

**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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656371

研究課題名(和文)原子空孔が反発し合う金属は存在するか？

研究課題名(英文)Are there metals in which vacancies repel each other?

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：塑性変形・急冷・結晶成長・高エネルギー粒子照射等によって、原子空孔が結晶性材料中に過飽和に導入されると、しばしば空孔同士が会合し、ポイドなどの空孔の集合体を形成し、材料の機械的性質を著しく劣化させてしまう。集合体形成の要因は、空孔どうしの相互作用が引力的であることにある。空孔の引力相互作用は、これまでの材料科学の常識であった。もし空孔どうしの相互作用が反発的であれば、集合体の形成は抑制されると期待される。そのような金属は存在しないのだろうか？本研究では、超高圧電子顕微鏡実験によってタングステン中の空孔の集合過程を調べ、空孔の反発相互作用を支持する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Supersaturated vacancies, which are produced upon plastic deformation, quench, crystal growth, and energetic particle irradiation, often agglomerate and form clusters such as voids, and significantly degrade mechanical properties of materials. The origin of the vacancy-cluster formation is attractive interaction of vacancies. The idea of the attractive interaction of vacancies has been a common knowledge in materials science. If the interaction of vacancies is repulsive, vacancy-cluster formation is expected to be suppressed. Are there metals with repulsive interaction of vacancies? In the present study, we examined vacancy agglomeration processes in tungsten using high-voltage electron microscopy, and obtained results supporting the idea of repulsive interaction of vacancies.

研究分野：格子欠陥

キーワード：空孔 格子欠陥 電子顕微鏡 タングステン 高融点金属

### 1. 研究開始当初の背景

塑性変形・急冷・結晶成長・高エネルギー粒子照射等によって、原子空孔が結晶性材料中に過飽和に導入されると、しばしば空孔同士が会合し、ポイドなどの空孔の集合体を形成する。そのような集合体は、材料の機械的性質を著しく劣化させてしまう。集合体形成の要因は、空孔同士の会合によって系のエネルギーが下がる、すなわち空孔同士の結合エネルギーが正であることにある。このことは、従来の常識であった。もし空孔の結合エネルギーが負であれば、空孔同士は反発しあい、集合体の形成は抑制されると期待される。そのような金属は存在しないのだろうか？

一方最近、ヨーロッパで行われた第一原理計算によって、6族の体心立方金属であるクロム、モリブデン、タングステンにおいては原子空孔同士の結合エネルギーが負であるという従来の常識を覆す結果が得られた。これは、学術的にも工学的にも極めて重要な知見である。しかし、負の結合エネルギーの実験的な検証は為されてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、最近の第一原理計算により空孔の負の結合エネルギーが予測されている金属を対象にして、超高压電子顕微鏡法により、負の結合エネルギーを実験的に検証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

高エネルギー電子照射下では、初期損傷として兩種点欠陥のみが制御された形で導入され得る。したがって、点欠陥の挙動の抽出には、超高压電子顕微鏡を用いた高エネルギー電子照射および微細組織その場観察が有用であると期待される。本研究では、電子照射によるはじき出しのしきい加速電圧が1500 kV以上である、タングステンにおける空孔の挙動を抽出することを目的として、この材料にはじき出しを起こし得る世界唯一の超高压電子顕微鏡(大阪大学)を用いて、2000 keV電子照射下でのポイドの形成過程のその場観察を行った。また、比較のために、理論研究では空孔の結合エネルギーが正と結論されているタンタルに関する実験も行った。

試料には、高純度タングステンおよびタンタルを用いた。タンタルについては、高真空での電子ビーム熔融によって高純度化を施した。これらの材料の電子顕微鏡用薄膜試料に対し、超高压電子顕微鏡内で電子照射を行い、微細組織の発達過程を観測した。電子ビーム照射強度は、両試料における単位時間当たりの点欠陥生成量が等しくなるように、タングステンでは  $5 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ 、タンタルでは  $3 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$  とした。照射温度は、タングステンでは 1034-1223 K、タンタルでは

981-1144 K とした。

### 4. 研究成果

タングステンとタンタルにおいて、融点で規格化した照射温度で、ポイドの体積密度の照射量変化を比較したところ、タングステンにおいてはポイド形成に至る潜伏期間が顕著に長く、また同一の点欠陥生成量におけるポイドの体積密度が顕著に低かった。このことは、タングステンにおいてはポイドが顕著に形成されにくいことを示す。

また、タンタルにおいてはポイド体積密度が照射温度に対して単調に減少した。この結果は定性的には古典的なポイド核生成理論から理解され得る結果である。これに対し、タングステンではポイド体積密度は、照射温度に対して一旦増加した後に減少に転じた。タングステンにおけるこのようなポイド体積密度の照射温度依存性における非単調性は、空孔挙動の特異性を反映したものと考えられる。

このように本研究では、タングステンにおいて空孔の負の結合エネルギーを支持する結果が得られた。今後、理論研究とも連携しながら、その特異な空孔挙動の全貌を解明してゆく必要がある。本研究の更なる進展は、負の空孔結合エネルギーという新たな概念に基づいた、耐脆化抵抗の大きな構造材料の創製に繋がる可能性がある。

### 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](http://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: “ プリズム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 ”, 水素量子アトミクス研究会 (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