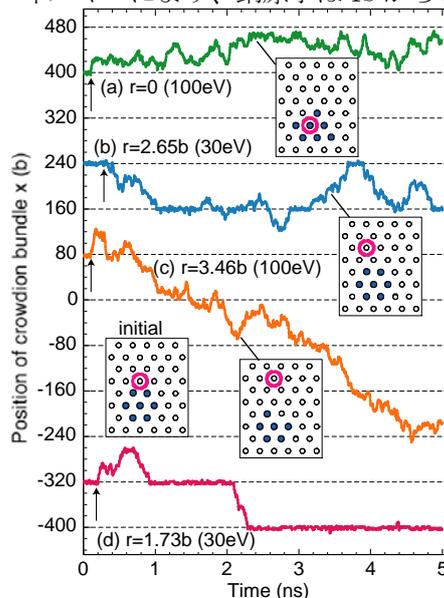


図8 鉄中の銅原子にトラップされた格子間原子集合体の1D運動に対する電子の衝突効果の分子動力学シミュレーション

度の距離を移動し、また集合体の形状が変化する場面が見られた。例(a)では銅原子が格子間原子集合体の中心に移動し両者の斥力によりデトラップするのが観察された。また、格子間原子から離れるように移動した例(b)(c)ではその距離に応じてトラップ効果が低下した。さらに例(d)に示すように、運動エネルギーが与えられた際に銅原子が移動せずに格子間原子集合体がデトラップする例も見られた。これらの結果は高エネルギー電子照射下において1D運動が促進される機構を説明するものである。

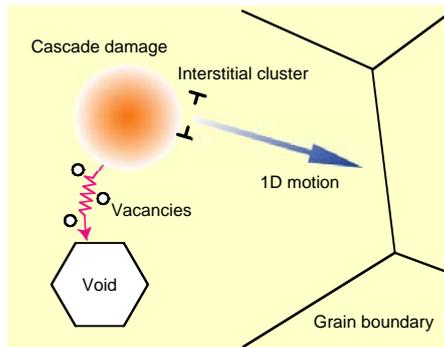


図9 プロダクションバイアス機構の模式図

(4) まとめと今後の展望

以上の結果から、格子間原子集合体の1D運動には溶質原子や不純物との相互作用が重要であることが明らかとなった。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ことが知られている。したがって実用材料でも、特に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おいて、1D運動が生じる可能性が高いと考えられる。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。

従来は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予想されていたが、本研究で得られた結果は実用材でも1D運動が生じ損傷蓄積速度が大きな影響を受ける可能性があるという意味で極めて重要である(図9)。今後はこれら高濃度合金の1D運動の理解をさらに深めてモデル化を図るとともに、実際の損傷組織発達への影響の度合いを明らかにする必要がある。

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3件)

- ① Y. Satoh, H. Matsui, Obstacles for one-dimensional migration of interstitial clusters in iron, Philosophical Magazine, in press, 査読あり
- ② Y. Satoh, H. Matsui, T. Hamaoka, Effect of impurities on one-dimensional migration of interstitial clusters in iron under electron irradiation, Physical Review B, 77, 094135, 1-10, 2008, 査読あり
- ③ 濱岡巧, 佐藤裕樹, 松井秀樹, 超高压電子顕微鏡を用いたA533B鋼における格子間原子集合体の一次元運動の観察、まてりあ、47、599、2008、査読あり

[学会発表] (計6件)

- ① 佐藤裕樹, SUS316とそのモデル合金における格子間原子集合体の一次元運動、日本金属学会、2009年3月28日、東工大
- ② 濱岡巧, 鉄中の格子間原子集合体の一次元運動に対するシリコンの効果、日本金属学会、2009年3月28日、東工大
- ③ 佐藤裕樹, 鉄中の不純物炭素原子が格子間原子集合体の一次元運動に与える影響、日本金属学会、2008年9月24日、熊本大
- ④ 佐藤裕樹, 電子照射下における格子間原子集合体の一次元運動モデルの検討、日本金属学会、2008年3月28日、武蔵工大
- ⑤ 佐藤裕樹, Modeling of 1D motion of interstitial clusters in iron under HVEM irradiation, 第13回核融合炉材料国際会議(ICFRM-13)、2007年12月11日、ニース国際会議場
- ⑥ 佐藤裕樹, HVEM照射下における格子間原子集合体の一次元運動挙動のモデリング、日本金属学会、2007年9月21日、岐阜大学

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

濱岡 巧 (HAMAOKA TAKUMI)

東北大学・大学院工学研究科・博士後期課程