

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22686058

研究課題名(和文) 界面剥離強度の厳密測定法の開発

研究課題名(英文) Developing Experimental Methods for Evaluating the Ideal Decohesive Strength of Grain Boundaries

研究代表者

松川 義孝 (Matsukawa, Yoshitaka)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70566356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,300,000円、(間接経費) 6,090,000円

研究成果の概要(和文)：原子炉環境において材料の寿命を著しく損なう粒界破壊のメカニズムは、実験では原子レベルまで突き詰めて解析することが技術的に困難であるため、シミュレーション主導で理論が構築されているのが現状である。しかし、計算には仮定や近似が常に含まれているため、得られた結果の妥当性はやはり、実験で検証しなくてはならないというジレンマがある。本研究では、第一原理計算のインプット(仮定)とアウトプット(結果)の妥当性について検証を試みた。後者に関しては、転位の影響を含まない“粒界剥離強度の理想値”を実験で測定することが大きなチャレンジであり、その測定に必要不可欠な要素技術を確立することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Due to technical difficulties in experiments the atomic-scale physical mechanisms of intergranular failure that limits the structural lifetime of nuclear materials have been theorized primarily by computer simulations in the past decade. However, since simulations are always based on assumptions and numerical approximations, the obtained results are ultimately in need of assessments and validation by experiments. To overcome the dilemma, in the present study experimental assessments have been carried out on the inputs and outputs of first principle calculations. A technical challenge is how to measure the ideal decohesion strength of grain boundaries without including the effect of local stress concentration due to pile-up dislocations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：粒界物性 破壊 電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

原子炉環境において材料寿命を著しく損なう脆化モードの一つである粒界破壊は、粒界に偏析した不純物によって引き起こされる現象であるが、そのメカニズムの詳細は未だ明らかではない。これは粒界破壊を引き起こす不純物が、数原子レイヤー幅という極端に狭い空間に局在した軽元素であるため、最新鋭の分析装置を以てしても、空間分解能や検出限界という観点において、解析が万全であるとは言い難いのが現状である。近年、コンピュータの性能が飛躍的に向上し、ある程度現実的なサイズの系について第一原理計算が可能になったため、理論構築のためのガイドラインとして、シミュレーションが大いに活用されるようになった。但し、シミュレーションで得られる結果はあくまでインプットした仮定に対してのアウトプットであり、その仮定がどの程度妥当なのかという検証実験は常に必要である。また、シミュレーションで解を得るには、数値計算に近似を導入することが必要不可欠であるため、得られた結果が絶対的なものであるという保証はなく、この点についても検証実験が常に必要となる。

粒界破壊に関する第一原理計算シミュレーションでは、粒界の剥離強度が不純物偏析によって最大 10 分の 1 程度にまで低下することが示されている<sup>[1]</sup>。しかし、この計算で仮定されている粒界不純物濃度は平衡状態図における固溶限を大幅に超過した値 (2 原子レイヤーが不純物濃度 100% になった状態) であり、そのような状態が現実に実現されるのかという疑問が残る。また、粒界の剥離強度が本当に 10 分の 1 まで低下するののかという問題も、実験では未だ検証されていない。

粒界強度を測定するために必要な実験は、粒界を一つだけ含んだ理想的な試料 (バイクリスタル) を使って、機械的試験で引張り破断強度を測定することである。しかし、これをそのまま実行しただけでは第一原理計算結果と直接対応する実験結果は得られない。転位の影響があるためである。第一原理計算で求めている粒界破断強度 (剥離強度) とは、転位の影響を全く含まない粒界剥離強度の云わば理想値である。一方、現実世界の金属材料には転位が常に最低でも  $10^{10} \sim 10^{12} \text{ m}^{-2}$  程度含まれており、これらの転位は剛性率の 10 億分の 1 以下という極めて低い応力で動き始める。つまり、粒界剥離が起こる前に、必然的にこれらの転位がまず動き、粒界にパイルアップすることになる。パイルアップ転位群の先端では応力集中が起こる。したがって、引張り試験で観測されるマクロスケールで負荷された応力の大きさが粒界剥離強度の理想値に達する前に、局所的な応力集中の結果として粒界にクラックが核形成することになる。粒界剥離強度の理想値を測定するためには転位の影響を除外した特別な実験

をデザインする必要があるが、そのような議論を踏まえた上で第一原理計算結果と比較検討した研究は、国内外を問わずこれまで全く例がない。

[1] M. Yamaguchi et al., *Science* 307, 393-397 (2005).

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、大きく分けて二つある。第一の目的は、シミュレーションのインプットの妥当性を検証することである。具体的に検証する項目は、粒界に偏析する不純物濃度の上限と、そのときの結晶構造である。シミュレーション以外の先行研究では、実験で検出される不純物濃度は往々にして 100% からは程遠い値であるが、それは必ずしも測定誤差に由来するものではなく、その臨界濃度には物理的な意味があると指摘している報告もある<sup>[2]</sup>。具体的には、粒界破壊の臨界不純物濃度が、不純物をイオン注入法によって強制固溶させたときにアモルファス化が誘起される臨界濃度に一致するという説である。しかし、アモルファスが実際に粒界に形成されているのかという問題については検証されておらず、そのような非平衡プロセスで発現した構造変化が熱的なプロセスのみの場合でも発現するのかという疑問は結局未解決のままである。本研究では、イオン注入法のような非平衡プロセスではなく、含浸と熱時効によって粒界に不純物を大量に偏析させた試料を用い、粒界破壊と粒界組成、粒界構造の関係について調査した。第二の目的は、シミュレーションのアウトプットの妥当性を検証すること、より正確には、アウトプットの妥当性を検証するのに必要な実験手法を開発することである。具体的には、転位の影響を除外した粒界剥離強度の理想値を、実験で求めるための手法を開発することである。

[2] J. K. Heuer et al. *Journal of Nuclear Materials* 301, 129-141 (2002).

## 3. 研究の方法

粒界破壊のメカニズムを検討した系は、先行研究<sup>[1][2]</sup>と同様、Ni-S 二元系である。不純物を熱的プロセスのみで粒界に偏析させるために、純ニッケルの試験片を硫黄の粉末と共に石英管に真空封入し、電気炉内で硫黄の気化温度 ( $\sim 718 \text{ K}$ ) 以上まで加熱することによって、ニッケルに硫黄を含ませた。含浸および熱時効の温度は  $923 \text{ K}$  であり、これは状態図上ではニッケル中の硫黄濃度が固溶限 ( $\sim 0 \text{ at. \%}$ ) を超えたときに、固相と液相が共存する温度域に相当し、熱的プロセスのみでアモルファス化が起こる可能性があるとするれば、その可能性が最も高い条件である。そのようにして作成した試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用に薄膜化した後、その薄膜試料に応力を負荷し、割れた粒界の特徴を TEM で解析した。

粒界剥離強度の評価手法の開発については、2種類の手法について検討した。第一の手法は、バイクリスタルをサブミクロンオーダーまでサイズダウンすることで転位を（鏡像力によって）全て除去したものを試験片とし、マニピュレータを用いてそれを走査型電子顕微鏡（SEM）の中で引張り破断することで、粒界剥離応力を直接測定するという手法である。第二の手法は、TEMの中で薄膜試料を引張り破断させ、破断する際の結晶格子の歪みを動的観察し、弾性歪量から粒界剥離強度を間接的に導出するという手法である。後者の手法では、パイルアップ転位が引き金となって粒界割れが起こる場合でも、その応力集中した正にその場所の歪を原子レベルで動的に観察しているため、これから導かれる剥離強度は第一原理計算と直接比較可能な理想値ということになる（図1）。

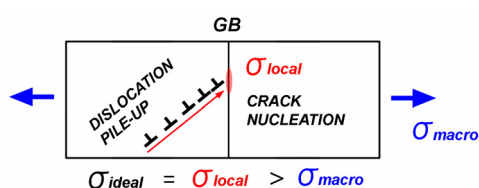


図1 粒界剥離強度の理想値  $\sigma_{ideal}$  と、試料にマクロスケールで負荷する応力  $\sigma_{macro}$ 、粒界にパイルアップする転位群による局所的な応力集中  $\sigma_{local}$  の関係

#### 4. 研究成果

含浸と熱時効によって粒界に不純物を偏析させた試料を系統的に観察した結果、不純物濃度が最大になるのは常に粒界の三重点であり、そこには往々にして金属間化合物が形成されることが明らかになった（図2）。この実験結果は、不純物濃度が100%に到達する前にそれより濃度が低い金属間化合物が（平衡状態図に従って）形成され、その後偏析がさらに進行したときには、不純物濃度が増大していくのではなく、金属間化合物のサイズが増大する方向へ反応が向かっていることを示唆している。また、不純物濃度が最大の粒界が破壊の起点になるという視点で解釈すると、破壊の起点は常に粒界の三重点であるということになる。従来の理論では三重点の特異性が全く認識されていなかったという意味において、これは新奇的な知見である。三重点以外に関しては、同じ粒界であっても場所によって不純物濃度が大きく異なることが明らかとなった（図3）。これは粒界の中に不純物が偏析しやすい特異点が存在することを意味し、これもまた、従来の理論では見落とされていたポイントである。さらに、粒界が割れる際には、必ずしも不純物濃度が最大のところを境にして均等に割れる訳ではないことも明らかとなった（図3）。従来の研究では、破面の組成を定量評価する際に、

オージェ電子分光法によって、割れた片面だけの組成を分析するのが常であったが、片面だけを分析していたのでは、粒界の不純物組成の最大値を正確に知ることはできないことを、本実験結果は示唆している。

ホイヤーらのオージェ電子分光法による分析から導かれた理論<sup>[2]</sup>では、粒界破壊の臨界不純物濃度は、固相と液相の自由エネルギーの序列が逆転する組成（ $T_0$ 曲線）であり、イオン注入法でアモルファス化が起こる臨界不純物濃度もまた  $T_0$  曲線の組成であることが示されている。本研究では、割れた粒界の破面についてTEM-EDSで組成分析した結果、不純物濃度が  $T_0$  曲線組成を超過した領域が多数確認されたが、そこには常に結晶格子縞が明瞭に観察された。これは粒界にアモルファスが存在しないことを示唆する実験結果である（図4）。

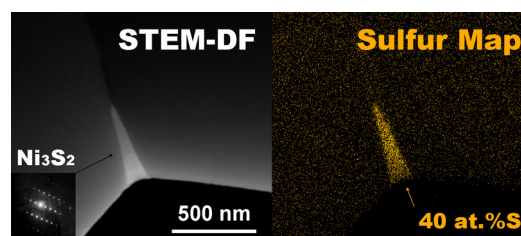


図2 粒界三重点に形成される金属間化合物

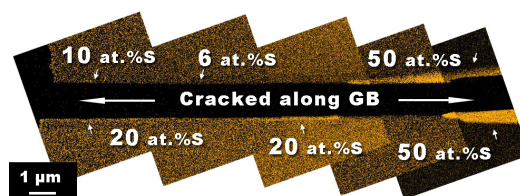


図3 割れた粒界の組成分析結果

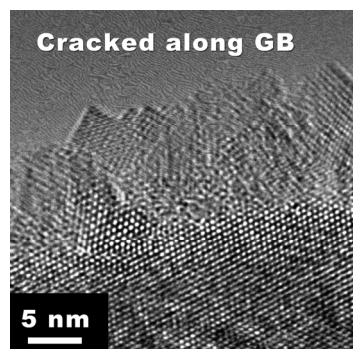


図4 粒界割れした破面の結晶格子像

粒界の剥離強度の理想値を求める試みに関しては、研究開始当初に予定していたサブミクロンサイズのバイクリスタル試験片を用いる手法が、試行錯誤の結果、技術的に困難であることが判明し、最終的にこの手法は断念した。鏡像力で転位を全て除去するためには、理論上、試験片の直径を 200 nm 程度にまでサイズダウンする必要があるが、ここまで細線化してしまうと、試験片がその自重によって塑性変形してしまい、マニピュレータで取り回しをすることが事実上不可能であった (図 5)。

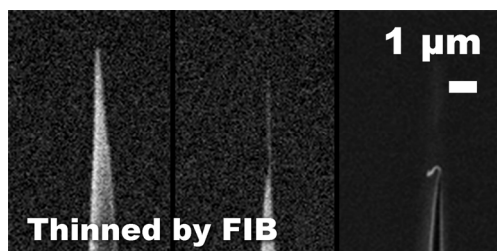


図 5 ナノオーダーにサイズダウンしたバイクリスタル試験片

その後新たに考案した第二の手法は、市販の引張りホルダを使用した TEM 内引張り破断実験であるが、破断の過程を原子レベルで動的観察することそれ自体が、前例のない試みである。これは、技術的な難易度が極めて高いためであり、具体的には、試料を引っ張る際に発生する駆動系の振動ノイズを抑えつつ、傾斜軸が一軸しかない引張りホルダで結晶方位を最適化しながら、およそ 10 nm 四方に限定された観察視野で、割れていくクラックの先端を追跡しなくてはならない。

本研究ではまず、汎用型の FE-TEM (Philips CM200FEG) を用いて、クラック先端の結晶格子像の動的観察を試みた。試行錯誤の結果、このような制約がある中でも、観察を可能にする技法を確立することができた (図 6)。しかし、それと同時に、定量解析に必要な十分なクオリティのデータを取得するためには、さらに特別な装置が必要であることも明らかになった。図 6 では、格子像が試料の外側まで滲み出てしまっている。これはイメージディローカリゼーションと呼ばれる現象で、主に顕微鏡の対物レンズの球面収差に起因するアーティファクトである。この状態では、格子像の出現している位置と実際の原子の位置とが正確に対応していない可能性があるため、クラック先端の格子像から定量評価した格子歪が破断の臨界歪に直接対応するものであるという保証がない。

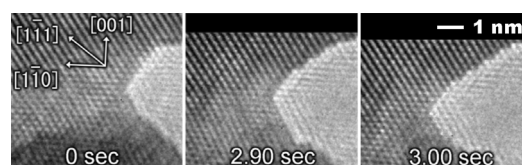


図 6 進展していくクラック先端の結晶格子像の動的観察 (汎用型 FE-TEM 使用)

この問題を回避するためには、対物レンズに球面収差補正装置が付属した最新鋭の FE-TEM が必要不可欠である。そのような仕様で尚且つ引張りホルダを装備した FE-TEM は、世界的にみても希少であり、本研究を開始した時点では申請者がアクセスできるものが無かった。しかし、その後、球面収差補正 FE-TEM の普及率が急速に高まったこともあり、東北大学大洗キャンパスに 2012 年に導入された JEOL ARM200F を使用して、アーティファクトを含まないデータを取得することに成功した (図 7)。

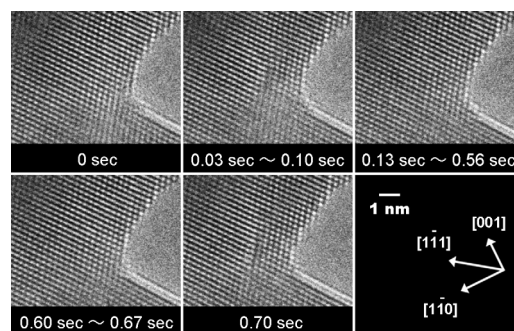


図 7 進展していくクラック先端の結晶格子像の動的観察 (Image Cs Corrector 装備型 FE-TEM 使用)

図 6 及び図 7 に示したデータは、結晶粒内を進行するクラックである。本研究で目指した粒界に沿って進行するクラックの撮影に関しては、期間中に計画の変更があったこともあり、未だ成功していないが、今後試行回数を積み重ねていけば、技術的には十分可能であるというところまで、手法開発は完了した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

(1) T. Takeuchi, Y. Kakubo, Y. Matsukawa, Y. Nozawa, T. Toyama, Y. Nagai, Y. Nishiyama, J. Katsuyama, Y. Yamaguchi, K. Onizawa, Effects of Neutron Irradiation on Microstructures and Hardness of Stainless Steel Weld-overlay Cladding of Nuclear Reactor Pressure Vessels. Journal of Nuclear Materials 449, 273-276 (2014). 査

読有.

Doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.01.004

(2) T. Toyama, A. Kuramoto, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, Y. Shimizu, Y. Matsukawa, M. Hasegawa, M. Valo, Effects of Post-irradiation Annealing and Re-irradiation on Microstructure in Surveillance Test Specimens of the Loviisa-1 Reactor Studied by Atom Probe Tomography and Positron Annihilation. *Journal of Nuclear Materials* 449, 207-212 (2014). 査読有.

Doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.01.036

(3) T. Takeuchi, Y. Kakubo, Y. Matsukawa, Y. Nozawa, Y. Nagai, Y. Nishiyama, J. Katsuyama, K. Onizawa, M. Suzuki, Effect of Neutron Irradiation on the Microstructure of the stainless steel Electroslag Weld Overlay Cladding of Nuclear Reactor Pressure Vessels. *Journal of Nuclear Materials* 443, 266-273 (2013). 査読有.

Doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.07.035

(4) M. Hatakeyama, I. Yamagata, Y. Matsukawa, S. Tamura, Direct Observation of Solute-dislocation Interaction on Extended Edge Dislocation in Irradiated Austenitic Stainless Steel. *Philosophical Magazine Letters* 94, 18-24 (2013). 査読有.

Doi: 10.1080/09500839.2013.853135

(5) Y. Matsukawa & G. S. Liu, In-situ TEM Study on Elastic Interaction between a Prismatic Loop and a Gliding Dislocation. *Journal of Nuclear Materials* 425, 54-59 (2012). 査読有.

Doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.001

(6) T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi & S. Van Dyck, Grain Boundary Segregation in Neutron-irradiated 304 Stainless Steel Studied by Atom Probe Tomography. *Journal of Nuclear Materials* 425, 71-75 (2012). 査読有.

Doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.11.072

(7) T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Matsukawa, Y. Nishiyama, K. Onizuka, Microstructural Changes of a Thermally Aged Stainless Steel Submerged Arc Weld Overlay Cladding of Nuclear Reactor Pressure Vessels, *Journal of Nuclear Materials* 425, 60-64 (2012). 査読有.

Doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.004

(8) P. Pikart, C. Hugenschmidt, M. Horisberger, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, T. Toyama, Y. Nagai, Positron Annihilation in Cr, Cu, and Au Layers Embedded in Al and Quantum Confinement of Positrons in Au Clusters. *Physical Review B* 84, 014106 (2011). 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014106

(9) T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi & S. Van Dyck, Irradiation-induced Precipitates in a Neutron Irradiated 304 Stainless Steel Studied by Three-dimensional Atom Probe. *Journal of Nuclear Materials* 418, 62-68 (2011). 査読有.

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.07.027

[学会発表] (計 15 件)

(1) 松川義孝、鹿窪勇太、野沢康子、外山健、永井康介、叶野翔、J. J. Shen、畠山賢彦、阿部弘亨、鈴木知明、山口正剛、永瀬丈嗣、保田英洋、山本琢也、“原子力材料における G 相析出物について”、金研ワークショップ 2013 “より安全な原子力技術、核融合技術に向けての材料研究の展開”、2013.11.6-8、東北大学

(2) 松川義孝、鹿窪勇太、野沢康子、外山健、永井康介、武内伴照、山口義仁、勝山仁哉、西山裕孝、“軽水炉圧力容器オーバレイクラッド中の G 相析出物及びその前駆体についての TEM 結晶構造解析”、2013 秋の金属学会、2013.9.17-19、金沢大学

(3) 松川義孝、“TEM その場観察実験と MD シミュレーションの直接比較における問題点と改良の糸口について～ 転位-照射欠陥クラスタ相互作用過程の研究の場合～”、2013 春の金属学会、2013.3.27-29、東京理科大学

(4) Y. Matsukawa, Y. Kakubo, T. Takeuchi, K. Arakawa, T. Toyama, Y. Nozawa, H. Terashima, T. Kojima, Y. Yamaguchi, J. Katsuyama, Y. Nishiyama, Y. Nagai, “Crystal Structure Analysis of Precipitates/Solute-Clusters Detected by Atom-Probe Tomography: G-phase, Solute Cluster, or G-phase Precursor?”, *The Minerals, Metals & Materials Society 2013 Annual Meeting (TMS2013)*, 2013.3.3-7, San Antonio, USA.

(5) Y. Matsukawa, “Updating the Theory of Dislocation: In-situ TEM Studies Exploring the Final Stage of Plastic Deformation Leading to Crack Nucleation”, *SMS2012: Summit of Materials Science*,

2012. 11. 27-11. 30, Sendai, JAPAN.

(6) Y. Matsukawa, N. Ebisawa, K. Saito, Y. Nagai, N. Okada, K. Sakamoto, K. Une, "Atom-probe Quantitative Analysis on Compositional Change of Intermetallic Compound Precipitates in Zircaloy-2 upon Corrosion", NuMat2012: the Nuclear Materials conference, 2012. 10. 21-10. 25, Osaka, JAPAN.

(7) 松川義孝、齋藤健、海老澤直樹、外山健、永井康介、岡田徳行、坂本寛、宇根勝巳、"ジルカロイ2表面酸化被膜の原子プローブ分析"、2012秋の原子力学会、2012. 9. 19-21、広島大学

(8) 松川義孝、鹿窪勇太、野沢康子、外山健、永井康介、武内伴照、山口義仁、勝山仁哉、西山裕孝、"軽水炉圧力容器オーバーレイクラッドのG相析出物についてのTEM結晶構造解析"、2012秋の金属学会、2012. 9. 17-19、愛媛大学

(9) 松川義孝、齋藤健、永井康介、外山健、村上有美、円山健志、金思雄、阿部弘亨、岩井岳夫、篠原靖周、"Zr-Nb二元系合金のイオン照射誘起析出の原子プローブ分析"、2011秋の金属学会、2011. 11. 7-9、沖縄

(10) Y. Matsukawa, K. Saito, Y. Murakami, Y. Nagai, T. Toyama, S. Kim, Y. Satoh, H. Abe, "Irradiation-induced Precipitation in a Zr-Nb Alloy", International Workshop on Nuclear Materials: Ion Implantation as a Neutron Irradiation Analogue, 2011. 9. 24-29, Oxford, UK.

(11) Y. Matsukawa, "In-situ TEM Study on Slip Transfer across Grain Boundaries and Crack Nucleation in Polycrystalline Metals (招待講演)", International Workshop on Predictability of Long-term Ageing Mechanisms of Reactor Components Based on Modeling and Laboratory Experiments (PAMELA) from PERFORM 60, 2011. 9. 18-22, Mol, BELGIUM.

(12) 松川義孝、齋藤健、外山健、永井康介、阿部弘亨、金思雄、佐藤裕樹、山口正剛、岩井岳夫、関村直人、篠原靖周、"Zr-Nb合金の水素化および照射効果に関する研究(3)無垢材とイオン照射材の微細組織分析"、2011春の原子力学会、2011. 3. 28-30、福井大学

(13) Y. Matsukawa, G. S. Liu, I. M. Robertson, "In-situ TEM Study on Elastic Interaction between a Prismatic Dislocation Loop and a Gliding Dislocation

(招待講演)", The Minerals, Metals & Materials Society 2011 Annual Meeting (TMS2011), 2011. 2. 27-3. 3, San Diego, USA.

(14) 松川義孝、村上有美、永井康介、"EBSD・FIB・原子プローブを用いた $\Sigma 3$ 粒界における偏析不純物の定量分析"、2010秋の金属学会、2010. 9. 25-27、北海道大学

(15) Y. Matsukawa, "Deformation Twin in Coarse-grained Pure Aluminum (招待講演)", The 12th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA12), 2010. 9. 5-9, Yokohama, JAPAN.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松川 義孝 (MATSUKAWA YOSHITAKA)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号： 70566356