連載講座

材料挙動と計算機シミュレーションの接点

第1回 原子力材料挙動のカイネティックス計算と実験への期待

京都大学 森下 和功

照射脆化予測の必要性和照射損傷プロセスのマルチスケール性について解説する。照射脆化を支配する欠陥集合体の核生成は、照射速度に強く依存する。原子炉材料の照射劣化を材料試験炉やイオン加速器を用いた加速照射で模擬しようとする場合は、この照射速度依存性をしっかり理解する必要がある。

KEYWORDS: *Computer Simulation, Radiation Damage, Irradiation Embrittlement, Multiscale Modeling, Nucleation Process, Fluctuations, Dose-rate Dependence*

I. はじめに

原子炉で使う鉄鋼材料は中性子に当たると脆くなる。これを照射脆化という。大きな力がかかると、バリッと割れる。こんなことが、大事な閉じ込め機能を背負わされている压力容器で起こったら大変だ。そんな懸念から、予防保全の一環で、压力容器の劣化管理が行われている。原子炉の起動・停止時もしくは異常の発生時など、たとえ熱応力や熱衝撃が激しく加わっても大丈夫なようにしている。通常の起動・停止なら制御も簡単で、圧力温度制限曲線の定めに従って運転する。そもそも材料の脆性は温度依存の性質なので、低温で変な力さえかけなければ割れることなどない。気になるのは、不意打ち、すなわち異常の発生時である。冷却水が喪失し、非常用の冷却系が働いたらどうなるか。急冷による熱衝撃でバリッといくかもしれない。平時は動かない安全系の装置でも、その正常な働きによって压力容器が壊れるなんて目も当てられない。もちろん実際には、そんなことが起こらぬよう脆化の程度はいつも監視される。これがサーベイランス試験(破壊靱性試験)だ。実容器と同じ素性の鋼片(監視試験片)を予め炉内に装荷しておき、決まった時期に取り出して健全かどうかを調べる。照射を受けた材料が、実際に異常に耐えられるかどうかの確認だ。ただ、同じ素性とはいえ、応力のかかり方や照射のされ方など、鋼片の環境は現物の压力容器とは明らかに違う。また、もうひとつ気になるのは、こうした試験を行うのは、压力容器のふたを開ける定期検査の時だけだということ。今大丈夫でも、果たして次の定期検査まで

確証が持てるのか、いわゆる予測の問題である。

まずは設置環境の違いをどうするか。本来なら、現物の压力容器(母集団)から試験片(標本)を切り出して、その性質から現物の性質を推定したいところだ。いわゆる統計学の標本抽出の問題だ。もちろんそんなことなどできるはずもない。そこで代わりとしての監視試験片の登場となるのだが、監視試験片はどの程度現物を代表し得るのか。監視試験片に対する照射速度は現物のそれより何倍かは高く、果たして両者の脆化の違いはどの程度か。限られた本数しかない監視試験片から、果たして現物の性質をきちんと描き得るのかなど、加速試験の解釈としても、また、統計学の対象としても、興味が尽きることはない。現実的なことを言うと、監視試験片の方が現物よりも炉心に近く、それゆえ脆化は進んでいると考えて、試験片が大丈夫なら現物も大丈夫と判断する。それでいいのか?とのご指摘もあろうことから、不確実性への対応として、現物の压力容器の非破壊検査が相互補完的に行われる。こうして、設置環境の違いの問題はクリアされる。残るは予測の問題だ。

II. マルチスケールな現象を予測する

予測の問題はちょっと難しい。方法論としては、経験論でいくか、理屈を信じるか、あるいは、両方を混ぜるかになる。経験論とは、既存の照射脆化データを使って予測することだ。国内商用原発が稼働して40年。この間、多くの監視試験が行われてきた。データをきちんと整理すれば、40年までの照射に対しては、今後、経験論で予測できるはずと考える。しかし、40年超となるとこうはいかない。予測は完全に外挿になる。60年稼働を目指す炉の脆化予測のフィロソフィーは、40年未満のそれとは分けるべきかと考える。

一般論として予測を外挿で行うのは難しい。そこで、

Computational modeling of the behavior of nuclear materials (1) ; kinetics of microstructural changes in nuclear materials during irradiation : Kazunori Morishita.

(2017年8月4日 受理)

理屈を重ねて予測式を作り、少しでもあいまいさを解消しようと努力する。理屈とは、材料学で積み上げられた理論のこと。ただし現実には、いくつもの理屈が複雑に絡み合っていて、少なくとも私の頭ではわからない。そこで、計算機シミュレーションの登場となる。

照射によって材料の中で起こる現象はとても複雑だ。詳細は解説^{1~3)}に記述した通りで、いわゆるマルチスケールな現象と呼ぶ。と書くと、何やら特別なことのように聞こえるかもしれないが、決してそんなことはない。自然界のどんな現象も、時間的に空間的にミクロからマクロまでのあらゆる現象を含んでいる。川の流れだって、ざっくり見れば連続体としての流体の動きであるし、ぐっと近づけば水分子どうしの相互作用も見えてくる。さりとて、いちいち水分子を見ないと川の流れが予測できないということはない。そんなときは、とりたてて“マルチスケール”などと呼ぶ必要はない。一方、材料照射の場合は、残念ながら川の流れほどはっきり中身がわかっていない。そこで、原子スケールのはじき出し衝突から、格子欠陥どうしの反応、そしてマクロな材料挙動まで、あらゆるスケールを考える必要がある。数十メートル級の人工物の寿命の議論までを含める時もある。マクロスケールでは語れない部分を微視化しミクロスケールで解析を行ったり、あるいはその逆に、ミクロな情報を粗視化してマクロなモデルに繰り込んだりする。こうしたミクロ-マクロ関連の問題は、熱力学・統計力学において確固たるものがある。ただし、熱力学平衡からはみ出ると予測の精度は甘くなる。そこで、理屈の積み上げに経験論の外挿を混ぜながら、程よく現実的な予測を行うことになる。これが、今のJEAC4201-2007⁴⁾である。ボトムアップでなく、また、トップダウンでもない新たな予測のフィロソフィーがそこにある。

Ⅲ. 改めてマルチスケールとは

ここで改めてマルチスケールとは何かを問う。分子動力学、第一原理計算、モンテカルロ計算、反応速度論解析、有限要素法などなど、多くの計算手法を使えばマルチスケール？…半分くらいは正解だが、手法の多用は結果論でしかない。そもそも現象そのものがマルチスケールなので、マルチスケールに解かざるを得ないということだ。はて、どういうことか。以下に、照射欠陥の核生成現象を例に説明したい。

1. 核生成のエネルギー論

圧力容器鋼のような照射下で使われる金属材料内では、高速中性子の入射により、原子はじき出しの衝突連鎖があたかもビリヤードのように起こっている。そして、原子空孔や格子間原子などの格子欠陥が過飽和に生

成する。過飽和、すなわち、その温度では材料中に溶けきれないほどの過剰な格子欠陥は、析出し、ボイドや転位ループなどの集合体になる。こうした欠陥集合体の形成が照射脆化の原因となるのであるが、このプロセスは、まさに図1のように、過飽和な水蒸気から水滴核が生成する現象と同じである。そこで、図2のような核生成自由エネルギー ΔG を考える。横軸は水滴核の半径である。この類の図は、教科書のあちこちに現れるが、人によって書きぶりや理解が異なるので苦労する。私もいくつかの教科書を迷い歩いたが、やがて小岩らの教科書⁵⁾の付録の記述「 ΔG^* を核形成の活性化エネルギーと呼ぶのが適当でない」に辿り着いたとき、目から鱗が落ちた。詳細は他に譲るが、この話題は簡単そうで意外と混乱が多い。

さて、図2に示すように、 ΔG の核半径依存性は、最初は増加し、そして減少する。極大値に対応する核を臨界核と呼ぶ。臨界核より小さい核は、熱力学的に不安定で、エンブリオと呼ばれる。反対に、臨界核より大きい核は安定で、その多くは成長していく。 ΔG の評価にあたっては、核の体積に依存する項と表面積に依存する項の足し算を考える流儀と、エンタルピー項とエントロピー項の足し算を考える流儀がある。エネルギーの分け方に違いがあるだけであって、どちらも同じである。欠陥形成エネルギーの概念に慣れている格子欠陥屋なら、

図1 過飽和からの水滴の核生成

図2 核生成自由エネルギーの核半径依存性

図3 核生成率の温度依存性

後者の流儀の方が理解しやすいだろう。

ΔG の性質として、過飽和度が大きくなると、 ΔG は下がり、臨界サイズは小さくなる。すなわち、核生成しやすくなる。また温度が高くなると、相対的に過飽和度は小さくなるので、臨界サイズは大きく、核生成しにくくなる。高温ほど熱力学的な不安定性が増すため核生成しにくくなると読み替えても差し支えない。またもちろん、水分子の凝集には、そもそも水分子が移動しないと始まらないことから、高温ほど凝集する機会が増える。こうして、高温ほど水分子が移動しやすいという性質と核が不安定になりやすいという性質の両者のバランスから、図3に示すように、核生成率は温度に対してピークをもつことになる。核生成する温度は、高すぎてもだめだし、低すぎてもだめということだ。

2. 核生成のカイネティックス

これまでの話はエネルギー論であり、熱力学的安定性の議論であった。この描像に従うと、何やらもやもやとして崩壊しやすい不安定核(エンブリオ)があり、その中の一部が核生成し、成長するというイメージになる。物理モデル構築の観点からすると、エンブリオの話と核生成後の成長の話は、全く別物のように見える。

では、別のものの見方をしよう。核に対して水分子の流入と流出を考える。いわゆる核生成のカイネティックスを考えるということだ。この描像はとてもシンプルで、エンブリオであろうが臨界サイズ超の核であろうがどちらにしろ、水分子の流入フラックスと流出フラックスで表現される。式で書くなら、

$$\frac{dn}{dt} = J_{\text{IN}} - J_{\text{OUT}}$$

となる。ここで、 n は水滴中の水分子の数、すなわち水滴のサイズである。したがって、左辺は水滴の成長速度を表す。先ほどの、臨界核をはさんでのもやもやと成長の描像との関係は、右辺の正負の場合分けに対応すると考えればよい。流入フラックス J_{IN} より流出フラックス J_{OUT} が大きい場合がもやもやの話であり、その逆の場合が成長の話である。すなわち、成長速度が負ならもやも

や、正なら成長である。前者は比較的大小 n が小さい場合であり、後者は臨界サイズ以上の n に対して適用される。

ここで、「成長速度が負」とはどういうことか?との疑問がわく。もちろん、負は収縮を表すのであるが、問題は、臨界サイズ以下の小さい核はみな収縮してしまうことだ。ならば、臨界サイズにたどり着く核などないのではないか…との疑問である。今度は、頭がもやもやしてくる。尤もな疑問であるが、ここはひとつ冷静に、平均とずれを考える。言い換えるなら、時間的なマクロとミクロを考えること。マクロにはマイナスでも、ミクロではプラスになることもあり得る。…もやもや度はさらに増し、何やら核生成しそうだ。

この種の問題は、待ち行列理論(Queueing Theory)によって記述される。駅の自動券売機の前待ち行列、有名レストランに入るための待ち行列、空港の手荷物検査場での待ち行列など、待ち時間やサービス時間の最適化に応用される。客の到着頻度とサービス時間(券売機の利用時間、食事時間、検査時間)をパラメータとしてモデル化される。先ほどの式に対応させるなら、到着頻度は J_{IN} で、サービス時間の逆数が J_{OUT} になる。客の到着頻度(単位時間あたり何人来るか)やサービス時間の平均がわかっていても、それは厳密にいつも同じというわけではなく、必ずゆらぎがある。1日の営業時間が10時間のレストランの来客数が1日100人だからと言って、どの時間帯も10人毎時でお客さんが来るわけではない。昼時に20人がいっぺんに来て行列を作ることになれば、待ち時間なしで入店できる時間帯もある。平均とかゆらぎとかはそういうものである。1日の全体を見ると10人毎時であっても、昼時なら20人毎時、閑散時なら1人毎時ということもある。こうした問題は、一般的には、頻度についてはポアソン分布、待ち時間については指数分布を使ってモデル化される。水滴の核生成も同様である。すなわち、成長速度の平均がいくら負でも、成長しないとは限らない。

核生成はマルチスケールな現象であり、すなわち、どのスケールで見ると同じ現象でも見え方が異なってくる。水滴の成長プロセスに焦点をあてると(マクロな見方)、エンブリオの描写はぼやけてしまう。一方、ミクロな見方をして、水分子1個1個の動きに焦点をあてると、エンブリオと成長の2つの物理モデルに違いは出ない。ここで言うマクロな見方とは反応速度論的な解き方であり、ミクロな見方とはKMC(キネティックモンテカルロ)法的な解き方である。両者の利点・欠点をよく理解し、それぞれで得られた知見をどうつなぐかを考える。

IV. 核生成の照射速度依存性

脆化予測研究の課題のひとつに、加速照射の影響というのがある。本来知りたいのは数十年照射の影響なのに、とてもそこまでの年月は待てないので、わずか1年～数か月程度の材料試験炉照射、もしくは、数日程度のイオン加速器照射で代用する。その際、照射速度の違いをどのように考え、どう予測に反映させるか。中性子照射量やはじき出し損傷量 dpa が同じならば、損傷の程度は同じなのか。入射フラックス ($\text{n/m}^2/\text{s}$) や照射速度 (dpa/s) の違いをどう補正すべきかといった問題である。

ここでは、原子炉・核融合炉材料の照射影響研究において頻出する欠陥集合体を対象に、核生成現象の特徴、特に、その照射速度依存性について言及する。欠陥集合体の核生成は、照射劣化評価のひとつの要であるが、これまできちんとした扱いがなされてこなかった。前述したように、水滴の核生成と同じと言い切ってしまうと取り組みようもあったと思うが、なぜか析出エネルギーなど考えた人はいなかった。また、定常核生成の仮定は混乱を引き起こすだけだった。この数年、マルチスケール概念に基づくモデル化研究により、ようやく概要が見えてきた。以下に我々のモンテカルロ計算結果を紹介する。

1. ボイド

ボイドは原子空孔の集合体である。原子空孔の流入で成長し、流出により収縮する。自己格子間原子は、もちろんその逆の作用をする。水滴の例と同様、原子空孔の移動しやすさとエンブリオの熱力学的不安定性のバランスから、核生成率の温度依存性は図3のようになる。

ここで、照射速度 dpa/s を変化させてみよう。エンブリオへの流入フラックス J_{IN} は、シンク優勢の条件なら照射速度の1乗、再結合優勢の条件なら照射速度の1/2乗に比例して増大する。一方、流出フラックス J_{OUT} は、エンブリオそのものの熱的安定性(結合強さ)だけで決まり、照射速度とは無関係である。そのため、照射速度を大きくすると、 J_{IN} が増加した分だけエンブリオのダイナミックな不安定性が減少する。多少高温にしても核生成するようになる。こうして、図3の温度ピークは、照射速度を大きくすると高温側にシフトすることになる。このような温度依存性に対する照射速度依存性は、「成長速度」に関してなら、昔から Mansur ら⁶⁾が示してきたが、「核生成率」の方については、最近ようやく、同様のことが言えることが明らかになった⁷⁾。

2. バブル

ヘリウムバブルは、ヘリウムと空孔の複合体であり、原子炉・核融合炉の材料研究において最頻出の欠陥集合体である。ボイド中にヘリウムが入ったものを言う。一

図4 鉄中のヘリウムバブルの核生成経路

度ボイドに入り込んだヘリウムは二度とそこから出られない。また、ヘリウムが入り込んだボイドから空孔は流出しづらくなり、ボイド(バブル)の熱的安定性(結合強さ)は格段に増す。

図4はヘリウムバブルの核生成経路を表している^{8,9)}。横軸がバブル内の原子空孔数で、縦軸がバブル内のヘリウム数を表す。核生成の臨界サイズに対応するように、エネルギーの山頂が見える。この山頂を越える瞬間がボイド(バブル)核生成の瞬間である。低温ではボイドとして核生成できても(経路①)、やや高温になると山が高くなりすぎて登れなくなる。そんな時、ボイド内にヘリウムが入るようなことがあれば、経路②のように、迂回することによって核生成する。さらに面白いのは、ヘリウムが高濃度になるダイバークタ材料の環境である。ボイド内にヘリウムはパンパンになるまで入る。そして、ループパンチングや格子間原子放出などと呼ばれる穴掘り作業(経路③)が行われ、自発的にバブル内に空孔が作り出されて成長する。これは、原子空孔を吸収するのとは明らかに違う成長メカニズムである。

3. 銅リッチ析出物

銅リッチ析出物は、原子炉圧力容器の脆化種のひとつであり、20年以上もの間、様々な研究が行われてきた。鉄格子中に強制固溶された銅不純物が、熱時効や照射効果により析出する。銅原子の移動は空孔拡散機構であるから、銅の離合集散は、空孔の移動に支配される。そうした事情もあって、鉄格子中に単に銅の塊が析出するというよりは、銅-空孔クラスターが形成されると考える方がよい。クラスター中の銅と原子空孔の組成比は、核生成率の違いや脆化に対する寄与度の違いを生み出すので、大変重要である。

図5は銅-空孔クラスターの核生成経路を表す¹⁰⁾。横軸がクラスター中の原子空孔数、縦軸がクラスター中の銅原子の数である。臨界サイズに対応するように、エ

図5 鉄中の銅-空孔クラスターの核生成経路

エネルギーの山の尾根が見える。この尾根越えの瞬間がまさに核生成の瞬間である。材料中を流れる欠陥の拡散フラックスを考えると、クラスターは、図のほぼ右方向に進もうとする。尾根がさほど高くなければ(空孔過飽和度が高いとか温度が低いなどの条件)、クラスターは容易に尾根を越え、ほぼ空のボイドとして核生成する。しかし、空孔過飽和度が低かったり高温だったりすると、尾根が高すぎて簡単には越えられない。たまに到着する銅原子を捕まえて、図の上方向にひとつ上がる。そこでもなお、右方向に進んで尾根を越えようとするが、やはり高すぎて越えられない。少し待って銅原子1個分上にシフトする。これを繰り返すことで、最終的に、ほぼ純銅クラスターとして核生成することになる。これは、バブルと同様、高い尾根を避けるように迂回する核生成経路である。

こうした経路調査の結果、最近見えてきたことがある。それは、ほぼボイドか、ほぼ純銅クラスターのどちらかでしか核生成しないということだ。照射速度が大きい時はボイドとして核生成し、照射速度が小さいときは純銅クラスターとして核生成する。となれば、照射速度の低い原子炉照射を、照射速度の高い照射場で模擬しようとするとき、核生成するクラスターの組成が違って来やしないか。高温にするなどして、尾根の高さを調整する必要があるようだ。

4. 二元化合物中の転位ループやボイド

これまでは鉄中の欠陥集合体であったが、今度は炭化ケイ素 SiC 中のボイドもしくは転位ループの核生成である。SiC 中には、Si と C の2種類の格子間原子、同様に2種類の原子空孔がある。これらがそれぞれクラスター化したときの組成はどうなるか。結果を述べると、ボイドでも、また高温での転位ループでも、Si 型と C 型の欠陥が1:1の組成比を保つよう核生成・成長していく。組成比が核生成率や成長速度までも決めてしまう¹¹⁾。

V. まとめ

これまで、照射脆化予測の必要性、脆化に寄与する欠陥集合体の形成過程のマルチスケール性、そして、核生成現象の照射速度依存性について述べてきた。核生成経路は照射速度の影響を強く受け、従って、核生成時のクラスター組成は照射速度に強く依存する。理論的には、ボイドや転位ループの核生成率は dpa/s の増加関数になり、銅析出物のような溶質原子クラスターの核生成率は減少関数になる。これを知っていれば、ここで示した照射速度依存性が脆化予測に与える影響がいかに大きいかは容易にご理解いただけるだろう。ボイドで析出するか銅クラスターで析出するかは、様々な意味で違うのである。原子炉での照射損傷を材料試験炉やイオン加速器などで模擬しようとする際には、このような dpa/s 依存性を念頭に、dpa/s を上げるなら例えば温度も上げるなどの工夫が必要である。実験条件を上手に設計することが求められる。

さて、予測が当たるかどうかは、時に、社会問題になる。高照射量域ほどデータは少なく、場合によっては予測が外挿になってしまうこと、未知の脆化因子が潜んでいるかもしれないことなど考え合わせると、予測が当たらないことがあるのも当然であり、それを想定し準備しておくことは必要であろう。予測のずれを如何に素早く検知し、予測式を改良していくか。そうしたスキームをどう保全の中に取り込んでいくかが求められている。

— 参考資料 —

- 1) 森下和功, S. Sharafat, 日本原子力学会誌 50 (2008) 724; 50 (2008) 803.
- 2) 森下和功, プラズマ・核融合学会誌 84 (2008) 941.
- 3) 関村直人 他, プラズマ・核融合学会誌 80 (2004) 228, 80 (2004) 318; 80 (2004) 492.
- 4) 日本電気協会原子力規格委員会, 「原子炉構造材の監視試験方法 (JEAC4201-2007)」(2014).
- 5) 小岩昌宏 他, 材料における拡散, 内田老鶴圃 (2000).
- 6) L.K. Mansur, Nucl. Tech. 40 (1978) 5.
- 7) Y. Yamamoto, *et al.*, J. Nucl. Mater. 442 (2013) S773.
- 8) 森下和功, 金属 77 (2007) 412.
- 9) K. Morishita, Phil. Mag. 87 (2007) 1139.
- 10) K. Morishita, *et al.*, Nucl. Inst. Meth. B 393 (2017) 101; 393 (2017) 110.
- 11) K. Morishita, *et al.*, J. Nucl. Mater. 386-388 (2009) 30; Nucl. Inst. Meth. B269 (2011) 1698.

著者紹介

森下和功 (もりした・かずのり)

京都大学エネルギー理工学研究所准教授
(専門分野/関心分野) 原子力材料学, システム保全学