材料の照射特性と格子欠陥挙動

高橋 平七郎* 蔵 元 英 一**

1. はじめに

固体物質の照射損傷による格子欠陥研究が具体化した1940年代から既に55年を経過した。その間、1950年代には照射損傷の理論的基礎も確立し研究が急速に進展した。格子欠陥研究と平行して原子炉材料の照射損傷データが蓄積され、1960年代には高速増殖炉、さらに核融合炉開発のための照射損傷を中心に研究は発展し、今日まで膨大な量の基礎、応用の面から研究が行われている。初期の頃は格子欠陥の移動、回復などの基本挙動に関する研究が中心であった。低温、低照射量での照射損傷挙動に比較して、照射量が増し照射温度が高くなると、点欠陥の移動は顕著となり集合体が容易に形成(2次欠陥)され、また結晶粒界などへ長距離拡散し、ミクロ組織が顕著に変化することから、高照射量に至るまでの損傷組織発達に関する研究が多く行われるようになった。最近ではエネルギー問題とも関連し、原子炉の安全・長寿命化、さらに新エネルギー源である高速増殖炉および核融合炉などの材料開発を目的としたニーズオリエントの傾向が強くなっている。これまで材料の照射損傷研究は中性子照射、電子線照射およびイオン照射により系統的に行われ、この10数年間に目覚ましく進展してきた。しかし、照射損傷過程と実際の炉照射における損傷現象との間にはまだ多くの未解決の課題が残されている。特に、中性子照射を受ける原子炉材料における照射硬化による特性劣化や高温・重照射環

境に曝される核融合炉材料におけるボイドスエリング、ヘリウム脆化、非平衡偏析や照射下クリープなどに関する学術的・工学的解明が強く望まれている。

照射損傷に関する解説はこれまでも多くなされており⁽¹⁾⁻⁽³⁾、本稿では、最近の照射研究として、材料特性に及ぼす格子欠陥の影響、並びに最近の材料照射における研究状況を簡単に展望する。

2. 照射研究の目指すもの

材料が照射損傷を受けるとその物理的、化学的性質あるいは機械的特性が影響される。材料の結晶構造や合金組成によって照射損傷の程度や損傷組織が異なるため、照射によるこれらの特性変化も材料により変化するが、材料特性と内部組織とは表裏一体の因果関係にあり、損傷組織を明らかにすることが材料特性変化の原因解明の糸口となる。そのためには照射損傷初期の欠陥の振る舞い、2次欠陥組織への発達過程を時間的経過と対応させ究明することが必要である。照射損傷の素過程の理解には純金属は勿論のこと、合金元素や不純物元素を含有する材料における損傷組織を解明することが重要である。これら成果は、将来、照射環境で使用される材料の照射挙動の解明や新材料開発に重要な役割を果たすことが期待される。このような観点からここでは、照射基礎過程と合金材料の照射損傷、並びに実用的にも関心の高い原子炉材料、高速炉材料および核融合炉用材料の照射損傷の研究を顧みる。

* 北海道大学教授；エネルギー先端工学研究センター(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

** 九州大学教授；応用力学研究所

Irradiation Properties and Defect Behavior in Materials; Heishichiro Takahashi*, Eiichi Kuramoto** (*Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, Sapporo. **Research Institute for Applied Mechanics, Kyusyu University, Kasuga)

Keywords: point Defect, irradiation, irradiation-induced

1997年5月7日受理

3. 照射基礎研究の動向

(1) 欠陥の素過程

照射欠陥の挙動に関しては、1950年代から約30年近くの間、照射後焼鈍における欠陥の5段階の回復ステージに興味が集まり、電気抵抗測定、陽電子消滅寿命測定法による研究によって、各ステージに対応する点欠陥の挙動がほぼ解明されるに及んで、より複雑な照射損傷が興味の対象となった。中でも中性子照射や重イオン照射で形成されるカスケード損傷は損傷初期に形成される組織であるが、当初はその実体が容易に把握できなかった。透過電子顕微鏡を用いたイオン照射下でのカスケード損傷の動的挙動の直接観察や14 MeV の中性子で照射した各種金属中のカスケード損傷分布の系統的な組織観察⁽⁴⁾⁽⁵⁾、さらに、分子動力学的手法などを用いた計算シミュレーションにより衝突過程から初期損傷組織の形成過程が⁽⁶⁾次第に明らかにされてきた。今後さらに、実際の照射条件を模擬し実用合金系に対する照射損傷挙動の予測が望まれる。

(2) 点欠陥と溶質元素(不純物)の相互作用

純金属と異なり、合金元素あるいは不純物が存在する材料では照射欠陥と溶質元素の相互作用により照射欠陥の挙動が影響される。この代表的な照射誘起現象の例が照射誘起偏析・析出である。これは溶媒原子より原子寸法の小さい溶媒原子(アンダーサイズ)が混合亜鉛型格子間原子を形成して拡散し、シンクサイトで濃度を高め、一方、原子寸法が大きい(オーバーサイズ)溶質原子は空孔を介して拡散するためその濃度を低下する現象で、溶質原子の寸法効果が重要な役割を果たす。この偏析現象は多くの合金系に対する照射実験と境界などのシンク近傍のマイクロ組成分析から明らかにされている⁽⁷⁾。典型的な例がステンレス鋼の結晶境界でのCr 枯渇とNi の濃化である⁽⁸⁾。316系ステンレス鋼におけるこれらの現象は原子炉材料の照射促進応力腐食割れ(IASCC, Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking)の要因として考えられており、また、高速増殖炉や核融合炉用材料としての適用が検討されているため、この照射誘起偏析現象に関する研究はここ10年間で目覚ましく進展している。偏析の材料特性に及ぼす効果は今後重要な研究課題である。特に照射誘起現象に及ぼす第3元素の添加は特性改善に不可欠であり、その効果は数原子層程度の界面領域における偏析の定量的測定が可能になるにつれ一層その解明が進むものと見られる。その手法として高分解能電子顕微鏡や電界イオン型顕微鏡を応用した直接観察や小角中性子散乱による測定などが期待される。また、損傷の定量化と材料寿命を予測するための計算コード開発が求められている。照射基礎データとして、点欠陥と溶質原子の相互作用エネルギーや拡散諸因子の熱力学パラメータの実測データ、および照射で生成した点欠陥のうち損

傷組織形成に直接関係する有効点欠陥濃度の評価が必要である。

次に定量的評価の一手法として用いられている陽電子消滅法について簡単に紹介する。

(3) 陽電子消滅法による欠陥研究

陽電子消滅寿命測定法は、結晶中の欠陥、特に空孔型の欠陥に関する情報を得る上で非常に有効であり、主として金属について多く研究されてきた。しかし、未だにこの方法によるすべての欠陥の基本特性の解析が定量的に十分には確立しておらず、実験的側面の充実に加えて寿命パラメータの理論的評価などをさらに追求しなければならない。これまでの経過を振り返ってみると、原子空孔の研究においては、低温で電子線照射して空孔を凍結し、等時焼鈍過程において空孔集合体を形成させて陽電子寿命の変化が現れた温度を空孔の移動温度としてきた。この際、純粋な空孔の挙動の観察には、試料が高純度であることが必須条件である。Fe の場合には、C, O, N などの不純物を原子 ppm オーダーまで減らさなければならない。これまでに Fe, Mo, Cu, Ni, Fe-Cr-Ni, TiAl, CoSi₂ など⁽⁹⁾⁻⁽¹⁶⁾に対して、低温電子線照射後の等時焼鈍回復実験が陽電子消滅寿命測定法により行われ、原子空孔の基本特性に関する情報が得られてきた。その最大の成果が長年の懸案であった、低温照射後の回復ステージⅢで移動する欠陥は原子空孔であることを直接明らかにしたことである。図1はFeにおける測定結果を示す。すなわち、空孔集合体(マイクロボイド)が形成されると長寿命成分が出現し、ステ

図1 低温電子線照射されたFeの等時焼鈍回復過程の陽電子寿命測定結果(2成分解析、 τ_M は平均寿命、 τ_1^{cal} は単一種類捕獲を仮定した時の τ_1)。

ージⅢが原子空孔の移動ステージに対応することが確認された。しかし、すべての金属で長寿命成分が現れるわけではなく、特に FCC 金属の Ni, Fe-Cr-Ni などでは、空孔集合体がつぶれ(collapse)しやすく、寿命がむしろ減少することがある。金属間化合物においても、この傾向が観察されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。一方、低温中性子照射をした場合には中性子独特の様相を呈することが知られている。Fe の場合を例にとると、原子空孔の移動開始温度は 150~160 K で⁽¹²⁾、これはカスケード中の空孔間の距離が非常に近いことを直接示している。しかし、移動開始前の陽電子寿命は単一原子空孔と同様であり、空孔同士の結合はないことを示している。このような情報はカスケードの研究にとって非常に貴重である。

次に、合金化により空孔移動開始温度が上昇していく様子が、Fe 合金において詳しく研究されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。実用的側面からは原子炉圧力容器鋼の照射効果について陽電子消滅法による研究が多くなされており、難固溶性の Cu を中心とする析出物に関する情報が得られてきている⁽¹⁹⁾。

(4) 欠陥構造の計算機シミュレーションと陽電子寿命計算

陽電子寿命測定の実験結果を有効に活かすには、計算機シミュレーションの助けが必要である。幸いにも計算機手法、計算機の性能ともに近年急速な進歩を遂げ、大きなモデル結晶中での欠陥構造の決定とそこにおける陽電子寿命計算などが可能になってきた。前者は以前の対ポテンシャルに代わり、密度汎関数論に基づいた多体ポテンシャルの出現⁽²⁰⁾⁽²¹⁾に、また後者は陽電子、電子の相関エネルギーの表現法の開発に負うところが大きい⁽²²⁾⁽²³⁾。陽電子の欠陥位置における寿命計算には、十分大きなモデル結晶中に欠陥周辺の原子配列を正しく再現しなければならない。このためには欠陥の周りの格子を緩和させる必要があり、通常、原子埋め込み法(EAM, embedded atom method)ポテンシャルを用いる。得られた原子配列に対して陽電子の寿命を計算するには陽電子の感じるポテンシャルを与えなければならない。特に、電子密度分布に関しては原子の波動関数の重ね合わせにより構成される。このようにして得られた陽電子の寿命が実験値と比較する。これまで空孔に関しては比較的良い一致が得られている。さらに実験値と計算値を比較することにより、照射導入欠陥およびその集合体に関する詳細な情報が積み重ねられ、このような過程を通して重照射下での組織発達過程の理解に寄与することが期待される。

4. 中性子照射による損傷研究

中性子照射環境下で使用する材料の損傷挙動を明らかにするためには、原子炉を利用した炉照射実験が不可欠である。これまで多くの照射研究が核分裂炉を用いて行われ数多くの結果が報告されているが、照射位置における中性子スペクトルの正確な分布情報や、炉稼働制御など炉照射条件・環

境など照射損傷の挙動理解の観点からは十分には制御されていなかったこともあり、照射データにバラツキが大きくデータベース化が難しかった。こうした問題に対処するため近年、照射場の制御技術が検討され、例えば温度制御・計測は加熱炉を組込み正確に温度制御し、また照射途中で試料の取出しが可能な制御技術が開発された⁽²⁴⁾。この方法により温度と照射量制御が必要な精度で可能となり、従来型の照射では予測できなかった新しい知見が得られるようになった。こうした制御照射技術の開発は日本の材料試験炉(JMTR)を用いてなされ大いに活用されてきている⁽²⁵⁾。一方、核融合炉材料の照射損傷の研究はエネルギー問題と関連して重要性が認識され、ここ10数年間集中的に照射実験が進められている。特に、日米科学技術協力事業の一環として行われた米国の回転ターゲット型中性子源(RTNS-II)を用いた 14 MeV 中性子照射研究および高温重照射を目的とした米国の高速中性子実験装置(FFTF/MOTA)と日本の常陽炉による照射研究では、ボイドスエリング、He 生成効果、照射誘起偏析・相変態、カスケード損傷などの組織と機械的性質との相関に関する数多くの研究成果が各種材料について得られた⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。これを契機に日本の照射研究が世界をリードする基盤を築いたのも確かである。これらの研究は、高速中性子束同位体(HFIR)などを用いる日米核融合炉材料照射研究プログラム(JUPITER)に受け継がれている。

5. 炉材料の照射損傷研究

前述のように照射損傷研究は当初、その多くは格子欠陥の学問的研究として行われてきた。近年、原子力発電の普及と未来に向けた新エネルギー源としての高速増殖炉や核融合炉開発が推進されるに伴い、従来の基礎研究中心から実用炉開発のための基盤研究へと推移し、工学的立場から社会的ニーズにより積極的に対応することとなった。原子力発電用としての軽水炉材料の照射損傷は、炉の長寿命化と関連する照射脆化の高精度の予測、高い信頼性の評価を目的とした統合的な研究が注目され、各種シミュレーション照射実験をはじめ、照射相関則の確立と照射高精度化のため研究が進められている⁽²⁸⁾。また、軽水炉の材料照射に関しては、压力容器鋼の照射劣化特性が重要な課題で、この劣化原因は照射下の不純物 Cu の挙動と密接に関係していることが指摘され、Cu 析出、点欠陥クラスターなど様々な組織が想定されているが、その実体解明にはさらなる研究が必要である⁽²⁹⁾。また、炉心構成材料に用いられるステンレス鋼では、照射誘起偏析に起因すると見られている IASCC 現象の機構解明とその防止対策のための研究が重要な課題である。一方、高速増殖炉用材料においては、燃料被覆管材料が高温で高照射量の中性子照射を受けるので、耐照射損傷特性に優れた材料開発を目指した照射研究が行われている。この材料特性は原子空孔集合体であるボイド形成並びに照射下での相変化を伴う組

織変化に強く影響される。そのためこれらボイド核形成、照射誘起偏析・相変態機構などを解明するための研究が行われ、その成果により優れた耐照射特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼やフェライト鋼が開発されている。また、発電用核融合炉の場合、特に第一壁材料では 14 MeV の高エネルギー中性子を 773 K 以上の高温で約 200 dpa (displacement per atom, 原子はじき出し指数) 以上まで重照射環境に曝されると予想され、同時に核変換により He や H が多量に材料中に生成するため、照射損傷挙動は極めて複雑であると推定される。核融合炉が実在しないため、電子線、イオン加速器、核分裂炉を用い照射実験が行われている。現在、第一壁材料の候補となっている低放射化フェライト鋼では照射による DBTT (延性・脆性遷移温度) 上昇が大きな課題であるが、損傷組織の解明と適切な合金添加により改善されるようになった。将来有望なバナジウム合金については、O, H などの侵入型不純物の照射特性への影響と対策が残されている課題である。また、先進材料として SiC/SiC 複合材料、あるいは TiAl など金属間化合物について照射研究が行われており新しい知見が得られつつある⁽³⁰⁾。

6. 照射研究の今後の展望

照射研究はかつては、中性子、イオンおよび電子線照射を手段とし主として格子欠陥の素過程に関する興味から行われてきた。その後、原子炉材料をはじめとする各種炉材料の照射挙動の解明、さらに最近では耐照射材料の開発を指向した基盤研究に推移してきた。材料の照射挙動を明らかにするには、照射損傷の素過程と照射とともに変化する組織発達を系統的に調べ、その損傷を予測できるモデルの構築と定量化を行い、これを機械的性質をはじめとする多くの工学的諸特性と相関させることが今後ますます重要な課題となると考えられる。照射研究が将来ともに非常に重要である状況にもかかわらず、最近の照射研究は昔とかなり様変わりしてきたようにみられる。世界的な傾向を見た場合、欧米においては新規の原子炉発電所の建設が見合わされていることも反映して、軽水炉関係では圧力容器鋼や炉内材料の保守管理に関連した照射脆化や照射誘起偏析の研究が中心となっており、長寿命化に関連した被覆材料の照射研究が行われている。一方、日本の場合は、原子力発電の重要性から、上記研究に加えて新材料開発も含め照射研究が活発に展開されている。また、中国ではエネルギー政策として独自に軽水炉および高速増殖炉開発に積極的であることから照射研究はさらに活発化するとみられる。長期的には CO₂ 対策などから原子力の必要性が増して行くものと考えられるので、以上のような軽水炉における安全・長寿命化のための研究に加えて、将来的には高速増殖炉開発や核融合炉開発を目指した着実な照射実験を積み重ねることが重要で、今後、日本がより中心的役割を果たすことが期待されている。また、照射損傷の研究は原子スケー

ルの高速衝突現象から巨視的な大型構造材の長寿命化まで、対象寸法スケールや時間スケールが広範であり、学問的にも応用面からも多くの興味ある課題が山積している。将来を展望した場合、人材養成と研究レベルのより一層の向上のため多くの若手研究者の参加を期待したい。

文 献

- (1) 石野 稔：日本金属学会会報, **13**(1973), 437.
- (2) 橋口隆吉：日本金属学会会報, **16**(1973), 575.
- (3) 桐谷道雄：日本金属学会会報, **26**(1987), 596.
- (4) M. Kiritani: J. Nucl. Mater., **206**(1993), 156.
- (5) T. Muroga, K. Hirooka and S. Ishino: Effects of Radiation on Materials, 12th Int. Sympo., Ed. by F. A. Garner and J. S. Perrin, ASTM-STP-870, ASTM, (1985), 407.
- (6) R. E. Stoller: J. Nucl. Mater., **233-237**(1996), 999.
- (7) 高橋平七郎, 竹山太郎：日本原子力学会誌, **27**(1985), 507.
- (8) P. R. Okamoto and H. Wiedersich: J. Nucl. Mater., **53**(1974), 2.
- (9) P. Hautojarvi, J. Johansson, T. Judin, P. Moser, A. Vehanen and J. Yli-Kauppila: Proc. 5th Int. Conf. on Position Annihilation, Lake Yamanaka, (1979), 737.
- (10) A. Vehanen, P. Hautojarvi, J. Johansson and J. Yli-Kauppila: Phys. Rev. B, **25**(1982), 762.
- (11) M. Eldrup, O. E. Mogensen and J. H. Evans: J. Phys. F: Metal Phys., **6**(1976), 499.
- (12) M. Doyama: Proc. 5th Int. Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka, (1979), 13.
- (13) T. Nguy, C. Corbel, A. Barbu and P. Moser: Mat. Sci. Forum. **15-18**(1987), 675.
- (14) Y. Kamimura, M. Takenaka and E. Kuramoto: Proc. 10th Int. Conf. on Positron Annihilation, Beijing, (1994), 407.
- (15) Y. Shirai, K. Matsumoto, M. Yamaguchi, K. Fukuda, R. Taniguchi and S. Tsukui: Mat. Sci. Forum, **105-110**(1992), 1229.
- (16) Y. Shirai, Y. Ito and M. Yamaguchi: Mat. Sci. Forum, **175-178**(1995), 529.
- (17) F. Hori, M. Takenaka and E. Kuramoto: Scripta Metall. et Mater., **29**(1994), 243.
- (18) F. Hori, Y. Aixin, Y. Aono, M. Takanaka and E. Kuramoto: Mat. Sci. Forum, **175-178**(1995), 379.
- (19) G. Brauer, L. Liszkay, B. Molnar and R. Krause: Nucl. Eng. Design, **127**(1991), 47.
- (20) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev. B, **29**(1984), 6443.
- (21) F. Gao, D. I. Bacon and G. I. Ackland: Phil. Mag. A, **67**(1993), 275.
- (22) M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F, **13**(1983), 333.
- (23) F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall Eaglewood Cliffs, N. J., (1993).
- (24) 京都大学原子炉実験所ワークショップ報告書：精密制御材料照射装置の開発・設置と応用：京都大学, (1994).
- (25) 共同利用研究経過報告書：東北大学金属材料研究所, 13回, (1994).
- (26) Annual Research report of Japanese Contributions for Japan-US Collaboration on RTNS-II Utilization: Japan-US Fusion Cooperation Program, Monbusho, (1988).
- (27) FFTF/MOTA 照射研究計画委員会編：核融合実用炉を目指した材料開発の現状—日米科学技術協力・FFTF/MOTA 照射研究成果—, 文部省核融合科学研究所, (1993).
- (28) 研究専門委員会資料：照射相関法の高度化, (1996).
- (29) 日本原子力研究所調査報告書：原子炉圧力容器の照射脆化メカニズム究明研究の調査, 日本原子力学会, (1995).
- (30) 菱沼章道：まてりあ, **34**(1995), 328.