



講座 核融合炉材料研究における透過型電子顕微鏡 (TEM)

2. TEMで見る核融合炉材料の照射損傷

2. TEM Observation of Radiation Damage in Fusion Reactor Materials

橋本直幸

HASHIMOTO Naoyuki

北海道大学大学院工学研究院

(原稿受付：2024年11月5日)

核融合炉照射環境における構造材料の損傷機構を理解するため、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた微細組織変化の観察・解析手法について、低放射化フェライト・マルテンサイト鋼を例に解説を試みた。照射導入点欠陥の離合集散によって材料中に形成する欠陥クラスターは、格子間原子 (I) 型と空孔 (V) 型に大別され、それぞれ電子線の入射方位や反射ベクトル、フォーカスなど、適切な観察条件を選択して初めて適切な微細組織観察像となり得る。

Keywords:

radiation damage, point defects, cluster, dislocation loop, transformation, cavity,
reduced activation ferritic/martensitic steel

2.1 はじめに

現在、水冷型軽水炉構造材料として、FCC構造のオーステナイトステンレス鋼 (あるいはBCC構造の低合金鋼) が広範に使用されているが、オーステナイトステンレス鋼は、スウェリング、照射促進応力腐食割れ、破壊靱性の低下、照射誘起偏析などが生じ、高温かつ高照射量の次世代エネルギー炉システムには不適とされる[1-5]ことから、重照射を受ける核融合炉第一壁の構造材料に対しては、高温でより耐照射性に優れた低放射化フェライト・マルテンサイト鋼 (RAFM) の使用が考えられている。核融合炉構造材料は、基本的に、照射によって導入された点欠陥 (原子空孔: V 及び格子間原子: I) を介した溶質原子の移動や局所的な溶質濃度変化に起因した劣化が生じるが、照射下での溶質原子の挙動については未だ不明な要素が多い。本稿では、核融合炉照射環境における RAFM の損傷機構を理解するため、組織学的なアプローチとして、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた損傷組織変化の観察・解析手法について解説する。

2.2 RAFMにおける照射損傷

RAFMが中性子や γ 線を受けた場合、放射線と金属原子との間に様々な物理的相互作用が生じるが、特に、中性子エネルギーによる弾き出し (displacement) と核変換 (transformation) は金属材料の照射損傷挙動に多大な影響を及ぼす。弾き出しと核変換によって生成した点欠陥 (point defect) と He (α 粒子) や H (陽子) は、照射下という非平衡状態で相互作用しながら消滅、拡散、集合体形成を繰り返し、材料のマイクロ組織変化と機械的特性変化

が生じる主要因として振舞う。

2.2.1 弾き出し損傷

中性子エネルギーによる弾き出し損傷は、金属原子核が中性子との衝突により運動エネルギーを受け取り、結晶格子位置から離れて運動する現象であり、その結果、VとIが生成する。この1対の点欠陥をフレンケル対 (Frenkel pair) と呼ぶ。一方、核変換では (n, α) 及び (n, p) 核反応により、材料中に存在しなかった He や H が発生するとともに金属原子自体が別の各種に変化する。中性子と衝突して最初に動き出す原子を一次弾き出し原子 (PKA: Primary Knock-on Atom) と呼ぶ。1 MeV の中性子から PKA が受け取るエネルギーの平均値はおよそ 40 keV であり、例えば、Fe 原子一個を弾き出すのに必要なエネルギー (弾き出しエネルギー, displacement energy): 40 eV と比較して 1000 倍程度高いため、PKA から Fe 原子同士の衝突が連鎖的に発生する。このような連鎖的な弾き出しによる損傷をカスケード損傷 (cascade damage) と呼称し、その結果点欠陥が密集した領域をカスケードと呼ぶ。通常、カスケード中心部に V、外側には多数の I が存在し、この時点で形成されている I の集合体は、TEM によって観察可能なサイズ (> 1 nm) となる。

2.2.2 ミクロ組織の発達

照射下では、同種の点欠陥が集合して集合体 (クラスター: cluster) を形成する。体心立方 (BCC) 型結晶材料では、集合体としてブラックドット、転位ループ、キャビティ (He バブル及びボイド)、析出物などが挙げられる。さらに、集合体は点欠陥のシンクとしても働き、同種の点欠陥を吸収することで成長し、異種の場合は収縮する。ま

Laboratory of Advanced Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, HOKKAIDO 060-8628, Japan

author's e-mail: hasimoto@eng.hokudai.ac.jp

た、集合体が点欠陥を放出する確率は温度に依存し、高温ほど起こりやすくなる。言い換えれば、集合体からの空孔の放出は空孔の可動温度領域でなければ生じ得ない。

2.2.2.1 ミクロ組織の形成

2.2.2.1.1 照射下における点欠陥の挙動

照射による材料特性の変化は、弾き出しによるV及びIの生成と点欠陥の拡散、点欠陥集合体の形成が基礎となる。Iの形成エネルギーは数eVであり、高温に置いても熱平衡濃度は極めて小さいが、照射下ではVと同数だけ弾き出され、材料中に過飽和に存在する。また、移動エネルギーが小さいため、室温のような低温であっても容易に拡散し、集合体（転位：dislocation）を形成して材料内に蓄積する。一方、Vの形成エネルギーは1.5 eV程度であるため、高温では熱平衡濃度が高く、高温での拡散や変形（クリープ）などを誘発する。

弾き出しにより生成した点欠陥は、基本的に、対消滅、粒界などの吸収源（シンク：sink）への吸収、集合体形成のいずれかの道をたどる。VとIの濃度 C_v 、 C_i の時間変化は、それぞれの拡散速度を D_v 、 D_i 、空孔の熱平衡濃度を C_v^e 、生成速度を P 、対消滅反応定数を R 、シンク濃度を C_s とし、

$$dC_v/dt = P - RC_vC_i - D_v(C_v - C_v^e)C_s \quad (1)$$

$$dC_i/dt = P - RC_vC_i - D_iC_iC_s \quad (2)$$

と表される[6]。この解は温度やシンク濃度に依存するが、 $D_i \gg D_v$ であるため、Iは早めにシンクで消滅し、熱平衡以上のV（過飽和空孔）が蓄積されて定常状態になる。したがって、照射下では通常、熱平衡濃度以上のVが常に存在するため、熱拡散がほとんど無視できる温度領域であっても、照射促進拡散（radiation enhanced diffusion）と言われるVを介した原子の拡散が起こる。式(1)及び式(2)からわかるように、照射下における点欠陥濃度は生成速度、シンク濃度、拡散速度、温度に強く依存するため、熱平衡状態における拡散と照射下における拡散を区別することは困難であり、このことはつまり、照射下で観られる現象は非照射における現象とは別の状態であると理解すべきことを意味する。

2.2.2.1.2 格子間原子型欠陥集合体（転位成分）

照射したRAFM中に観察される転位には、ブラックドット（black dot）、転位ループ（dislocation loop）、ネットワーク転位（network dislocation）がある。このうち、照射により新たに形成する転位成分は、ブラックドット及び転位ループである。ブラックドット及び転位ループは、BCCの(100)面上にIが平面的（2次元的）に集合したものである。これに対し、Vが2次元的に集合すると1原子面不足（intrinsic）した状態の積層欠陥ループとなる。図1にTEMで撮影したBCC材料中の転位ループを示す。これらの転位はバーガースベクトル（Burgers vector）で定義され、バーガースベクトルの方向がすべり方向で大きさが面間隔と一致している場合は完全転位である。BCC中に形成した転位ループは $b = a\langle 110 \rangle$ のバーガースベクトルを有する。また、ブラックドットはTEMで黒点状に観察され

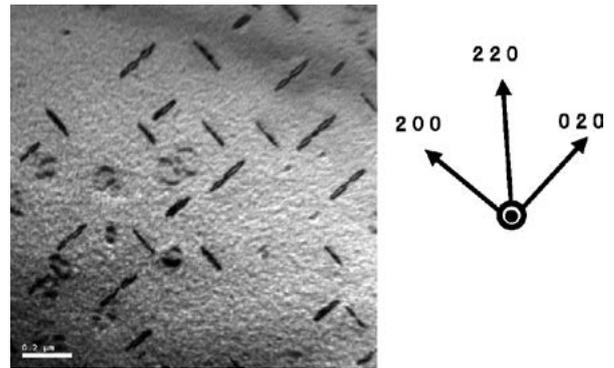


図1 被照射 BCC 材料中の (100) 面上に形成した転位ループ。
(図中の線文状の黒いコントラスト) 電子ビーム入射条件：
 $B \equiv [011]$, $g = 200$.

る黒点であり、歪場を有することから欠陥クラスターであると判断されるが、極めて微細であることから実体の判定には注意が必要である[2]。これら各種転位は、材料変形に必要な転位線の運動に対する障害物として作用し、転位線をピン止めする。その結果、材料の降伏強度が上昇し、所謂照射硬化の要因となる。したがって、可能であれば照射損傷組織として発達しないことが望ましい。

2.2.2.1.3 格子間原子型欠陥集合体のTEM観察

BCC構造を有する鉄系材料では、中性子照射によって弾き出されて生き残ったIがI型クラスターを形成し、成長と共に転位ループへと変化する。このI型クラスターのTEM観察には、通常、ひずみの芯が鮮明に観察可能な弱ビーム暗視野法（Weak-Beam Dark Field）を用いる。

図2に、試料を透過した電子線の透過波と回折波の経路を模式的に示した。

試料中に入射して回折した電子線は、コンデンサーレンズにより後焦点面（Back Focal Plane）において一旦収束し、回折像（Diffraction Image）を形成する。ここで入射波を選択して結像すれば明視野像（Bright Field Image）が得られ、回折像を選択すれば暗視野像（Dark Field Image）が得られる。一方、回折像には菊池図形（Kikuchi pattern）と呼ばれる入射電子線の方向を精確に表す図形が現れる。菊池図形は白黒一対の平行線からなり、それぞれが結晶中の (hkl) 面と $(h(-)k(-)l(-))$ 面

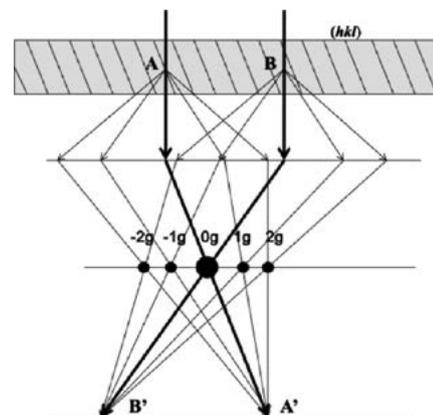


図2 試料を透過した電子線の透過波と回折波の経路。

に対応している。(hkl)面でブラッグ反射を起こした電子線は(hkl)面の法線を中心とし、 $(90 - \theta)^\circ$ の半角を有する円錐状に広がる(図3)。菊地線は結晶の僅かな傾きによりその位置を大きく変えるため、この手法を用いてクラスター及び転位ループの芯を鮮明に結像することができる。図4は菊地線を利用してビームの反射条件を適切に選択して結像させた明視野像: BF (3g励起)及び弱ビーム暗視野像: WBDF (g/5g)であり、微小サイズのクラスターが鮮明に結像される。

2.2.2.1.4 核変換によるHe及びHの生成

核変換により生成するHeやHの濃度は、材料の各構成元素における(n, α)及び(n, p)のような核反応すべてについて反応断面積を用いて算出する。熱中性子に対して断面積が大きいのは、 $^{10}\text{B}(n, \gamma)$ と $^{14}\text{N}(n, p)$ 反応であるが、 ^{58}Ni の2段階反応 $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)$ $^{59}\text{Ni}(n, \alpha)$ ^{56}Fe と $^{58}\text{Ni}(n, \gamma)$ $^{59}\text{Ni}(n, p)$ ^{59}Co はそれぞれHeとHの生成に大きく寄与する[7]。

HeやHは点欠陥との相互作用により中性子照射下のミクロ組織変化に大きな影響を及ぼす[8, 9]。Heは金属材料中ではほとんど固溶しないため、核変換により多量に導入されると、ヘリウムバブル(He bubble)の形成やV型集合体の安定化に寄与し、さらには結晶粒界に偏析して材料の脆化を引き起こす要因となる。Hは非常に拡散しやすい元素であるが、点欠陥、特にVに容易に捕獲(トラップ)され、V型集合体の形成・成長挙動に多大な影響

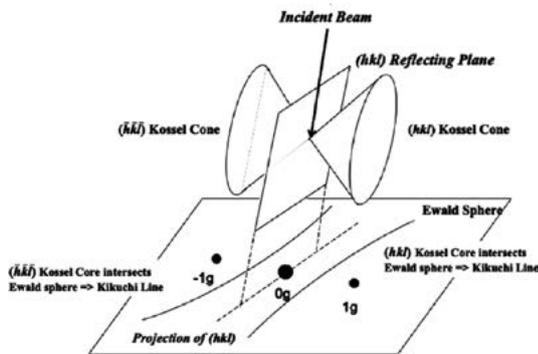


図3 (hkl)面の法線を中心として円錐状に広がるブラッグ反射を起こした電子線(Kossel Cone)の概略図。Kossel Coneとエワルド球の交線が菊地線となる。

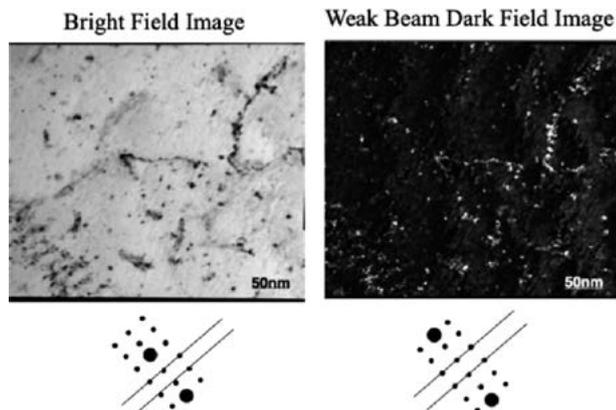


図4 菊地線を利用し、電子ビームの反射条件を適切に選択して結像させたBF像(3g励起)及びWBDF像(g/5g)。

を及ぼす。V型集合体が形成し、その後さらに空孔を吸収すれば、TEM観察可能なサイズ(>1 nm)まで成長してキャビティ(cavity)となり、材料の体積膨張(swelling)が生じることになる。また、HeやHの材料への影響を考える場合、それらの生成量と弾き出し損傷との比率であるHe/dpaやH/dpaが評価指標として用いられる。なお、空孔型クラスター(微小キャビティ、ボイド、バブル等)の観察は、基本的にフォーカスの調整に依る。図5に、中性子照射したRAFM中に観察されたキャビティを示しており、左図はアンダーフォーカス像、右図はオーバーフォーカス像である。キャビティのコントラストは、アンダーフォーカス条件では白く、オーバーフォーカス条件で黒く観察される。これは、TEM観察におけるフリネルフリッジのコントラストと同様の現象と理解されている。

2.2.2.1.5 空孔型欠陥集合体のTEM観察

キャビティとは材料中の3次元的な空洞を指し、実態はHeバブルや空孔集合体のボイド(void)である。図6に中性子照射したRAFM中に形成したキャビティのTEM像を示す。転位はVよりもIを吸収しやすいバイアス(bias)を有するため、転位ループの形成・成長に伴いVが材料中に過剰に蓄積され、V集合体を形成することになる。このとき、核変換生成物であるHeはV集合体を安定化させ、さらに多量に存在する場合には、V集合体内部に存在してHeバブルとして析出する。一般に、低温で形成したバブルは内圧が高いため球形であり、一方、ボイドは特定の結晶面に囲まれた矩形の傾向にある。高温で転位のIに対するバイアスが有効で、Vが過剰に存在する場合には、ボイ

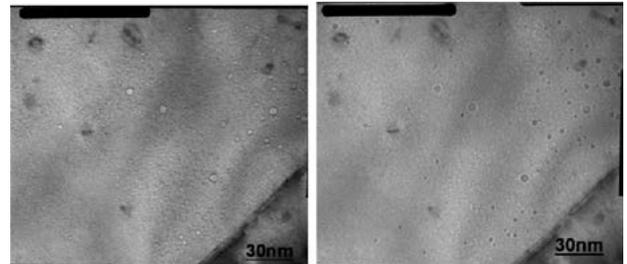


図5 被照射RAFM中に形成したキャビティ 左図: アンダーフォーカス像, 右図: オーバーフォーカス像。

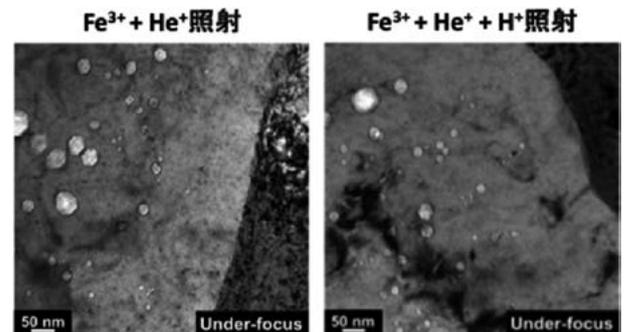


図6 被照射RAFM中に形成したキャビティ(ボイド: 多角形状の白いコントラスト, ヘリウムバブル: 微小円状の白いコントラスト)。He原子により早期に安定化した空孔型クラスターは微小サイズのヘリウムバブルとなり、H原子の助けを借りて大きなサイズに成長する。

ドが安定的に成長する。ボイド形成には原子空孔の移動が伴うため、低温では点欠陥の再結合 (recombination) が律速となり、ボイド形成が起こらない。一方、高温では点欠陥の拡散が律速となり、ボイドからVの熱放出が活発化するため、ボイドの成長が停滞する。この結果、ボイドの形成・成長は中間温度領域でピークとなる[10-12]。キャビティの形成は、総体積に相当するスウェリングを起こして構造材料の寸法安定性や破壊特性に悪影響を及ぼすことが知られているため、高温で使用する場合には、特に注意が必要である。これらキャビティやバブルなどのV型集合体も、転位同様、運動転位の障害物として作用して材料の機械的特性を変化させるため、可能な限り抑制する必要がある。

図6では、キャビティ (ボイド及びHeバブル) の分布が不均一であり、特に粒界近傍でキャビティ欠乏帯 (Defect free zone: DFZ) の存在点が確認できる。欠陥に対する粒界のシンク強度を調査するため、適切な条件で熱処理した転位フリーな RAFM に対して電子線照射その場観察実験を行った結果、境界からの距離の関数としてキャビティの勾配分布が観察された。DFZの幅を決定する重要なパラメータとして粒界面の原子密度比[13]が提案されており、原子密度比が高い粒界は、通常、原子密度比が低い粒界と比較して、DFZが拡大する傾向にある。これらの結果は、RAFMの照射誘起二次欠陥の分布は均一ではなく、粒界面の原子密度比によって特徴付けられるシンク強度によって制御される可能性が高いことを明確に示している。

2.2.2.1.6 析出物

析出物 (precipitate) は、元素組成や結晶構造が母相とは異なる相 (phase) である。図7に、電解研磨により薄膜化した RAFM 試料の SEM 像を示す。熱平衡条件下では熱力学的に安定な相が決まっているが、照射下では点欠陥が非平衡的に過剰に導入されるため、相変化が促進 (照射促進析出: radiation enhanced precipitation) あるいは誘起 (照射誘起析出: radiation induced precipitation) されることがある[13, 14]。RAFMは、通常、高温で一定時間保持したあと焼き入れ・焼戻し処理が行われるため、

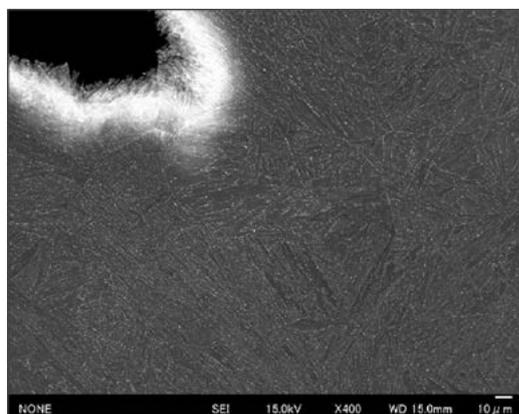


図7 表面を電解研磨した RAFM 試料の SEM 像。析出物 (図中の白い点状のコントラスト) が粒界に沿って高密度に分布していることが確認できる。

熱力学的には安定状態である。しかしながら、長時間中性子照射環境で保持すれば、熱力学的に存在しない温度領域における析出[14, 15]や、熱時効よりも短時間での析出[16]が起こり得る。

2.3 おわりに

核融合炉材料、特に RAFM における照射損傷機構を理解するため、照射によって過飽和に導入される点欠陥に起因する欠陥クラスターの TEM 観察手法について、実例を示しながら解説した。欠陥クラスターは、中性子照射のカスケード損傷領域近傍に形成する空孔及び格子間原子の微小集合体から始まり、引き続き導入される点欠陥を吸収し成長して初めて TEM によって観察可能となる。したがって、TEM 観察に至るまでの様々な現象については、計算科学やより分解能の高い別の手法に頼らざるを得ないことを認識しておく必要がある。

参考文献

- [1] T. Yang *et al.*, *J. Mater. Res.* **33**, 19, Oct 14 (2018).
- [2] M.L. Jenkins and M.A. Kirk, *Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy*, Series in Microscopy in Materials Science (CRC Press, 2001).
- [3] G.E. Lucas, *J. Nucl. Mater.* **206**, 287 (1993).
- [4] F.A. Garner, *Materials Science and Technology*, Vol. 10A, Nuclear Materials, Part 1, Chapter 6, VCH 1994.
- [5] J-C. van Duysen *et al.*, *Effects of Radiation on Materials: 16th Int. Symp.*, ASTM STP 1175, ASTM, p.747, 1993.
- [6] 石野 稔: 照射損傷, 原子力工学シリーズ8 (東京大学出版会, 1979).
- [7] L.R. Greenwood and F.A. Garner, *J. Nucl. Mater.* **233-237**, 1530 (1996).
- [8] B.N. Singh and H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.* **186**, 153 (1992).
- [9] N. Sekimura *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **191-194**, 1234 (1992).
- [10] F.A. Garner *et al.*, *6th Int. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, The Minerals, Metals, and materials Society, Warrendale, PA 783-790 (1994).
- [11] J.P. Foster *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **224**, 207 (1995).
- [12] D.J. Edwards *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **317**, 32 (2003).
- [13] N. Hashimoto *et al.*, *Mater. Charact.* **207**, 114448 (2024).
- [14] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* **205**, 118-145 (1993).
- [15] P.J. Maziasz and C.J. McHargue, *Int. Materials Rev.* **32**, 190 (1987).
- [16] S.J. Zinkle *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **206**, 266 (1993).



はし もと なお ゆき
橋本直幸

1996年3月北海道大学博士後期課程修了・
博士(工学)学位取得, 1997年Oak Ridge
National Lab.(Post-doc), 2000年
University of Tennessee (Assis. Prof.)

を経て, 2006年より北海道大学に助教授として着任し, 2016
より現職. 学生時代から継続して原子炉・核融合炉構造材料
の開発研究に従事. 現在は, ハイエントロピー合金の原子炉・
核融合炉構造材料への応用に関する研究に邁進中.