イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾

東北大・金研　　永田 晋二，土屋 文
京都工繊大・工芸科学　　高廣 克己，尾﨑 孝一，川面 澄

１．はじめに

イオンビームを用いた固体表面修飾は，半導体への異種元素ドーピングによる電気的性質の制御をはじめ，現在では種々の固体表面を対象として，機械的・光学的・化学的性質の改質等機能性付与を目的に，広範囲の分野で研究がなされている。また，近年のナノサイエンス・テクノロジーの発展とともに，イオンビームを用いた固体表面修飾においても，ナノメートルサイズで三次元的空間制御が要求されている。本研究では，ナノサイズ固体表面修飾の一つとして，イオン照射によるスパッタ浸食と表面拡散をともない自己組織化によって生じる周期的ナノリップル構造形成をとりあげ，次の観点から，ナノリップル形成およびナノサイズ表面構造変化を研究する。

（1）ダイヤモンド表面のナノリップル

ダイヤモンドは優れた電子電界放出特性を有するため，電子放出源として期待されている。本研究では，通常のダイヤモンドに比べて低い電界で電子放出可能となる電子放出源を作製することを目的として，ダイヤモンド表面にナノリップルを形成する。高配向性熱分解黒鉛（HOPG）表面のナノリップル形成に関しては，数多くの報告例があるが，ダイヤモンド表面に関するものは極めて少ない。本研究では，ダイヤモンド表面にナノリップルを形成するための最適条件を見出す。また 2005 年，窒素イオンを注入したダイヤモンドの電子電界放出特性が極めて優れていることが見出された[1]。そこで，ダイヤモンドに窒素イオンを低角度で照射し，表面窒化物ナノリップルの形成を試みる。リップル形成により，さらに優れた電子電界放出特性が期待できる。

[1] “Field emission from nitrogen-implanted CVD diamond film grown on silicon wafer”
J. J. Li et al. *Appl. Phys.* A **81**, 357 (2005).

（2）ダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル

2001 年米国 IBM のグループ[2,3]は，液晶の基板であるダイヤモンドライクカーボンに低エネルギーアルゴンイオンを低角度で照射し，液晶の配向を制御することに成功した。これは実用上極めて重要な研究成果ではあるが，未だその機構の解明には至っていない。本研究では，低エネルギーイオン照射によるダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル形成に着目し，液晶配向機構を議論する。

[2] “Atomic-beam alignment of inorganic materials for liquid-crystal display”
IBM Watson group, *Nature* **411**, 56 (2001).
[3] “Liquid crystal alignment on carbonaceous surface with orientational order”
IBM Almaden group, *Science* **292**, 2299 (2001).

（3）透明誘電体表面の構造変化

我々はスパッタエッチングとＸ線光電子分光法を用いて，透明誘電体中に形成されたナノ・サブナノ粒子のサイズ評価法の確立を目指している。そのためには，スパッタエッチングされた表面構造変化を検討する必要がある。本研究を通して，イオン照射による透明誘電体表面の構造変化を明らかにする。

周期的ナノリップル構造形成は興味深い物理現象であるが，その機構解明には至っていないのが現状

である。また，ナノリップル構造を利用した機能材料創製の応用面も十分に検討されておらず，これからの課題である。そこで本研究では，周期的ナノリップル構造形成機構の解明とその工学応用への指針を得ることを目的として，ワークショップ「イオンビームを用いた高機能材料の創製」を開催した。さらにワークショップでは，イオンビームを用いたナノサイズ固体表面修飾の新たな展開について討論した。

２．研究経過

平成１８年１２月にワークショップ「イオンビームを用いた高機能材料の創製」を開催した。以下のプログラムに示すように，２日間で２０件の発表があった。また，本年度はワークショップ開催とともに，金研・四竈研究室所有の低エネルギーイオンビーム装置を用いて，炭素（ダイヤモンドおよび高配向性熱分解黒鉛）基板上に形成された周期的ナノリップル構造に関する研究を行った。

金研ワークショップ 「イオンビームを用いた高機能材料の創製」

日時: 平成18年12月25日13:30～12月26日12:30 場所: 金研2号館1階 講堂

12月25日(月)

13:30 開会 川面 澄（京都工繊大院工芸科学）

座長：高廣 克己（京都工繊大院工芸科学）

13:35-14:05 1. イオン照射効果を利用した無機系物質への機能性付与

楢本 洋（原子力機構先端基礎）

14:05-14:30 2. イオン注入熱酸化法による酸化物ナノ粒子の形成

雨倉 宏（物材機構量子ビーム）

14:30-14:55 3. ゲルマニウム負イオン注入によるナノ粒子の形成と
そのカソードルミネッセンス

辻 博司（京大院工）

14:55-15:20 4. 反跳粒子検出法を用いたペロブスカイト型酸化物セラミックスの
水素同位体置換反応の研究

土屋 文（東北大金研）

15:20-15:45 5. イオンビーム表面改質法による酸化物セラミックスの
プロトン伝導機構の改良

金 宰煥（東北大院工）

15:45-16:00 休憩

座長：土屋 文（東北大金研）

16:00-16:25　6. 高エネルギーマイクロビーム形成装置の開発

佐藤 隆博（原子力機構高崎量子応用研）

16:25-16:50　7. 集束プロトンビーム描画による微細加工とその応用

西川 宏之（芝浦工大工）

16:50-17:15　8. GaイオンプロセスによるGaN形成

柳沢 淳一（阪大院基礎工）

17:15-17:40　9. イオン照射によって形成された炭素表面上ナノリップル構造

高廣 克己（京都工繊大院工芸科学）

17:40-18:05　10. バイポーラ型プラズマ利用イオン注入法で作製したダイヤモンドライクカーボン膜の微細構造

中尾 節男（産総研中部）

18:05-18:30　11. 金属ガラスのイオン照射効果

永田 晋二（東北大金研）

12月26日(火)

座長：山本 春也（原子力機構量子ビーム応用）

8:50-9:10　12. 不定比性WO_3膜のガスクロミック着色

井上 愛知（東北大院工）

9:10-9:30　13. イオンビーム照射による酸化タングステン薄膜のガスクロミック特性の研究

高野 勝昌（原子力機構量子ビーム応用）

9:30-9:45　14. Li_2ZrO_3のイオンビーム誘起発光

且井 宏和（東北大院工）

9:45-10:10　15. プラズマイオン注入による高分子へ生体組織親和性付与

小林 知洋（理研先端技術開発支援）

10:10-10:35　16. 高エネルギー重イオン照射によるシリサイド半導体のナノ構造変化

笹瀬 雅人（若狭湾エネルギー研究センター研究開発）

10:35-10:45　　休憩

座長：永田 晋二（東北大金研）

10:45-11:10　　17. プラズマ対向材料中に捕捉されたプラズマ粒子の
イオンビーム分析法による定量評価

時谷 政行（九大応力研）

11:10-11:35　　18. 昇温脱離測定法を用いた金属中のヘリウム-空孔複合欠陥に関する研究

二田 信康（東北大金研）

11:35-12:00　　19. J-PRAC 中性子源開発における材料開発

勅使河原 誠（原子力機構量子ビーム応用）

12:00-12:30　　20. 量子ビームを用いた内殻電子の２重励起・電離

川面　澄（京都工繊大院工芸科学）

12:30　　閉会　四竈 樹男（東北大金研）

３．研究成果

(1)ワークショップ

ワークショップでは，イオンビーム・固体表面相互作用の基礎となる原子衝突に関する研究から，イオンビーム・中性子線などの量子ビームを用いた材料研究におよぶ幅広い分野の研究成果が紹介された。両日とも活発な質疑・討論が行われたため，当初の終了予定時間を大幅に超過した。ナノ粒子生成やナノ構造形成など本研究課題に直接関係する発表が多数あり，イオンビームを用いたナノサイズ固体表面修飾の新たな展開について十分に討論することができ，有意義であった。また，質疑・討論では，本研究の目的とするナノリップル構造形成の機構解明へのヒントとなる内容もあった。さらに，ナノリップル構造を利用して，高分子材料の生体組織密着性向上や貴金属の触媒特性の向上を図るなど，ナノリップル構造の応用に関する幾つかの提案をいただいた。

(2)ナノリップル構造に関する研究

本年度は，ダイヤモンドと高配向性熱分解黒鉛（HOPG）に対して，同一条件でイオン照射を行い，表面リップル構造を検討した。10 keV Xeイオンを表面法線に対して 60°の方向から照射した表面を，原子間力顕微鏡（AFM）を用いて観察した。ここで，照射量は 2×10^{17} cm^{-2}とした。

Fig. 1(a)と(b)は，それぞれ，Xe イオン照射したダイヤモンドと HOPG に対して観察した AFM 像（上側）と断面の段差プロファイル（下側）である。Fig. 1 (a)に示されるように，ダイヤモンド表面には周期的なリップル構造が観察された。段差プロファイルによると，リップルの波長と振幅は，それぞれ 50 nm，5 nm 程度であった。一方，Fig. 1 (b)のように，HOPG 表面では，不完全なリップル構造が観察され，リップルの波長と振幅はそれぞれ，160 nm と 30 nm 程度であった。このように，ダイヤモンド表面と HOPG 表面ではリップル構造に大きな違いが認められた。

Fig. 2 は，Xeイオン照射HOPG（Fig. 1(b)の試料と同一）のラマン散乱スペクトル（上側）である。未照射試料のスペクトル（下側）と比較すると，Xeイオン照射HOPGのスペクトルは，結晶黒鉛に由

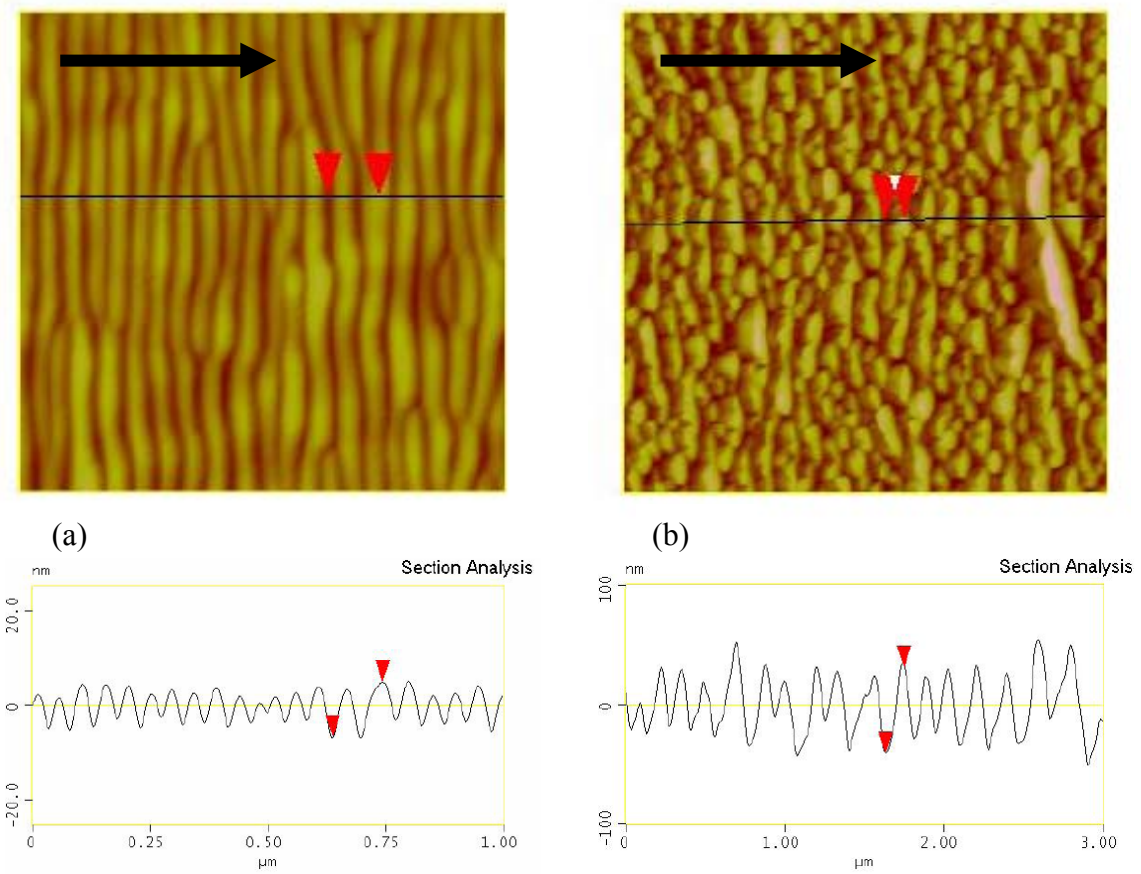

Fig. 1 AFM pictures (upper) and sectional profiles (lower) for (a) diamond and (b) HOPG irradiated with 10 keV-Xe ions to a fluence of 2×10^{17} cm^{-2} at an incident angle of 60° with respective to the sample normal. Arrows indicate the ion-beam direction.

来する波数 1580 cm^{-1}の*G*ピーク，乱れた黒鉛構造に由来する波数 1355 cm^{-1}の*D*ピーク，および非晶質炭素に由来する波数 1500 cm^{-1}を中心とするブロードなピークの３成分から成ることが分かる。ラマン散乱の結果と計算機シミュレーションから，Xeイオン照射表面では，表面から順に非晶質層，欠陥層，結晶層の層構造となっていると考えられる。

計算機シミュレーションの結果から，Xe イオン照射ダイヤモンド表面においても，最表面は非晶質炭素が形成されているものと考えられる。これまで，イオン照射で形成される非晶質炭素構造は，照射前の炭素の種類に依らずほぼ同一であるとされている。実際，電子エネルギー損失分光（EELS）を用いて，ダイヤモンドや HOPG など種々の炭素材料に対して，イオン照射後の非晶質炭素の原子密度を測定した結果，ほぼ同一の値となった。これは，非晶質炭素構造の類似性を示唆するものである。

以上のように，ダイヤモンドと HOPG では，イオン照射表面はほぼ同一構造の非晶質炭素

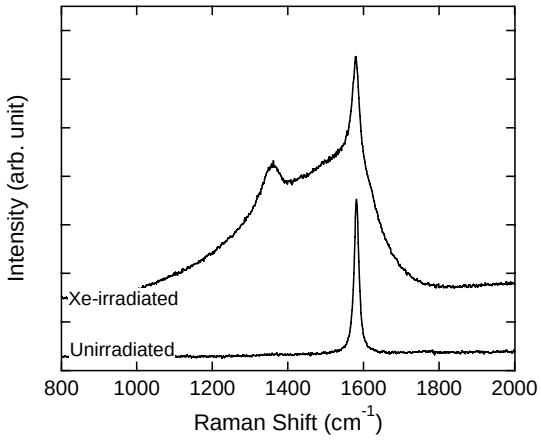

Fig. 2 Raman spectra of HOPG before and after irradiation with 10 keV-Xe ions to a fluence of 2×10^{17} cm^{-2} at an incident angle of 60° with respective to the sample normal.

であるが，形成されるリップル構造は大きく異なる。原因は現在検討中であるが，低照射量における表面形態変化を観察して比較する必要があると考えている。さらに，種々の炭素材料に対してリップル構造形成を検討する予定である。

４．まとめ

ワークショップでは，量子ビームを利用した基礎研究や材料への応用・実用研究を行っている研究者にお集まりいただき，各種ビームによるナノサイズ固体表面修飾の今後の課題や展開を討論することができた。さらに，ナノリップル構造に関する研究では，ダイヤモンドと HOPG 上のナノリップル構造が異なることを見出した。その原因を含めて，ナノリップル構造形成機構を解明することが今後の課題である。低照射量から表面形態変化を観察することなど，ワークショップで有益な助言をいただいた。また，ナノリップル構造の応用に関する幾つかの提案がなされた。研究方針や研究成果の意義について討論したり，意見交換を行う場となるワークショップの定期的な開催が望まれる。

２日間のワークショップで４０名を超える参加がありました。年末のお忙しい中，ご参集くださった皆様に感謝いたします。

５．発表（投稿）論文

(1) “Morphological change of carbon surfaces by sputter erosion”
K. Takahiro et al., Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B **256**, 378 (2007).
(2) “Core-level and valence-band photoemission spectra of Au clusters embedded in carbon”,
K. Takahiro et al., J. Appl. Phys. **100**, 084325 (2006).

軽水炉構造材料の劣化機構と寿命評価

東北大金研　松井秀樹、佐藤裕樹、二田伸康、阿部陽介、長谷川雅幸、永井康介、畠山賢彦
京大原子炉　義家敏正、　京大エネ理工研　木村晃彦、　東大システム量子　関村直人、
岩手大工学部　高橋正気、　電力中研　曽根田直樹、物材機構　大久保忠勝、原研機構　蕪木英雄
原子力安全システム研　福谷耕司

１．　はじめに

軽水炉用構造材料は、原子炉の安全性を担保する上で中心的な役割を担っている。これらの材料が３００℃前後の冷却水中において中性子やガンマ線照射場にさらされると、その材料の強度、靭性等が使用期間と共に次第に劣化してくる。劣化の程度を正確に評価することは、原子炉の安全性を確保しつつ効率よく運転するうえで不可欠であるが、このためには単なる現象論的な評価では不十分であり、劣化の機構を十分に理解した上で、理論とモデリングにより定量的な評価を行うことが必要である。軽水炉圧力容器鋼においては、中性子照射により形成される銅を含む微細析出物が転位運動を阻害し、これによる硬化により顕著な塑性変形を伴わない脆化を引き起こすことが知られている。この過程に対する知見は最近格段に進展したが、マンガン、ニッケル、その他の合金元素および照射欠陥との複合的な効果についてはまだ十分な理解は得られていない。また、いわゆるマトリクス欠陥の効果や高経年化炉の材料で重要になると考えられるいわゆるLate blooming phase等についてもさらなる研究が必要である。

本研究においては、まず軽水炉圧力容器における照射硬化と脆化の素過程に関する基礎的な知見を実験的に取得し、これらのデータをもとに理論とモデリングを組み立てる。実験的知見はこのモデリングの正当性を検証し、かつ定量的にはこれを較正するうえで不可欠である。さらにこれらの素過程を統合して定量的な寿命予測のための知識パッケージを作成することを目指している。要素過程は多岐にわたるため、単一の実験手法では到底不十分であり、多くの実験手段を組み合わせて使用する必要がある。これには、優れた実績を持つ研究グループによる共同作業が不可欠である。ステンレス鋼の炉内構造物についても基本的には同様の研究手法を採るが、関与する要素が冷却水による腐食等の過程を含むために、より広範な研究者による協調作業が必要である。本研究課題では各分野の専門家が集まりこれらの問題に関して議論する場を提供することにより、問題の解決に貢献する。

２．　研究経過

本研究課題において、解明すべき課題を以下の 4 ステップに分類した。

（１）照射によって導入される各種欠陥集合体の生成と成長過程等に関する知見を、３DAP,陽電子消滅、電子顕微鏡、その他の実験手段により収集する。

（２）これらの欠陥集合体が材料強度に及ぼす効果を明らかにする。これには実験的に各種機械的試験や TEM 内その場引張観察実験、超音波減衰測定、内部摩擦、その他の手法を組み合わせて活用する。

（３）さらに、分子動力学、第１原理計算、転位動力学、有限要素法、その他のコンピュータ計算により、微細組織と巨視的な機械的性質を結びつける。また、上で得られた実験データと比較検討することにより、計算に用いたモデルの正当性の検証と定量的な較正を行う。

（４）これらの実験と理論を統合することにより、材料の余寿命の定量的な評価を行う。炉内構造物に関しては、照射誘起応力腐食割れ等に関して、基本的には圧力容器鋼に対すると相似的手法により研究を進める。

国内のそれぞれ特徴ある研究手法をもつ複数の研究室において上記の課題を分担した。当研究室では、これまで各種点欠陥集合体や析出物が材料のマクロな機械的性質に与える影響について研究を行なってきた経緯があり、本研究課題ではこれをさらに発展させ、(1)TEM 内引っ張り試験その場観察法による転位と欠陥の相互作用過程の直接観察、(2)内部摩擦測定法および(3)超音波減衰率測定法による鉄中の転位と銅析出物の相互作用の評価法の開発に取り組んだ。

それぞれの研究課題の進捗状況と成果は平成 19 年 1 月 12 日と 13 日の二日間にわたって東北大学 金属材料研究所 2 号館講堂で開催されたワークショップ『軽水炉材料研究会』において計 29 件が報告され、38 名（うち大学 22 名、研究所 6 名、民間 10 名）の参加者により活発な議論が行なわれた。

４．研究成果

本研究課題に対して当研究室で取り組んだ 3 つのテーマにおいて得られた重要な研究結果を以下に総括し、続いて、開催されたワークショップで他の研究機関から報告された成果の中から、重要なものをいくつか抜粋して報告する。

(1) 鉄―銅合金の **TEM** 内引張り変形のその場観察法による銅析出物強度の実験的評価

【序論】核融合炉、核分裂炉材料の研究開発において、材料の機械的性質の評価を行うことは非常に重要であり広範な研究が行われている。高エネルギー粒子線の照射により導入される照射欠陥が、転位運動の障害物となることは一般に認められているが、そのメカニズムを詳細に検討した例は多くない。転位と障害物の相互作用を詳細に調べることにより、照射環境下での材料の硬化機構の解明を行うことは、材料の健全性を精度よく定量的に評価するためにも非常に重要であると考えられる。本研究では、転位と照射欠陥の相互作用の機構を明らかにすることを目的とする。具体的には、まず、材料中に転位運動の障害物となる欠陥集合体を導入し、その後、透過電子顕微鏡内で引っ張り試験を行いながら、動的に組織観察を行う。対象材料としては軽水炉圧力容器鋼モデル合金である Fe-Cu 合金を用い銅析出物と転位との相互作用に関する知見を得る。特に、熱時効時間の増加に伴う障害物強度の変化、障害物間隔と数密度との相関に着目する。

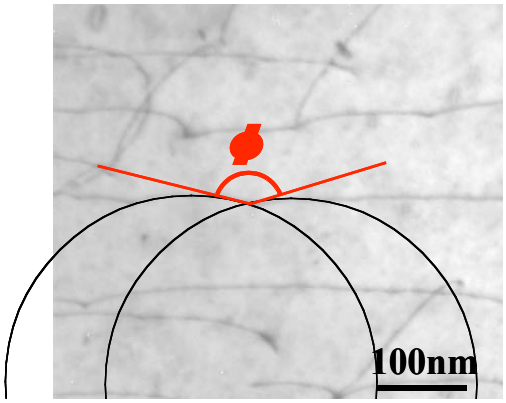

図１　**TEM** 内引張りによる転位と障害物の相互作用　図中に示した円弧による近似を行うことにより、障害物強度を評価している

【実験方法】試料として Fe-1Cu を用いた。試料は電子ビーム溶解、アーク溶解により作製し、冷間圧延、打ち抜き機による成型の後、825℃で 4 時間の溶体化処理の後、急冷を行った。転位運動の障害となる欠陥クラスターを導入するために 525℃で時効処理を施した。時効時間は 20min、10h、100h である。TEM 内引っ張り試験片は電解研磨法と収束イオンビーム加工により作製した。ここで、対象材料が磁性を持つ場合、電子顕微鏡観察を容易にするためにも試料体積を極力小さくすることが重要であるということから収束イオンビーム加工による試料作製を行っている。引っ張り試験、アトムプローブ測定、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）内引っ張りその場観察を行った。TEM 内その場観察のひずみ速度は 1.0μm/sec で荷重は 500g である。また、転位と銅析出物が相互作用する様子は、CCD カメラにより直接録画した。フレーム速度は 30frame/sec である。

【結果・考察】図１に鉄合金中で転位と銅析出物が相互作用している様子を示す。画面中央にある転位にカスプがあり、ひずみをかけることにより張り出していることが分かる。ここで、銅析出物は微細なため本来観察困難であるが、転位の張り出しにより析出物の存在が予想された。これは陽電子測定、アトムプローブ測定の結果とよく一致しており、TEM 内引張りにより微細な障害物をプローブすることができることを示している。障害物と転位との相互作用を考えるとき転位が障害物を切って運動するために必要な力 f_c は以下の式によって与えられる。

$$f_c = 2T\cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right)$$

ここで T は線張力、ϕc は粒子が切られるときの臨界角である。

引っ張りホルダーを用いて記録された動画より、図１の下図に示すように転位が障害物を切るときの臨界角を計測した。また障害物間の平均距離は転位線上の２つのピンニング点から計測した。ここで転位とキャビティの相互作用に関する情報を得るためには転位のすべり面上で解析を行う必要があるため、転位の張り出し角、障害物間の距離を測定する前にすべり系の決定を行った。図１はすべり面が紙面に来るように画像処理を行っている。その場観察により移動している転位は殆どがらせん転位である

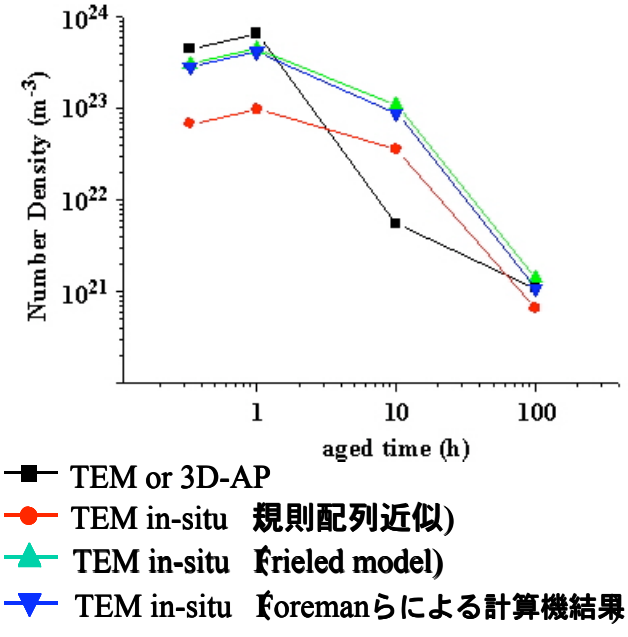

図 **2**　障害物数密度の評価

ことが分かった。

図２に障害物数密度の時効時間依存性を示す。ここで障害物間隔 L について、実験値、規則配列、フリーデルモデル、計算機実験結果によりそれぞれ考慮した結果を示している。弱い障害物を考慮したフリーデルモデルで良い一致を示している。

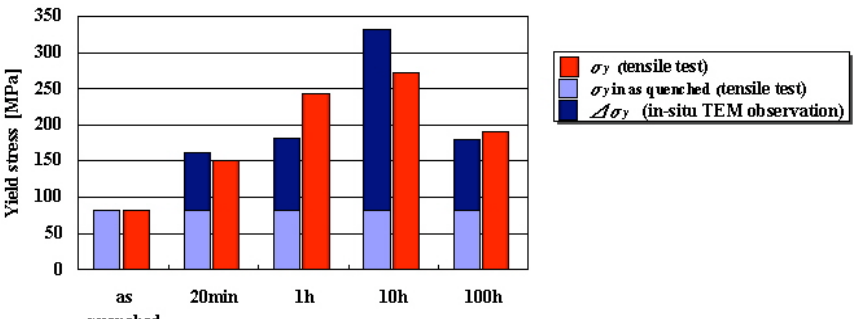

図３　**TEM** 内引張りと引っ張り試験から得られた降伏応力

図３に TEM 内引張りと引っ張り試験から得られた降伏応力の比較を示す。TEM 内引張りからのせん断応力増加分は Foreman の関係式を用いて見積もった。

$$\Delta\tau = \frac{\mu b}{\bar{L}}\cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{\phi'}{5\pi}\right) \qquad (\phi' = \pi - \phi_c)$$

ここで、μ は剛性率、b はバーガースベクトルである。図３から分かるように、TEM 内その場観察からの解析値とマクロな機械特性評価値には、良い一致が得られた。

【結論】鉄合金の TEM 内引っ張りその場観察により、TEM で観察困難な欠陥をプローブすることに成功した。また、その場観察からの解析値とマクロな機械特性評価値を比較して、良い一致が得られた。

(2) 鉄―銅合金の振幅依存内部摩擦に関する研究

【序論】軽水炉圧力容器鋼では中性子照射により、不純物 Cu が照射誘起析出することによって転位の運動の障害になり脆化が起こることが報告されている。発電用原子炉の健全な運用と長寿命化の実現のために Cu 析出物の機械特性への影響を正しく把握する必要のあることが指摘されている。

【実験方法】転位と Cu 析出物の相互作用を理解するために、本研究では圧力容器鋼のモデル合金である Fe－Cu 二元合金に対して、透過電子顕微鏡（TEM）観察、および機械特性測定、内部摩擦測定を行った。TEM 観察により、Cu 析出物のサイズと密度を測定し、また析出物と転位の相互作用の様子を観察した。機械特性の測定では、Cu 原子の析出によるマクロな機械的性質への影響を調べた。内部摩擦法では通常の内部摩擦の温度依存性測定に加えて振幅依存性の測定を行い、Granato－Lucke モデル（G-L モデル）に基づいて Cu 析出物間の距離を評価した。またそれらの結果を機械特性の測定結果と総合することにより、転位と Cu 析出物の相互作用を定量的に評価した。 これらの実験結果を総合的に比較評価することにより、振幅依存内部摩擦測定法により巨視的機械的性質変化を評価する方法について検討した。

【結果・考察】TEM 観察によると Fe－1%Cu 合金の 10 時間時効材中の Cu 析出物の平均サイズは 6.1 nm であり、析出物の密度は $1.9\times10^{16}/cm^3$ であった。また加工材において転位が Cu 析出物に pinning された様子を観察した。これらの結果は転位と Cu 析出物の相互作用機構が cutting 機構であることを示している。続いて Vickers 硬度及び引張り試験を行ったところ、純鉄、Fe－0.002%Cu 合金、Fe－0.3%Cu 合金及び Fe－0.5%Cu 合金には Cu 添加による効果は観察されなかった。Fe－1%Cu 合金では Cu の析出による硬度と降伏応力の増

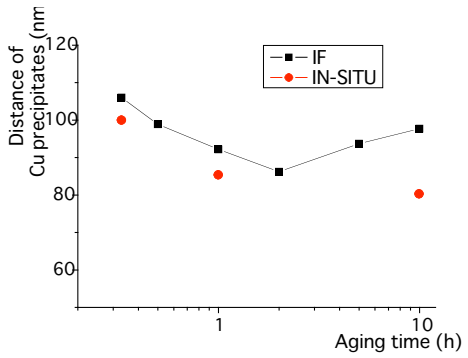

図 4　内部摩擦測定から得られた析出物間距離の時効時間依存

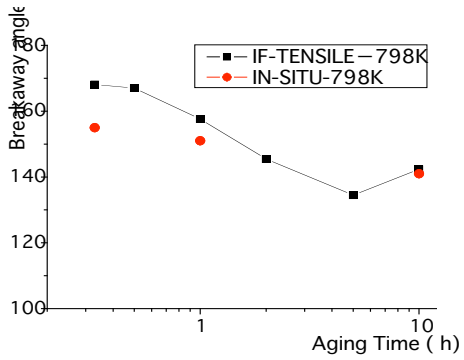

図 5　内部摩擦測定から得られた転位臨界張り出し角度

加が観察された。

逆吊りねじり振り子内部摩擦測定装置を用いて内部摩擦の振幅依存性を測定し、G－L モデルを用いて、転位線に沿う Cu 析出物間の距離を求めた結果を図 4 に示す。図から Cu 析出に伴い析出物間の距離が減少すること、2 時間時効材の析出物間の距離が一番短かったことが分かった。5 時間時効材において析出物間の距離が増加した原因は Cu 析出物の成長に伴い析出物密度の低下があったためと考えられる。さらに引張り試験により得られた降伏応力の時効による変化を利用して、転位が Cu 析出物から張り出す臨界角度を計算した（図 5)。Cu 析出物の成長に伴い臨界角度が減少するのは Cu 析出物の成長に伴って析出物が転位を pinning する強度が増加したためと考えられる。10 時間時効材において臨界角度が増加した原因としては、Cu 析出物が bcc->fcc の相変態を起こし、析出物の転位障害物としての強度が下がったためと考えられる。

(3)外部応力下その場超音波減衰測定法による鉄**-**銅合金中の転位と障害物の相互作用の研究

【目的】軽水炉圧力容器鋼の照射硬化・脆化の原因の一つとして、不純物である銅原子の照射誘起析出が挙げられる。 近年、銅析出物の核生成・成長過程の解明を目的として、Fe-Cu モデル合金を用いた詳細な研究が報告され、銅析出物の構造について多くの知見が得られつつある。しかし、銅析出物が機械的性質に実際にどのような影響を及ぼすかという問題について、転位と析出物の相互作用というミクロな観点から定量的な研究を行った例は少ない。本研究では軽水炉圧力容器鋼の照射硬化・脆化機構の解明のため、A533B 鋼、Fe-Cu モデル合金等の比較的単純な材料を用いて、転位障害物の強度に関する基礎的な研究を行う。

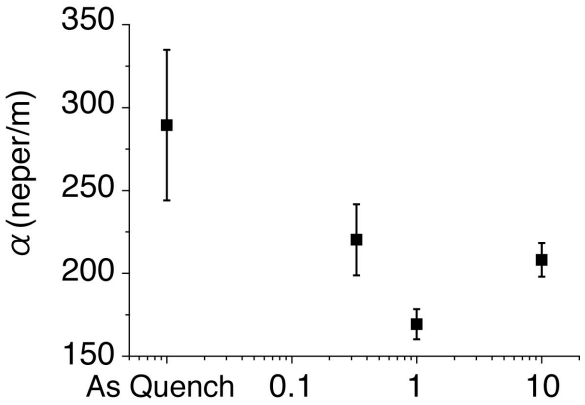

図 6　Fe-1%Cu モデル合金の時効時間と超音波減衰率の関係

【実験方法】試料として Pure Fe As Quench 材と Fe-1%Cu の As Quench、20min Aged、10hour Aged 材の４種類の試料を用意した。溶体化処理温度、時効温度はそれぞれ 825℃、525℃である。転位運動と障害物の相互作用を詳細に調べるため、振幅依存の内部摩擦測定、超音波吸収測定、TEM 内引っ張り試験を行った。超音波吸収測定に関しては、各々降伏応力の 60%程度まで圧縮応力を加えながら連続的に測定を行った。

【結果】焼鈍材**(A.Q.)**、ならびに時効材**(20 minutes, 1 hour, 10 hour)**の超音波減衰率を**図 6** に示す。減衰率は **1 hour** 時効材が最小であり、**A.Q.> 20 min.> 10 hour> 1 hour** の順であった。　**Fe-1wt.%Cu** 合金の焼鈍材と熱時効材を用いた室温における振幅依存内部摩擦測定、超音波減衰率絶対値測定により転位線上の障害物、すなわち、熱時効によって生成、成長する銅析出物の間隔（転位線分長さ）を評価した。両者の手法を用いて得られた転位線分長さの熱時効時間に対する変化は互いによく一致した。さらにこの転位線分長さを用いて求めた銅析出物数密度は、**3** 次元アトムプローブ解析や透過電子顕微鏡内引張りその場観察によって得られた結果ともよく一致した。

さらに micro-yielding point は A.Q.< 20min. < 1 hour < 10 hour< 5 hour であり、ビッカース硬さの熱時効時間に対する変化とよく一致した。さらに micro-yielding point とビッカース硬さを一軸引張の降伏応力に換算し直接比較するとよく一致した。Fe-1wt.%Cu 時効材の降伏は運動転位の障害物からの breakaway 機構によって生じることが明らかにされた。

【結論】
鉄銅合金の時効材における転位と銅析出物の相互作用を、内部摩擦測定、超音波吸収測定により調べ、転位の張り出し、離脱に関する情報を得た。

(4)ワークショップ『軽水炉材料研究会』

ワークショップは平成 **19** 年 **1** 月 **12** 日（金）午後 **1** 時から翌 **13** 日（土）午後 **4** 時 **30** 分まで東北大学金属材料研究所 **2** 号館一階講堂にて開催された。参加者は **38** 名で所属の内訳は大学 **22**、研究所 **6**、民間 **10** であり、講演は **29** 件（東北大金研から **6** 件）であった。この研究会は **2001** 年から『軽水炉材料研究会』の名称で毎年開催されてきた研究会の第６回目でもあり、金研が世話したのは４回目である。今回の講演のテーマを４つに分類すると、**(1)**軽水炉圧力容器鋼とそのモデル合金の照射誘起析出と脆

化挙動　17 件、(2)軽水炉用ステンレス鋼の応力腐食割れ(SCC)挙動と変形挙動 6 件、(3)その他の原子力材料（Zr 系など）3 件、(4)照射損傷組織の発達機構（1D 運動など）4 件であった。
当研究室以外から報告された成果の中で重要と考えられるものを簡略に列記する。

(a) 高質量・高空間分解能、広領域測定可能 3DAP の開発（物材機構 大久保ら）
原子炉圧力容器鋼の照射脆化の問題の解決に大きく貢献してきたのが原子スケールで析出物や組成の不均一領域を検出することができる三次元アトムプローブであった。従来の直線型三次元アトムプローブでは空間分解能は高いものの質量分解能にやや劣り、またエネルギー補償型三次元アトムプローブでは質量分解能は高いものの分析領域が小さいという短所をもっていた。上記の問題点を軽減するために、フェムト秒レーザーを用いて原子をピックアップする新しいタイプの三次元アトムプローブの開発について報告された。この方式では(1)熱的影響が少ないため組織変化が少ない、(2)エネルギー変動が減少し高質量分解能が実現される、(3)飛行距離が短縮化され広領域分析が可能となった、(4)電界応力が低下するため試料破壊頻度も低下する、(5) 半導体・絶縁体などの非導電性物質の解析が可能となったことなどが報告された。今後の原子力材料研究への展開が期待される。

(b) ベルギー Doel-2 炉(実機)の原子炉圧力容器監視試験片の３D アトムプローブ解析(金研 長谷川ら)
これまで研究用に提供されることがほとんどなかった商用原子炉の監視試験片をベルギーの原子炉から入手し、アトムプローブ測定結果が報告された。特に結晶粒界付近での添加元素の偏析挙動を比較的低照射量（３年）と高照射量（２０年）とで比較した結果が興味深かった。すなわち３年の照射では P,C,Mo が粒界近傍で富化しており、20 年ではこれに加えて Si,Mn,As が偏析していることが示された。

(c) RPV 鋼の硬化に対する Mn の影響（京大 木村ら）
原子炉圧力容器鋼の中性子照射による硬化現象には同リッチ析出物が転位運動を阻害する効果が寄与していることが知られているが、銅含有量の低い材料でも硬化がみられることから、点欠陥集合体や Mn などの他の添加元素も硬化に寄与していることが指摘されている。この研究では Mn の影響を調べることを目的として、純鉄、Fe-Mn モデル合金、A533B 鋼（圧力容器鋼）にイオン照射を行い、超微小硬さ試験法により硬さと照射量の関係を比較した。Fe-1.5%Mn では A533B 鋼と同じ照射量依存性を示しており、Mn が硬さに寄与している可能性を示唆している。

４．　ま と め

原子炉の安全性を担保する上で軽水炉用構造材料の健全性の評価と寿命の予測が重要であるが、このためには単なる現象論的な評価では不十分であり、劣化の機構を十分に理解した上で、理論とモデリングにより定量的な評価を行うことが必要である。この問題には多数の要素過程が関与しているため、特徴ある研究手法を有する複数の研究室が協力することが必要である。当研究室では TEM 内引っ張り試験その場観察法、および内部摩擦測定法、超音波減衰率測定法に着目し、各種結晶欠陥が材料のマクロな機械的性質に与える影響を評価する手法を開発した。また協力研究機関の研究成果は平成 19 年 1 月 12 日（金）から二日間にわたって開催されたワークショップ『軽水炉材料研究会』で報告され、今後の原子力材料の研究開発にとって有益な議論が行われた。

５．　発表（投稿）論文

“The IFMIF test facilities design”, Moeslang A, Heinzel V, Matsui H, Sugimoto M, FUSION ENGINEERING AND DESIGN 81 (2006) 863-871.

“Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure”, Nagasaka T, Muroga T, Li MM, Hoelzer DT, Zinkle SJ, Grossbeck ML, Matsui H, FUSION ENGINEERING AND DESIGN 81 (2006): 307-313.

“Kinetics of irradiation-induced Cu precipitation in nuclear reactor pressure vessel steels”, Nagai Y, Toyama T, Nishiyama Y, Suzuki M, Tang Z, Hasegawa M,　APPLIED PHYSICS LETTERS 87 (2006) 261920.

“Stability of Cu precipitates in Fe-Cu model alloys irradiated at high temperatures with fission neutrons”, Xu Q, Yoshiie T, Sato K, PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS 87 (2007) 65-74.

“Dose dependence of Cu precipitate formation in Fe-Cu model alloys irradiated with fission neutrons“, Xu Q, Yoshiie T, Sato K, PHYSICAL REVIEW B 73 (2006) 134115.

“Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels”, Nakata H, Fujii K, Fukuya K, Kasada R, Kimura A, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006) 785-793.

“Small specimen test technique for evaluating fracture toughness of blanket structural materials”, Kasada R, Ono H, Kimura A, FUSION ENGINEERING AND DESIGN 81 (2006) 981-986.

“Roadmap on research and development plans for the safety of nuclear power generation”, Sawada T, Okamoto K, Terai T, Sekimura N, Kimura I, Maeda N, JOURNAL OF THE ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN 48 (2006) 94-107.

“Advanced scientific computational methods and their applications to nuclear technologies - (4) - Overview of scientific computational methods, introduction of continuum simulation methods and their applications(4)”, Sekimura N, Okita T, JOURNAL OF THE ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN 48 (2006) 497-505.

“Computer simulation of microstructure evolution of Fe-Cu alloy during thermal ageing”, Takahashi A, Soneda N, Kikuchi M, KEY ENGINEERING MATERIALS 306-308(2006) 917-922.

“Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels”, Nakata H, Fujii K, Fukuya K, Kasada R, Kimura A, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006) 785-793.

“Challenge to material degradation - IASCC mechanisms”, Fukuya K, JOURNAL OF THE ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN 48 (2006) 785-789.

“Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels”, Nakata H, Fujii K, Fukuya K, Kasada R, Kimura A, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006): 785-793.

“Evolution of microstructure and microchemistry in cold-worked 316 stainless steels under PWR irradiation”, Fukuya K, Fujii K, Nishioka H, Kitsunai Y, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006) 159-173.