Al–Si アモルファス合金の照射耐性と
析出促進過程の計算機実験篠嶋 妥*・安島 直紀*
桃井 一章*・岩瀬 彰宏**Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 65, No. 8 (2015), 326–330
© 2015 The Japan Institute of Light MetalsComputer experiments on radiation strength and radiation
enhanced segregation of Al–Si amorphous alloysYasushi SASAJIMA*, Naoki AJIMA*
Kazuaki MOMOI* and Akihiro IWASE**

Computer experiments of irradiated Al–Si alloys were performed to clarify the mechanism of radiation enhanced segregation. The atomic configurations of pure Al, Al–5 at%Si and Al–10 at%Si with amorphous structure after the irradiation of high energy beam were calculated by the molecular dynamics method. We estimated the threshold energies to create voids in pure Al, Al–5 at%Si and Al–10 at%Si as 0.23, 0.25 and 0.25 keV/nm, respectively. This fact means that addition of Si to Al enhances strength against void formation by beam irradiation. We also confirmed that addition of Si to Al gave strong effect on radiation enhanced segregation. The degree of enhancement depended on the degree of dispersion of Si atoms in Al matrix because the Si atoms enhances clustering of the Al atoms surrounding them.

(Received February 26, 2015 Accepted April 21, 2015)

Keywords: computer experiments, Al–Si alloys, radiation enhanced segregation, molecular dynamics method

1. 緒 言

イオン照射は、原子力材料耐性評価に多く用いられてきた。それは、最も過酷な環境である放射線照射下で使用される原子力材料の安全性と信頼性を高めるために、膨大な基礎データの蓄積が必要であったためである¹⁾。特に原子炉の構造材として使用される金属材料においては、格子原子のはじき出し、照射欠陥の生成と消滅などの照射損傷に関して、精力的に研究されてきている²⁾。しかしながら、照射損傷の研究は、イオン照射による材料損傷をいかに極小化するかという、イオン照射効果のいわばネガティブな側面に焦点を当てた研究であったとも言える。これに対して、イオン照射を活用して材料機能の向上を図ろうという、イオン照射効果のポジティブな側面からの応用は、低エネルギーイオンを材料表面に注入して表面改質を行う研究以外にほとんどなされていないのが現状であり、ようやく端緒についたところである³⁾。

材料に電子線や中性子線、イオンビームなどの高エネルギー放射線を照射すると材料中の原子や分子にエネルギーが与えられ、電子の高密度励起や原子結合の切断、さらには原子の移動が起こり、材料の微細構造や性質が変化する。一方、

アルミニウム合金の材料の強化、主に硬さを向上させる手段として、析出現象を用いた時効熱処理が一般的に広く使われているが、これには長時間の恒温保持が必要となる⁴⁾。この欠点を克服する新しいプロセスとして、照射促進偏析現象を利用する試みが始まっている⁵⁾。照射促進偏析とは、放射線照射によって生じた格子欠陥（原子空孔、格子間原子）が材料中の添加元素とカップリングし、格子欠陥の拡散とともに添加元素も拡散・偏析する現象で、

- (1) 添加元素の拡散が、熱的に拡散・偏析する温度よりはるかに低い温度で起こる
- (2) 照射された領域のみで起こる
- (3) 非熱平衡過程であるため、熱的偏析に比べて微細な偏析物が得られる

などの特徴をもつ。材料中の微細な偏析物は、転位との相互作用の観点から、材料強度に大きな変化を与える。

照射促進偏析現象は原子炉を構成する重要な構成要素の一つである圧力容器鋼において、原子力発電プラントの高経年化に伴う不純物や添加元素の偏析によって生じる材料の硬化や脆化の原因として考えられている。このように照射促進偏析は材料機能の劣化というマイナスイメージをもった現象だったが、材料改質の観点から、この現象を用いれば上に述

* 茨城大学工学部マテリアル工学科 (〒316–8511 茨城県日立市中成沢町4–12–1) Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University (4–12–1 Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316–8511) E-mail: sasajima@mx.ibaraki.ac.jp

** 大阪府立大学大学院工学研究科 (堺市) Department of Materials Science, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka)

べた特徴を利用して比較的低温で、しかも照射領域のみを硬化させることが可能であり、今までの方法とは違った材料強化法としての利用が可能である。具体的な研究例をあげると、光田、岩瀬らのグループは2017アルミニウム合金（ジュラルミン）に高エネルギーイオン照射を行うことによって起こる硬さ特性と組織変化を調べ、元来広く用いられている時効熱処理と比較した⁶⁾。イオン照射は、熱時効の場合に比べ圧倒的に短時間で高い硬さを実現していることを示し、三次元アトムプローブによる組織観察から、熱処理とは別の機構で硬化が起こっていることを指摘した。すなわち、熱時効試料では、数10nm程度の大きな析出物によって転位のピン止め効果が生じて硬さが増加したのに対し、照射試料では、ナノメートルスケールの微細クラスタが、試料中に高密度かつ均一に分散することで、転位に対するきわめて有効な障害となり、短時間の熱時効では実現できないような硬さの上昇をもたらしたと考えられる。また、照射と時効熱処理を加えることにより、より大きな硬さ変化が得られたことを報告した⁷⁾。この原因として試料に熱時効を施すことにより、イオン照射によって生じた微細クラスタを核として析出物の成長が起こることを指摘した。さらに、6000系、7000系アルミニウム合金のビッカース硬さのイオン照射効果を調べた⁵⁾。すべての合金で付与エネルギー密度の増加とともに硬さの上昇は見られるが、2017合金に比べ、6061合金と7075合金では硬さの変化量が少なくなっていた。この原因として、イオン照射によって導入される原子空孔などの格子欠陥と主要添加元素であるSi, Znとの相互作用がCu原子の場合と異なることを指摘した。

しかしながら、高エネルギービーム照射による変化は緩和時間の速い非平衡現象であり、その過程の理解は非常に困難なものである。そこで分子動力学法を用いた計算機実験の手法が実際の実験との相補的なデータを得るための有力な解析手段として期待されている^{8)~12)}。そこで、本研究ではアルミニウム合金における照射促進偏析現象の物理的機構を明らかにするために、Al-Si合金に熱的照射を与える計算機実験を行った。

2. 計算方法

Al母相としてfcc構造の単位格子を〈100〉方向に10個、〈010〉方向に10個、〈001〉方向に10個並べたものを作成した。原子総数は4000個、系の大きさは4.05 nm×4.05 nm×4.05 nmの立方体である。添加元素としてSi原子をAl原子に置換して配置した。濃度は0 at%Si, 5 at%Siと10 at%Siの3種類とした。

まず、試料を5000 Kまで加熱させ、4.2 Kまで急冷させてアモルファス化させた後、室温298 Kまで再加熱して原子配置を安定させた後、試料の中心部の直径1 nmの円筒形領域に高い熱エネルギーを与えてその後の原子の運動を分子動力学法により計算した。円筒形の高温度領域は高エネルギーイオンビームを照射した結果生じたものと考えている。そこで本研究では、この高い熱エネルギーの付与を「ビーム照射」と呼ぶことにする。系の周辺部分は直径2.0 nmより外側の領域をヒートシンクとし、298 Kを保つように設定した。計算機実験の模式図をFig. 1に示す。さらに、周期的境界条件を適用することで仮想的なバルク構造として計算を行った。今

Fig. 1 Schematic figure of the present simulation. The system size is 4.05×4.05×4.05 nm (10×10×10 unit cells, 4000 atoms). The outer region with the radius greater than 2 nm is set to be heat sink of which temperature was kept to be constant, 298 K, by ad hoc scaling. The diameter of the irradiated region (inner cylinder) was 1 nm. The calculation time was 12 ps.

回の計算では試料としてアモルファス合金を用いた。これはアモルファス構造からのクラスタ形成の方が結晶の場合よりも短時間で起こり、計算機実験が容易であるためである。実用的に興味のあるのは通常が多結晶合金なのであるが、この場合、大きな系について膨大な時間の計算を行わなければならない。そこで、多結晶合金については分子動力学法よりも大きな時間・空間スケールを扱えるフェーズフィールド法を用いて計算し、別の機会に発表することとした。

各原子間の相互作用の計算には拡張ターソフポテンシャルを使用した¹³⁾。拡張ターソフポテンシャルは共有結合の相互作用モデルであるターソフポテンシャル¹⁴⁾をもとに、半導体、金属、酸化物およびその他の化合物のエネルギーを記述できるように開発されたもので、汎用性・信頼性に優れて比較的使用されることの多いポテンシャルである。運動方程式の数値積分には速度ベルレーアルゴリズム¹⁵⁾を用いて時間間隔 (Δt) は0.3 fs, 実験時間は12.0 psとした。また計算時間を短縮するために帳簿法・セルインデックス法¹⁶⁾を短距離力の計算に用いた。

この計算機実験において生成するボイドの有無を検証することで、ボイド生成の閾値となる有効阻止能（ビームの照射方向、すなわち円筒の長軸方向、の単位長さ当たりのエネルギー）を評価する。ボイド生成の有無はビーム照射後の原子配列の可視化画像・動径分布関数から判定した。動径分布関数は照射領域内にある原子について求めた。また、熱エネルギー付与による析出促進効果の有無を見るために、12配位を有する原子を抽出し、その個数変化を調べた。

3. 結果と考察

ビーム照射後、12.0 ps経過した状態における、〈001〉方向から見た純Al, Al-5 at% Si, Al-10 at% Siの構造の可視化画像をそれぞれFig. 2(a), (b), (c)に示す。白色の球はAl原子、灰色の球はSi原子を表す。有効阻止能を徐々に大きくし、純Alでは0.23 keV/nm, Al-5 at%SiとAl-10 at%Siでは0.25 keV/nm

Fig. 2 Atomic structures viewed from $\langle 001 \rangle$ direction after 12.0 ps after irradiation; (a) pure Al, (b) Al-5 at% Si and (c) Al-10 at% Si. White and grey circles represent Al and Si atoms, respectively.

を超えるとボイドの発生が確認できた。すなわち、Siの添加によって、ボイド生成の閾値が上がるのがわかった。さらに Fig. 2(b), (c) の 0.26 keV/nm, 0.30 keV/nm を比べてみると、生成したボイドの大きさは、Al-10 at% Si の方が Al-5 at% Si よりも小さくなっている。したがって、ボイド生成の閾値は変わらないものの、照射耐性は Si 添加量が多い方が高くなると言える。

純 Al, Al-5 at% Si, Al-10 at% Si の照射後の動径分布関数を Fig. 3 に示す。第 1 ピークと第 2 ピークの位置を矢印で示した。有効阻止能の強さはすべてにおいて 0.3 keV/nm である。Al-5 at% Si と Al-10 at% Si の試料では、純 Al に比べて第 1 ピークと第 2 ピークの分離がより鮮明になっていて、かつ第 1 ピークの値がより大きくなっている。すなわち、純 Al における第 1 ピークと第 2 ピークの間の谷間は、Al-5 at% Si と Al-10 at% Si のそれよりも浅く、また、第 1 ピークの値は純 Al で

Fig. 3 Radial distribution functions of (a) pure Al 12.0 ps after irradiation, (b) Al-5 at% Si 12.0 ps after irradiation and (c) Al-10 at% Si 12.0 ps after irradiation. Effective stopping power of irradiation was 0.3 keV/nm for all cases.

は 3.74 であるのに対して、Al-5 at% Si では 3.93, Al-10 at% Si では 4.09 であった。これは Al 母相における最近接原子の秩序度が Si 添加によって純 Al に比べて上がり、このために結合がより強固になって照射耐性が高くなったと考えられる。このことは、ビーム照射前後で 12 配位をとる原子を抜き出して表示した結果からも確認できる。Fig. 4 は、(a) 純 Al, (b) Al-5 at% Si, (c) Al-10 at% Si について、12 配位をとる原子を抜き出して照射方向 $\langle 001 \rangle$ から見た図である。球の半径は最密充填構造を取る Al 原子半径を反映させてある。12 配位をとる原子の占める領域を画像解析して求め、全面積に対する割合として数値化した結果を図の下にそれぞれ示した。照射

Fig. 4 12-coordinated atoms view from $\langle 001 \rangle$; (a) pure Al, (b) Al-5 at%Si and (c) Al-10 at%Si. Effective stopping power of irradiation was 0.3 keV/nm for all cases. Left and right columns are just before and 12.0 ps after irradiation. The attached numbers are the area percentage of 12-coordinated atoms.

前の状態 (Fig. 4(a), (b), (c)の左側) に注目すると、純Alと比較して Al-5 at%Si, Al-10 at%Siでは最高配位数12をとる原子の密度が大きくなっており、そのために照射耐性を上昇させていることが示唆される。

照射後の12配位をとる原子の数を有効阻止能の関数としてプロットすると **Fig. 5** のようになった。破線は照射なしの結果 (0.00 eV/nm) を、照射効果の有無の比較のために延長して示したものである。この図から、Siを添加した試料、特に Al-5 at%Siの試料において、照射による12配位の原子数の増加が認められた。この現象は照射による析出促進効果の原因となると考えられる。しかしながら、Al-10 at%Siではこの効果は顕著でなく、照射耐性がSi添加量に対して正の相関があることと対照的である。この原因は、以下のように考えられる。Fig. 2(b)と(c)をSi原子の分布に注意して比較してみると、Al-5 at%SiではSi原子がAl母相中に分散しているが、Al-10 at%SiではSi原子同士が近接しているものが多い。したがって、Si原子が隣接する複数のAl原子

Fig. 5 Number of 12-coordinated atoms as a function of effective stopping power; (a) pure Al, (b) Al-5 at%Si and (c) Al-10 at%Si. The dotted lines show the results without irradiation, i.e., those for 0.00 eV/nm.

に対して、その相互作用を通じて影響を及ぼし、Al原子のクラスタリングを促進すると考えれば、その促進効果はSiに隣接するAl原子の数が多いほど高い。そのため、Al-5 at%Siの方がAl-10 at%Siよりも析出促進効果は高いと解釈できる。

4. 結 言

本研究では、アルミニウム合金における照射促進偏析現象の物理的機構を明らかにするために、Al-Si合金に熱的照射を与える計算機実験を行った。純AlおよびAl-5 at%Si,

Al-10at%Siに高エネルギービームを照射した際の原子構造を分子動力学法によりシミュレートし以下のことを明らかにした。

(1) 純Alでは0.23keV/nm, Al-Si 5at%とAl-Si 10at%では0.25keV/nmを超えるとボイドを生じることが確認できた。したがって、純AlよりSiを添加した二元合金材料の方が照射に対する耐性が強くなった。これはAl母相における最近接原子の秩序度がSi添加によって純Alに比べて上がり、このために結合がより強固になったためと考えられる。

(2) 5at%程度のSiを添加することにより、照射による結晶化が促進されることが確認できた。結晶化促進のためには、Si原子がAl母相中に分散していることが必要である。

今後は、アモルファス合金を用いた高エネルギーイオン照射実験を実際に行って、本計算結果との比較・検討を行っていきたい。また、実用多結晶合金についてもフェーズフィールド法による計算を行い、実験と比較する予定である。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人軽金属奨学会の教育研究資金（研究題目：アルミニウム合金における照射エネルギーを利用した組織制御プロセスの探求）の援助を受けて行われたものであることをここに記し、感謝いたします。

参 考 文 献

1) 日本材料科学会（編集）：照射効果と材料，裳華房，（1994）。

- 2) 石野 栞：照射損傷（原子力工学シリーズ8），東京大学出版会，（1979）。
- 3) G. S. Was: Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys, Springer, (2007).
- 4) 里 達雄：軽金属材料，コロナ社，（2011）。
- 5) 光田智昭，岩瀬彰宏：軽金属，**62**（2012），170–176。
- 6) T. Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, Y. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda and A. Iwase: J. Nucl. Mater., **408** (2011), 201–204.
- 7) T. Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, Y. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda, S. Ishino and A. Iwase: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **272** (2012), 49–52.
- 8) Y. Sasajima, T. Akabane, T. Nakazawa and A. Iwase: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **264** (2007), 259–266.
- 9) Y. Sasajima, T. Osada, N. Ishikawa and A. Iwase: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **314** (2013), 195–201.
- 10) Y. Sasajima, N. Ajima, T. Osada, N. Ishikawa and A. Iwase: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **314** (2013), 202–207.
- 11) Y. Sasajima, N. Ajima, T. Osada, N. Ishikawa and A. Iwase: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **314** (2013), 176–182.
- 12) Y. Sasajima, H. Onuki, N. Ishikawa and A. Iwase: Trans. MRS-J, **38** (2013), 497–502.
- 13) T. Iwasaki and H. Miura: J. Mater. Res., **16** (2001), 1789–1794.
- 14) J. Tersoff: Phys. Rev. Lett., **56** (1986), 632–635.
- 15) M. P. Allen and D. J. Tildesley: Computer Simulation of Liquids, Alarendon Press, (1987), 78–82.
- 16) D. C. Rapaport: The Art of Molecular Dynamics Simulation, 2nd ed., Cambridge University Press, (2004), 49–60.