

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22153

研究課題名（和文）照射欠陥への偏析によるナノスケール組織形成を定量化するための実験手法の開発

研究課題名（英文）Quantification of nanoscale structure formed by radiation-induced segregation

研究代表者

村上 健太（Murakami, Kenta）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：50635000

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：原子炉で使用される構造材料の劣化を評価するための新しい手順を検証しました。三次元アトムプローブトモグラフィー（APT）は、ナノメートルサイズで元素の空間分布を測定できる分析手法ですが、構造材料の分析では、元素の偏りに加えて、結晶方位の情報が重要になります。試料を特定の方向から採取することにより、APTだけを利用した場合でも、ひずみを有する鉄鋼材料であっても試料の結晶方位を同定し、元素偏析の異方性を分析できることを示しました。また、材料中で転位ループを介して複数の元素が集合する現象を観ることに成功しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

APTの誤差の原因となる元素や方位による蒸発率の違いと再構成の最適化に迫ることを目指して研究に着手しましたが、結果的に原子炉構造材料の転位ループへの偏析を分析するのに適した実践的な測定手順を考案できました。

高額装置を使った顕微鏡技術は年々ブラックボックス化しています。今回のプロジェクトは装置開発や共同利用管理に加わっていない一般ユーザの立場から分析手法を見直して、装置の改造等を経ずに希望する分析手法を見出したという点に社会的な意義があります。

研究には国内外の複数の大学・研究機関からの社会人博士学生等も参画し、質の高いユーザとなるための研鑽を

研究成果の概要（英文）：We developed a new procedure for evaluating the degradation of structural materials used in nuclear reactors. Three-dimensional atom probe tomography (APT) is an analytical technique that can measure the spatial distribution of elements on a nanometer scale, but in addition to the elemental distribution, crystal orientation is important when analyzing structural materials. By taking samples from a specific direction, we have shown that even when using APT alone, the crystal orientation of a sample can be identified and the anisotropy of elemental segregation can be analyzed in steels. We also succeeded in observing the aggregation of multiple elements through dislocation loops in the reactor pressure vessel model material.

研究分野：原子力学

キーワード：原子力材料 照射欠陥 アトムプローブ

## 1. 研究開始当初の背景

APT は先端を数十ナノメートルまで細くした針状の試料に高周波数パルス電圧を加え、試料表面の原子をひとつずつ電解蒸発させて二次元スクリーンで検出し、検出位置、検出タイミング、イオンの飛行時間等の情報を取得し、コンピュータを用いて試料中の原子の座標を再構成するという顕微鏡法である。ナノメートルの空間分解能で元素分布を取得できるので、原子力材料に特有なナノスケールの劣化挙動の評価に利用されることに加え、半導体等の研究開発にも使われている。アクティブに利用されている APT は世界に 100 台程度しかなく、装置及び材料毎に分析手順がブラックボックス化しやすいという背景がある。

原子力材料における研究開始当時の観察技術の限界は、微細な転位ループに溶質原子が偏析する現象を捉えられるか、という課題であった。これを突破するためには、最新の走査透過電子顕微鏡 / 特性エックス線分析を使った試料作製・観察法を精緻化するか、既に実用化の域に達していた APT の使い方を工夫して結晶方位と局所的な濃度分布の偏りを同時に計測するか、のいずれかが求められた。後者は結晶構造にひずみが少ない半導体分野では既に実用化できていたが、原子力材料での適応例はなかった。

## 2. 研究の目的

分かりやすい目標として「直径 2 ナノメートル程度の円盤状のナノ組織を同定して定量化し、その配向性を分析する手法を開発する」を掲げた。そのために、

- ・ 二次元的に元素が偏析している試料を作成し、それを APT で測定すること
  - ・ 試料の結晶構造の特徴をなるべく残した形で再構成し、原子マップの座標軸の結晶方位を特定すること
  - ・ 溶質原子が偏析している面を特定し、偏析面に沿って元素分布を定量化すること
- というマイルストーンが特定された

## 3. 研究の方法

### (1) 供試体の作成

予備的な検討の結果、Fe-1.4wt.%Mn 合金および Fe-1.4wt.%Mn-0.6wt.%Ni 合金を選定した。供試体は、ほかの参照材と共に、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の重照射損傷研究設備のビームライン 5 を利用して照射試験に供した。2.8 MeV の鉄イオンを 400 度で 3 dpa まで照射して、大きさ 20 nm 程度の転位ループを成長させ、そこに Mn や Ni などの溶質元素が偏析することを期待した。

当初は、供試体の様々な方位から APT 用の針状試料を採取して、原子マップに見られる円盤状の析出物のサイズ分布と Z 軸と対応する結晶方位の関係を統計的に比較することで、結晶方位が解像度に与える影響を統計的に取得する計画であった。しかし、予備試験の結果から、APT 設置場所における作業時間の制約を踏まえると、微細な解像度の違いを統計的に評価できる数のナノ構造を観察することが難しいことが明らかになった。加えて、元素による電解蒸発率の違いに起因するアーティファクトが予想以上に大きいことも明らかになった。

そこで方針を変更し、照射欠陥に起因する二次元的な偏析を分析するのに適した Z 軸の方位を理論的に決定することにした。APT 試料の結晶方位を把握するためには[110]または[200]等の極点を二つ以上得ることが好ましい。微量元素の質量分析精度を上げるには、APT の設計においてリフレクトロンを用いて飛程を長くした方が良いが、これにはスクリーン上に投影できる立体角は小さくなるという副作用もある。試行錯誤した結果、体心立方構造を有する鉄鋼材料の場合、図 1 のように(110)及び(10 $\bar{1}$ )が作る極点を検出することができるので、試料を(21 $\bar{1}$ )面から垂直に試料を採取すると良いことが分かった。あらかじめ後方散乱電子パターンで試料の結晶方位を同定し、集束イオンビーム加工装置(FIB)で針状試料を作成する手順を確立した。これにより原子マップの Z 方向が(21 $\bar{1}$ )と概ね一致する。XY 方向の結晶方位は、極点図から(21 $\bar{1}$ )と垂直になるように求めることができる。

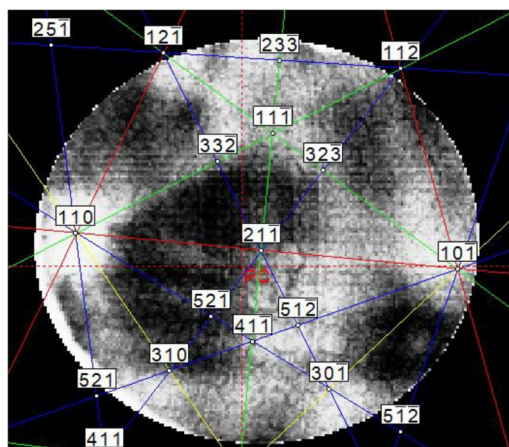


図 1 観察に適した極点図の例

溶質原子の偏析サイトとなる転位ループのサイズや数密度を知るために、同じ試料から透過電子顕微鏡(TEM)用の試料も作成した。TEM 試料は FIB でリフトアウトしてモリブデンメッシュへ接着し、厚さ 100 nm 程度まで薄膜化したのち、短時間の電解研磨を加えることによって加工層を除去した。

## (2) APT 観察と TEM 観察

APT の観察は、日本原子力研究開発機構の新型転換炉原型炉ふげんの敷地内に設けられたホットラボを利用し、AMETEK 社の LEAP 3000XSi を使って実施した。

データの再構築はこの装置において規範的とされる手順に準じたが、試料先端の曲率半径の推定値が原子面の歪みに与える影響が大きいことが分かった。そこで、この値を変えながら、試行錯誤で低次の軸方向に沿って原子が平行に配置されていることを確認する手順を確立した。当初の期待通り、Fe-Mn 合金からは板状の Mn 濃化が、Fe-Mn-Ni 合金からは円環上の Mn 及び Ni の濃化が、それぞれ確認された。

TEM の観察は、長岡技術科学大学の分析計測センターを利用し、JEOL 社の JEM-2100F を使って実施した。鉄基合金中の転位ループには、バーガースベクトルが  $b=\langle 100 \rangle$  の型と、 $b=1/2\langle 111 \rangle$  の型があることが知られているが、今回の供試体からは両方の型が観測された。

## 4. 研究成果

図 2 は、Fe-Mn-Ni 合金において溶質原子濃度の高い場所を図示したものである。濃化領域の多くは円弧状をしており、円弧を含む面は  $\langle 111 \rangle$  または  $\langle 100 \rangle$  のいずれか一つと概ね一致することが明らかになった。この合金では、円弧を転位ループの一部だと仮定した際の数密度、およびそのサイズ、及び 二つの転位ループ型の割合は、TEM 観察の結果と概ね一致した。したがって、これらの濃化は転位ループへの溶質原子の偏析であると判断するのは合理的である。転位ループの面に沿って二次元的に濃度プロファイルを示したのが図 3 である。この箇所に限らず、ほぼすべての円弧状のナノ構造において、Ni が円弧の内側に、Mn が円弧の外側に濃化する傾向が認められた。このことはループ状の転位に対して、Mn 原子と Ni 原子が異なる親和性を有することを示している。

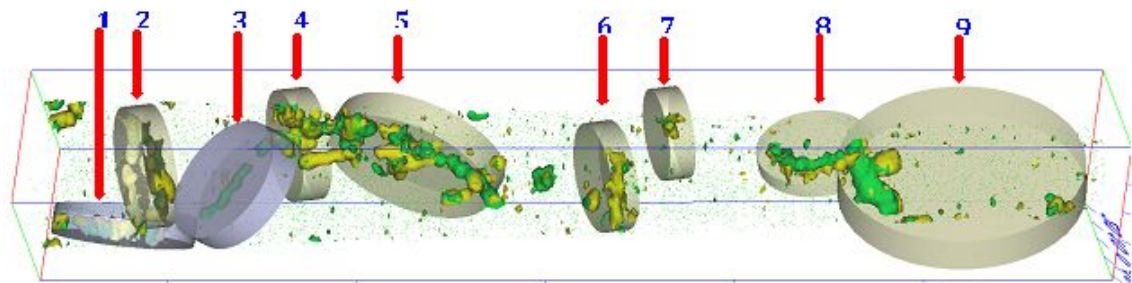


図 2. 照射された Fe-Mn-Ni 合金における Mn = 3.34% (黄色) と Ni = 2.58% (緑) の等濃度面。  
1, 3 は  $\langle 100 \rangle$  面、2, 4~9 は  $\langle 111 \rangle$  面とほぼ平行である。

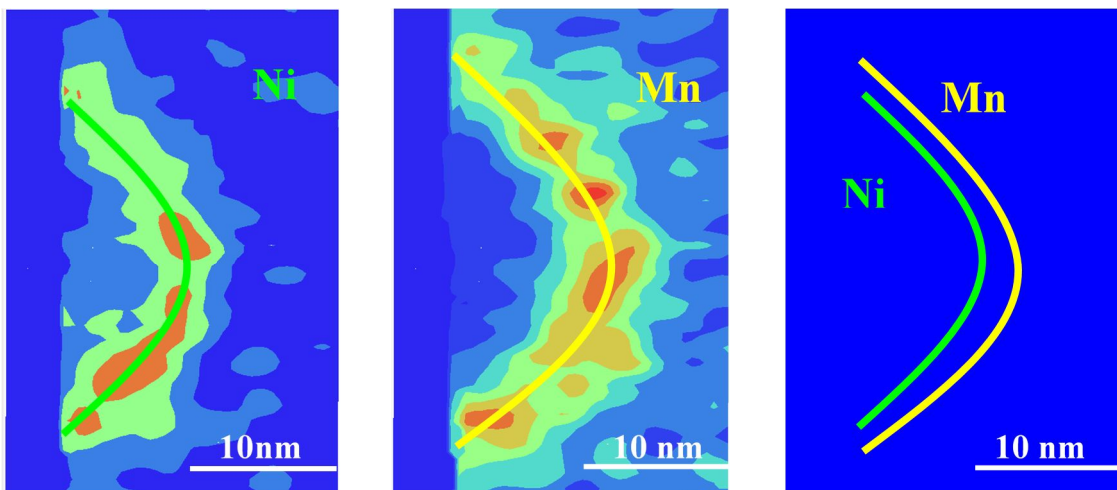


図 3. Ni と Mn の濃化位置の違い

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Prak Tom Phongsakorn, Murakami Kenta, Luu Vu Nhut, Nguyen Ba Vu Chinh, Chen Liang	4. 巻 559
2. 論文標題 Effect of solute elements (Ni, Mn) in Fe-based alloys on dislocation loop evolution under Fe <sup>2+</sup> ion irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153489 ~ 153489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2021.153489	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 Murakami Kenta	4. 巻 542
2. 論文標題 Influence of copper precipitates on clustering behavior of alloying elements observed in Japanese reactor pressure vessel surveillance materials using atom probe tomography	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 152508 ~ 152508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2020.152508	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 Chen Dongyue, Murakami Kenta, Yang Huilong, Chen Liang, Abe Hiroaki, Li Zhengcao, Sekimura Naoto	4. 巻 207
2. 論文標題 Flux effects on point defect behavior by tracking loop evolution using combined irradiation method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114311 ~ 114311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.114311	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 Chen Dongyue, Murakami Kenta, Yang Huilong, Chen Liang, Abe Hiroaki, Li Zhengcao, Sekimura Naoto	4. 巻 207
2. 論文標題 Flux effects on point defect behavior by tracking loop evolution using combined irradiation method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.114311	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 Prak Tom Phongsakorn, Murakami Kenta, Luu Vu Nhut, Nguyen Ba Vu Chinh, Chen Liang	4. 巻 559
2. 論文標題 Effect of solute elements (Ni, Mn) in Fe-based alloys on dislocation loop evolution under Fe <sup>2+</sup> ion irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2021.153489	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 Chen Liang, Murakami Kenta, Chen Dongyue, Abe Hiroaki, Li Zhengcao, Sekimura Naoto	4. 巻 187
2. 論文標題 In situ transmission electron microscopy study of growth of dislocation loops in Fe-Ni alloy under ion irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 453 ~ 457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.06.071	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 Chen Dongyue, Murakami Kenta, Chen Liang, Li Zhengcao, Sekimura Naoto	4. 巻 478
2. 論文標題 An investigation of nucleation sites for the formation of solute clusters in ferrite Fe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 182 ~ 186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2020.06.037	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 Tom Phongsakorn Prak, Murakami Kenta, Nhut Luu Vu	4. 巻 785
2. 論文標題 Ion irradiation-induced the radiation hardening in Fe and Fe-0.3Si alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012027 ~ 012027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899x/785/1/012027	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 Almirall N., Wells P.B., Pal S., Edmondson P.D., Yamamoto T., Murakami K., Odette G.R.	4. 巻 181
2. 論文標題 The mechanistic implications of the high temperature, long time thermal stability of nanoscale Mn-Ni-Si precipitates in irradiated reactor pressure vessel steels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 134 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.02.027	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 Chen Liang, Nishida Kenji, Murakami Kenta, Chen Dongyue, Liu Li, Kobayashi Tomohiro, Li Zhengcao, Sekimura Naoto	4. 巻 455
2. 論文標題 A model to evaluate the hardening effect of solute clusters in Fe-based alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 32 ~ 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2019.06.022	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 Almirall N., Wells P.B., Pal S., Edmondson P.D., Yamamoto T., Murakami K., Odette G.R.	4. 巻 181
2. 論文標題 The mechanistic implications of the high temperature, long time thermal stability of nanoscale Mn-Ni-Si precipitates in irradiated reactor pressure vessel steels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 134 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.02.027	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 Chen Dongyue, Murakami Kenta, Dohi Kenji, Nishida Kenji, Li Zhengcao, Sekimura Naoto	4. 巻 529
2. 論文標題 The effects of loop size on the unfauling of Frank loops in heavy ion irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 151942 ~ 151942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2019.151942	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 Tom Phongsakorn Prak, Murakami Kenta, Nhut Luu Vu	4. 巻 785
2. 論文標題 Ion irradiation-induced the radiation hardening in Fe and Fe-0.3Si alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012027 ~ 012027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/785/1/012027	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 -

[学会発表] 計18件(うち招待講演 1件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Phongsakorn Prak Tom, Kenta Murakami, Vu Nhut Luu, Liang Chen
2. 発表標題 Effects of solute elements in iron-based alloys for hardness change along helium irradiation and post-irradiation annealing
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Liang Chen, Kenta Murakami, Dongyue Chen, Huilong Yang, Hiroaki Abe, Zhengcao Li, Naoto Sekimura
2. 発表標題 Nature of defect clusters produced in ferritic model alloy at elevated temperatures
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Dongyue Chen, Kenta Murakami, Huilong Yang, Liang Chen, Hiroaki Abe, Naoto Sekimura
2. 発表標題 Analyzing Flux Effects on the Evolution of Dislocation Loops Using Combined Irradiation Method
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Phongsakorn Prak Tom
2. 発表標題 Ion irradiation induced the radiation hardening in Fe and Fe-0.3Si alloys
3. 学会等名 International Nuclear Science Technology and Engineering Conference 2019 (iNuSTEC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上健太
2. 発表標題 鉄基合金におけるカスケード損傷の可視化と定量化
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上健太
2. 発表標題 劣化メカニズムに基づく中性子束効果の検討
3. 学会等名 日本保全学会第16回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上健太
2. 発表標題 照射劣化の中性子束効果に関する考察
3. 学会等名 令和元年度材料照射研究会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 Nguyen Ba Vu Chinh
2. 発表標題 Probabilistic assessment of structural integrity of reactor pressure vessel in severe loading conditions caused by various transients
3. 学会等名 Vietnam Conference on Nuclear Science and Technology (VINANST) 13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Murakami
2. 発表標題 Recent progress of APT analysis of RPV surveillance materials in the University of Tokyo
3. 学会等名 IGRDM-Update 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上健太
2. 発表標題 低温イオン照射による鉄基金金の照射損傷モデルの検証
3. 学会等名 日本原子力学会2022年春の年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上健太
2. 発表標題 ナノ析出物のキャラクタリゼーションの課題
3. 学会等名 令和2年度材料照射研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Dongyue Chen
2. 発表標題 Synergistic Effects of Irradiation Flux and Alloy Composition on Point Defect Behaviors by Tracking Loop Nucleation and Growth
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nguyen Ba Vu Chinh
2. 発表標題 APT analysis of anisotropic distribution of solute elements (Mn, Ni) on irradiated Fe-based model alloy
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xinrun Chen
2. 発表標題 Diffusivity of Nickel in Fe under 3MeV Fe <sup>2+</sup> Irradiation at 673K Studied by Atom Probe Tomography
3. 学会等名 日本原子力学会2021年秋の大会
4. 発表年 2021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	寺内 誠  (Terauchi Makoto)  (40838992)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・高速炉・新型炉 研究開発部門 敦賀総合研究開発センター・リーダー   (82110)	

## 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	CHEN DONGYUE  (Chen Dongyue)  (10816028)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任講師    (12601)	
研究分担者	岩田 憲幸  (Iwata Noriyuki)  (40397534)	久留米工業高等専門学校・材料システム工学科・教授    (57101)	
研究分担者	関村 直人  (Sekimura Naoto)  (10183055)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授、副学長    (12601)	

	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
研究協力者	鈴木 達也  (Suzuki Tatsuya)  (70323839)	長岡技術科学大学・教授    (13102)	
研究協力者	齊藤 信雄  (Saito Nobuo)  (40313572)	長岡技術科学大学・准教授    (13102)	
研究協力者	阿部 弘亨  (Abe Hiroaki)  (40343925)	東京大学・教授    (12601)	
研究協力者	叶野 翔  (Kano Sho)  (00742199)	東京大学・主幹研究員    (12601)	

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
研究協力者	山本 琢也  (Yamamoto Takuya)	カリフォルニア大学サンタバーバラ校	
研究協力者	橋本 貴史  (Hashimoto Takashi)	日本原子力研究開発機構・敦賀事業本部	
研究協力者	Hwang Taehyun  (Hwang Taehyun)	日本原子力研究開発機構・敦賀事業本部	
研究協力者	古澤 彰憲  (Furusawa Akinori)	日本原子力研究開発機構・敦賀事業本部	
研究協力者	宇都 成昭  (Uto Nariaki)	日本原子力研究開発機構・敦賀事業本部	

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