

令和 3 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

革新炉材料開発のための次世代ナノスケール解析法の開発と照射後実験研究の国際ハブの構築

成果報告書

令和 4 年 3 月

国立大学法人 東北大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人 東北大学が実施した平成30年度－令和3年度「革新炉材料開発のための次世代ナノスケール解析法の開発と照射後実験研究の国際ハブの構築」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	v
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2-1
3. 実施内容および成果	
3.1 汎用電子顕微鏡による照射試中微小欠陥の広領域高分解能観察手法の開発【H30-R3】	3-1
3.1.1 特殊コンデンサーおよびハイコントラスト絞りの設計開発	3-1
3.2 放射化試料の電子顕微鏡内高温その場観察手法の開発【H30-R2】	3-14
3.2.1 超小型加熱炉の設計【H30-R2】	3-14
3.2.2 予備実験チャンバーの設計開発【H30-R1】	3-17
3.3 微小欠陥の転位運動への障害物強度および熱的安定性【H30-R3】	
(再委託先：原子力機構)	3-19
3.3.1 転位ループの転位運動への障害物強度を計算機シミュレーション評価	3-19
3.4 転位ループ解析アルゴリズムの自動化（再委託先：島根大学）【H30-R2】	3-25
3.4.1 転位ループの自動解析アルゴリズムの開発	3-25
3.5 照射試料の微細組織分析【R1-R3】	3-33
3.5-1 微小欠陥観察手法の開発・照射済試料の高温その場測定	3-33
3.5-2 画像解・定量（再委託先：島根大学）	3-51
3.6 国際ハブとしてのプラットフォーム構造【H30-R3】	3-55
3.7 研究推進【H30-R3】	3-55
4. 結言	4-1

表一覧

表 2. 1-1	本研究の全体計画	2-1
----------	----------	-----

図一覧

図 2. 1-1	開発内容の全体像	2-2
図 2. 1-2	研究組織	2-2
図 3. 1-1	設計開発した変則穴径 CLA EM-Z181951CLAPD および HCA EM-Z181952HCOAF	3-5
図 3. 1-2	設計開発した変則穴径 CLA および HCA	3-5
図 3. 1-3	改修した照射系非点補正電流制御基板	3-6
図 3. 1-4	設計開発した変則穴径 CLA ($12.8\mu\text{m}\phi$) の経時ドリフト測定	3-6
図 3. 1-5	設計開発した変則穴径 CLA ($68.4\mu\text{m}\phi$) の像影響評価	3-7
図 3. 1-6	パワーアップしたコンデンサーレンズ非点収差コイルの性能確認	3-8
図 3. 1-7	CBED 法の模式図	3-9
図 3. 1-8	CBED 法の精度と位置分解能の比較	3-9
図 3. 1-9	原子炉圧力容器鋼の転位組織分析、(i) 透過ディスクと矢印 (ii) 2g ディスク (iii) 転位ループ (5.05nm) (iv) 転位ループ (3.32nm)	3-10
図 3. 1-10	F82H 系合金 (中国製) から撮影した明視野 TEM 像	3-10
図 3. 1-11	低倍率明視野 WB-STEM 像、暗視野 WB-STEM 像および高倍率像	3-11
図 3. 1-12	未焼鈍 F82H 系合金 (中国製、 0.3dpa) 試料から撮影した CBED 図形と 干渉縞間隔の K-A プロット	3-11
図 3. 1-13	Fe の BCC 格子における試料膜厚-干渉縞間隔 D/g 値のプロット	3-12
図 3. 1-14	厚膜領域での FeT を用いた膜厚評価	3-13
図 3. 2-1	着脱式二軸傾斜加熱ホルダー (最終設計)	3-15
図 3. 2-2	「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」 (完成品) の設計図	3-15
図 3. 2-3	輸送用ホルダー装着治具に固定する様子	3-16
図 3. 2-4	「予備実験チャンバー」の外観および増設したコールドトラップ機構	3-17
図 3. 2-5	放射化試料用加熱ホルダーカートリッジ電流-温度履歴カーブ	3-18
図 3. 2-6	緊急停止時の放射化試料用加熱ホルダーカートリッジの温度履歴	3-18
図 3. 3-1	転位ループの障害物強度の分子動力学シミュレーションの模式図	3-20
図 3. 3-2	直径 2nm の転位ループを挿入した場合の分子動力学シミュレーション結果	3-20
図 3. 3-3	種々の半径の $\langle 100 \rangle$ 転位ループと刃状転位との相互作用シミュレーション	3-21
図 3. 3-4	分子動力学による 2 つの転位ループの相互作用 (Cr 偏析)	3-22
図 3. 3-5	2 つの転位ループの相互作用	3-23
図 3. 3-6	JMTR で中性子照射された Fe-12Cr 合金における 3D-AP 観察結果から得られた Cr 元素のアトムマップ	3-23
図 3. 3-7	$\text{SRO} = 0.187$ の計算モデル	3-24
図 3. 3-8	分子動力学シミュレーションの可視化	3-24
図 3. 4-1	自動計測プログラムの開発方針とアルゴリズム	3-27

図 3.4-2	スポットの抽出処理	3-27
図 3.4-3	スポット分類の前処理	3-28
図 3.4-4	スポットの分類処理	3-28
図 3.4-5	ラベリング処理	3-29
図 3.4-6	“ノイズ” 除去 (SVM) の前処理	3-29
図 3.4-7	“ノイズ” の除去 (SVM)	3-30
図 3.4-8	高エネルギー電子照射による微小転位ループの形成過程	3-31
図 3.4-9	転位ループ数密度の照射時間依存性の測定例	3-32
図 3.4-10	転位ループ像候補からのノイズ像の自動分離・抽出のための「分類器」	3-32
図 3.5-1	未照射 F82H 鋼および中性子照射された F82H 鋼のビッカース微小硬度	3-35
図 3.5-2	未照射 F82H 鋼および中性子照射された F82H 鋼の Si および Cr のアトムマップ	3-36
図 3.5-3	中性子照射された F82H 鋼の照射欠陥集合体の定量解析	3-37
図 3.5-4	F82H 鋼 (H4) のその場焼鈍試験 (RT-525°C)	3-38
図 3.5-5	F82H 鋼 (H4) の 500°C その場焼鈍試験	3-39
図 3.5-6	F82H 鋼 (H4) の 525°C その場焼鈍試験	3-40
図 3.5-7	F82H 鋼焼鈍材 (H4、525°C、60 分) の転位ループ解析その場焼鈍試験	3-40
図 3.5-8	Fe-Cr 系 ODS 鋼のビッカース硬さ	3-42
図 3.5-9	(a) Fe-Cr 系 ODS 鋼 (未照射) および (b) Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) の Y、Y ₀ 、Ti、Ti ₀ 、O、Cr ₀ マップおよび Y-Ti-Cr-O 原子の総マップ	3-42
図 3.5-10	(a) Fe-Cr 系 ODS 鋼 (未照射) および (b) Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) の クラスタ直径と数密度	3-43
図 3.5-11	(a) Fe-Cr 系 ODS 鋼 (未照射) および (b) Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) の クラスタ直径と濃度の関係	3-44
図 3.5-12	Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) の転位ループ解析	3-45
図 3.5-13	Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) のその場 WB-STEM 焼鈍試験 (600°C 焼鈍 10 分)	3-46
図 3.5-14	Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa、600°C 焼鈍 10 分) の Ti ₀ 、Y、Y ₀ 、Y-Ti ₀ 原子のマップ	3-47
図 3.5-15	Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa、600°C 焼鈍 10 分) Y-Ti-O 酸化物クラスタの サイズ分布	3-47
図 3.5-16	中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の降伏応力	3-48
図 3.5-17	中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の WB-STEM 観察結果	3-49
図 3.5-18	中性子照射された Fe-12Cr の 3D-AP 観察結果	3-50
図 3.5-19	中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の降伏応力増加量の実験値 および見積もり値	3-51
図 3.5-20	F82H 鋼のイオン照射材の転位ループ自動解析	3-52
図 3.5-21	F82H 鋼の中性子照射材の転位ループ自動解析	3-53
図 3.5-22	F82H 鋼から測定された WB-STEM 像 (a)-(c) と転移ループサイズ分布 (d)	3-54
図 3.5-23	特徴抽出された転位ループの面積、外周、位置情報	3-54

略語一覧

略号	英文	和文
3D-AP	Three-Dimensional Atom Probe	3次元アトムプローブ
WB-STEM	Weak-Beam Scanning Transmission Electron Microscopy	ウィークビーム 走査透過電子顕微鏡
AC-TEM	Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy	収差補正透過電子顕微鏡
FIB	Focused Ion Beam	集束イオンビーム
FE	Field Emission	フィールドエミッション
HCA	High Contrast Aperture	ハイコントラスト対物レンズ絞り
CLA	Condenser Lens Aperture	コンデンサーレンズ絞り
ODS	Oxide dispersion-strengthened alloy	酸化物分散強化合金
GPA	Geometrical Phase Analysis	ジオメトリック位相解析
CBED	Convergent-beam electron diffraction	収束電子線回折
SVM	Support Vector Machine	サポートベクターマシン

概略

次世代革新炉の安全性向上には、構造材料の照射損傷に伴う劣化機構の解明と、それに基づいた対策や新たな材料開発が必要である。他の研究開発と決定的に違う点は、最終的に安全性向上につなげるためには、実機に近い中性子照射を行ない放射化した試料で何が起きているかを実際に調べて理解することが不可欠な点である。中性子照射損傷研究は 50 年以上にわたる歴史とデータの蓄積、分析手法の進歩にもかかわらず、今なお不明な点が数多く存在する。照射損傷組織は、主として(1)高速中性子による原子の弾き出しに端を発して形成される微細な欠陥集合体と、(2)実用材料中に含まれる様々な不純物や合金元素が照射による二次的影響として形成される微細なクラスター・析出物・偏析の 2 種類に分けられるが、実際にはこれらの複合体が形成する場合も多く、個々の材料における損傷メカニズムは極めて複雑かつ多様である。今世紀に入り、元素の 3 次元空間分布を原子スケールに近い分解能で直接測定できる 3 次元アトムプローブ (Three-Dimensional Atom Probe: 3D-AP) 法が大きな進展を遂げ、微細なクラスター・析出物・偏析形成過程の理解は大きく進んだ。一方で、微細な欠陥集合体の分析手法に関しては、あまり大きな進展があったとはいえず、30 年来の未解決の問題が多く残されている。

我々はこれまでに、世界に先駆けてウィークビーム-走査型透過電子顕微鏡 (Weak-Beam Scanning Transmission Electron Microscopy: WB-STEM) 法と名付けた新しい顕微鏡観察法を開発した。この方法は、実用材料に典型的な不均一な材料であっても、中性子照射損傷特有の微細な欠陥集合体を、従来法とは桁違いに広い領域にわたって高分解能で観察できる新しい方法であり、この手法を、革新炉材料に適用することによって、革新炉材料の照射損傷研究を新たなステージに引き上げることが期待される。また、より高温での使用が想定される革新炉では、微細な欠陥集合体の高温挙動を理解することが材料の耐照射性向上に欠かせない。

本研究では、現段階では高価な収差補正器付き透過電子顕微鏡 (Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy: AC-TEM) のみに適用可能である WB-STEM 法を、汎用で安価な電子顕微鏡でも可能にする方法を開発するとともに、高価な電子顕微鏡内では困難な、放射化材料の高温 (500℃以上) その場観察を可能にする。これによって、より高温環境にさらされる次世代炉材料で形成される照射欠陥集合体の安定性などを、高精度で明らかにできるようにすることを目的とする。また、この WB-STEM 法をキーテクノロジーとすることに加えて、我々が有する 3D-AP やナノインデント等による微細機械試験等を組み合わせ、革新炉材料の照射後実験研究の国際ハブとしてのプラットフォームを構築し、東北大金研大洗センターで最新の照射後実験施設群を利用した国際共同利用・共同研究を発展させることを目的とする。

平成 30 年度から令和 3 年度までの実施内容と成果は以下の通りである。

1) 汎用電子顕微鏡による照射試料中微小欠陥の広領域高分解能観察手法の開発

本研究では、AC-TEM のみに適用可能であった WB-STEM を、安価な熱電子銃型電子銃を搭載した汎用電子顕微鏡でも可能にする特殊絞りおよび電流制御基板からなる WB-STEM パッケージを開発し、市販化した。また、WB-STEM 法において転位組織像と同時に取得される収束電子線回折 (CBED) から、観察領域の膜厚と結晶方位をより正確に評価するための新規解析ソフト FeT を開発した。これにより、複雑なナノ組織を有する革新炉・革新炉材料においても、AC-TEM に近い品質で精度よく照射欠陥の定量解析を実現できるようになった。

2) 放射化試料の電子顕微鏡内高温その場観察手法の開発

電子顕微鏡内で放射化材料の高温（500℃以上）その場 WB-STEM 観察を可能にする着脱式二軸傾斜加熱ホルダーを開発した。

あらかじめ電子顕微鏡を模擬した環境内で、起こりうる汚染・故障事象を再現し、その場合の緊急対策方法を整理することを目的として、予備実験チャンバー内で加熱ホルダーの起動・耐久試験を行った。それにより、実際の電子顕微鏡内で安定した高分解能・高時間分解能を実現できる新規ホルダーの開発に成功した。

3) 微小欠陥の転位運動への障害物強度および熱的安定性

我々の開発したその場 WB-STEM や 3D-AP など最新の微細組織分析で獲得される構造情報を機械特性や熱的安定性につなげるために分子動力学シミュレーションを行った。1 つは、転位ループと転位との相互作用が硬化に及ぼす影響について、もう 1 つは、相分離が硬化に及ぼす影響について計算科学的な因子探索を実施した。

平成 30 年度から令和 2 年度までに、転位ループの安定性および転位ループ同士の衝突合体挙動を調べ、転位ループへの Cr 原子偏析濃度が高くなるにつれて転位ループ同士が合体する確率が高くなることを明らかにした。また、刃状転位の運動に対する転位ループの障害物強度を調べ、転位ループのサイズが小さい場合には転位ループは刃状転位に吸収される場合もあること、サイズが大きい場合にはサイズが大きくなるほど障害物強度が大きくなることを明らかにした。

以上を踏まえ、令和 3 年度は、2 元系 Fe-Cr 合金（H82H 鋼やクロム系 ODS 鋼のモデル合金）について、分子動力学シミュレーションを用いて、転位ループによる最大せん断応力の上昇量を調べて硬化量への寄与を評価した。計算機上で、Fe 中の Cr 相分離の度合いを調整して中性子照射済み Fe-Cr 合金から実験的に得られた微細組織を良く再現した上で、Fe-Cr 合金マトリックスに種々の転位ループを導入し、運動転位と転位ループとの相互作用をシミュレーションした。最大せん断応力の上昇すなわち硬化に対しては、Cr 相分離の効果が大きく寄与するが転位ループの効果は顕著ではないことが分かった。

4) 転位ループ解析アルゴリズムの自動化

項目 1)、2) の開発によって向上した画像取得の精度およびビッグデータに合わせ、より多くの転位ループを解析する必要が生じる。そこで本研究では、専用のワークステーションに MATLAB (MATLAB, The MathWorks, Inc.) の動作環境を構築し、転位ループの自動解析アルゴリズムを確立した。微小欠陥を自動認識するプログラムを WB-STEM 像に適用しながら、検出フェーズで必要な特徴量（コントラスト閾値やループサイズ初期値）および出力する構造・形態パラメータを決定した。広領域高分解能での転位・ループのひずみマップ計測ソフトの開発を完了した。転位ループのサイズ分布や数密度など構造・形態パラメータの自動計測を可能にした。その結果、サポートベクターマシンを用いた転位ループ認識による、転位ループ数密度の自動測定を可能にした。

5) 照射試料の微細組織分析

その場 WB-STEM 焼鈍実験、転位ループ自動解析、試料結晶方位・膜厚の自動解析などの本研究で開発した手法を用いて、Fe-Cr 系 ODS 鋼、F82H 鋼など、革新炉候補材に応用して、機械的特性と微細組織との関連を調べた。この中のいくつかの成果を以下に述べる。

ODS 鋼 中性子照射材は、600℃まで焼鈍試験を行い高い耐照射損傷特性の原因である酸化物粒子の構造安定性を評価した。F82H 鋼では、中性子照射材とイオン照射材に硬さ試験、3D-AP 計測を実施し、室温から 525℃まで、その場 WB-STEM 焼鈍実験により転位ループなど照射欠陥集合体の熱的安定性を評価した。それにより、従来の静的な照射欠陥分析では分からなかった照射欠陥集合体－転位複合体の形成など照射脆化機構における新しい素過程が見つかった。データ蓄積や転位ループ解析は島根大学と共同で行い、転位ループ自動解析は、簡便かつ客観的で高精度な画像解析法としてその意義を示した。

さらに、微細組織による硬化量をより深く理解するために、モデル合金である 2 元系 Fe-Cr 合金を引張試験・WB-STEM 観察・3D-AP 観察・分子動力学シミュレーションで系統的に調べた。国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の理論計算グループと連携し、モデル合金系では、Cr 相分離の効果が大きく硬化に寄与することが明らかになった。これはモデル合金では、相対的に転位ループの寄与が低いことを示している。

6) 国際ハブとしてのプラットフォーム構築

平成 30 年度に文部科学省から「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」に認定された国立大学法人東北大学金属材料研究所の国際共同研究の重要施設として、附属量子エネルギー材料科学国際研究センターに共同研究プログラムの受け入れ、本研究で開発する新手法等を用いた共同研究を推進した。令和 3 年度までに海外より 28 件の微細組織観察の共同利用申請を受け付けた。コロナ禍により海外からの訪問者は減少したが、一部の共同研究に関しては東北大にて代行することにより可能な限り共同研究を遂行した。上記拠点は中間評価で S 評価を受けたが、その中で当センターの貢献も大きいことが明記された。

7) 研究推進

定期的な連絡会議を開催し各研究機関間の連携を図るとともに、上記より得られた結果を取りまとめ、プロジェクトの効率的な運営に資した。令和 2 年度以降は、コロナ禍により対面会議は開催できなかったが、手法の開発状況や分析への適用状況などの進捗確認をリモートにて頻繁に行い、研究進捗を適切に把握した。また、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の再委託担当者を国立大学法人東北大学金属材料研究所の客員教授として招聘し（令和 2-3 年度）、連携をさらに密接にした。

今後の展望・将来の見通しとしては、本研究で構築した最先端の照射材料微細組織分析群を活用することによって、さらに様々な革新炉材料の照射損傷・劣化機構の解明、これらの理解を基にした新規革新炉材料の開発に有効に活用されることが期待される。金属材料研究所は、令和 4 年度以降も、文部科学省より「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」として認定されており、ポストコロナでは多くの海外からの利用者也増加すると期待される。

1. はじめに

次世代革新炉の安全性向上には、構造材料の照射損傷に伴う劣化機構の解明と、それに基づいた対策や新たな材料開発が必要である。他の研究開発と決定的に違う点は、最終的に安全性向上につなげるためには、実機に近い中性子照射を行ない放射化した試料で何が起きているかを実際に調べて理解することが不可欠な点である。

中性子照射損傷研究は 50 年以上にわたる歴史とデータの蓄積、分析手法の進歩にもかかわらず、今なお不明な点が数多く存在する。照射損傷組織は、主として(1)高速中性子による原子の弾き出しに端を発して形成される微細な欠陥集合体と、(2)実用材料中に含まれる様々な不純物や合金元素が照射による二次的影響として形成される微細なクラスター・析出物・偏析の 2 種類に分けられるが、実際にはこれらの複合体が形成する場合も多く、個々の材料における損傷メカニズムは極めて複雑かつ多様である。

今世紀に入り、元素の 3 次元空間分布を原子スケールに近い分解能で直接測定できる 3D-AP 法が大きな進展を遂げ、微細なクラスター・析出物・偏析形成過程の理解は大きく進んだ（我々のグループも大きく貢献してきた）。一方で、微細な欠陥集合体の分析手法に関しては、あまり大きな進展があったとはいえ、30 年来の未解決の問題が多く残されている。

我々はこれまでに、世界に先駆けて WB-STEM 法と名付けた新しい顕微鏡観察法を開発した。この方法は、実用材料に典型的な不均一な材料であっても、中性子照射損傷特有の微細な欠陥集合体を、従来法とは桁違いに広い領域にわたって高分解能で観察できる新しい方法であり、この手法を、革新炉材料に適用することによって、革新炉材料の照射損傷研究を新たなステージに引き上げることが期待される。特に、より高温での使用が想定される革新炉では、微細な欠陥集合体の高温挙動を理解することも材料の耐照射性向上に欠かせない。

本研究では、現段階では高価な AC-TEM のみに適用可能である WB-STEM 法を、汎用で安価な電子顕微鏡でも可能にする方法を開発するとともに、高価な電子顕微鏡内では困難な、放射化材料の高温（500℃以上）その場観察を可能にする。これによって、より高温環境にさらされる次世代炉材料で形成される照射欠陥集合体の安定性などを、高精度で明らかにできるようにすることを目的とする。また、この WB-STEM 法をキーテクノロジーとすることに加えて、我々が有する 3D-AP やナノインデントによる微細機械試験等を組み合わせ、革新炉材料の照射後実験研究の国際ハブとしてのプラットフォームを構築し、国立大学法人東北大学金属材料研究所大洗センター（以下、「東北大金研大洗センター」と略す。）で最新の照射後実験施設群を利用した国際共同利用・共同研究を発展させる。なお、本研究が採択された平成 30 年度には、国立大学法人東北大学金属材料研究所は、文部科学省より「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」に認定された。当センターはその重要施設として位置づけられ、海外からの渡航旅費が支援されている。

2. 業務計画

2.1 全体計画

我々はこれまでに WB-STEM 法が原子炉材料研究に非常に有効な新分析手法であることを実証したが、現段階では高価な収差補正器付き透過電子顕微鏡（Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy: AC-TEM）のみに適用可能である。本研究では、汎用で安価な電子顕微鏡でもこの WB-STEM 法を可能にする方法を開発するとともに、高価な電子顕微鏡内では困難な、放射化材料の高温（500℃以上）その場観察を可能にする。これによって、より高温環境にさらされる次世代炉材料で形成される照射欠陥集合体の安定性などを、高精度で明らかにできるようにする。

また、この WB-STEM 法をキーテクノロジーとするのに加えて、我々が有する 3 次元アトムプローブ（ナノスケールの分解能を持つ 3 次元元素分析法）やナノインデントによる微細機械試験等を組み合わせ、革新炉材料の照射後実験研究の国際ハブとしてのプラットフォームを構築することが大きな目的である。国内に稼働中の照射炉が存在しないため、当面は海外の照射炉を利用せざるを得ないが、その海外の研究者と我が国の研究者の共同研究として、海外で中性子照射を行い、東北大金研大洗センターで最新の照射後実験施設群を利用した国際共同研究を発展させる。

4年間の全体計画を表2.1-1に、開発内容の全体像を図2.1-1に、研究組織を図2.1-2にまとめる。

表2.1-1 本研究の全体計画

研究項目	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度
汎用電子顕微鏡による、照射試料中微小欠陥の広領域高分解能観察手法の開発（東北大学）	特殊CL絞り	光学系の改造	収束電子線回折図形の自動解析による局所膜厚と結晶方位の同時計測ソフト	
放射化試料の電子顕微鏡内高温その場観察手法の開発（東北大学）		放射化材料用加熱ホルダーの開発 予備実験チャンバー作製と安全確認		
転位ループ解析アルゴリズムの自動化（島根大学）	アルゴリズム検証	広領域高分解能での転位・ループのひずみマップ計測ソフトの開発		
照射試料の微細組織分析（東北大学、島根大学）		機械特性評価, APT測定 (ODS鋼, F82H鋼, など)		
微小欠陥の転位運動への障害物強度および熱的安定性 (JAEA)		転位運動への障害物強度の計算機シミュレーション 熱的安定性のモンテカルロシミュレーション		
成果まとめと報告書の作成（東北大学）	各年度でまとめ			

★ : 開発装置・ソフトウェアのアウトプット

★ : 年度報告書のアウトプット

汎用WB-STEMの開発 (H30実装) 放射化材料の高温その場観察

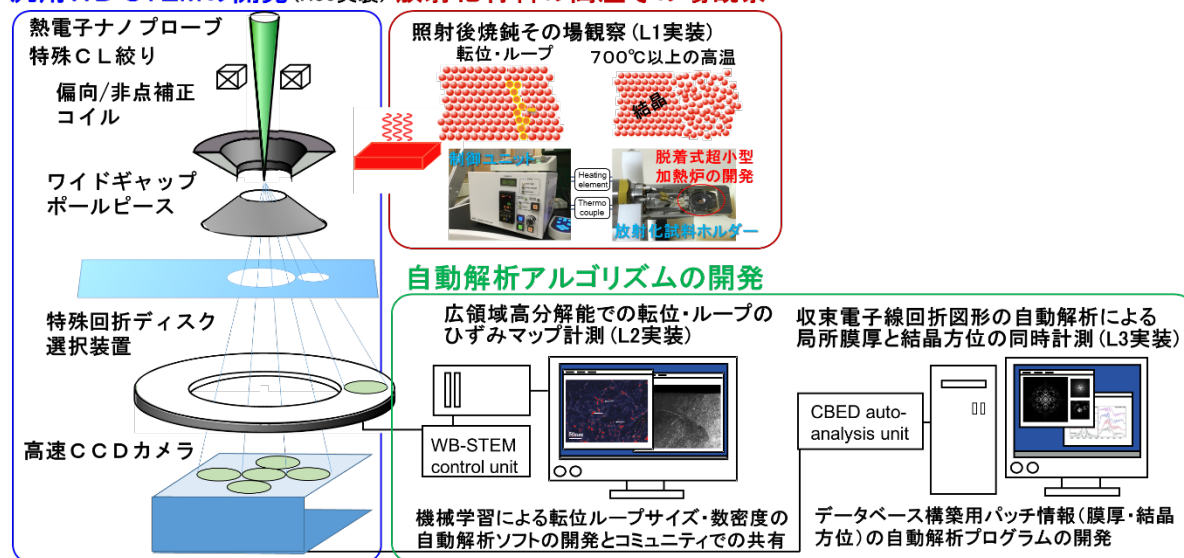


図 2.1-1 開発内容の全体像

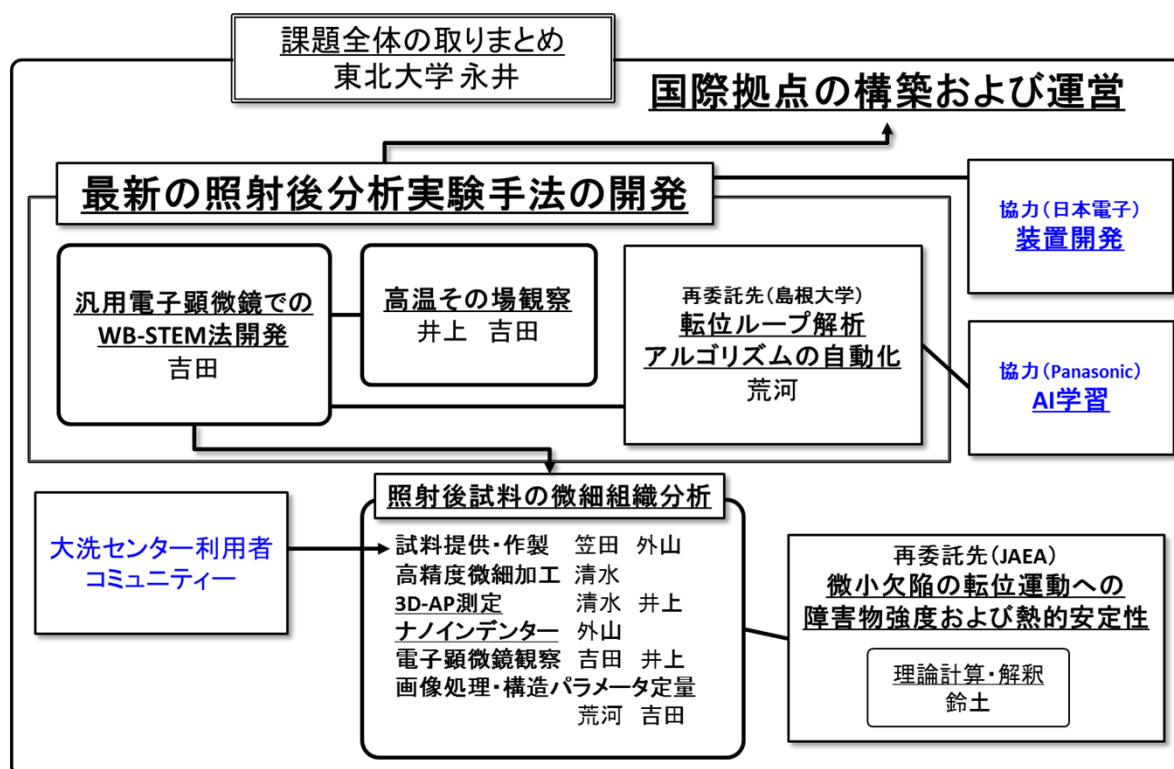


図 2.1-2 研究組織

3. 実施内容および成果

3.1 汎用電子顕微鏡による照射試料中微小欠陥の広領域高分解能観察手法の開発【H30-R3】

本研究では、AC-TEM のみに適用可能であった WB-STEM を、安価な熱電子銃型電子銃を搭載した汎用電子顕微鏡でも可能にする特殊絞りおよび電流制御基板からなる WB-STEM パッケージを開発し、市販化した。また、WB-STEM 法において転位組織像と同時に取得される CBED から、観察領域の膜厚と結晶方位をより正確に評価するための新規解析ソフト FeT を開発した。これにより、複雑なナノ組織を有する革新炉・革新炉材料においても、AC-TEM に近い品質で精度よく照射欠陥の定量解析を実現できるようになった。

3.1.1 特殊コンデンサーおよびハイコントラスト絞りの設計開発

フィールドエミッション (Field Emission: FE) 型に比べ圧倒的に輝度が落ちる熱電子銃 (LaB₆結晶) 型電子銃を用いての WB-STEM の開発では、照射系および検出系の両方で幾何学的な電子損失は許されない。本研究では、回折ディスク偏向コイル系より上部の対物レンズハイコントラスト絞りを代用し、WB-STEM 観察に用いる散乱ベクトル g の回折ディスクを選択する新しい電子光路を設計した。そして、Kossel-Möllenstedt 縞に起因する等厚干渉縞などの偽像が消える最適な検出角 α_d を与えるハイコントラスト対物レンズ絞り (High Contrast Aperture: HCA) に対して、最大の収束半角 α_p を有するナノプローブを作製する特殊コンデンサーレンズ絞りを設計開発した。

図 3.1-1 に、作製した変則穴径コンデンサーレンズ絞り (Condenser Lens Aperture: CLA) (CLA, EM-Z181951CLAPD) および HCA (HCA, EM-Z181952HCOAF) を示す。特に重要な設計値 $67(\pm 4)\mu\text{m}\phi$, $34(\pm 3)\mu\text{m}\phi$, $13(\pm 2)\mu\text{m}\phi$ の CLA は走査電子顕微鏡を用いた穴径計測を行いそれぞれ $68.4\mu\text{m}\phi$, $32.0\mu\text{m}\phi$, $12.8\mu\text{m}\phi$ と定めた。

次に、図 3.1-2 に示すように 200kV 級汎用透過電子顕微鏡 (JEM-2100plus, 日本電子) の CLA および HCA を変則穴径 CLA および HCA と交換した。当該汎用電子顕微鏡では、熱電子銃 LaB₆結晶は Emission 電流 90-110 μA の範囲において、TEM 空間分解能 0.14nm および STEM 空間分解能 1.0nm が標準仕様となっている。図 3.1-3 には、変則穴径 CLA を用いた場合でも通常の TEM 観察を可能とする照射系非点補正電流制御基板を示す。

図 3.1-4 に、10 分毎に撮影した固定絞りの実空間像を積算した画像を示す。標準試料である平均直径 2.1nm の白金ナノ粒子 (島状成長) から算出した経時ドリフト量最大値は 0.121 $\mu\text{m}/\text{h}$ となり標準的な固定絞りのドリフト量 (0.2 $\mu\text{m}/\text{h}$) 以下にあることが確認された。また、時間経過に伴いドリフト量に減少傾向があること、各実空間像中に特筆した解像度劣化が見られないことから、WB-STEM 像の撮影時の数分間の露光時間中では CLA のドリフトは問題にならないことが確認された。

次に、 $68.4\mu\text{m}\phi$ の CLA を使用時の高分解能 TEM 像から対物レンズの 2 回非点収差の経時変化を測定した。図 3.1-5 に示すように、撮影倍率 150,000 倍の高分解能像を 5 分毎に記録して、フーリエ変換像中に見られるコントラスト伝播関数 (Sin 関数) の対象性を比較した。45 分間の計測時間において対物レンズの非点収差は確認されず、矢印に示される像ボケは試料の経時ドリフト (1 $\mu\text{m}/\text{h}$) によって説明された。以上の性能計測によって本研究では導入した絞りに振動およびチャージアップといった問題点は無く、電流制御基板も設計通り機能していると結論した。

印加電圧を従来の 1.6 倍にパワーアップしたコンデンサーレンズ制御コイルの動作確認を図 3.1-6(a)-(f)に示す。これは蛍光板下の CCD カメラで撮影した像であり、本研究で開発した CLA で形成した電子ビームの形を表している。コンデンサーレンズの非点収差補正コイル (CL stig) の印加電圧値を変えることで、図 3.1-6(a)にみられるような、通常の TEM 像を撮影する円盤状のビームから、図 3.1-6(e)のような一次元干渉像を撮影する特殊ビームまで連続的に変形する。それぞれの電圧印加(a) CL stig: $x=0.18$, $y=0.07$; (b) CL stig: $x=1.13$, $y=0.55$; (c) CL stig: $x=-0.62$, $y=-0.41$; (d) CL stig: $x=-0.3$, $y=0.87$; (e) CL stig: $x=0.65$, $y=-0.73$; (f) CL stig: $x=0.18$, $y=0.04$ (単位:V) における経時的変化量は測定誤差 ($\pm 0.01V$) 以下で正常であることを確認した。また、電流制御基板 (EM-Z03270TCLSUP) の出力範囲にも問題なく、収束電子線回折や WB-STEM 観察が実施可能なことを確認した。

以上、本研究成果として (1) 回折ディスク選択器 (2) 変則穴径絞り (3) 照射系非点補正電流基板を開発し性能評価を行った。これらの特殊改造は令和 2 年 4 月より WB-STEM パッケージとして日本電子 (株) より販売され、すでに大学・企業に導入されている。

本研究では、WB-STEM 法において転位組織像と同時に取得される CBED 図形から、観察領域の膜厚と結晶方位をより正確に評価するための新規解析ソフト FeT を開発した。以下に、国際共同利用・共同研究のユーザーからの膜厚計測への要望と FeT ソフト開発へ至る経緯を整理して報告する。

図 3.1-7 は、CBED 法の模式図を示す。CBED 法は結晶試料に 10nm 以下の収束プローブを入射し、透過ディスクおよび特定の回折ベクトル g に対応する回折ディスク内の干渉パターンや HOLZ 線 (高次ラウエ帯の Bragg 散乱による線) を取得する電子線回折法である。図 3.1-8 は、HOLZ 線を用いた格子ひずみの測定精度を一般的な手法と比較した概要図を示す。CBED 法はナノスケールの空間分解能でラマン分光や X 線回折と同等の精度を実現できる手法である。ここで、GPA (Geometrical Phase Analysis) は干渉法で撮影した結晶格子からの実空間の格子ひずみ定量法である。

図 3.1-9 は、中性子照射された鉄鋼材料 (低合金鋼) から $BCC\text{-Fe}[111]$ 近傍の 2 波条件において撮影した CBED 回折図形および透過ディスクおよび回折条件 $g=1-10$, $(g, 4g)$ における $2g$ ディスクで撮影された WB-STEM 像である。加速電圧 200kV の電子の波長は相対論補正により 0.0025nm であり、また、 $BCC\text{-Fe}$ における $2g$ 回折 ($g=1-10$) は 0.0987 nm^{-1} である。よってブラッグ則により開発した $32.0\mu\text{m} \phi$ CLA の収束半角 α_p および $25\mu\text{m} \phi$ HCA 検出角 α_d はどちらも 6.2mrad と一義的に定義された。このとき、矢印(i)で示される透過ディスクと矢印(ii)で示される $2g$ ディスクは同一サイズであり、 g ディスクを含めてすべてのディスクが重なり無く接している。この汎用電子顕微鏡での WB-STEM イメージング実現のために必要とされる、理想的な回折条件において、WB-STEM 像中の矢印(iii)に示される $1/2\langle 111 \rangle$ 型転位ループに対応するドットコントラストは 5.05nm であり、矢印(iv)に示されるドットコントラストは 3.32nm であった。これらの結果から汎用 WB-STEM で数 nm の微小な転位ループが可視化できることが証明された。

この汎用 WB-STEM 像では、集束イオンビーム試料 (Focused Ion Beam : FIB) 試料のような厚さ 150nm を超える厚膜試料中の転位ループなどの照射欠陥を容易に観察できる。もし、WB-STEM 像と同じ局所領域で CBED 図形を計測し膜厚を測定することができるようになれば、転位密度や転位ループの数密度を高精度に評価できるようになり、機械的特性の理解を大きく進展させるこ

とができる。そこで、本研究では、WB-STEM 像撮影時のナノプローブ走査を停止した時にフラウンホーファー回折の生じる無限遠の検出器面に形成される CBED 図形を CCD カメラで撮影できるようにした。CBED 図形中の干渉縞 (Kossel-Möllenstedt fringes) から消衰距離 ξg と膜厚 t を求める計測法を国際共同利用のユーザーに提供した。国際共同利用の枠組みにおいて米国カリフォルニア大学が F82H 鋼イオン照射材の膜厚計測 (令和元年度成果報告書 3.5.2 に記載)、中国北京科学技術大学が F82H 鋼中性子照射材に膜厚計測を実施した。

図 3.1-10(a)および図 3.1-10(b)には、F82H 系合金 (中国製) の中性子照射材 (0.3dpa) から撮影した従来 TEM 像と等厚干渉縞によって膜厚を測定するための 2 波励起条件まで試料を傾斜した場合の明視野 TEM 像を示す。図 3.1-10(b)では、転位が存在する位置まで、薄膜試料の表面から数えて 5 本の等厚干渉縞がある。これにフェライトの消衰距離 ξg を 41nm と近似して乗じることで、膜厚 t は 205nm と推計された。この試料は、従来 TEM 法では 205nm の厚膜部分を透過して微小な転位ループを観察することはできなかった。ここでいう中性子照射欠陥としては、直径 5nm 以下の転位ループが想定されている。事前のビッカース硬さ試験によって、中性子照射による硬化量 ΔH_v は 42.2 N/mm² と見積もられている。中性子照射によって形成した自己格子間原子が集合した微小な転位ループが存在していることは間違いない。しかし、図 3.1-10 (b)に示されるような急峻な膜厚変化を伴った FIB 試料から微小な転位ループを計測するには非常に高度な電子顕微鏡の操作が必要となっている。図 3.1-10(a)および図 3.1-10(b)で示される 2 種類の TEM 像を撮影する場合の試料傾斜の違いはおおよそ 1.2-1.4 度と小さいが、実用鉄鋼材料は多結晶中に様々なバーガースベクトルを有する転位が不均一に分布しているため、TEM 像のコントラストが大きく変化する。この結果は、従来法では転位組織の観察と正確な膜厚評価を両立することは難しいことを示している。

一方で、本研究開発の WB-STEM 法では、F82H 系合金 (中国製) の中性子照射材中の照射欠陥イメージングおよび膜厚測定に成功した。図 3.1-11(a)および図 3.1-11(b)には、それぞれ図 3.1-10 と同じ領域で撮影した明視野 WB-STEM 像および挿入図で示される $g = -1-10$, (g , $3g$), $2g$ の結晶方位で撮影した暗視野 WB-STEM 像を示す。図 3.1-11(c)および図 3.1-11(d)はそれぞれ図 3.1-11(a)および図 3.1-11(b)中の四角く囲んだ領域からの高倍率像である。明視野と暗視野で同じ位置 (図中の赤丸) に反転したコントラストで粒状のひずみ場が観察され、これが未焼鈍の F82H 系合金 (中国製、0.3dpa) に照射欠陥転位ループがあることが本研究の WB-STEM によって確認された。

次に、同一の結晶粒から撮影した CBED 図形と干渉縞間隔の K-A プロットを図 3.1-12 に示す。消衰距離 $\xi g = 39.5 \pm 2.2$ nm、膜厚 $t = 217 \pm 8$ nm と計算された。図 3.1-10(b)に示したように、従来 TEM では、41 nm 間隔の等厚干渉縞から 205-246 nm 程度と推察していた試料膜厚を CBED 法の導入により、実測できるようになった。WB-STEM 像と CBED 図形は、同じ試料傾斜で撮影でき、この結果は転位組織観察と膜厚評価が同時にできるようになったことを示す。本国際共同利用では、さらに 300℃と 500℃ で 15 分間焼鈍処理を行った試料 (ビッカース硬度は照射前の 42.2 N/mm² から 300℃焼鈍で 14.9 N/mm²、500℃焼鈍で 2.9 N/mm² まで減少が確認) についても WB-STEM 法を用いた照射欠陥解析を行い、照射硬化の回復挙動を定量解析することに成功している (令和 2 年度成果報告書 3.1.1.2 に記載)。焼鈍によって転位密度が減少し、比較的大きな転位ループが残ることが確認された。

最後に、前述の国際共同利用の応用例に示されたように、汎用 WB-STEM は従来 TEM よりも簡便に膜厚計測および転位組織観察を実現できるようになった。しかしながら、CBED 図形からの K-A プロット作成など解析方法では、専門的なサポートが必要であった。実際に、CBED 計測の経験のない利用者の場合、国際共同利用ハブの東北大学に 2 週間ほど滞在し、その中で 1 週間ほどの滞在期間を CBED 法の学習と解析法のトレーニングに要した。令和 3 年度では、この CBED を用いた膜厚解析に要する工程を自動化する新規解析ソフト FeT を開発した。FeT には、CBED 回折図形 Mbfitee を用いて計算した試料膜厚の干渉縞間隔 (D/g 値、図 3.1-13) が結晶方位毎に登録されている。実験者は WB-STEM による転位観察中にある特定の観察部位でナノプローブを停止し、CBED 図形から干渉縞間隔 (D/g 値) を FeT に入力することで、膜厚 (位置 p1 : 52nm, p2 : 120nm など) をその場で評価できるようになった。FeT を用いた膜厚自動計測例を図 3.1-14 に示す。実験結果の CBED 図形から読み取った第 1 干渉リング $D/g_{111} = 0.14$ (参照値)、第 2 干渉リング $D/g_{111} = 0.27$ (実測値)、第 3 干渉リング $D/g_{111} = 0.86$ (実測値) を入力値として膜厚 197.33nm が出力されている。本研究では、原子レベルの欠陥構造解析を行う 50nm 以下の薄膜領域からその場加熱実験を行う 150nm 以上の厚膜領域まで非常に簡便に膜厚解析を行えることを確認した。既設の結晶方位精密解析ソフト Quinto2 との併用により、「汎用電子顕微鏡による照射試料中微小欠陥の広領域高分解能観察手法の開発」項目として、①実空間の転位組織観察、②結晶方位解析、③局所膜厚評価を逆空間の電子回折の専門知識を使わないで実施できるようになった。WB-STEM による転位ループなど照射欠陥集合体の定量解析を行う場合には、200nm 四方の局所領域で正確なサイズ・数密度計測ができるようになった。具体的な応用例は、「3.5 照射試料の微細組織分析」に記す。

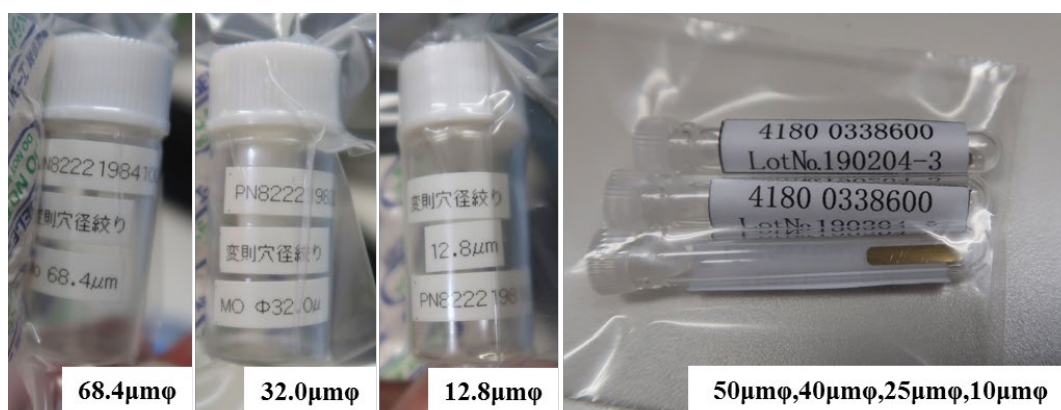


図 3.1-1 設計開発した変則穴径 CLA EM-Z181951CLAPD および HCA EM-Z181952HCOAF

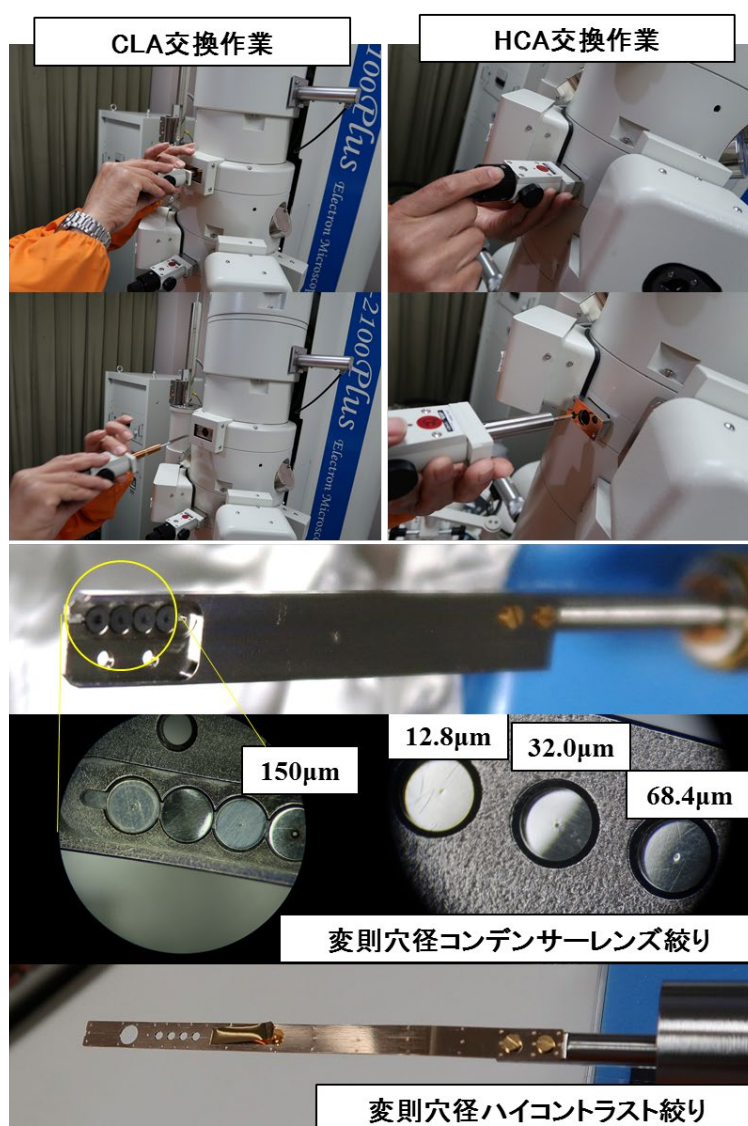


図 3.1-2 設計開発した変則穴径 CLA および HCA

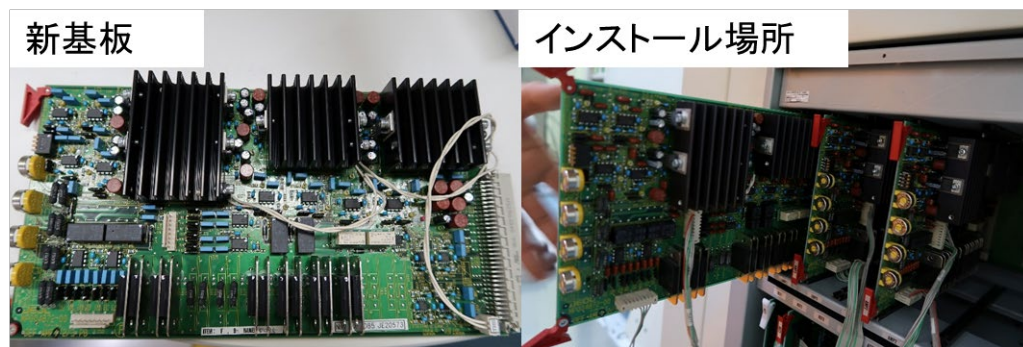


図 3.1-3 改修した照射系非点補正電流制御基板

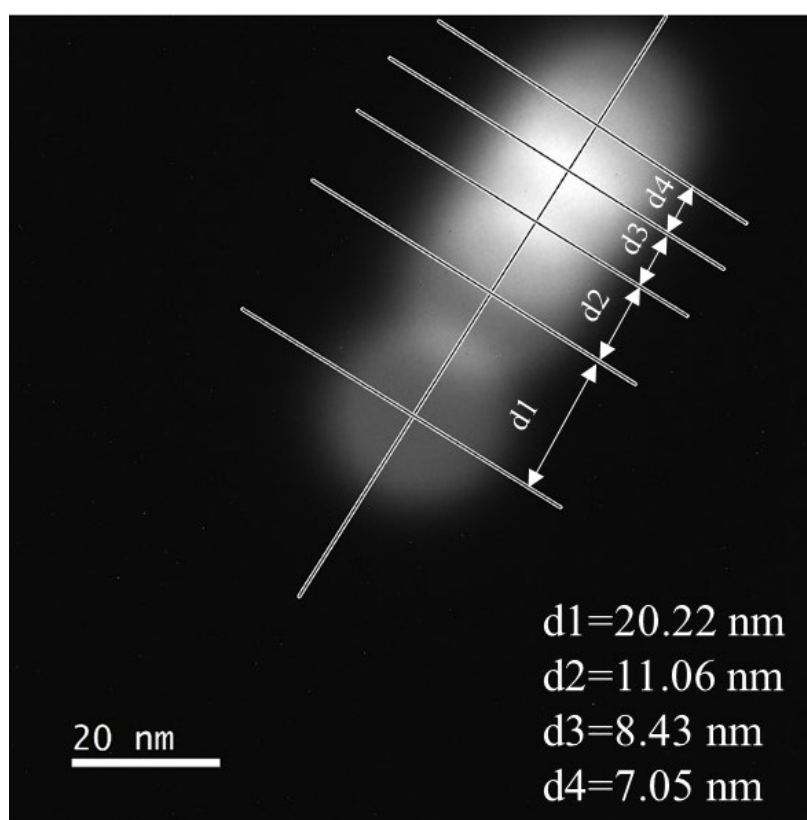


図 3.1-4 設計開発した変則穴径 CLA ($12.8 \mu\text{m} \phi$) の経時ドリフト測定

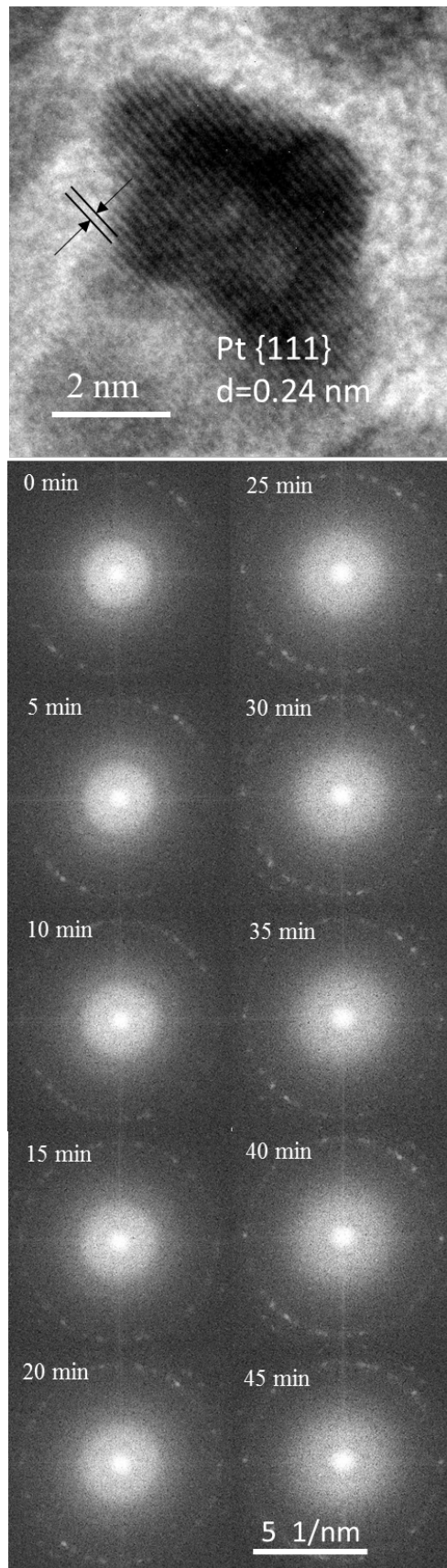


図 3.1-5 設計開発した変則穴径 CLA ($68.4 \mu\text{m}\phi$) の像影響評価

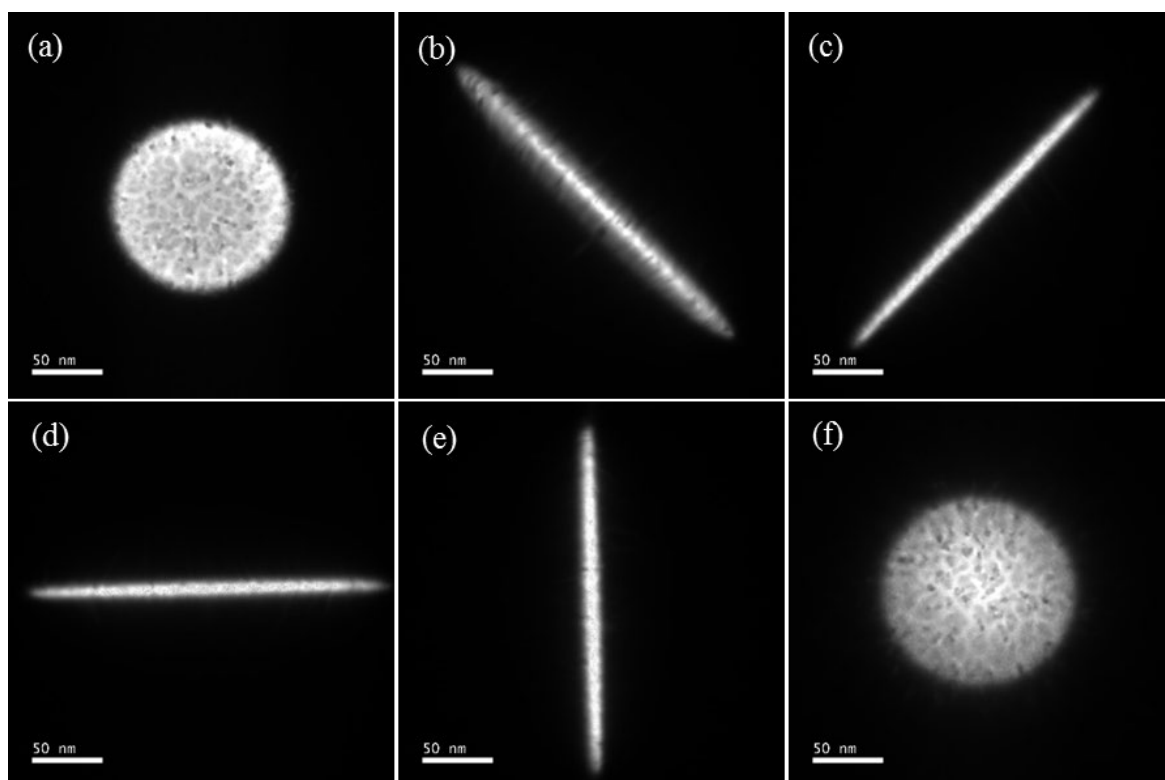


図 3.1-6 パワーアップしたコンデンサーレンズ非点収差コイルの性能確認

(a) CL stig: $x=0.18$, $y=0.07$; (b) CL stig: $x=1.13$, $y=0.55$; (c) CL stig: $x=-0.62$, $y=-0.41$; (d) CL stig: $x=-0.3$, $y=0.87$; (e) CL stig: $x=0.65$, $y=-0.73$; (f) CL stig: $x=0.18$, $y=0.04$ (単位:V)

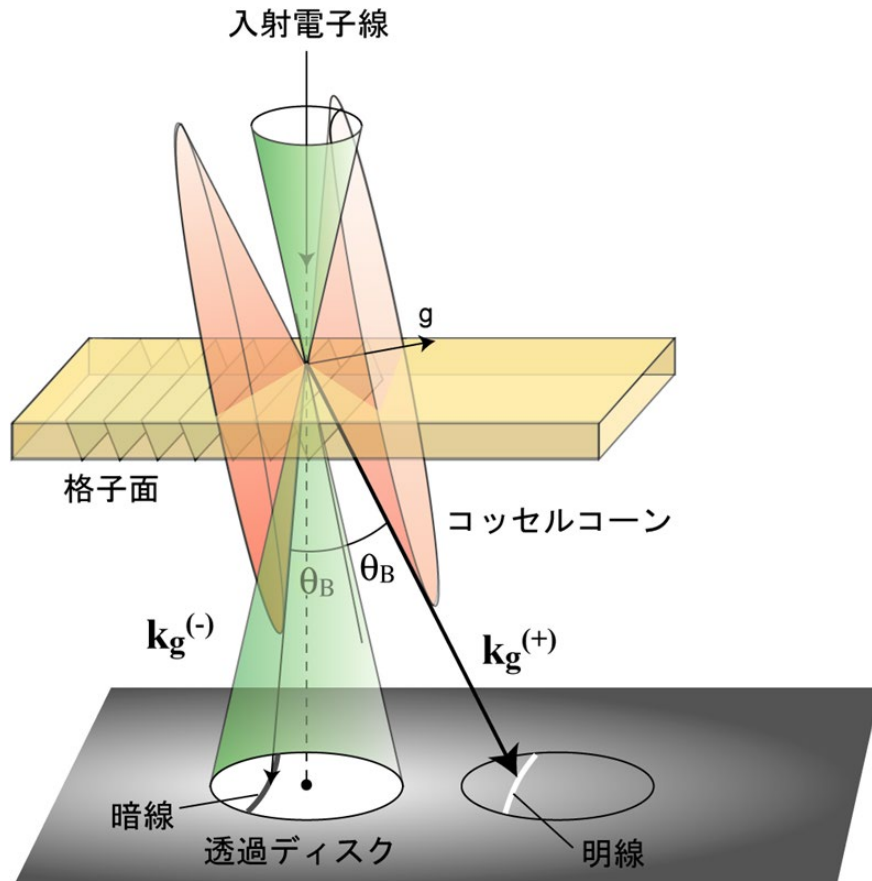


図 3.1-7 CBED 法の模式図

格子面のひずみ無し、回折ベクトル g に対応するコッセルコーンと入射電子プローブの切片を HOLZ 線とする

	probe/image	精度	空間分解能
ラマン分光	image	10^{-4}	0.1~1 μ m (xy方向) 10nm (z方向)
X線回折	probe	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	0.1~1 μ m
GPA	image	3×10^{-3}	2nm
CBED	probe	2×10^{-4}	1~10nm (xy方向) 10~100nm (z方向)

図 3.1-8 CBED 法の精度と位置分解能の比較

probe は逆空間の格子ひずみ解析、image は実空間の格子ひずみ解析を示す

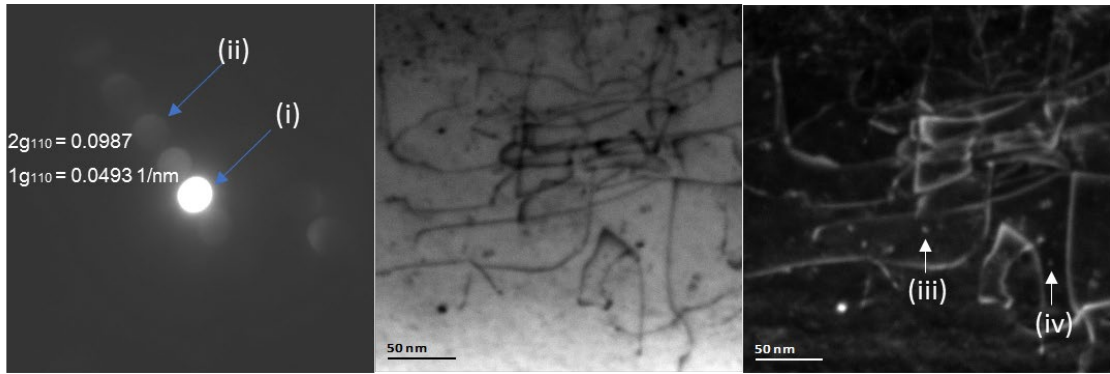


図 3.1-9 原子炉圧力容器鋼の転位組織分析、(i)透過ディスクと矢印(ii) 2g ディスク
(iii) 転位ループ (5.05nm) (iv) 転位ループ (3.32nm)

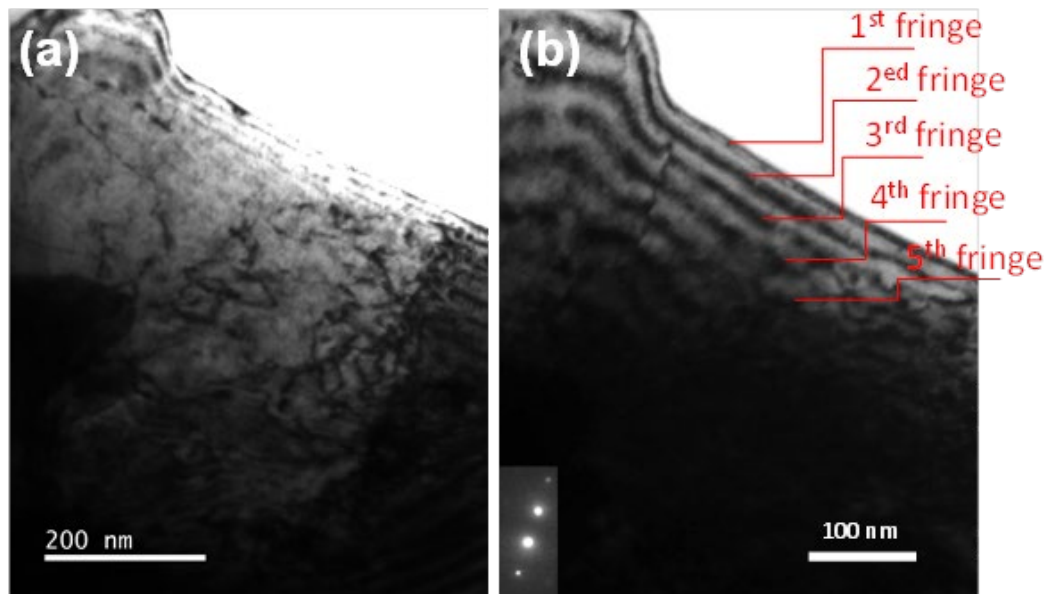


図 3.1-10 F82H 系合金（中国製）から撮影した明視野 TEM 像
通常の明視野 TEM 像(a)と 2 波励起条件の明視野 TEM 像(b)

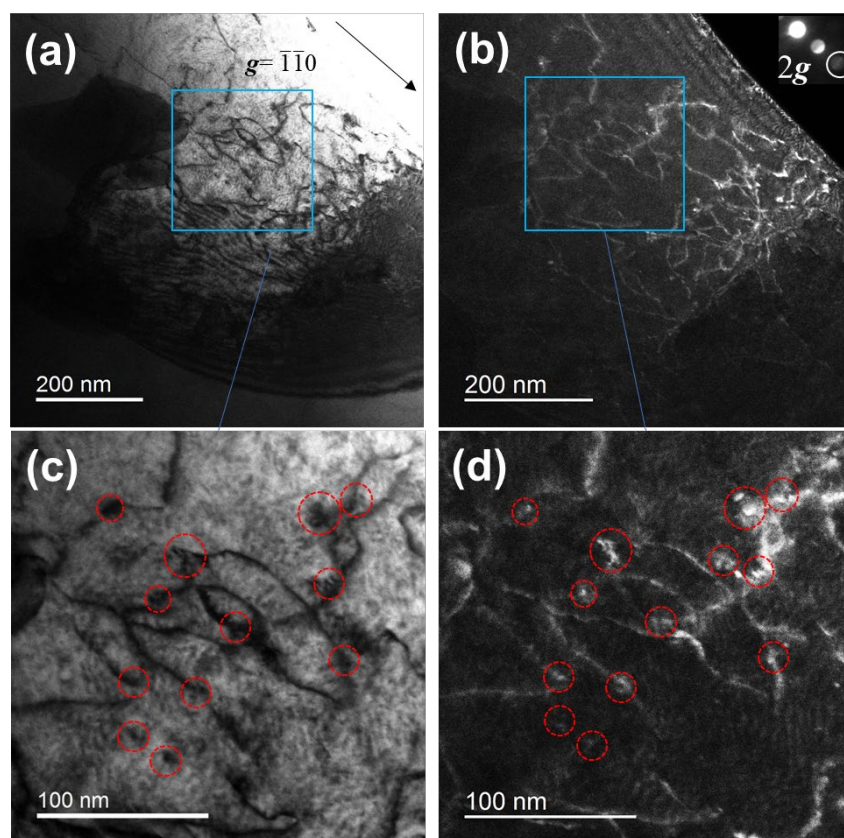


図 3.1-11 低倍率明視野 WB-STEM 像、暗視野 WB-STEM 像および高倍率像

図 3.1-10 と同じ領域で撮影した低倍率明視野 WB-STEM 像(a)，暗視野 WB-STEM 像(b)および高倍率像(c)と(d)，回折条件は挿入図で示される $g = -1-10$ ， $(g, 3g)$ ， $2g$ の結晶方位に対応する

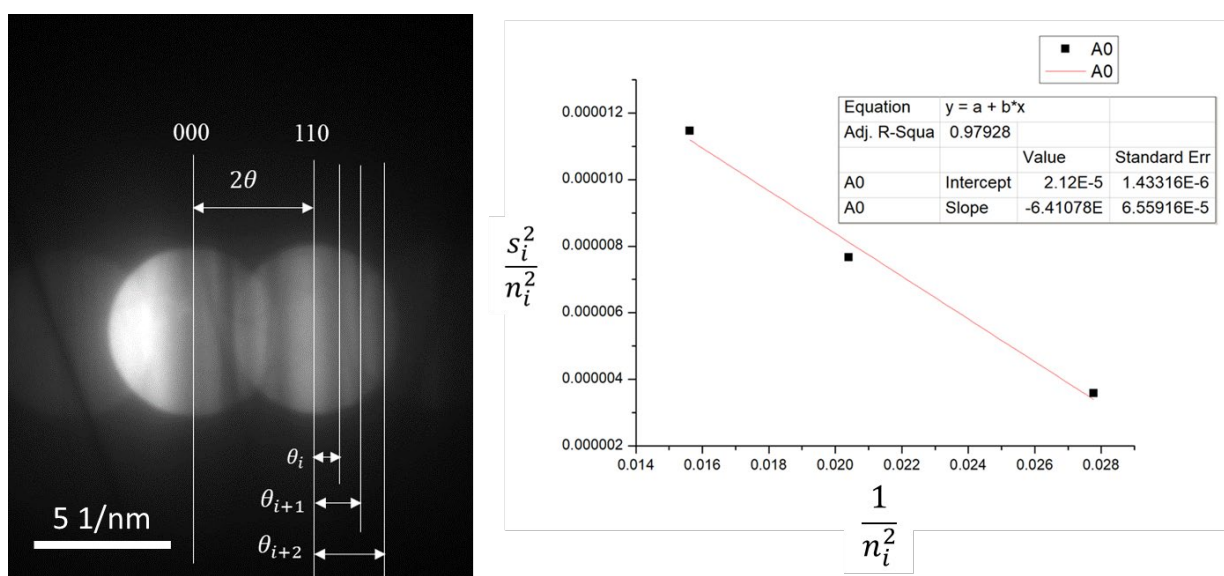
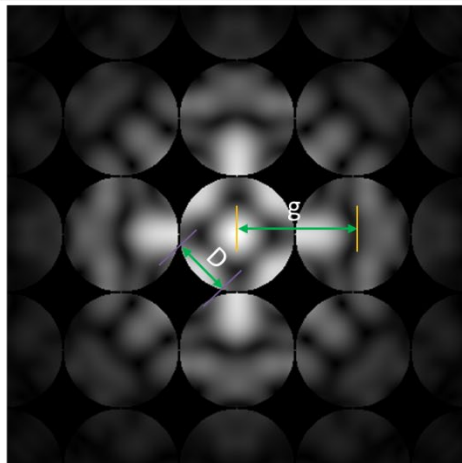
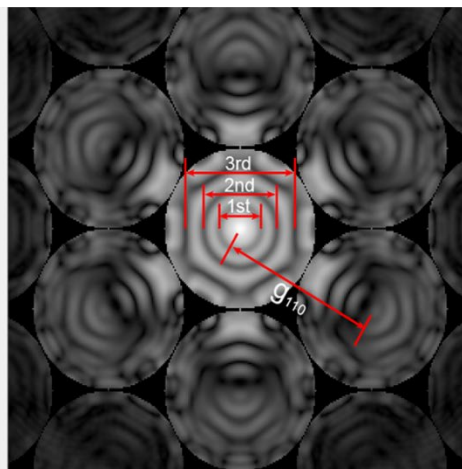
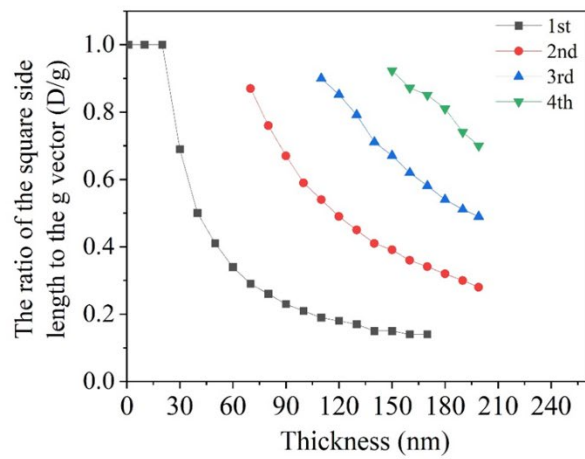
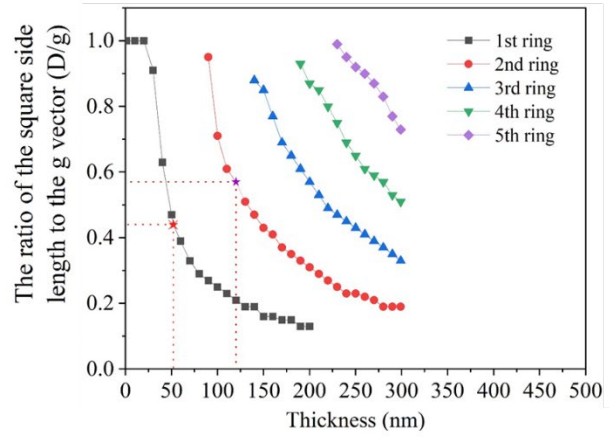


図 3.1-12 未焼鈍 F82H 系合金（中国製、0.3dpa）試料から撮影した CBED 図形と干渉縞間隔の K-A プロット

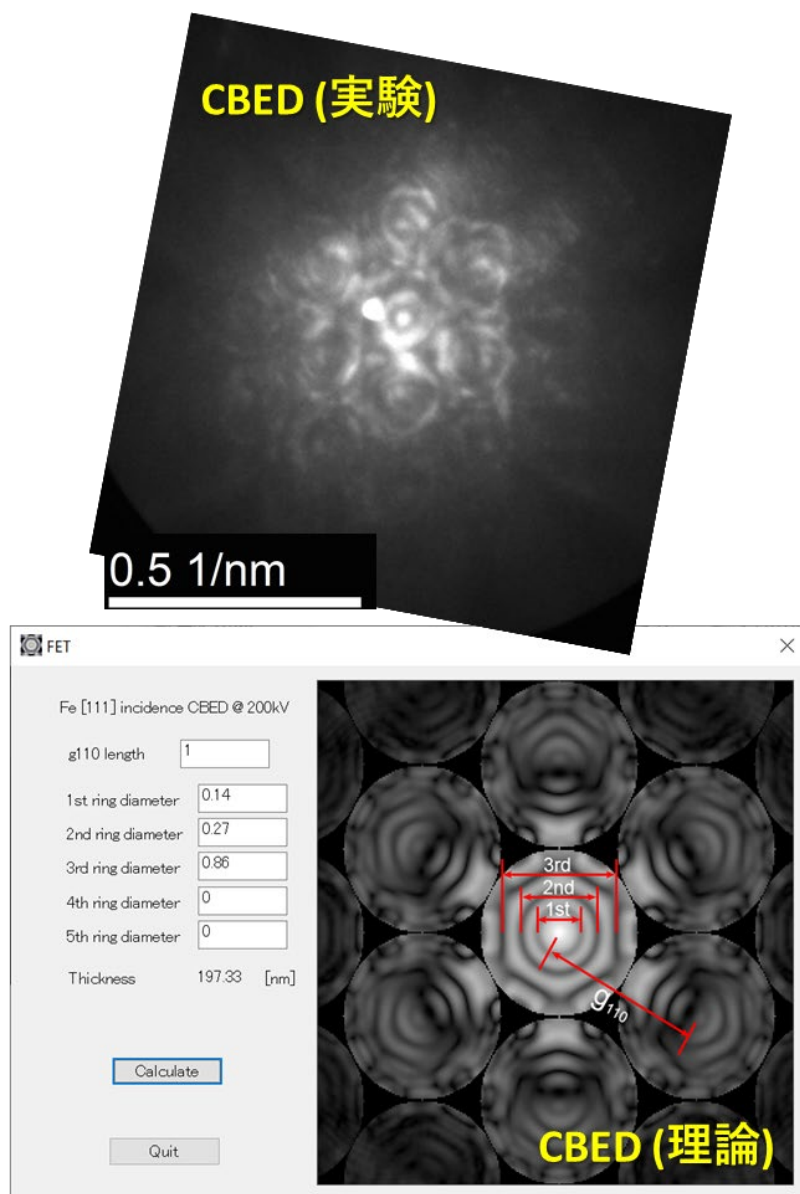


Simulated CBED pattern of Fe with 40 nm thickness under $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ zone axes



Thickness dependence of fringe distance in CBED patterns

図 3.1-13 Fe の BCC 格子における試料膜厚-干渉縞間隔 D/g 値のプロット
上段 $\langle 111 \rangle$ および下段 $\langle 100 \rangle$ 入射に対応する D/g 値の概略



第1干渉リング $D/g_{111} = 0.14$ (参照値)
 第2干渉リング $D/g_{111} = 0.27$ (実測値)
 第3干渉リング $D/g_{111} = 0.86$ (実測値)

図 3.1-14 厚膜領域での FeT を用いた膜厚評価

3.2 放射化試料の電子顕微鏡内高温その場観察手法の開発【H30-R2】

電子顕微鏡内で放射化材料の高温（500℃以上）その場 WB-STEM 観察を可能にする着脱式二軸傾斜加熱ホルダーを開発した。

電子顕微鏡を模擬した環境内で、起こりうる汚染・故障事象を再現し、その場合の緊急対策方法を整理することを目的として、予備実験チャンバー内で加熱ホルダーの起動・耐久試験を行った。

3.2.1 超小型加熱炉の設計【H30-R2】

500℃以上での放射化材料のその場加熱と汚染対策という要求仕様を満たすため、『着脱式二軸傾斜加熱ホルダー』を開発した。

図 3.2-1 に示されるように、新開発の着脱式二軸傾斜加熱ホルダーでは、従来の EM-31670SHTH 型試料 2 軸傾斜加熱ホルダーの先端部全体を着脱可能にした構造としてカートリッジ型にすることで、放射性同位体核種に応じた使い分け、現地での加熱機構の交換および修理に対応する。

着脱式二軸傾斜加熱ホルダーは、

- 1、「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」(Double tilt heating module)
- 2、「カートリッジホルダーベース」(Insertion rod)
- 3、「カートリッジ装着治具」(Parking station)

によって構成される。

図 3.2-2 には、「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」（完成品）の設計図面を示す。すでに着脱式二軸傾斜加熱ホルダーの構成部品として市販化されている。また、この「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」のみを追加購入することも想定しており、放射化試料を乗せたままでの輸送に対応するように y 軸傾斜機構や電流印加配線と熱電対配線の配置を見直した。

図 3.2-3 には、試料輸送のために、「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」をカートリッジホルダーベースから取り外し、輸送用カートリッジ装着治具に固定する工程を示している。この「ホルダースタンド」は「カートリッジホルダーベース」と「カートリッジ装着治具」を合体させることができるように設計されている。「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」を脱着するときに繊細な傾斜機構と配線類に負荷をかけ故障の原因となるような、「カートリッジホルダーベース」の回転や「カートリッジ装着治具」の位置ずれが生じないように設計されている。固定ねじや固定溝およびスライドガイドに従い、その駆動範囲で行えば、誰でも安全にカートリッジの交換ができるようになった。

本研究開発により、例えば、東北大金研大洗センターで予め WB-STEM 観察で晶帯軸入射となる転位・結晶粒を特定し、その近傍に分布する照射欠陥の $g \cdot b$ 解析（ $g \cdot b = 0$ の消滅則を用いたバーガースベクトルの同定）を済ませる。次に、試料を EDS 計測のために最適となる電子顕微鏡施設を有する他大学に L 型輸送し、照射欠陥周辺の元素分布の情報を得るなどの、拠点を越えた連続的な組織解析も可能となった。国際ハブとして、我々が、複数の拠点間の試料輸送や分析データの集計、データベース化を進めることも可能であり、これは本報告書 3.4 節で述べる機械学習を駆使した自動解析法の精度を上げていくためのビックデータを集計するためにも、将来的に、大きく貢献していくと期待できる。

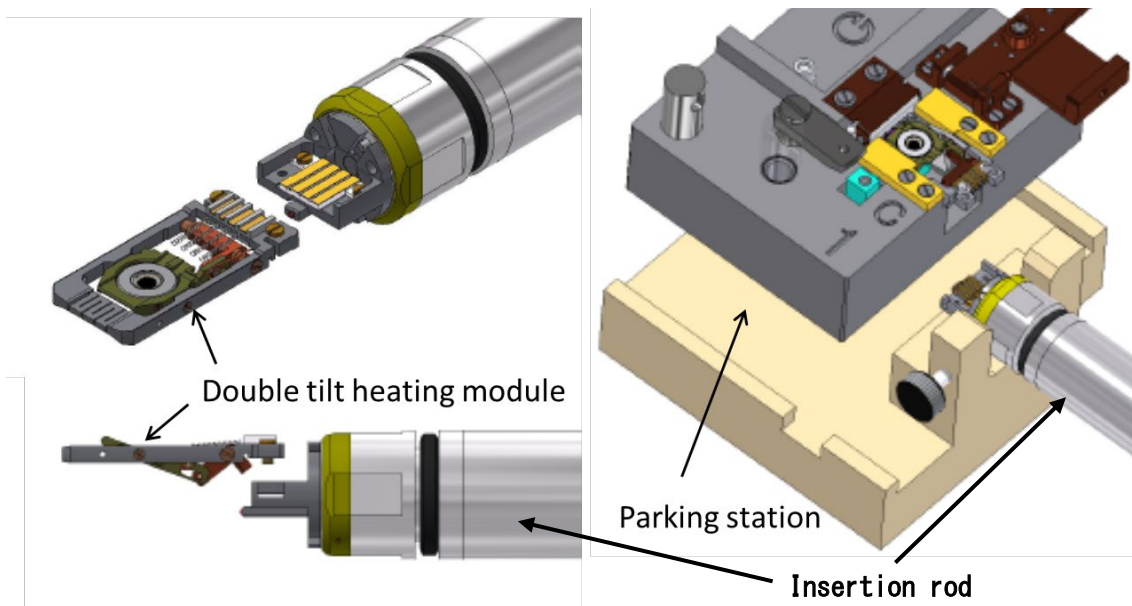


図 3.2-1 着脱式二軸傾斜加熱ホルダー(最終設計)、左図は着脱式加熱モジュールの概要および試料 y 軸傾斜機構を示す、右図は、カートリッジ装着治具に固定したカートリッジホルダーベースから着脱式加熱モジュールを取り外す様子を示す

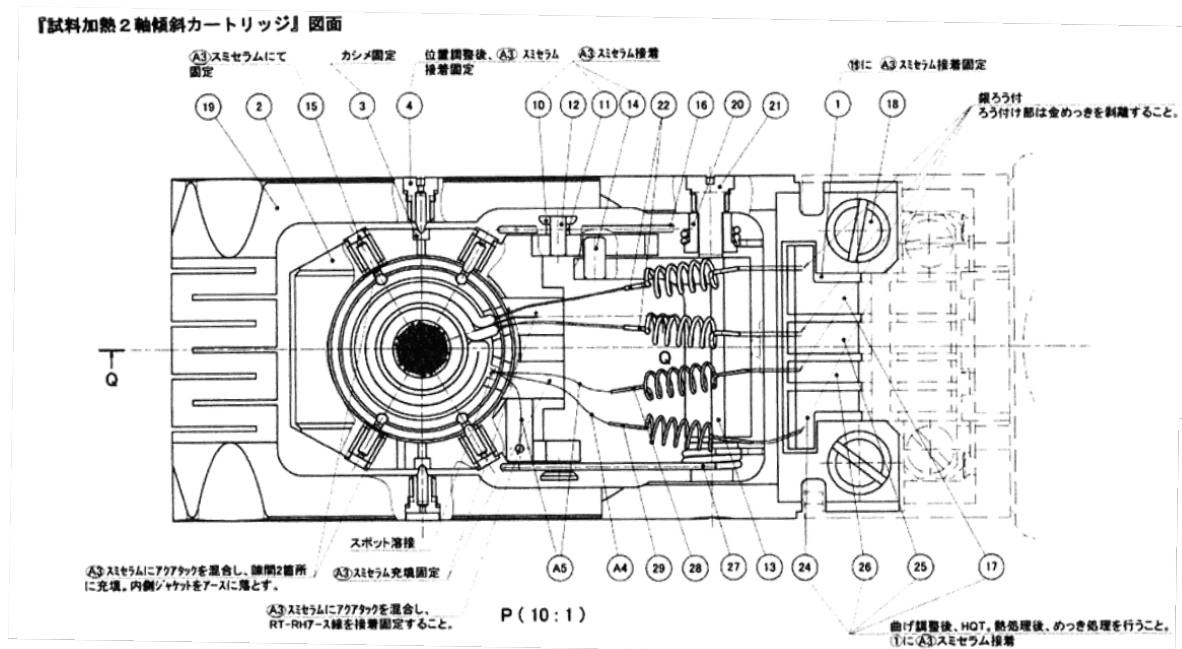


図 3.2-2 「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」 (完成品) の設計図

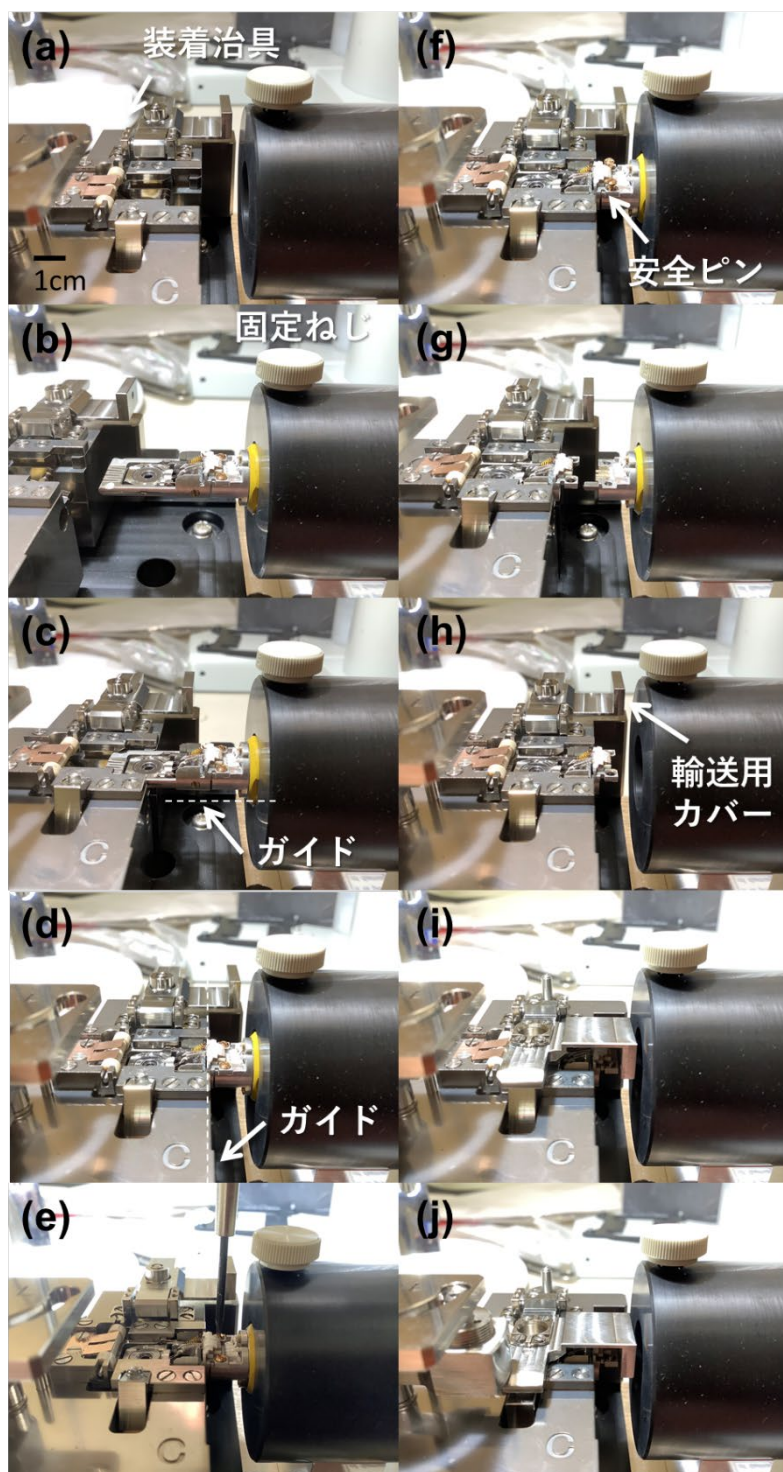


図 3.2-3 輸送用ホルダー装着治具に固定する様子

「試料加熱 2 軸傾斜カートリッジ」(完成品)を輸送用ホルダー装着治具に固定する様子：(a) 装着治具の設置，(b)ホルダーベースの挿入と固定ねじ締め，(c)ガイドに沿って装着治具スライド，(d)脱着位置の決定(ガイド有)，(e)ネジの取り外し，(f)安全ピンの取り外し，(g)装着治具の左スライド，(h)固定ねじ緩めとホルダーベースの引き抜き，(i)輸送用カバーの設置，(j)輸送用カバーの固定

3.2.2 予備実験チャンバーの設計開発【H30-R1】

図 3.2-4 には、日本電子製試料ホルダーポンピングステーション（JII-29080DMS）を改造した「予備実験チャンバー」の外観を示す。令和元年度は汚染対策用のチャンバーにコールドトラップを増設した。これにより、予備実験チャンバー内の湿潤ガス分圧を制御して、加熱ホルダーの起動・耐久試験を行えるようになった。

図 3.2-5 には、駆動試験結果を示す。ヒーター電流 0.55A 時の熱電対出力電圧値は 4.612mV であった。これは温度に換算すると 512℃相当であり、開発目標である 500℃以上が達成されたことを示す。

図 3.2-6 は、予備実験チャンバー内で計測された 2 軸傾斜加熱ホルダー（EM-31670SHTH）の緊急停止時のヒーターの温度履歴を示す。青色●マークは設定温度 350℃、赤色●マークは設定温度 500℃で加熱電流が停止した場合のヒーター部分の温度の経時変化をそれぞれ示す。およそ 6 分間で大気暴露時のヒーターエレメントの安定温度である 50℃以下に放熱されていることが分かった。十分な高真空（ 10^{-5} Pa）まで予備実験チャンバー内の乾燥ガス、湿潤ガスを排気した状態では、例え、ヒーターエレメントの制御電流を繰り返しシャットダウンしても不具合が発生しないことを確認した。この予備実験チャンバーより、電子顕微鏡を模擬した環境内で、起こりうる異常事象を再現し十分に対策を講じることができたといえる。



図 3.2-4 「予備実験チャンバー」の外観および増設したコールドトラップ機構

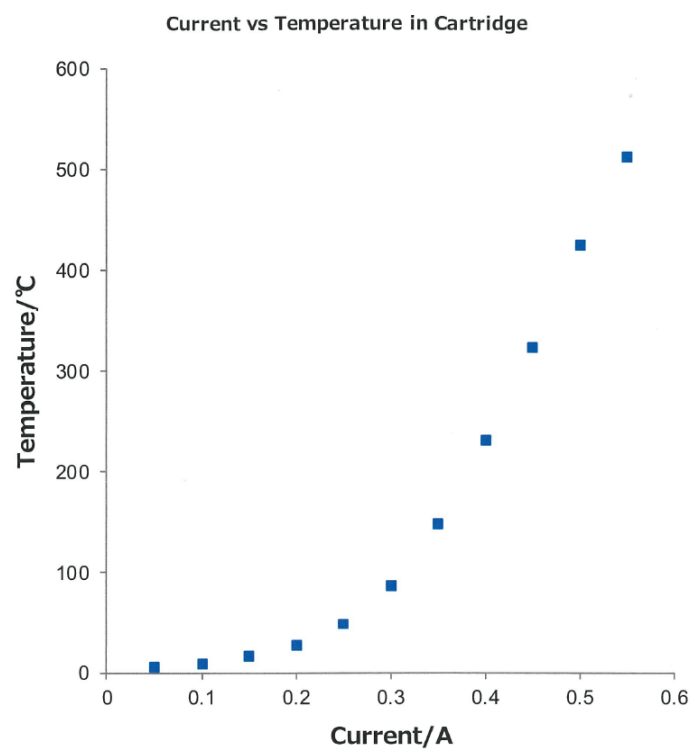


図 3.2-5 放射化試料用加熱ホルダーカートリッジ電流-温度履歴カーブ

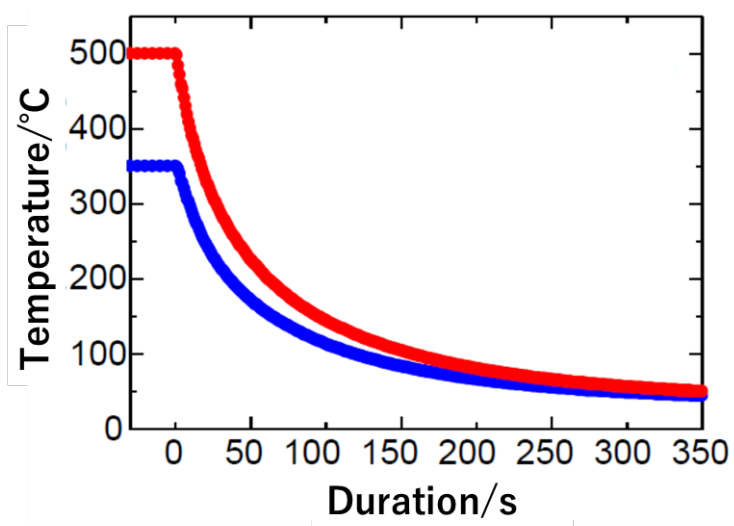


図 3.2-6 緊急停止時の放射化試料用加熱ホルダーカートリッジの温度履歴

3.3 微小欠陥の転位運動への障害物強度および熱的安定性（再委託先：原子力機構）【H30-R3】

3.3.1 転位ループの転位運動への障害物強度を計算機シミュレーション評価【H30-R3】

次世代炉の構造材料は高速中性子の過酷な照射環境にさらされる。それによって材料の微細構造が変化し、材料の機械的性質が変化する。照射によって導入される欠陥の代表的なものの一つが転位ループである。転位ループの大部分は照射によって弾き出された格子間原子が集合して板状の欠陥が形成されたものである。これらの欠陥が材料内で安定化すると材料変形の担い手である転位運動の障害となり、結果として材料の延性低下、材料脆化をまねく。よって、転位ループの障害物強度（転位運動に対する障害物としての強さ）や安定性を原子レベルから理解することは構造材料を設計しその寿命を予測するうえで重要となる。

次世代炉材料であるフェライト鋼中の転位ループにはクロム（Cr）などの溶質元素が偏析する可能性がある。よって、転位ループはそのサイズだけでなく溶質元素の偏析状態によっても障害物強度・安定性・易動度が変化する。これらを実験研究のみから測定することは困難であり、効率的ではない。よって、計算科学を用いて転位ループが材料の機械的性質に及ぼす影響を原子レベルで解析することを目的とする。実験的には本研究で開発する汎用 WB-STEM 法により微細組織、特に転位ループ観察の精度が向上するため、微細組織と材料の機械的性質との相関を議論する上で、ここで行う原子レベルの計算科学研究は大きな意義を持つ。

本研究で対象とする材料は高 Cr フェライト鋼の実用材料であるが、分子動力学シミュレーション法ではモデル合金として純鉄（Fe）および鉄クロム（Fe-Cr）中の転位ループを解析対象とした。

3.3.1.1 計算科学研究手法【H30-R3】

計算科学研究手法として分子動力学シミュレーションを用いる。そのため、米国 Sandia 国立研究所で作成された分子動力学シミュレーションコード LAMMPS を用いた。これは、インターネット経由でインストール可能なフリーソフトであり、適用可能な原子間ポテンシャル・データベースが充実している上、ユーザー数が多くマニュアルも充実していることから利用しやすいコードである。さらに、最も重要な並列計算性能では、スケーラビリティが非常に高く、並列数を増やすことにより計算高速化が容易である。国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下「原子力機構」と略す。）で導入済の最大 120 並列計算が可能なクラスター計算機を用いて計算を行った。原子間ポテンシャルに関しては、Fe-Fe 間は広く利用されている Finnis-Sinclair タイプの Mendelev の原子間ポテンシャル[文献 5]、Fe-Cr 間は Stukowski らが開発した Fe-Cr の原子間ポテンシャル[文献 6]を用いた。得られたシミュレーション結果のデータはオフラインで原子分子シミュレーションの可視化ソフトウェア OVITO[文献 7]を用いて可視化した。転位や転位ループの同定には、OVITO 中の DXA ツール[文献 8]を用いた。

3.3.1.2 転位ループの障害物強度【H30-R2】

転位ループの障害物強度を調べた。図 3.3-1 のような直方体のシミュレーションボックスを準備した。直方体中に体心立方構造の Fe 完全結晶を作り、その xz 平面の中心に y 方向に直線の $1/2\langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ刃状転位を挿入した。また、そこから x 方向に 10nm 離れた位置に、同様に $1/2\langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ転位ループを挿入した。その後、分子動力学シミュレーションを行った。

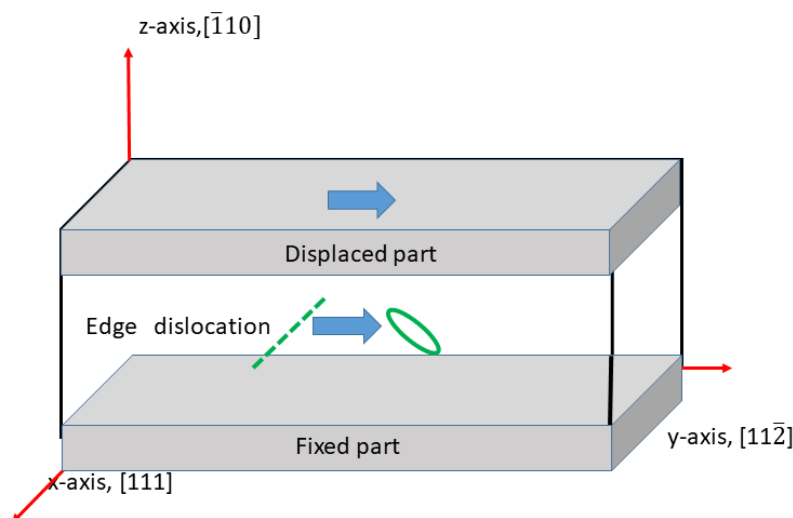


図 3.3-1 転位ループの障害物強度の分子動力学シミュレーションの模式図
 転位ループを導入した原子系モデルを作り、原子系モデルの下部を固定したまま
 上部を一定速度で移動させる。

[転位ループのサイズ依存性]

Cr を入れずに Fe のみでの解析を行った。転位ループの直径は 2nm と 4nm の 2 種類のものを用いた。どちらの場合も、外部応力がない状態では室温でも転位や転位ループはほぼ不動であった。室温のまま、図 3.3-1 のシミュレーションボックスの下部の数原子層を固定して上部の数原子層を矢印方向に 100m/s の速度で移動させ、転位と転位ループとの相互作用を観察した（図 3.3-2）。転位が転位ループに近づき（図 3.3-2a）、一体化し（図 3.3-2b）、転位が通過した（図 3.3-2c）。この基本的な相互作用の様式は転位ループのサイズに依存しなかったが、直径 2nm のループでは転位が比較的容易に通過するのに対して、直径 4nm では転位の運動が大きく妨げられた（図 3.3-3 およびその説明で後述）。すなわち、転位ループサイズが増すと障害物強度が増すことが分かった。

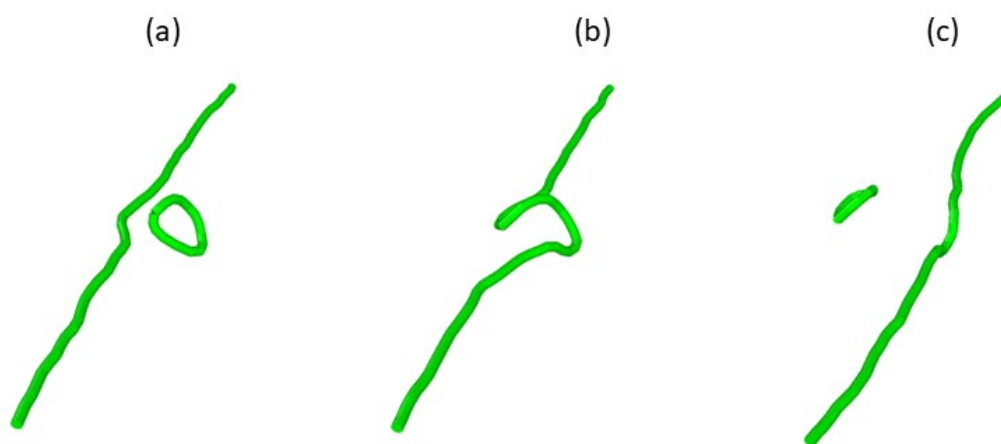


図 3.3-2 直径 2nm の転位ループを挿入した場合の分子動力学シミュレーション結果

以上より、転位ループサイズが増すほど障害物強度が増すことが分かった。

[転位ループの種類やバーガスベクトルによる効果]

照射によってフェライト鋼中に形成される転位ループはバーガスベクトルが $\langle 100 \rangle$ のものと $1/2\langle 111 \rangle$ のものに大別される。それぞれの障害物強度を計算した。

図 3.3-3 はそれぞれ 3 種類の半径 (5 Å、10 Å、15 Å) の転位ループと刃状転位の相互作用の温度 1 K で行ったせん断変形分子動力学シミュレーションの結果の画像である。赤線は $\langle 100 \rangle$ 転位線、緑線は $1/2\langle 111 \rangle$ 転位線をそれぞれ表しており、左側は初期状態、右側は張り出し角が最大の (最も強くピンニングされている) 状態である。張り出し角の大きさから、転位ループのサイズが大きくなるほど障害物強度が増すことが分かった。

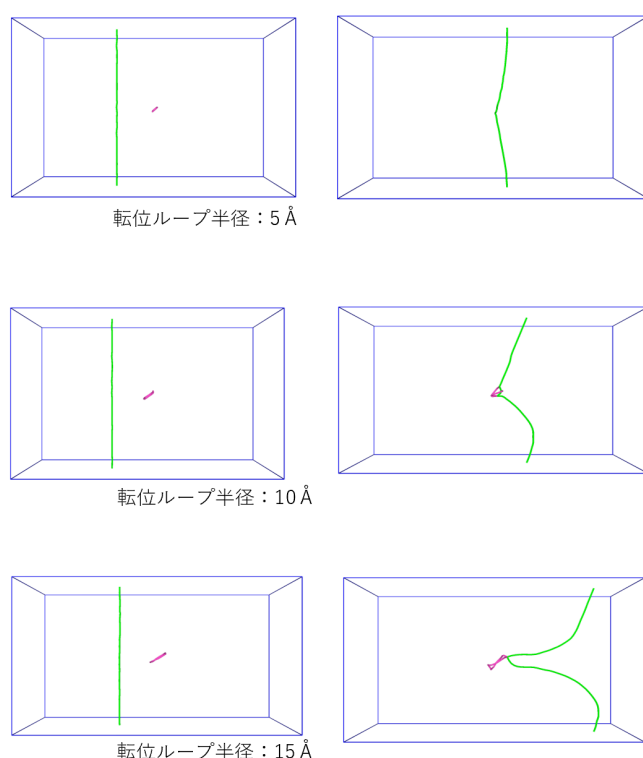


図 3.3-3 種々の半径の $\langle 100 \rangle$ 転位ループと刃状転位との相互作用シミュレーション

$1/2\langle 111 \rangle$ のバーガスベクトルを持つ転位ループについても同様の解析を行った。刃状転位のバーガスベクトルと平行な $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループの場合には有意な障害物にならないことが分かった。刃状転位のバーガスベクトルと平行ではない $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループの場合には、転位ループサイズが大きいほど強い障害物となることが分かった。

以上より、障害物強度に対する転位ループの種類や転位ループのバーガスベクトルの効果として、次のことが分かった。

- (1) $\langle 100 \rangle$ 転位ループでは、サイズが大きいほど障害物強度が大きい。
- (2) $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループでは、バーガスベクトルが刃状転位のバーガスベクトルと平行な場合には有意な障害物にならない。

(3) $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループでは、バーガースベクトルが刃状転位のバーガースベクトルと平行ではない場合にはサイズが大きいほど障害物強度が大きい。

3.3.1.3 転位ループの安定性・易動度【H30-R2】

高温での転位ループの安定性（易動度）を評価するため、転位ループ同士の合体吸収について調べた。まず Cr 偏析がない場合について調べた。図 3.3-4 は一辺が 20 nm のシミュレーションボックス中に直径 6 nm の $\langle 100 \rangle$ ループおよび直径 2 nm の $1/2\langle 111 \rangle$ ループを導入し、290°Cまたは800°Cにおける時間発展を追跡したものである。290°Cではほとんど変化は見られないが、800°Cでは、 $1/2\langle 111 \rangle$ ループが $\langle 100 \rangle$ ループに吸収されることが分かった。これは、転位ループ吸収合体は熱活性化過程であるためと考えられる。

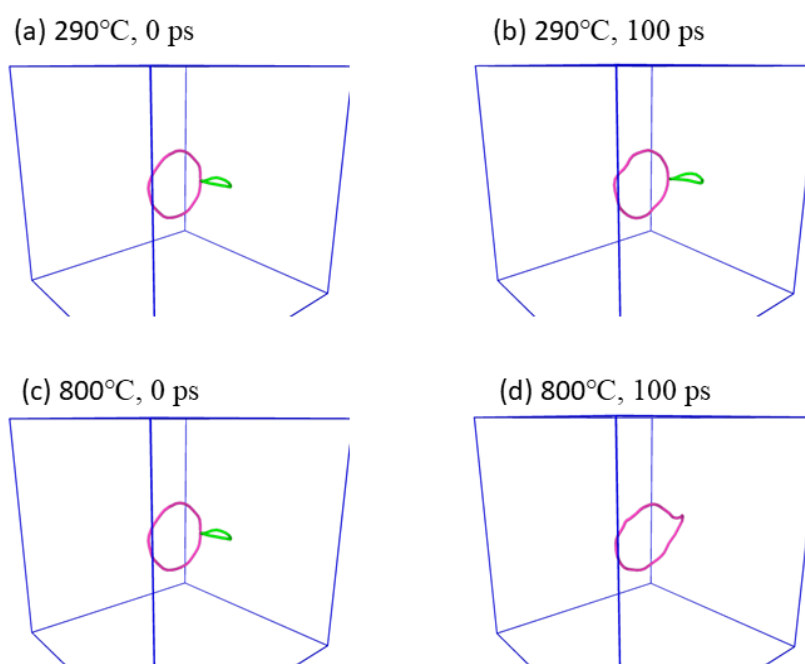


図 3.3-4 分子動力学による2つの転位ループの相互作用(Cr 偏析)

290°Cおよび800°Cでの $\langle 100 \rangle$ ループ（マゼンダ色）と $1/2\langle 111 \rangle$ ループ（緑色）の相互作用

同様のシミュレーションを、Cr が偏析した転位ループに関しても行った。図 3.3-5 にその結果を示す。Cr 偏析が無い場合には $\langle 100 \rangle$ ループ（マゼンダ色）と $1/2\langle 111 \rangle$ ループ（緑色）はほとんど変化しないが、Cr 偏析がある場合には、小さいループが大きなループに吸収されている。すなわち、Cr 偏析によって転位ループ同士の合体吸収が促進されることが分かった。転位ループ同士の相互作用に対する溶質元素偏析効果を調べた初めての例であり、照射欠陥（転位ループ）と溶質原子との相互作用を検討する上の基礎的知見が得られた。

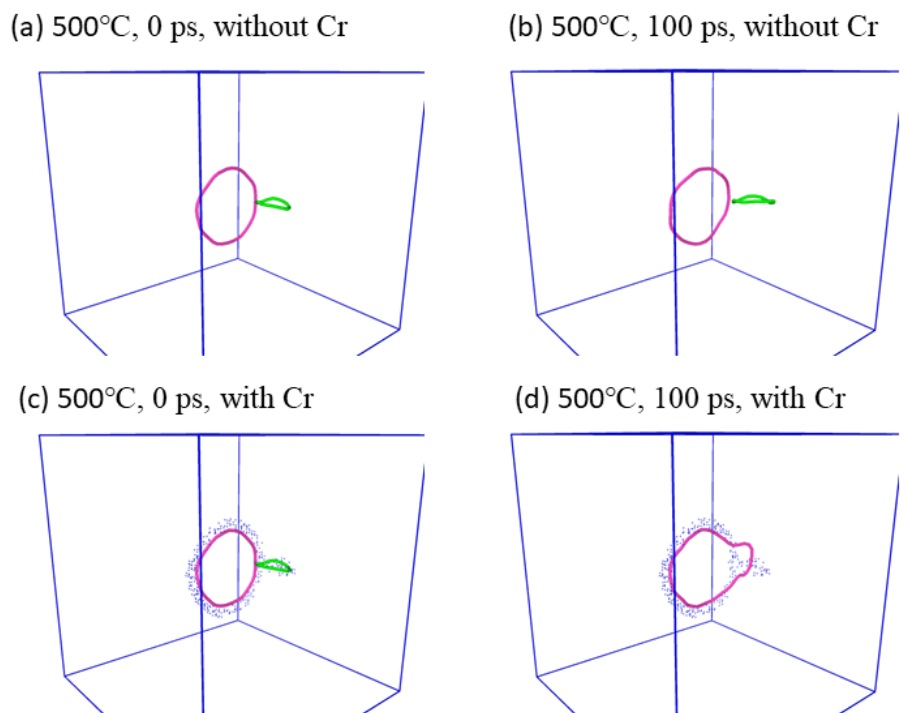


図 3.3-5 2つの転位ループの相互作用

Cr（青色のドット）が2つの転位ループに偏析していない場合および偏析している場合の時間発展

以上より、Cr 偏析により、転位ループ同士の吸収合体が促進されることが分かった。

3.3.1.4 最大せん断応力の増加量【R3 年度実施事項】

以上の結果を踏まえ、転位ループによるせん断応力の上昇量を調べ、硬化量への寄与を評価する。その結果に基づき、「3.5 照射試料の微細組織分析」において、材料の微視的組織と機械的性質との相関を議論する。

Fe-Cr 合金を長時間有限温度で保持すると Fe の相と Cr の相に相分離していく。その相分離の指標としてある Cr 原子の近傍にどの程度の確率で別の Cr 原子が存在するかを定量化したパラメータ、すなわち短距離秩序(Short Range Order:SR0。詳細は[文献9]を参照)パラメータが使われる。実験と計算との比較のためには、両方の合金サンプルの SR0 パラメータを一致させておく必要がある。本計算結果は、中性子照射済み Fe-12Cr 合金に関する実験結果（詳細は 3.5 に後述する）と比較する。3D-AP 観察から得られた、中性子照射済み Fe-Cr 合金中の Cr 元素の原子マップを図 3.3-6 に示す。

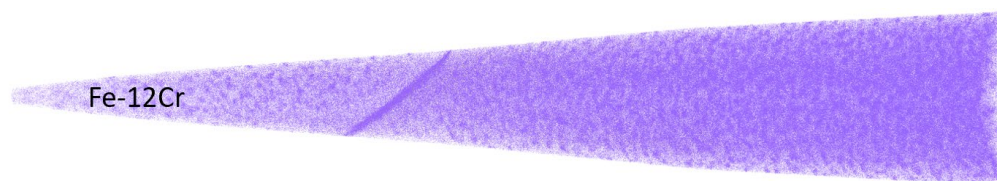


図 3.3-6 JMTR で中性子照射された Fe-12Cr 合金における 3D-AP 観察結果から得られた Cr 元素の原子マップ（詳細は 3.5 に後述）

この 3D-AP 結果から得られた Cr の SR0 パラメータは 0.188 であった。次に、計算機上で、BCC Fe の結晶を作製しその中に Cr 原子をランダムに配置し（この場合の SR0 パラメータは 0 となる）、粒子モンテカルロ法を用いて 300K での熱時効効果を与えた。この熱時効シミュレーション過程で原子系モデルのスナップショットを多数記録し、その中から実験で得られた SR0 値（0.188）とほぼ同じ値を与えるスナップショットを選択し、それらを今回の計算で用いるモデルとした。図 3.3-7 にモデルの可視化像を示す。計算モデルでの SR0 は 0.187 であり、実験で得られた SR0 値とほぼ同一である。

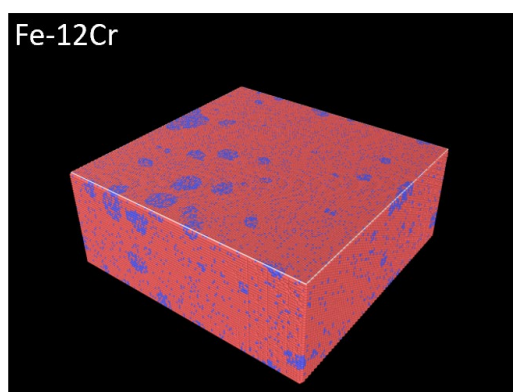


図 3.3-7 SR0 = 0.187 の計算モデル。赤は Fe 原子、青は Cr 原子を表す

これらの計算モデルを用いて、分子動力学シミュレーションによって硬さの評価を行った。図 3.3-8 に、直径 3.0 nm の $\langle 100 \rangle$ 転位ループを入れた場合の初期状態および転位と転位ループが相互作用した状態とを示す（転位ループ数密度は $4E+22 / m^3$ に相当）。転位ループがない場合、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループを入れた場合、 $\langle 100 \rangle$ 転位ループを入れた場合についてそれぞれ分子動力学シミュレーションを行い、最大せん断応力を測定した。比較のため、熱時効なし（すなわち SR0 が 0）かつ転位ループを含まない場合でもシミュレーションを行った。

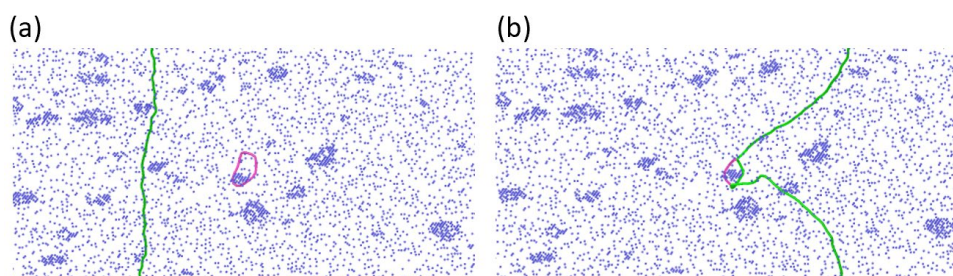


図 3.3-8 分子動力学シミュレーションの可視化。青い点は転位のすべり面上の Cr 原子位置を表す。緑の線は $1/2\langle 111 \rangle$ 転位で、赤い線は $\langle 100 \rangle$ 転位である。(a) は分子動力学シミュレーションの初期状態で、熱時効で相分離が進行した合金状態に転位と転位ループが挿入されている。(b) では転位がせん断変形によって画面の右側に移動し、 $\langle 100 \rangle$ 転位ループが転位運動に対して障害物になっている。

最大せん断応力の増加量を、合金の製造ままの状態（SR0 = 0 かつ転位ループ無しの状態）との差分として求めた結果、最大せん断応力の増加量は、SR0 = 0.187 かつ転位ループ無し：44 MPa、SR0 = 0.187 かつ $1/2\langle 111 \rangle$ 転位ループ有り：51 MPa、SR0 = 0.187 かつ $\langle 100 \rangle$ 転位ループ有り：49 MPa であった。したがって、Cr 相分離による最大せん断応力増加は 44 MPa と顕著である一方、転位ループによる最大せん断応力増加は数 MPa（44 → 51 MPa あるいは 44 → 49 MPa）と小さいことが分かった。なお、最大せん断応力は転位が最も強い障害物を通過するときに観察されるせん断応力であり、材料の降伏応力（転位が動き始めるときに観察されるせん断応力）とは厳密に同義ではない。しかし、現実の材料変形では有限数の転位が常に障害物と相互作用するので、最大せん断応力の増加は降伏応力の増加をもたらし、これまでの知見から両者の増加量はほぼ一対一で対応することが分かっている。そのため、最大せん断応力増加量は降伏応力増加量と考えて良い。

以上より、Fe-12Cr での最大せん断応力の増加（すなわち降伏応力の増加）は主として Cr 相分離に由来し転位ループによる寄与は顕著ではないことが分かった。

3.4 転位ループ解析アルゴリズムの自動化（再委託先：島根大学）【H30-R2】

本研究では、汎用 WB-STEM の開発によって大量の格子欠陥を含む透過電子顕微鏡像が生成されると予測した。そこで本研究では、これまで専門知識を有する研究者が手作業で行っていた転位ループの判定と定量をワークステーションに構築した MATLAB 環境で自動解析することで、より客観的で高速なデータ解析を実現することを目指した。これまでに、転位ループの自動解析アルゴリズムを確立した。微小欠陥を自動認識するプログラムを WB-STEM 像に適用しながら、検出フェーズで必要な特徴量（コントラスト閾値やループサイズ初期値）および出力する構造・形態パラメータを決定した。広領域高分解能での転位・ループのひずみマップ計測ソフトの開発を完了した。転位ループのサイズ分布や数密度など構造・形態パラメータの自動計測を可能にした。その結果、サポートベクターマシンを用いた転位ループ認識による、転位ループ数密度の自動測定を可能にした。

3.4.1 転位ループの自動解析アルゴリズムの開発

図 3.4-1 には、従来用いられている解析プログラムを用いた転位ループ定量解析の問題、その問題を解決するための自動解析プログラムの開発方針および自動計測アルゴリズムを示す。まず我々は、従来の解析プログラムで転位ループの測定精度が低い原因を、試料の状態や装置の状態による不均一なコントラストから生じたノイズが、転位ループとして誤認識されることにありと考えた。そこで、まずノイズの一部を含むループ候補データを取り、次にノイズデータの傾向を抽出しそれを利用してループ候補に含まれるノイズを除く段階的な開発方針を決定した。開発方針に従って作成した自動計測アルゴリズムは以下、(I)から(VI)の6工程に分かれる。

(I) スポットの抽出

- ・・・ピーク点抽出では周囲に大きい輝度がないピクセルを抽出する。これは転位ループ像が輝点として観察できることから、周りより輝度が高いと考えられるためである。よって、対象とするピクセルの八近傍を参照し、最大輝度の場合ピーク点として抽出する。図

3.4-2 では、簡単のためにピーク点として抽出されたピクセルを赤いドットで示している。

(II) スポット分類の前処理

- ・・・この工程では画像をループの可能性のある領域と確実にループでない領域に分離する。原画像をガウシアンフィルタで平滑化し、その平滑化画像と原画像を比較して、原画像のほうが大きい場所をループ候補領域、平滑化画像のほうが大きい領域をノイズ領域として分離する。図 3.4-3 中の白い領域がループ候補領域に対応し、黒い領域がノイズ領域である。

(III) スポット分類

- ・・・スポットの分類では、すべてのピーク点をノイズかループ候補に分ける。これまでの二つの工程で得られた、ピーク点の位置情報と存在する領域に関する情報をもとに分類し、ループ候補領域にあるピーク点を抽出する。ノイズ領域にあるピーク点は、識別除去する。図 3.4-4 での青点がノイズとして除去された輝点であり、残った赤点がループ候補となる。

(IV) ラベリング

- ・・・すべてのループ候補に順番に番号を振るラベリング処理によって個別識別し、色々なデータをループごとに整理できるようにする(図 3.4-5)

以下の工程が、サポートベクターマシンによる機械学習による転位ループ分類である。

(V) ”ノイズ” 除去(SVM)の前処理

- ・・・ピークノイズデータの分布を取るために、パラメータをループの重心輝度とその周辺輝度の比である輝度比として、プロットを作成する。重心と周辺部の輝度比を参照に、プロットの一部をノイズデータとしてループ候補データから識別し再プロットする。図 3.4-6 の青丸はノイズデータと識別されたループ候補を示す。

(VI) “ノイズ” 除去(SVM)

- ・・・SVMを用いてループ候補データに含まれるノイズを除去する(図 3.4-7)。この SVM とは、主に 2 クラス分類問題に使われる機械学習の一つである。本研究では、外れ値処理に使われる教師なし SVM、非線形分類を応用している。実際の処理では、まず SVM でノイズデータの分布からノイズの可能性が高い領域モデルを生成する。そしてループ候補データのうちノイズ領域モデルに含まれるものをノイズとして除去する。以上の処理後にループの抽出を行う。

本研究では、ドットコントラストを示す微小転位ループについて、全自動解析を目指しプログラム開発を進める。しかしながら、実際の革新炉材料には、微小転位ループ以外にも様々な照射欠陥および照射耐性向上用のナノ構造が存在することが知られている。それらを自動解析するためには、特徴抽出フェーズを追加していく必要がある。我々の研究グループでは、これまでの解析アルゴリズムに関する議論および先行して WB-STEM 観察された各種の照射材の画像データを参考に、ドットコントラストを示す微小な転位ループ(体心立方格子の鉄の場合、バーガースベクトル $b=1/2\langle 111 \rangle$ のループ)を最優先として、反転した粒状コントラストを示すナノボイド・キャ

ビティアー（He バブル）を次点と決定した。その後、ODS 鋼の干渉コントラストを第三位、バタフライコントラストを示す 10nm 以上の転位ループ（体心立方格子の鉄の場合、バーガースベクトル $b=\langle 100 \rangle$ のループ）を第四位として開発順序を定めた。

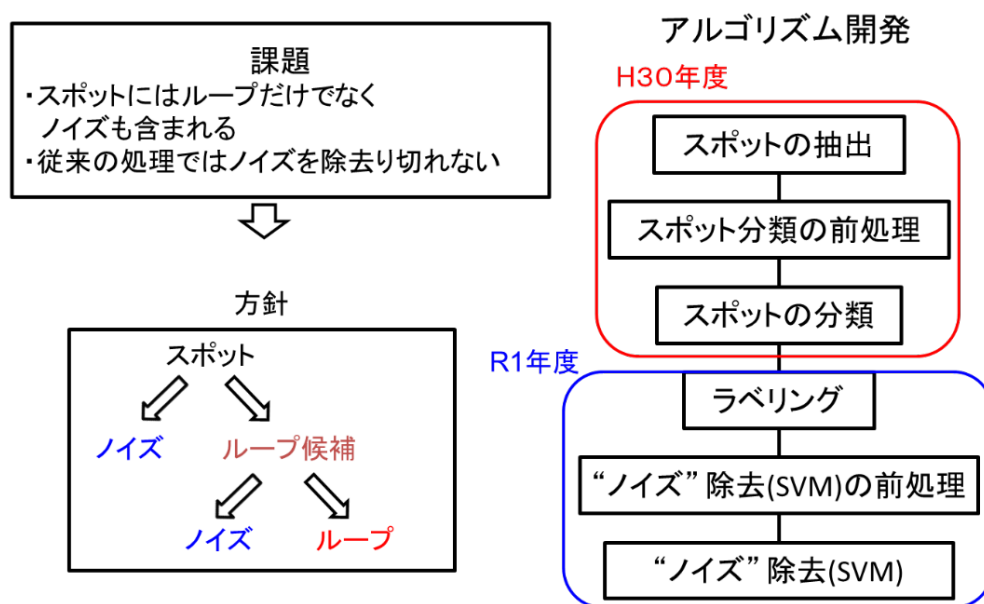


図 3.4-1 自動計測プログラムの開発方針とアルゴリズム

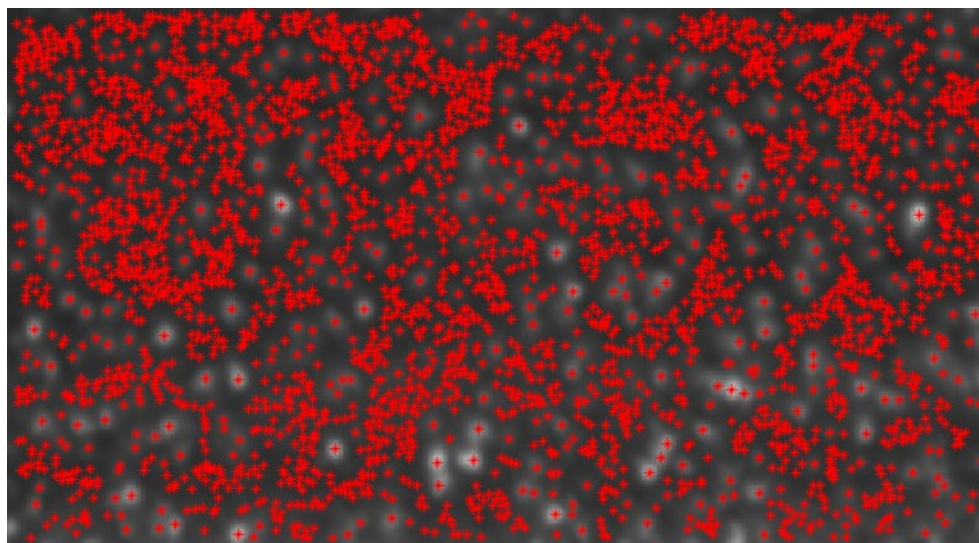


図 3.4-2 スポットの抽出処理

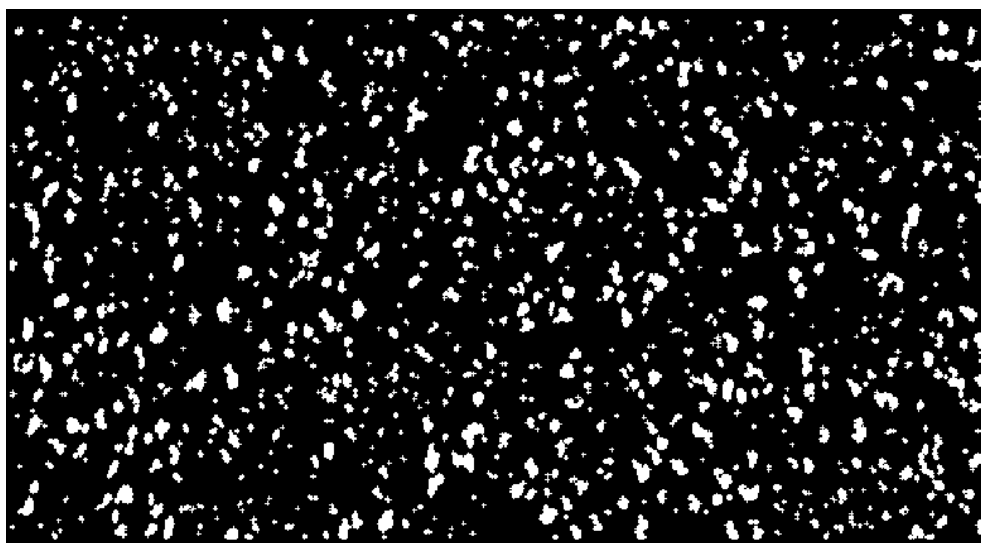


図 3.4-3 スポット分類の前処理

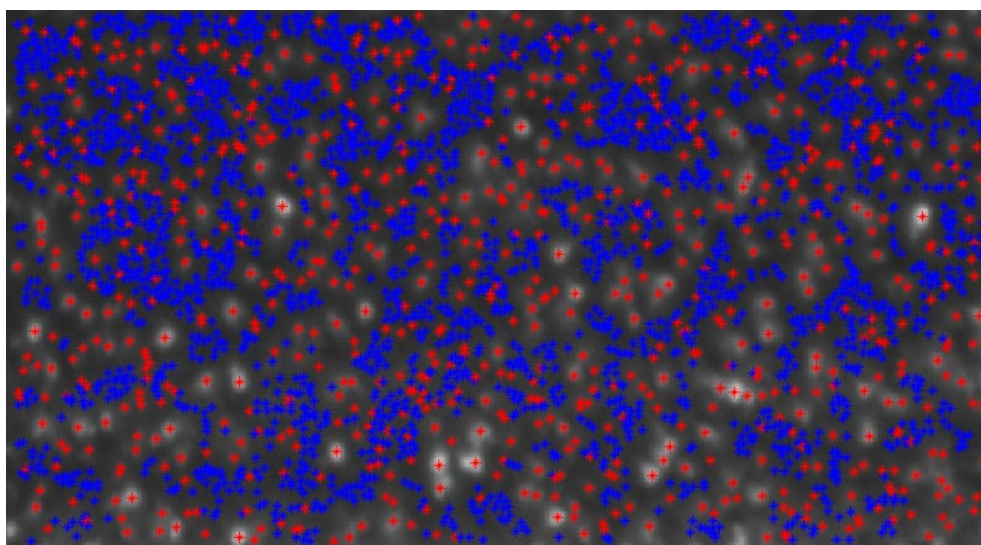


図 3.4-4 スポットの分類処理

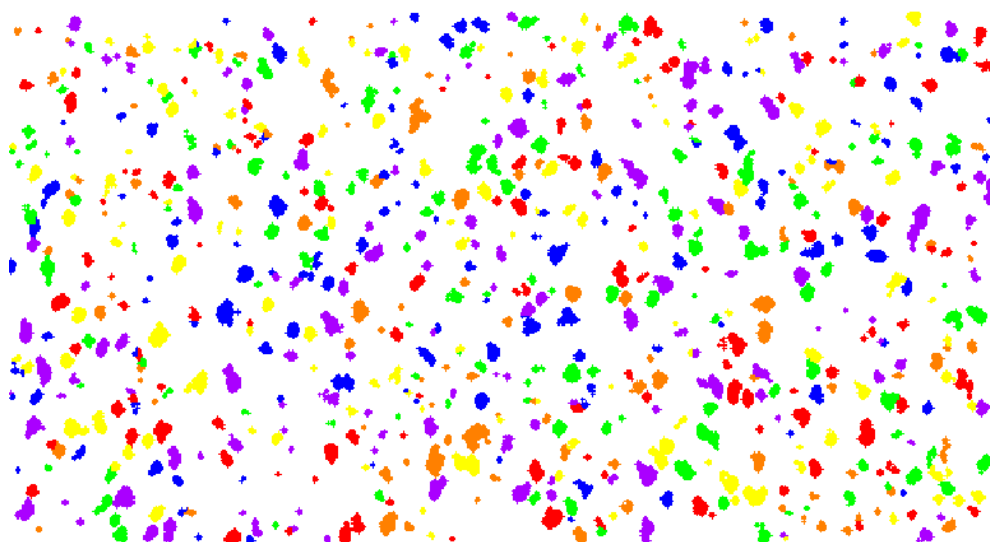


図 3.4-5 ラベリング処理

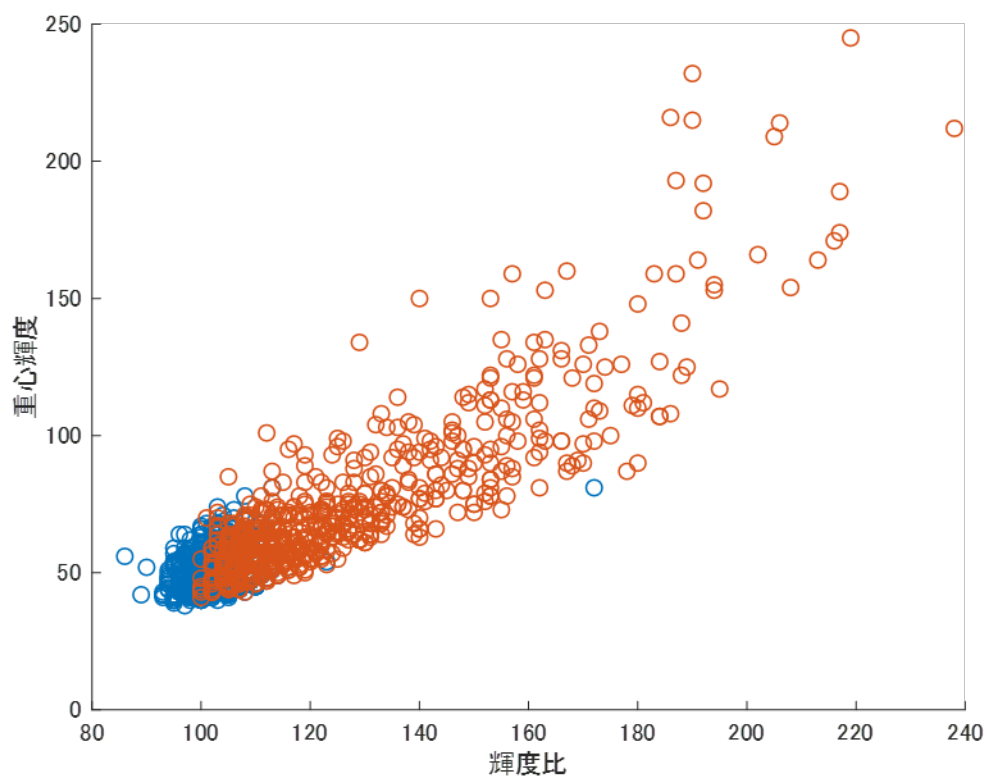


図 3.4-6 “ノイズ” 除去(SVM)の前処理

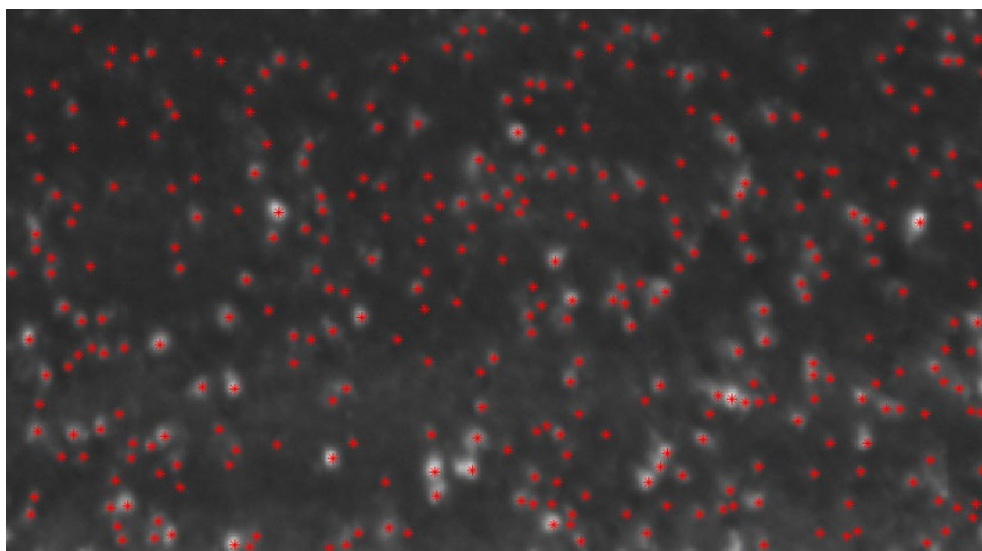


図 3.4-7 “ノイズ” 除去(SVM)

前述のアルゴリズムを用いて、島根大学において広領域高分解能での転位・ループのひずみマップ計測ソフトの開発を完了した。転位ループのサイズ分布や数密度など構造・形態パラメータの自動計測を可能にする。より具体的には、サポートベクターマシンを用いた転位ループ認識による、転位ループ数密度の自動測定を可能にした。

取り組みの例を示す。図 3.4-8 は、テストデータとして使用した、高純度（6n：純度 99.9999 mass%）および低純度（3n：純度 99.9 mass%）タングステンに対する高エネルギー電子照射下における転位ループの形成過程である。両試料においては、不純物濃度の違いに基づいて、転位ループ数密度が大きく異なる。ここで開発したアルゴリズムにおいては、両ケースにおいて、図 3.4-9 に示すように、転位ループ数密度の照射時間依存性などを評価することができた。時間変化など解析するためには、膨大な画像解析が必要とされる。今回は 38 条件の画像の数密度を自動計測することで実現した。

この自動解析アルゴリズム開発のために重要な要素の一つは、スポット状に観察されるループ像候補から、ノイズ像を分離・除去するためのサポートベクターマシンにおける適切な「分類器」の作成であった。この分類器は、画像計測領域におけるループ数が多いときにおいても、図 3.4-10 に例を示すように、自動作成が十分に可能であった。これは、従来、重大な課題であった、高密度ループ組織からのループ密度計測を可能とする成果である。

以上、開発した転位ループの自動測定は、東北大学と協力して F82H 鋼や ODS 鋼のイオン照射材や中性子照射材に応用し、転位ループや He バブルなどの定量解析に役立てられた。詳細は、3.5.4 に記載する。

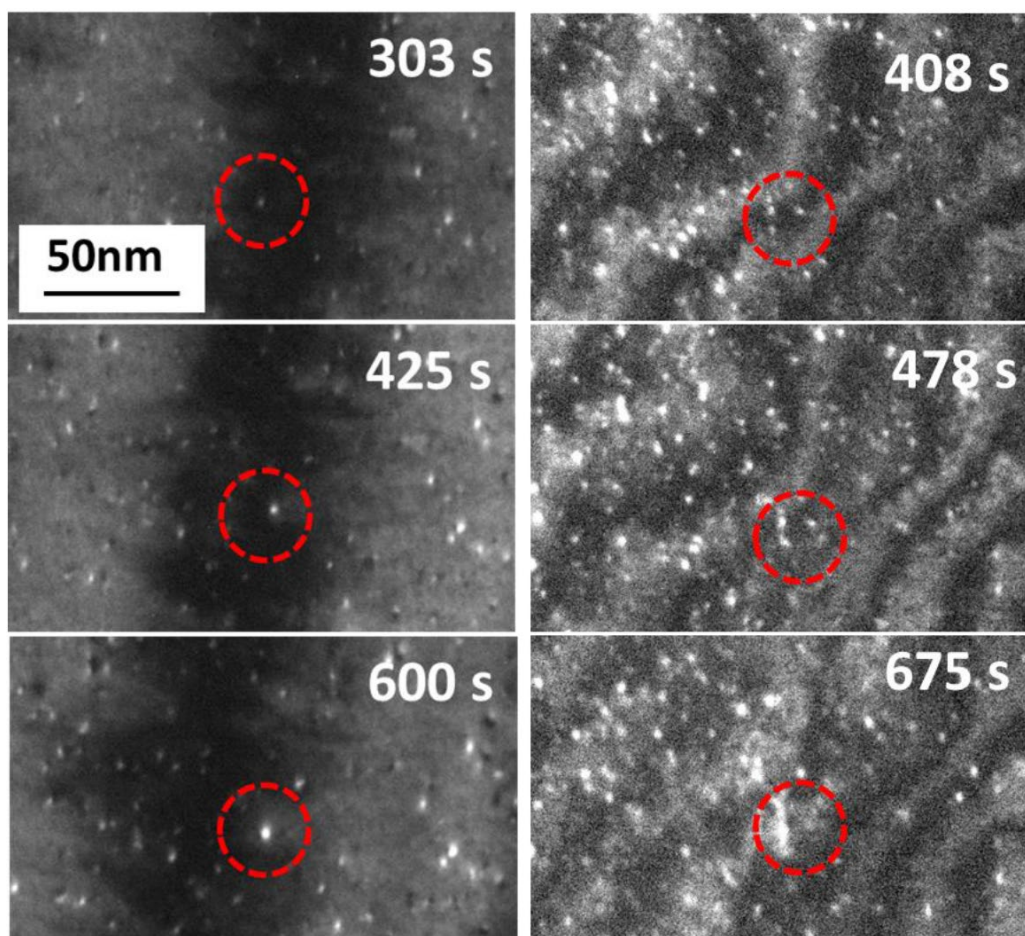


図 3.4-8 高エネルギー電子照射による微小転位ループの形成過程
 左列：高純度 6n タングステン。右列：低純度 3n タングステン。

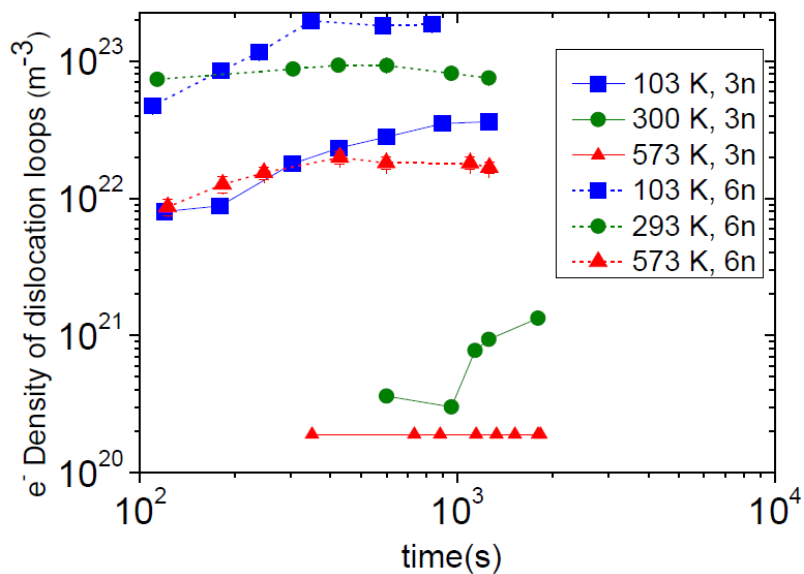


図 3.4-9 転位ループ数密度の照射時間依存性の測定例

「自動計測プログラムアルゴリズム」の適用による、転位ループ数密度の照射時間依存性の測定例（3n：試料純度 99.9 mass%、6n：試料純度 99.999 mass%）。転位ループ数密度の温度および試料純度への依存性が明確に示されている。

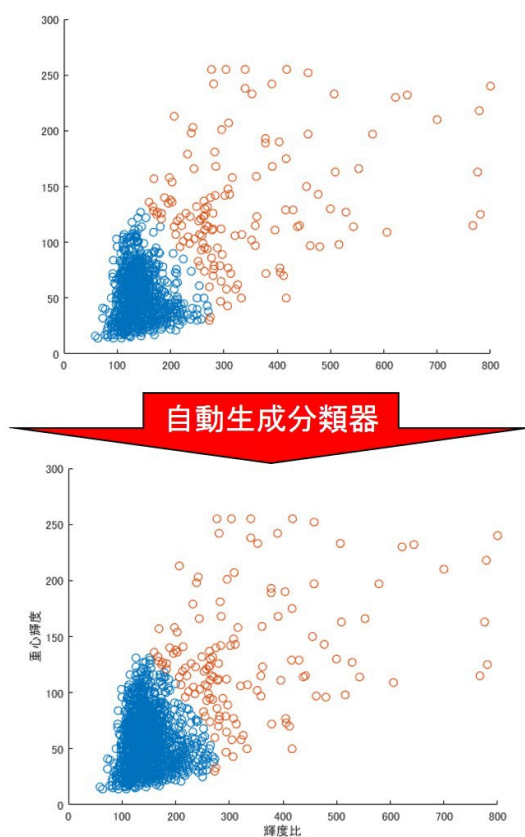


図 3.4-10 転位ループ像候補からのノイズ像の自動分離・抽出のための「分類器」

サポートベクターマシンによる、転位ループ像候補からのノイズ像の自動分離・抽出のための「分類器」自動作成の例。赤点はループ候補、青点はノイズである。自動生成した分類器によってループ候補の中からのノイズ分離・抽出が充分可能である。

3.5 照射試料の微細組織分析【R1-R3】

3.5.1 微少欠陥観察手法の開発・照射済試料の高温その場測定

その場 WB-STEM 焼鈍実験、転位ループ自動解析、試料結晶方位・膜厚の自動解析などの本研究で開発した手法を用いて、Fe-Cr 系 ODS 鋼、F82H 鋼など、革新炉候補材に応用して、機械的特性と微細組織との関連を調べた。この中のいくつかの成果を以下に述べる。

ODS 鋼 中性子照射材は、600℃まで焼鈍試験を行い高い耐照射損傷特性の原因である酸化物粒子の構造安定性を評価した。F82H 鋼では、中性子照射材とイオン照射材に硬さ試験、3D-AP 計測を実施し、室温から 525℃まで、その場 WB-STEM 焼鈍実験により転位ループなど照射欠陥集合体の熱的安定性を評価した。それにより、従来の静的な照射欠陥分析では分からなかった照射欠陥集合体—転位複合体の形成など照射脆化機構における新しい素過程が見つかった。データ蓄積や転位ループ解析は島根大学と共同で行い、転位ループ自動解析は、簡便かつ客観的で高精度な画像解析法としてその意義を示した。

さらに、微細組織による硬化量をより深く理解するために、モデル合金である 2 元系 Fe-Cr 合金を引張試験・WB-STEM 観察・3D-AP 観察・分子動力学シミュレーションで系統的に調べた。原子力機構の理論計算グループと連携し、モデル合金系では、Cr 相分離の効果が大きく硬化に寄与することが明らかになった。これはモデル合金では、相対的に転位ループの寄与が低いことを示している。

3.5.1.1 その場 WB-STEM 焼鈍による F82H 鋼中の照射欠陥集合体の熱的安定性の評価

F82H 鋼 (Fe-8Cr-2W-0.04Ta-0.1C) では、中性子照射材に硬さ試験、3D-AP 計測、WB-STEM 観察を実施し、溶質原子クラスターの化学組成や転位ループのサイズ分布・数密度を評価した。その後、一部の高中性子照射量 F82H 鋼に、その場 WB-STEM 法を適用し、室温から 525℃まで転位ループなど照射欠陥集合体の熱的安定性を評価した。それにより、従来の静的な照射欠陥分析では分からなかった照射欠陥集合体—転位複合体の形成など照射脆化機構における新しい素過程が見つかった。

図 3.5-1 に、未照射および中性子照射された F82H 鋼のビッカース微小試験結果を示す。照射量 1.9×10^{22} n/m² から硬化が観察され、照射量とともに硬化量が増加した。

図 3.5-2 に、未照射および中性子照射された F82H 鋼について、3D-AP 計測によって得られた Si および Cr のアトムマップを示す。未照射では、Si・Cr はほぼ均一に分布していた。照射量 1.9×10^{22} n/m² および 5.5×10^{22} n/m² でも Si・Cr の分布はほぼ均一だったが、照射量 3.0×10^{23} n/m² では Si 分布はやや不均一になった。Cr 分布はほぼ均一だった。照射量 9.2×10^{23} n/m² では、Si は線状に濃化していた。これは、転位への Si 濃化と考えられる。この時の濃化係数（線状濃化領域における Si 濃度とマトリックスにおける Si 濃度の比）は約 9 であった。Si 濃化領域では、わずかに Cr も濃化している傾向も認められた。また、拡大図（赤枠）に示すように Si が円環状に濃化した領域も観察された。

次に、本研究では WB-STEM を用いて、初期的な硬化が確認された照射量 1.9×10^{22} n/m² および Si 偏析が見られた照射量 9.2×10^{23} n/m² の F82H 鋼の照射欠陥集合体の定量解析を行った。

図 3.5-3 には、回折条件 $B=[111]$, $g=1-10$, ($g, 4g$) で撮影した明視野 WB-STEM 像 (g_0) および暗視野 WB-STEM 像 ($2g$) を示す。簡単のために照射量 1.9×10^{22} n/m² の試料を H1、照射量 9.2×10^{23}

n/m^2 の試料を H4 と呼称する。転位ループを含む照射欠陥集合体の平均サイズは H1 で $6.4 \pm 0.2 \text{ nm}$ 、H4 で $7.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ であった。数密度は、H1 で $4.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、H4 で $6.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であった。F82H 鋼中の照射欠陥集合体は、低照射線量の試料から確認でき、線量増加に伴い、平均サイズと数密度が緩やかに上昇する傾向が見出された。転位のバーガースベクトル解析の結果、F82H 鋼中の照射欠陥集合体には、低合金鋼中性子照射材などでも報告されているバーガースベクトル $b=1/2\langle 111 \rangle$ の転位ループが含まれることが確認された。さらに、転位ループよりも周期性の低いひずみ場（等方的なひずみ場）を有する照射欠陥集合体が多く存在していることも分かった。

令和 3 年度実施事項

令和 3 年度には、本研究開発の WB-STEM 法を用いて H4 試料のその場焼鈍試験を行った。図 3.5-4 には、室温、 300°C 、 400°C 、 450°C 、 475°C 、 500°C 、 525°C で 30 分の等温焼鈍を実施した瞬間の暗視野 WB-STEM 像である。照射欠陥集合体の数密度を評価すると焼鈍温度の上昇に伴い、照射欠陥密度が減少することが確認された。注目すべきは、減少が始まる温度が 475°C と比較的高温であることである。純鉄や低合金鋼中の安定な自己格子間原子集合体と考えられている $1/2\langle 111 \rangle$ 型転位ループは 300°C 程度で 1 次元運動が始まり、2 つ以上のコアレスセンスによって不動転位である $\langle 100 \rangle$ 型転位ループに変形することが知られている。我々の研究グループでも、同一のその場 WB-STEM 観察法を用いて H4 試料と同程度の照射量 $8.2 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ の PWR 压力容器監視試験片（Cr 濃度 0.11%、Cu 濃度 0.04%）中の照射欠陥集合体の解析を行い、 400°C から $\langle 100 \rangle$ 型転位ループへの変形が始まり、 450°C では半分程度（47%）の $1/2\langle 111 \rangle$ 型転位ループが $\langle 100 \rangle$ 型転位ループに変形することを報告している。つまり、この結果は、F82H 鋼では、Cr や W、Ta などの添加元素の効果によって、直径 6-7nm 程度の小さな照射欠陥集合体が安定となり、従来の低合金鋼に比べて 75°C 以上も熱緩和温度が高まったことを実空間で証明しているといえる。

また、その場焼鈍試験で照射欠陥集合体—転位複合体の形成についていくつかの素過程が初めて明らかになった。図 3.5-5 には、 500°C での等温その場焼鈍試験中に撮影された明視野 WB-STEM 動画からのキャプチャー像を示す。矢印で示される粒状の照射欠陥集合体の消失が確認された。その特徴は、1 次元運動というよりは“溶解”と考えられる変形であった。つまり、転位ループ自体のすべり運動よりもより小さな原子スケールの拡散と格子緩和によって、照射欠陥集合体の変形が起きていることを示している。この現象により、転位の近傍の照射欠陥集合体、表面・粒界面近傍の照射欠陥集合体が選択的に消失している現象も説明できる。

図 3.5-6 に 525°C での等温その場焼鈍試験を示す。この動画は 525°C での等温焼鈍 30-60 分の間に撮影された。 525°C の焼鈍によって多くの照射欠陥集合体が $\langle 100 \rangle$ 型転位ループに変形していることが確認できる。また、刃状転位の移動も始まり、刃状転位との相互作用が生じる丸棒の領域では、 $\langle 100 \rangle$ 型転位ループの消失も発生し、急速な転位密度の減少および転位分布の粗密が生じていくことが分かった。一方で、四角で示される領域の $\langle 100 \rangle$ 型転位ループは転位ネットワークを形成することで安定化した。図 3.5-7 には 525°C 等温焼鈍 60 分後の試料のバーガースベクトル解析を示す。 525°C 等温焼鈍の安定構造として、 $\{100\}$ 面上の $\langle 100 \rangle$ 型転位ループが判定された（図中の丸で囲われた転位ループ）。高温での $\langle 100 \rangle$ 型転位ループ形成は、 bcc-Fe 格子に共通する安定構造である。それゆえ、この F82H 鋼を逐次観察していた先行研究では、前述の特徴的な素過程が見落とされていたと推察される。

以上、F82H 鋼 (Fe-8Cr-2W-0.04Ta-0.1C) 中性子照射材の機械試験、3D-AP 計測、その場 WB-STEM 観察を行った結果、転位ループよりも結晶学的な周期性の低い照射欠陥集合体が形成され、それらが機械的な障害物として機能し、また、 $1/2\langle 111 \rangle$ 型転位ループよりも高い熱的安定性を有し、F82H 鋼の高照射耐久性や高温特性に寄与していることが分かった。本研究では、3D-AP 計測で Si 濃化が捉えられていること、Cr のクラスターなどが見つかっていないことから、図 3.5-3 の模式図として予想するような照射欠陥集合体の終端を溶質原子が修飾した複合体が初期的な照射脆化の要因であると考えている。

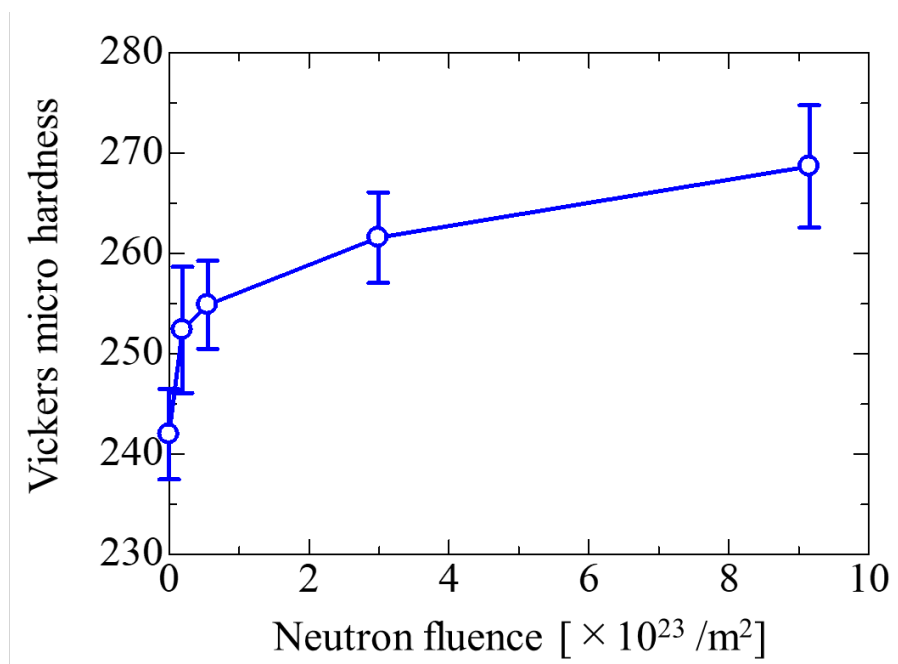


図 3.5-1 未照射 F82H 鋼および中性子照射された F82H 鋼のビッカース微小硬度

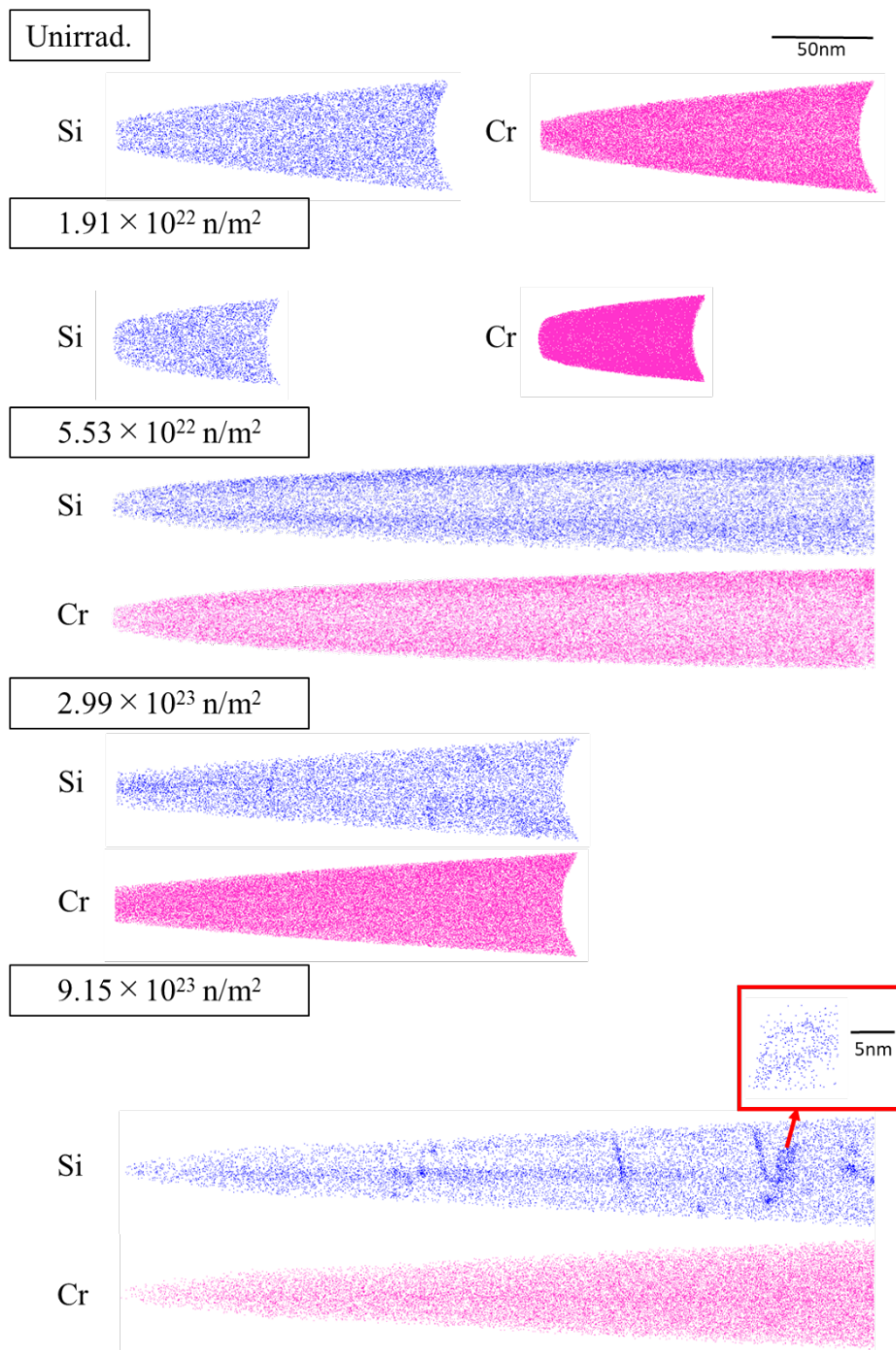


図 3. 5-2 未照射 F82H 鋼および中性子照射された F82H 鋼の Si および Cr のアトムマップ。紙面奥行き方向の厚さは 20 nm。照射量 $9.15 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ については、Si の円環状濃化領域を拡大図（赤枠）に示す。

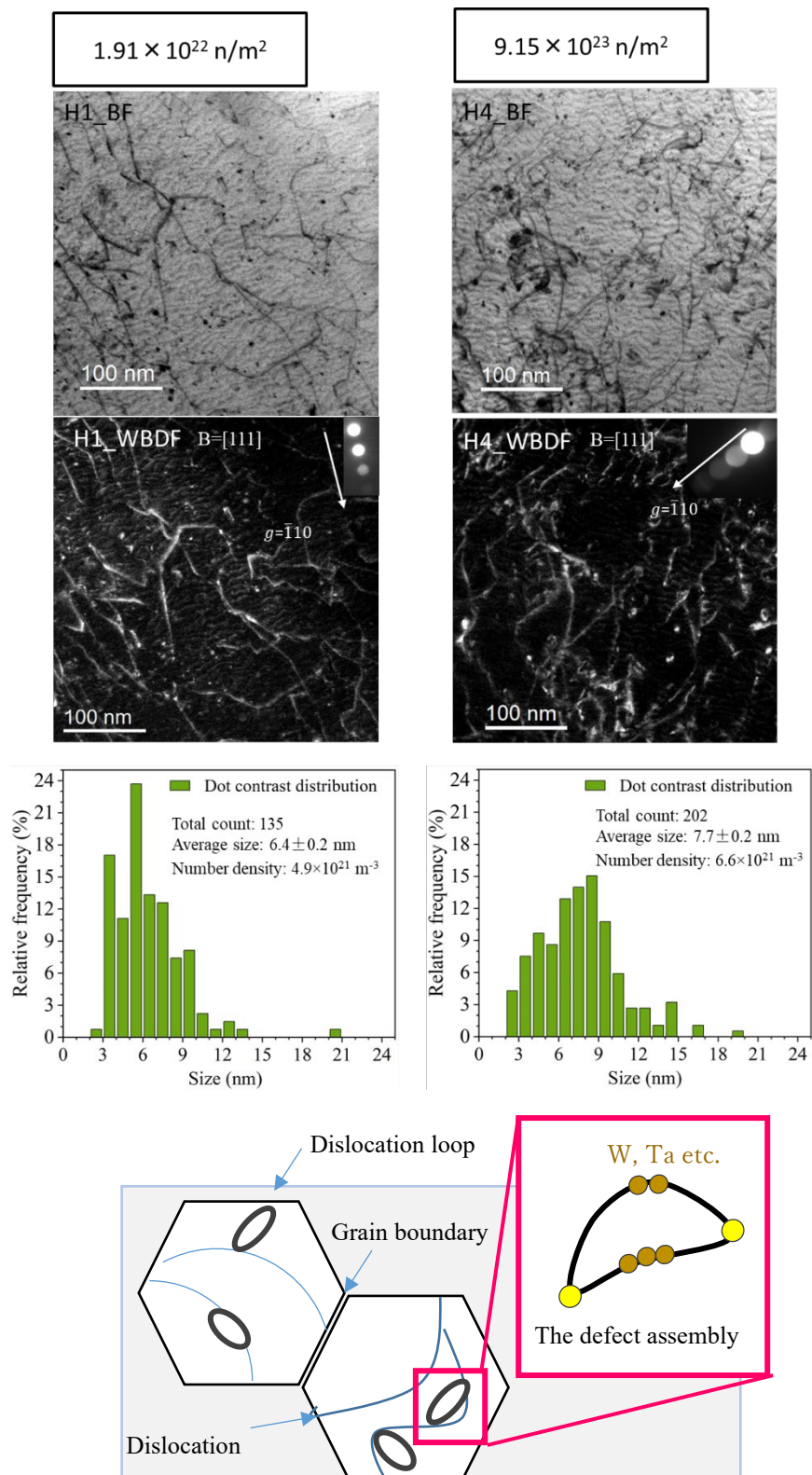


図 3. 5-3 中性子照射された F82H 鋼の照射欠陥集合体の定量解析

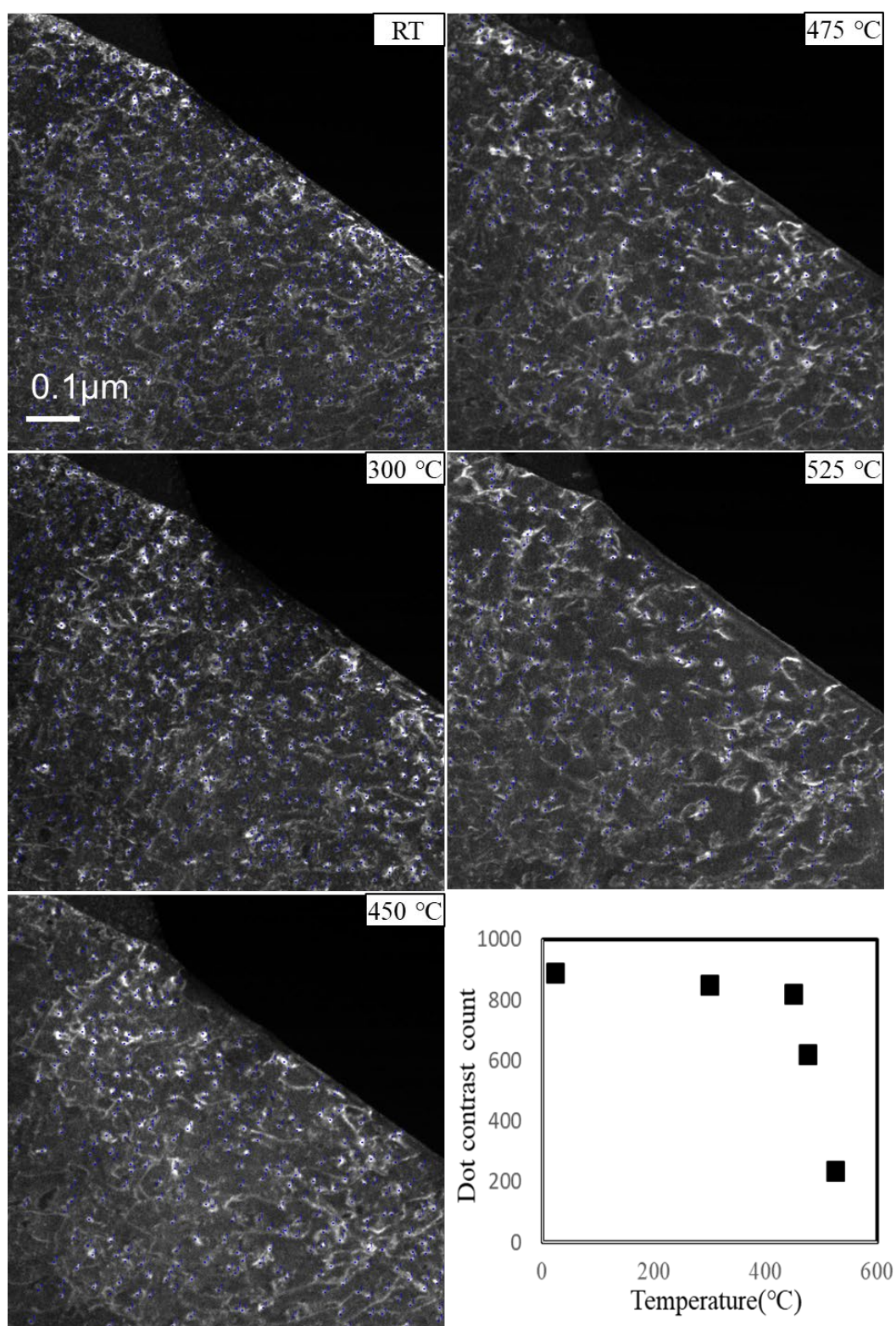


図 3.5-4 F82H 鋼(H4) のその場焼鈍試験 (RT-525°C)

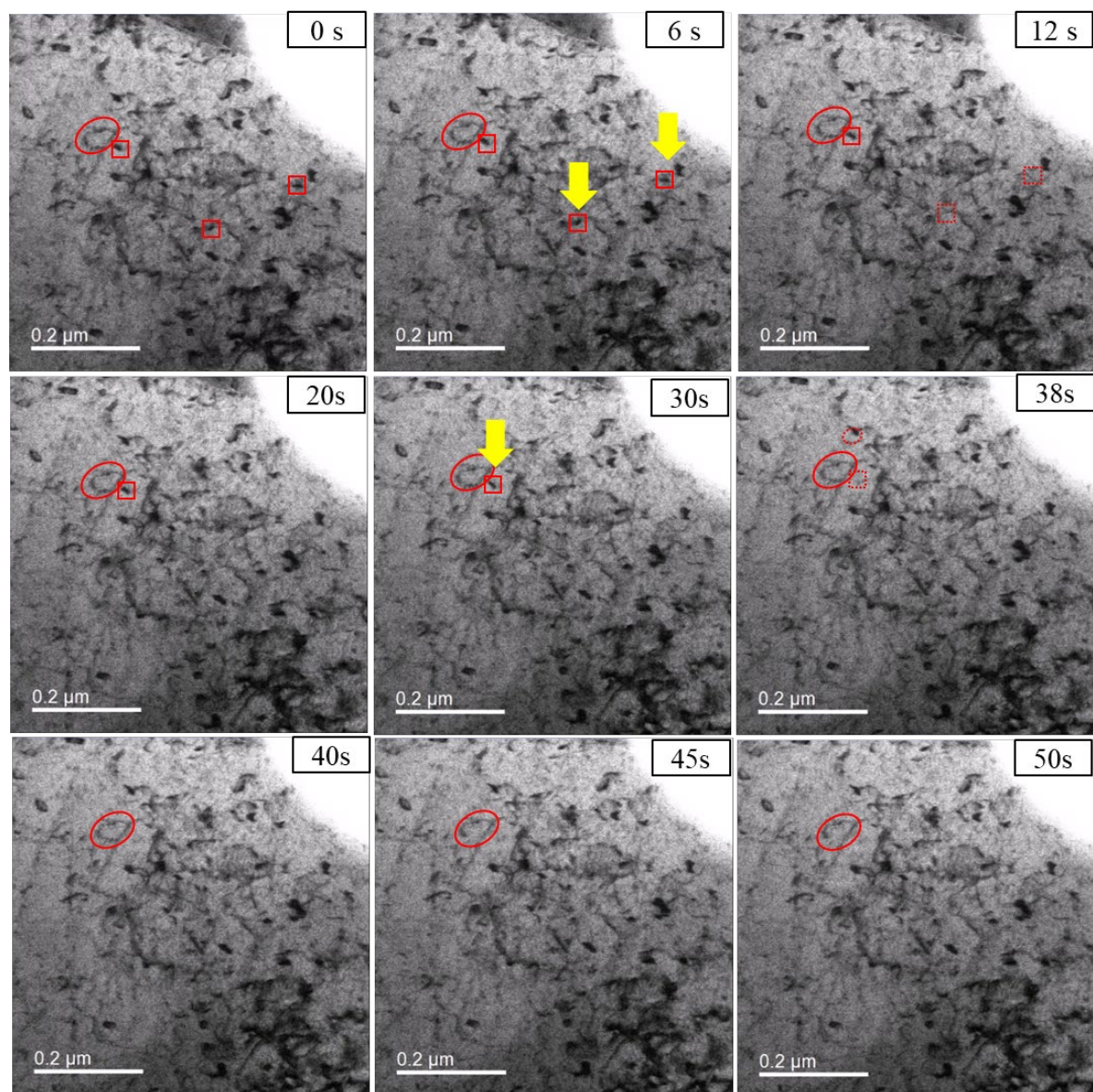


図 3. 5-5 F82H 鋼 (H4) の 500℃ その場焼鈍試験

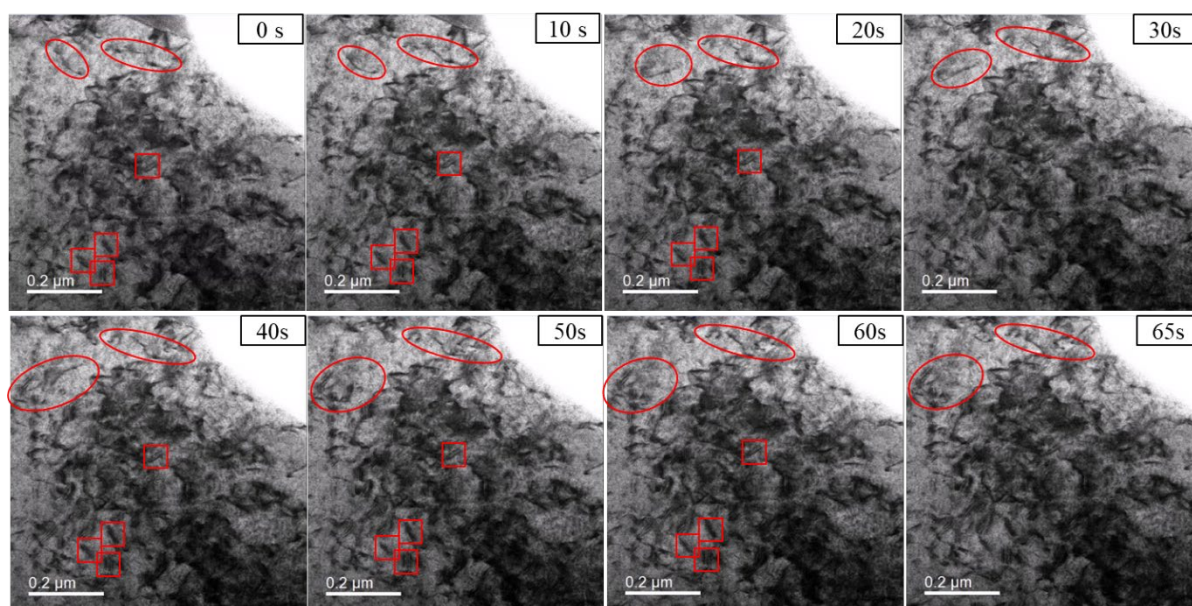


図 3. 5-6 F82H 鋼 (H4) の 525°C その場焼鈍試験

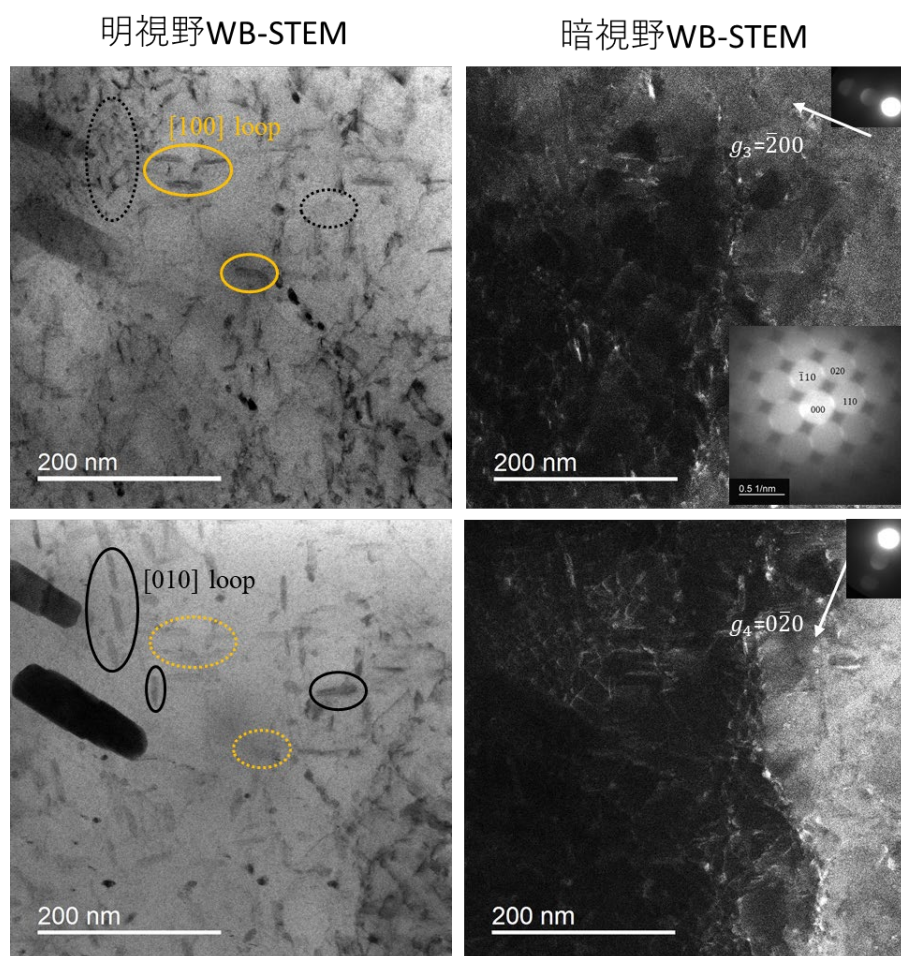


図 3. 5-7 F82H 鋼焼鈍材 (H4、525°C、60 分) の転位ループ解析その場焼鈍試験

3.5.1.2 ODS 鋼の機械的特性と微細組織の関連性の研究

Fe-Cr 系 ODS 鋼は鶴飼重治教授より提供をうけた。本 Fe-Cr 系 ODS 鋼の化学組成は、既報があり概ね Fe-12Cr-2W-0.26Ti-0.23Y₂O₃ のターゲット組成と一致する[13]。令和 2 年度は、未照射材と 0.28dpa 相当の中性子照射材について、ビッカース硬さ試験、3D-AP による 3 次元化学組成分析、WB-STEM 転位解析を行った。中性子照射温度は 140℃であり、照射量は 1.9×10^{24} n/m² である。ビッカース硬さ試験の結果は未照射材 391.8 N/mm² から 412.8 N/mm² まで 5.4%の照射硬化がみられた。図 3.5-8 に照射硬化をまとめる。

図 3.5-9 には、3D-AP を用いて計測した Fe-Cr 系 ODS 鋼（未照射）および Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa）の Y, Y₀, Ti, Ti₀, O, Cr₀ マップおよび Y-Ti-Cr-O 原子の総マップを示す。図 3.5-10 には、Y-Ti-Cr-O クラスターの直径をまとめる。Fe-Cr 系 ODS 鋼（未照射）および Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa）の Y-Ti-Cr-O 平均サイズは、それぞれ 4.1 ± 0.07 nm と 4.4 ± 0.09 nm、数密度は $(8.4 \pm 0.4) \times 10^{23}$ m⁻³ と $(6.1 \pm 1.1) \times 10^{23}$ m⁻³ であった。中性子照射によって、わずかながら酸化物クラスターの平均サイズの増加と数密度の減少が観察された。

次に、Y-Ti-Cr-O クラスターの化学組成を分析した。各クラスター直径で Fe 原子に対して Y-Ti-Cr-O 原子の総数を整理したグラフを図 3.5-11 に示す。この際、蒸発率の異なる Cr, Y, Ti, O の定量精度を上げるために、先行研究の補正法を用いてバックグラウンド処理を行った。Y-Ti-Cr-O 原子の総数から算出した酸化物組成は Fe-Cr 系 ODS 鋼（未照射）で 28 %、照射材で 20 %と算出された。これも、わずかな減少が確認されたが、測定精度のばらつきも大きかった。

そこで、WB-STEM を用いた転位ループの定量解析を行った。図 3.5-12 には、Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa 中性子照射）の転位ループ解析をまとめる。図 3.5-12(a)-(c)はそれぞれ、散乱ベクトル $\mathbf{g} = [1-10]$ 、 $\mathbf{g} = [0-11]$ 、 $\mathbf{g} = [-101]$ を用いて撮影した。暗視野 WB-STEM 像である。この $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析によって、140 °C の中性子照射によって、Fe-Cr 系 ODS 鋼に誘起された微小転位ループのバーガースベクトルは $1/2\langle 111 \rangle$ であることが明らかになった。これらの転位ループのサイズ分布は図 3.5-12(d)であり、転位ループの数密度は 3.3×10^{21} m⁻³ と算出された。障害物強度 α を 0.2 として、転位ループの硬化寄与 $\Delta H_{V,loop,cal.}$ は 16.4 と見積もられた。したがって、ビッカース硬さ試験で計測された Fe-Cr 系 ODS 鋼（Fe-12Cr-2W-0.26Ti-0.23Y₂O₃）の照射硬化は、主として転位ループの形成から生じたと結論付けられた。

令和 3 年度実施事項

令和 3 年度では、微細組織の観点から ODS 鋼の高い耐照射損傷特性の原因を探るためその場焼鈍試験を行った。照射量は 1.9×10^{24} n/m² での ODS 鋼は、600℃で 10 分 WB-STEM 内で焼鈍を行った。転位ループと酸化物微粒子のサイズ分布の定量解析の後、薄膜試料は針加工して 3D-AP 計測によって再度、酸化物組成を確認した。

図 3.5-13 には、600℃で 10 分間のその場焼鈍前後の WB-STEM 像および焼鈍後の酸化物サイズ分布を示す。青丸で示される転位ループのみが消失した。酸化物は平均サイズ・数密度ともに変化は見られなかった。図 3.5-14 には、その場焼鈍後の Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa、600℃焼鈍 10 分）からの 3D-AP 計測を示す。Ti₀, Y, Y₀, Y-Ti-O クラスターのすべてアトムマップで焼鈍前と大きな組成分布の変化は見られなかった。図 3.5-15 は、Y-Ti-O 酸化物クラスターのサイズ分布である。本研究で実施した WB-STEM 観察および 3D-AP 計測では、600℃10 分間の加熱条件では、

当該、ODS 鋼の分散強化構造には顕著な劣化がないことが確認できた。この結果は、600℃で ODS 鋼中の照射欠陥集合体が高い熱的安定性を有することを示す。今後、次世代炉・高温ガス炉の構造材として有望視される ODS 鋼の高温高照射耐久性のメカニズムが明らかになると期待される。

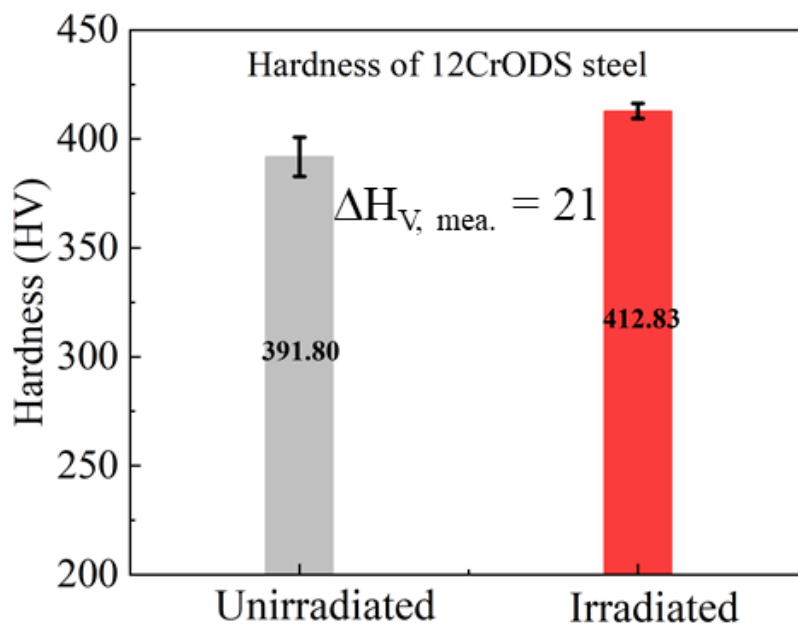
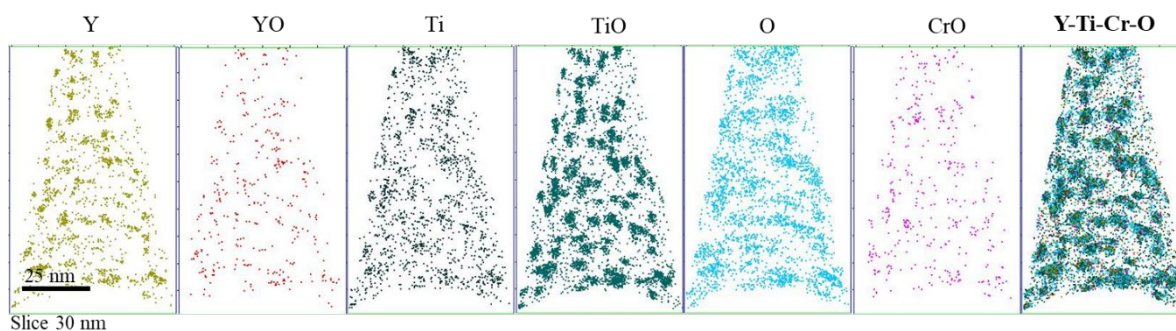


図 3.5-8 Fe-Cr 系 ODS 鋼のビッカース硬さ

(a) Fe-Cr系ODS鋼（未照射）



(b) Fe-Cr系ODS鋼（0.28 dpa, 照射材）

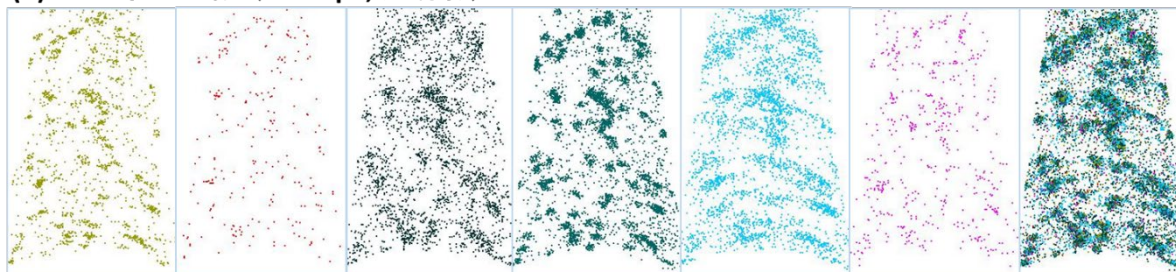
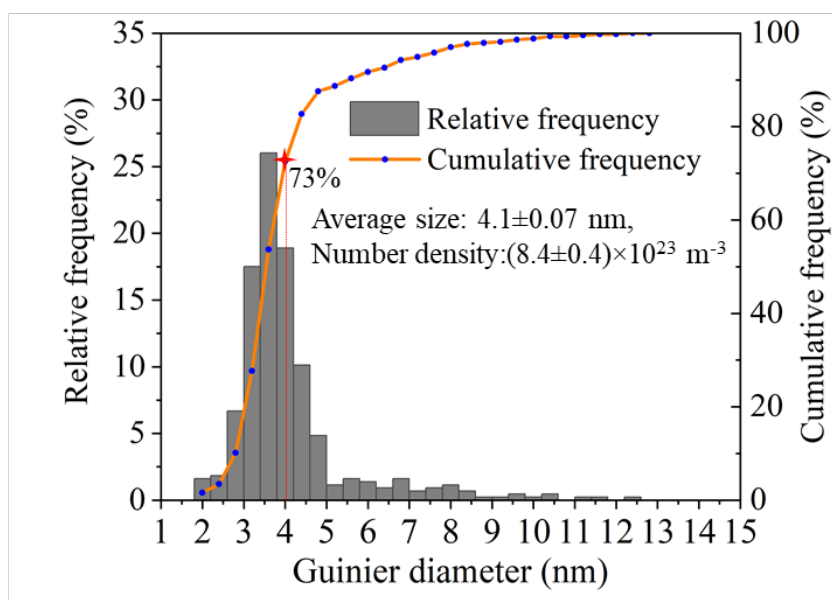


図 3.5-9 (a) Fe-Cr 系 ODS 鋼（未照射）および (b) Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa）の Y, YO, Ti, TiO, O, CrO マップおよび Y-Ti-Cr-O 原子の総マップ

(a) Fe-Cr系ODS鋼（未照射）



(b) Fe-Cr系ODS鋼（0.28 dpa, 照射材）

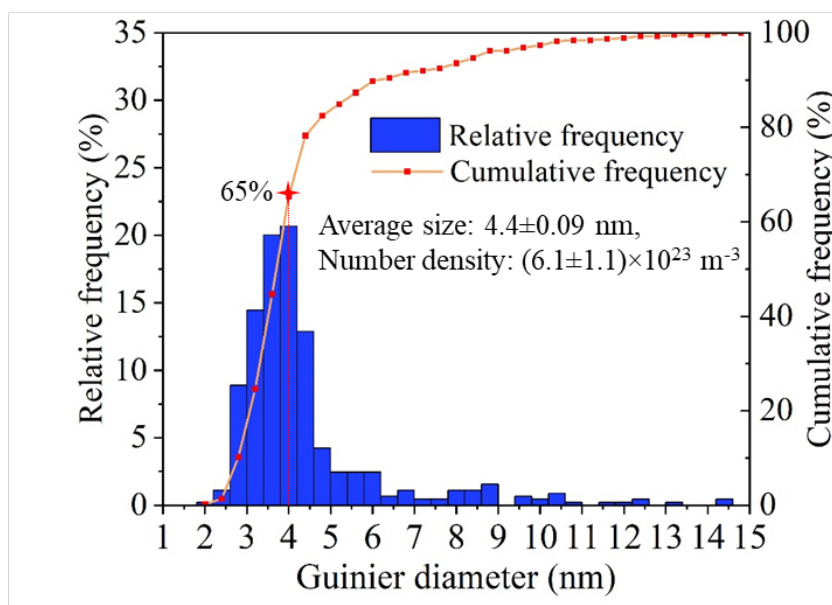
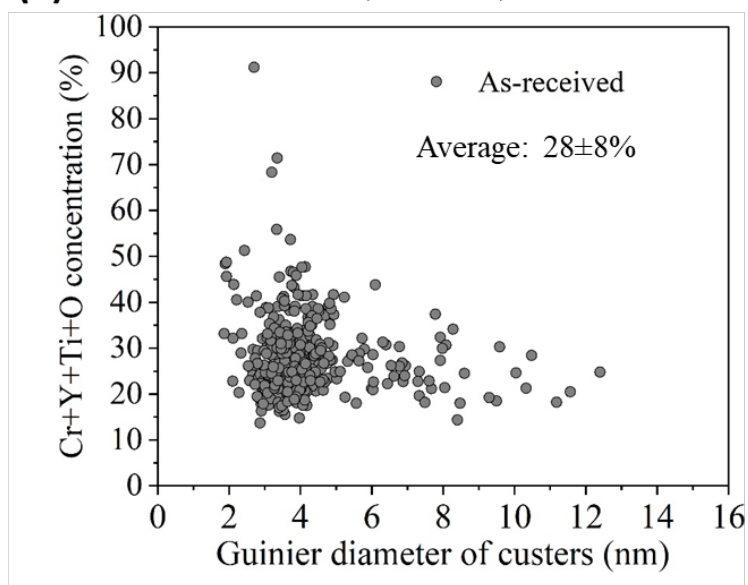


図 3.5-10 (a) Fe-Cr 系 ODS 鋼（未照射）および (b) Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa）のクラスター直径と数密度

(a) Fe-Cr系ODS鋼（未照射）



(b) Fe-Cr系ODS鋼（0.28 dpa, 照射材）

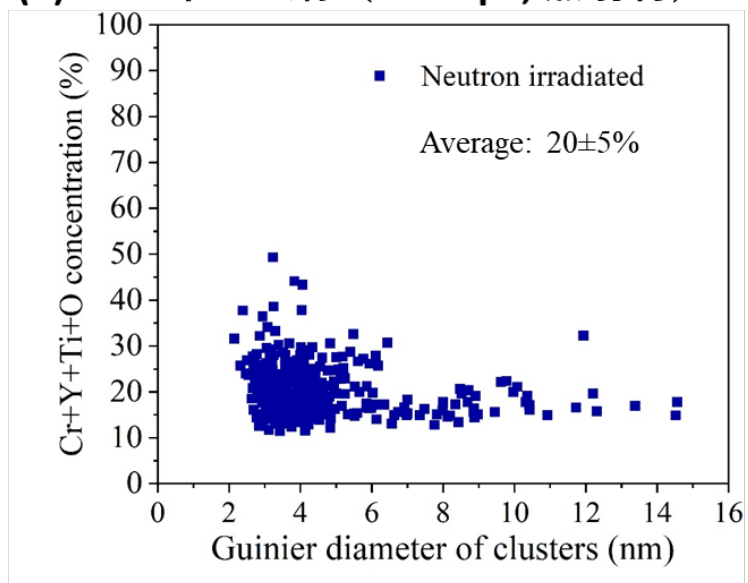


図 3.5-11 (a) Fe-Cr 系 ODS 鋼（未照射）および (b) Fe-Cr 系 ODS 鋼（0.28dpa）のクラスター直径と濃度の関係

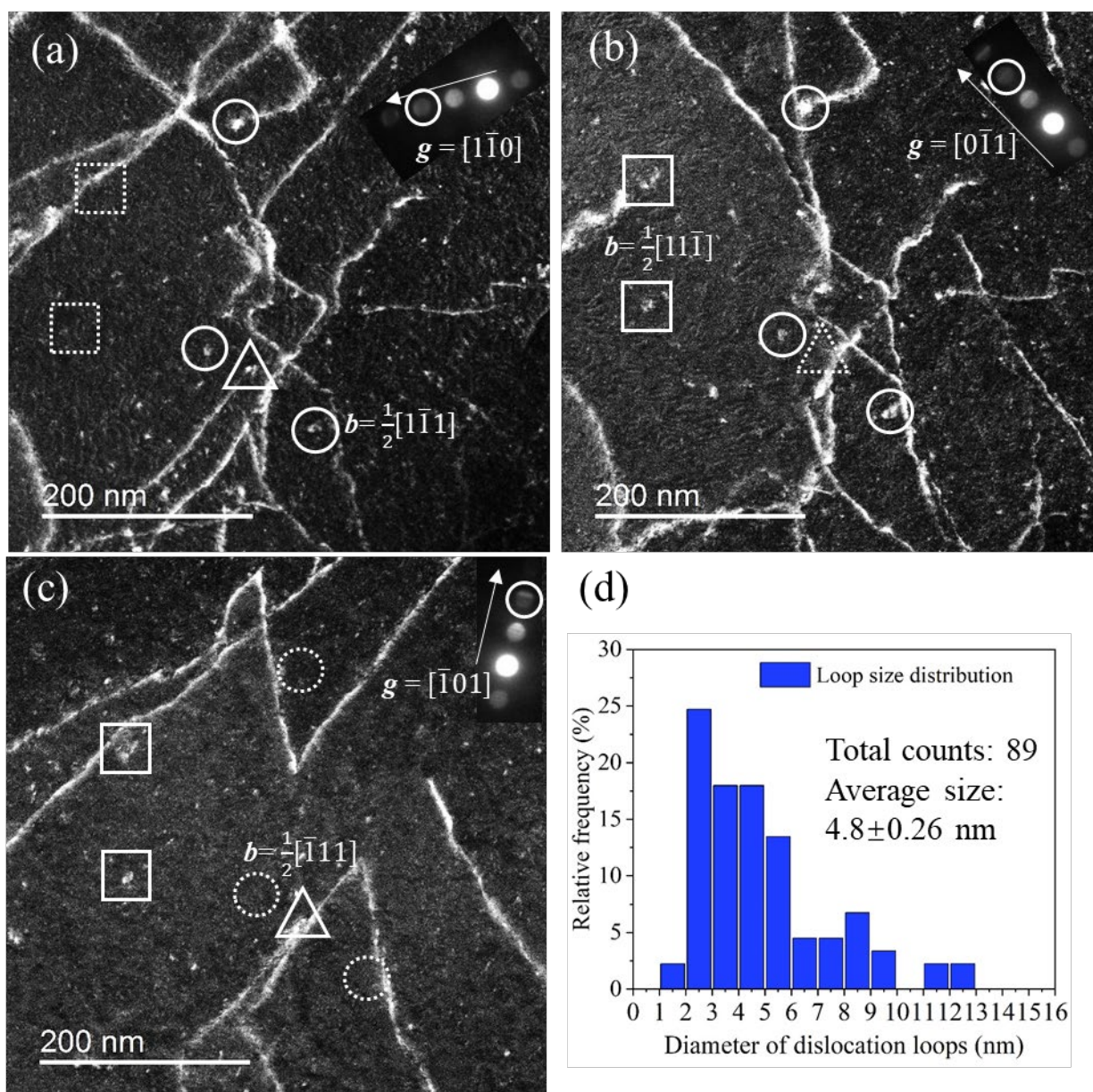


図 3.5-12 Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) の転位ループ解析
 (a) $g = [1\bar{1}0]$; (b) $g = [0\bar{1}1]$; (c) $g = [\bar{1}01]$; (d) size distribution

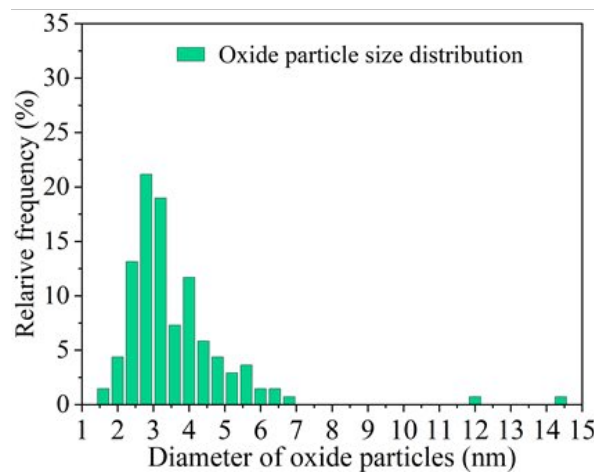
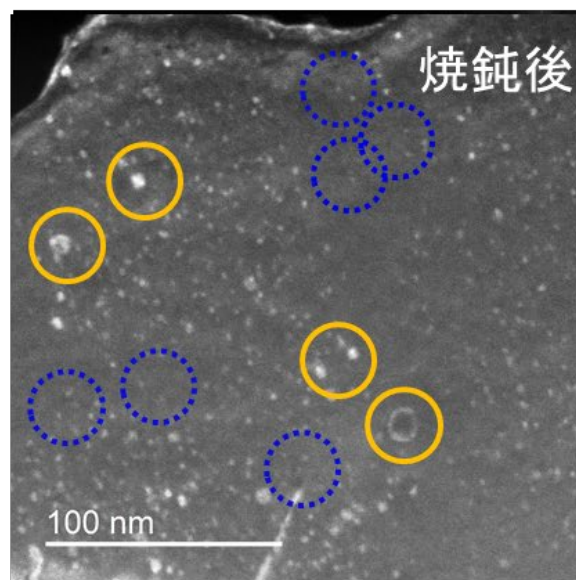
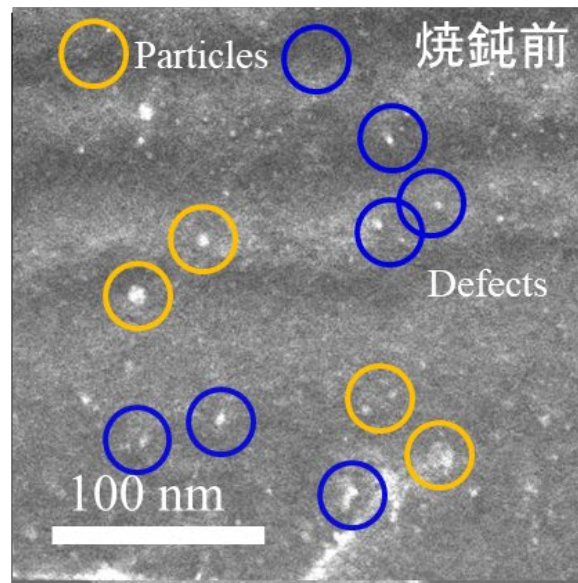


図 3.5-13 Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa) のその場 WB-STEM 焼鈍試験 (600°C焼鈍 10 分)

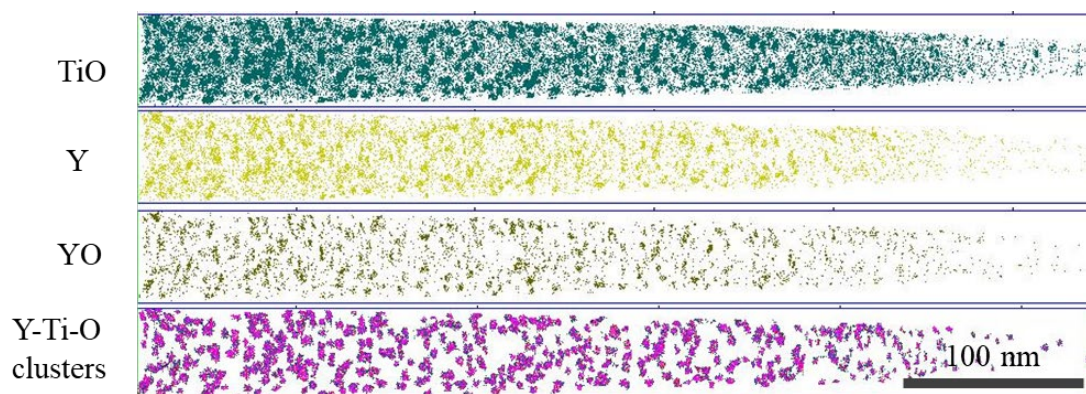


図 3.5-14 Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa、600℃焼鈍 10 分) の TiO, Y, YO, Y-TiO 原子のマップ

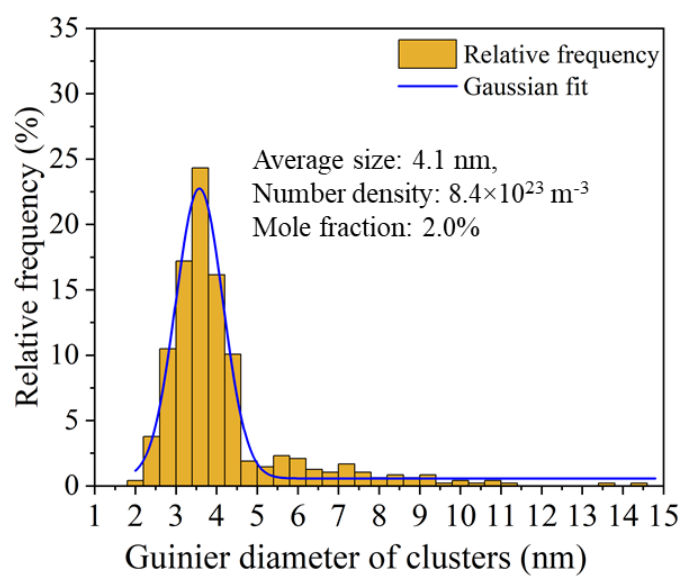


図 3.5-15 Fe-Cr 系 ODS 鋼 (0.28dpa、600℃焼鈍 10 分) Y-Ti-O 酸化物クラスターのサイズ分布

3.5.1.3 中性子照射済み Fe-Cr 合金の微細組織と機械的特性との関連

これまでに示したように、中性子照射によって、微小な転位ループが典型的な照射組織として形成する。そこで、微小な転位ループによる硬化量を計算科学から直接評価し、実験値と比較して、微細組織と機械的特性との関連を議論する。これにより、中性子照射によって次世代炉候補材中に形成される微細組織が機械的特性に及ぼす機構を調べる。

できる限り微小転位ループの効果のみを調べるため、ここでは、複雑な実用材料である F82H 鋼および Fe-Cr 系 ODS 鋼ではなく、これらのモデル合金である単純な 2 元系 Fe-Cr 合金を用いて計算機シミュレーションおよび実験を行った。これは、3.3 で述べたように、計算機シミュレーションにも好都合である。

高純度 Fe (Johnson & M 社製、99.999 %) および高純度 Cr (99.99 %) から Fe-12wt.%Cr 合金を作製し、水焼き入れして Cr を固溶させた後、原子力機構大洗研究所材料試験炉 (以下「JMTR」と略す。) を用いて中性子照射した。比較材として純 Fe も中性子照射した。照射量は $5E+24 \text{ n/m}^2$ ($> 1 \text{ MeV}$)、照射温度は 300°C である。中性子照射後、引張試験・WB-STEM 観察・3D-AP 観察をそれぞれ行った。一連の実験は北京科技大学・京都大学・北海道大学との国際共同研究として実施した。

図 3.5-16 に、照射前後の純 Fe および Fe-12Cr について、引張試験から求めた降伏応力を示す。緑色で示す Bf Irrad. は照射前、灰色で示す Irrad は照射後の硬度であり、赤色で示す Irrad. Hardening は照射前後の差である。照射前の降伏応力は、Fe-12Cr では純 Fe よりも高かった。これは、Cr による固溶硬化と考えられる。いずれの試料でも照射硬化が見られ、Fe-12Cr では純 Fe と比較して顕著に大きかった。

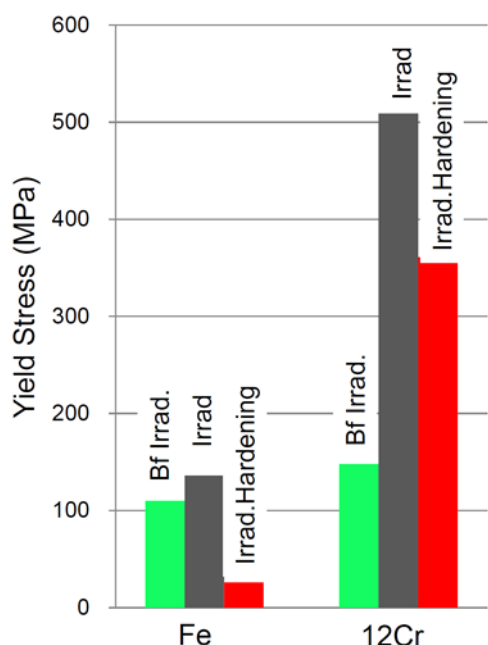


図 3.5-16 中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の降伏応力

緑色で示す Bf Irrad. は照射前、灰色で示す Irrad は照射後の値であり、赤色で示す Irrad. Hardening は照射前後の差である。

図 3.5-17 に、中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の WB-STEM 観察結果を示す。いずれの試料でも $\langle 100 \rangle$ 転位ループ（図中、黄丸の領域）が観察された。その平均サイズおよび数密度は、純 Fe : 7.8 ± 2.3 nm および $7.3 \times 10^{21} / \text{m}^3$ 、Fe-12Cr : 4.2 ± 1.4 nm および $6.7 \times 10^{21} / \text{m}^3$ であった。これらを Orowan の式 ($\Delta \sigma_y^{\text{loop}} = M \alpha G b (N d)^{1/2}$) に代入し、転位ループによる降伏応力増加量 $\Delta \sigma_y^{\text{loop}}$ を評価した。ここで、 M はテイラー因子、 α は硬化因子、 G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 N は転位ループ数密度、 d は転位ループサイズであり、 $M = 3.06$ 、 $\alpha = 0.1$ 、 $G = 8.3 \times 10^{10}$ Pa、 $b = 0.248$ nm とした[文献 16]。以上より転位ループによる降伏応力増加量 $\Delta \sigma_y^{\text{loop}}$ を見積もり、純 Fe : 48 MPa、Fe-12Cr : 33 MPa を得た。

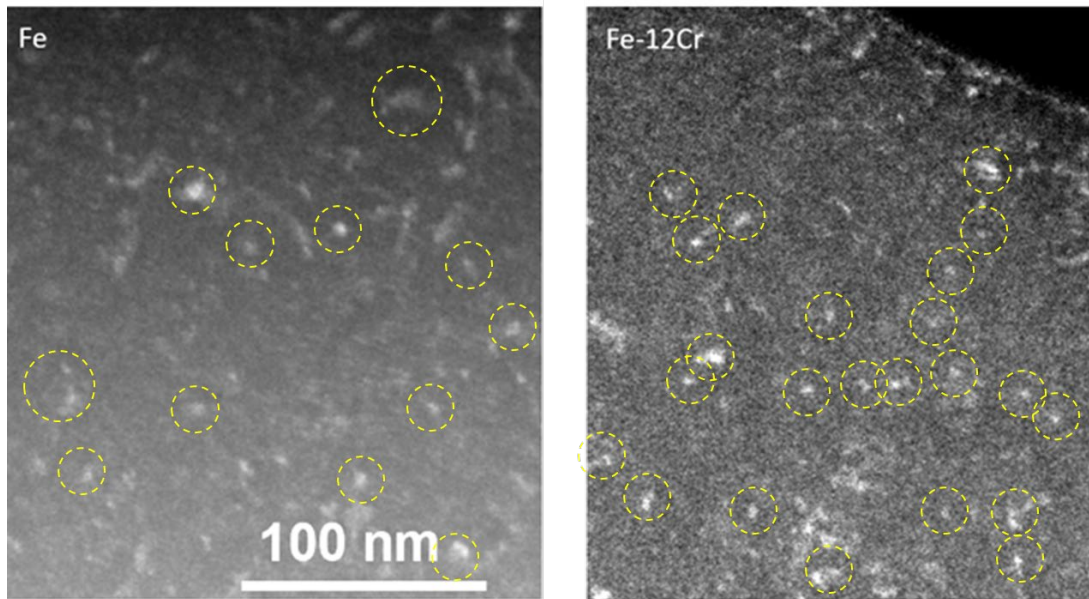


図 3.5-17 中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の WB-STEM 観察結果

図 3.5-18 に、中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の 3D-AP 観察結果を示す。Cr 元素のみをマッピングしている。粒内で Cr 析出物が観察され、粒界近傍では Cr 析出物欠乏領域が見られた。これら粒界および粒界近傍領域を除外した領域で Cr 元素について SRO を求め、 $\text{SRO} = 0.188$ を得た。この値を用いて、3.3 で述べたように分子動力学シミュレーションから最大せん断応力を求めた。また、Cr 相分離による降伏応力増加量 $\Delta \sigma_y^{\text{Cr}}$ を [文献 17] に基づき SRO の値から評価し、290 MPa と見積もられた。

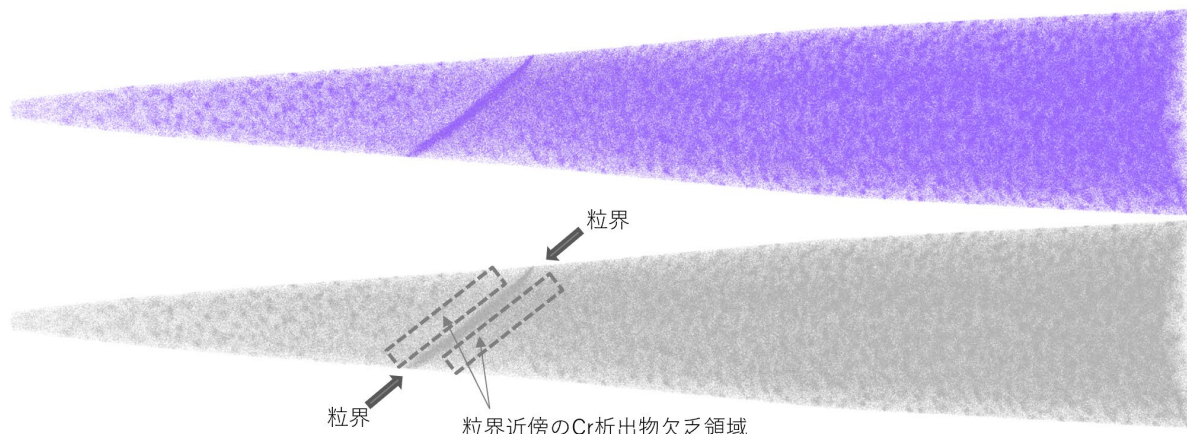


図 3.5-18 中性子照射された Fe-12Cr の 3D-AP 観察結果 (Cr 元素のみをマッピング) (図 3.3-6 の再掲)

以上で得られた転位ループによる降伏応力増加量 $\Delta \sigma_y^{loop}$ および Cr 相分離による降伏応力増加量 $\Delta \sigma_y^{Cr}$ を元に、全体の降伏応力増加量 $\Delta \sigma^{total}$ を、 $\Delta \sigma^{total} = \{(\Delta \sigma_y^{loop})^n + (\Delta \sigma_y^{Cr})^n\}^{1/n}$ として求めた。 n は硬化因子の強度と数密度に依存し、通常 $n = (1 - 2)$ とされる。ここでは $n = 1$ または $n = 2$ とした。以上の結果を図 3.5-19 に示す。純 Fe では、見積もり値は実験値とおおよそ一致したことから、照射硬化は転位ループでおおよそ説明できることが分かった。Fe-12Cr でも、見積もり値は実験値とおおよそ一致したことから、照射硬化は主に Cr の相分離 (Cr 析出物) に由来し、転位ループの寄与は顕著ではないことが分かった。このことは、3.3 に述べた分子動力学シミュレーションに基づく方法で転位ループ寄与量を求めた結果からも支持された。次に、この結果を、分子動力学シミュレーションを用いて求めた転位ループの障害物強度と比較するため、3.3 で述べた分子動力学シミュレーションの結果から α を決めた。3.3 では直径 3.0 nm 数密度 $4E+22 / m^3$ 相当の $\langle 100 \rangle$ 転位ループによる最大せん断応力増加 (すなわち降伏応力増加) が 5 MPa ($44 \rightarrow 49$ MPa) とシミュレーションされたことを述べたが、これより、 $N = 4E+22 / m^3$ 、 $d = 3.0$ nm、 $\Delta \sigma_y^{loop} = 5$ MPa を上記 Orowan の式に適用した結果、 $\alpha = 0.007$ を得た (なお M 、 G 、 b はそれぞれ上記と同一とした)。この値は従来の値と比較して小さい。この差異が生じた理由としては、実際の材料中では、Cr 以外の元素 (例えば、C や N といった不純物元素) による効果も生じることなどが考えられる。これを明らかにするためには、分子動力学シミュレーションでの計算量増加 (計算モデルのセルサイズや試行回数を増やすなど) も有効と考えられる。

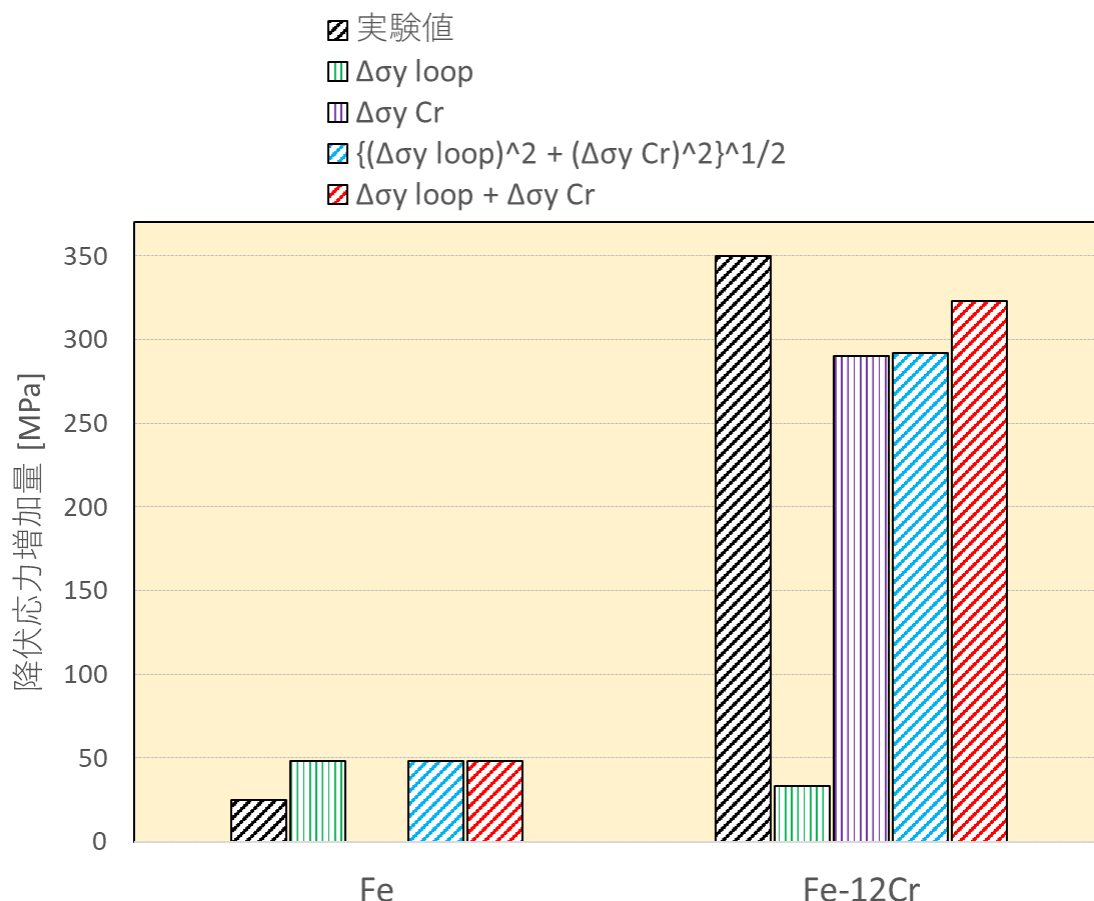


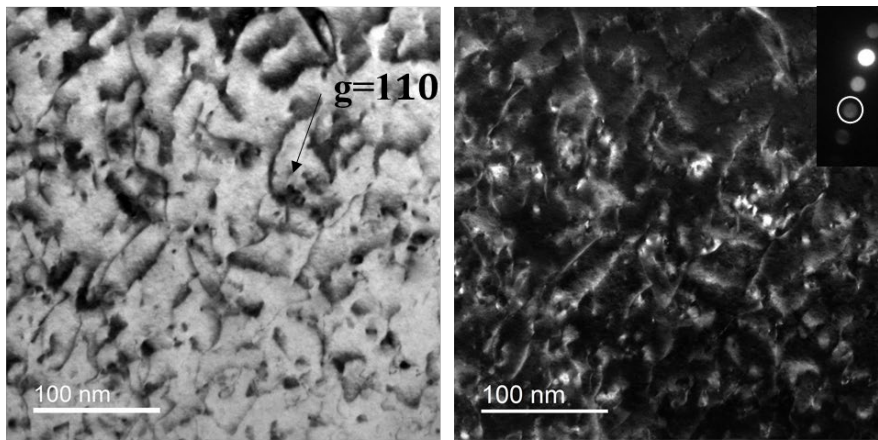
図 3.5-19 中性子照射された純 Fe および Fe-12Cr の降伏応力増加量の実験値および見積もり値。黒色斜線：実験値、緑色縦線：転位ループによる降伏応力増加量の見積もり値 ($\Delta\sigma_{y^{loop}}$)、紫色縦線：Cr 相分離による降伏応力増加量 ($\Delta\sigma_{y^{Cr}}$)、青色斜線：全体の降伏応力増加量の見積もり値 ($\Delta\sigma^{total}$ 、 $\Delta\sigma^{total} = \{(\Delta\sigma_{y^{loop}})^n + (\Delta\sigma_{y^{Cr}})^n\}^{1/n}$ において $n=2$)、赤色斜線：全体の降伏応力増加量の見積もり値 ($\Delta\sigma^{total}$ 、 $\Delta\sigma^{total} = \{(\Delta\sigma_{y^{loop}})^n + (\Delta\sigma_{y^{Cr}})^n\}^{1/n}$ において $n=1$)。

3.5.2 画像解析・定量（再委託先：島根大学）

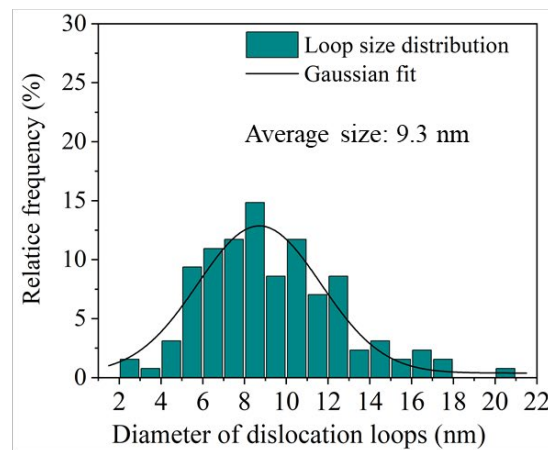
東北大学と共同して、転位ループの自動判定およびサイズ分布の定量解析の材料研究への応用を進めた。F82H 鋼のイオン照射材および中性子照射材から 1 試料を選別し、東北大学の実験装置で取得した WB-STEM 像から、イオン・中性子照射条件、電子線入射方位、撮影倍率など実験条件を削除した画像データを島根大学で自動解析した。これまでにイオン照射材と中性子照射材の転位ループサイズの大きな違いは、手作業と同等の正確さで転位ループのサイズ分布が得られることを確認した。

図 3.5-20 および図 3.5-21 には F82H 鋼のイオン照射材（イオン照射量：3 dpa）と中性子照射材（照射量 9.2×10^{23} n/m²＝約 0.14 dpa）の転位ループ自動判定およびサイズ分布の定量解析結果である。平均サイズは 9.3nm と 8.0nm と見積もられた。画像解析に要した時間はデータ読み込みの数分であり、通常、2 日間が必要だった手作業によるサイズ分布計測を大幅に効率化することができたといえる。

以上、2 種類の照射試料から測定した WB-STEM 像を主観なく自動解析し、機械特性評価に役立てられる微細組織変化としての転位ループサイズが効率的に得られることを確認した。

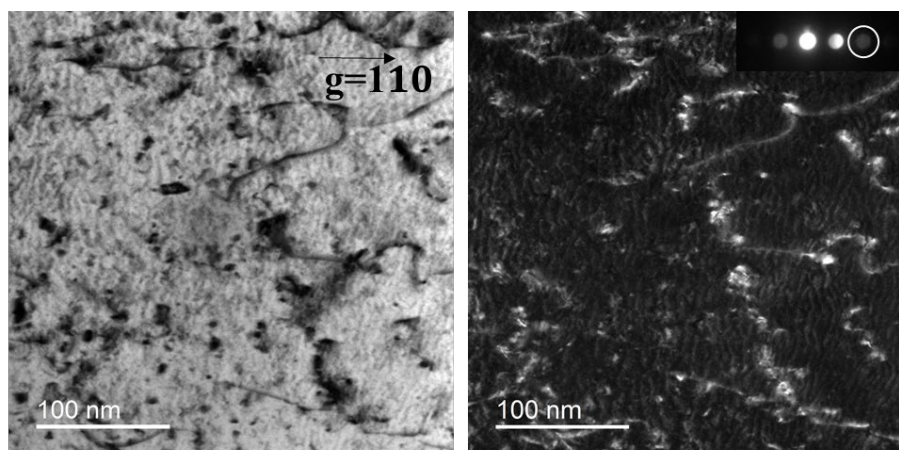


BF and WB-STEM images for F82H I4 sample with diffraction vector of $[110]$ near $[001]$ zone axis

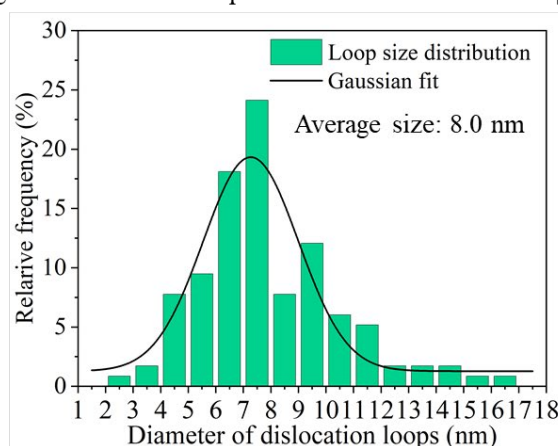


Size distribution of dislocation loops in F82H I4 sample

図 3.5-20 F82H 鋼のイオン照射材の転位ループ自動解析



BF and WB-STEM images for F82H H4 sample with diffraction vector of $[110]$ near $[001]$ zone axis



Size distribution of dislocation loops in F82H H4 sample

図 3.5-21 F82H 鋼の中性子照射材の転位ループ自動解析

令和 3 年度実施事項

図 3.5-22(a)-(c)には、F82H 鋼中の結晶方位と膜厚を決定した特定部位から、撮影された WB-STEM 像を示す。東北大学の実験装置で取得された WB-STEM 像では、イオン照射で形成した微小な転位ループだけでなく、赤丸で示されるようなヘリウムバブル、または大きな転位組織が混在していることが分かる。そこで半自動計測の識別アルゴリズムとして特定サイズ以上のヘリウムバブルを除外しながら、転位ループを識別し該当ピクセルを抽出した。(図 3.5-23 に一部の計測値を記載)。これは図 3.5-22 (a)中に黄色で図示する転位ループにそれぞれ対応する。これらをノイズ処理し、図 3.5-22(d)に示すサイズ分布を得られることを確認した。

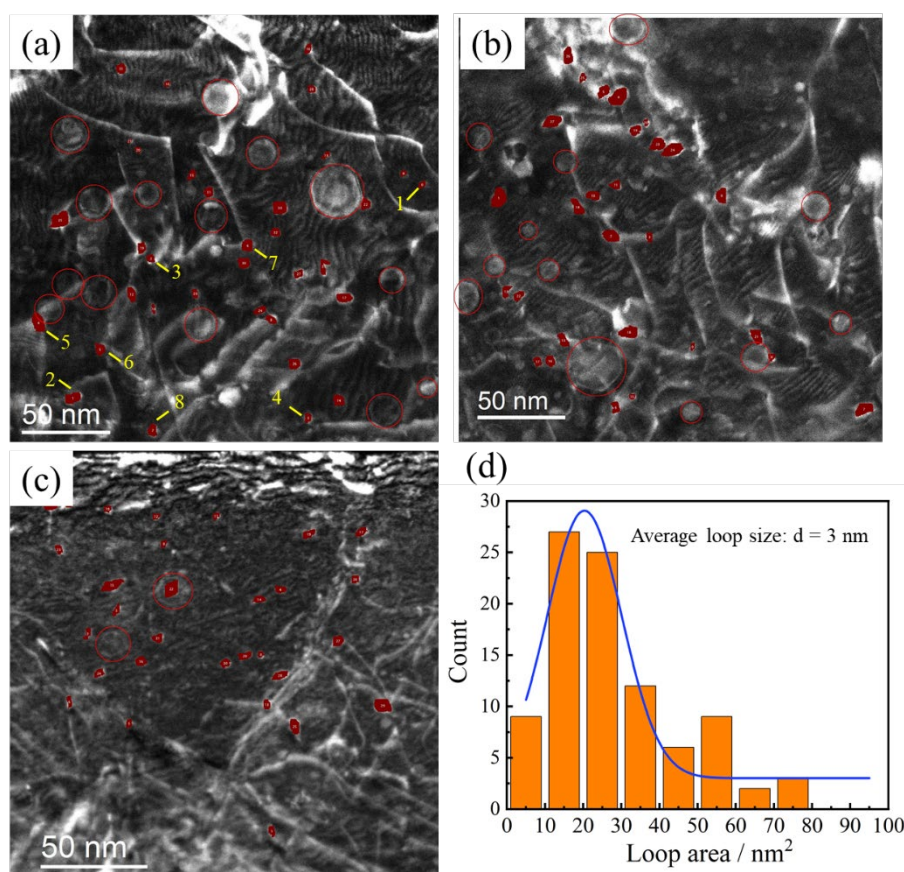


図 3.5-22 F82H 鋼から測定された WB-STEM 像(a)-(c) と転位ループサイズ分布(d)

Loop number	1	2	3	4	5	6	7	8
Area/pixel*pixel	343	1216	473	449	1631	799	980	757
Perimeter/ pixel	75.80	147.11	88.04	87.21	175.74	121.36	123.80	115.01
Center X/pixel	1211.90	184.78	414.13	876.28	83.96	264.88	698.43	419.33
Center Y/pixel	499.28	1125.91	716.01	1184.31	904.54	982.50	678.02	1221.27

図 3.5-23 特徴抽出された転位ループの面積(pixel*pixel)、外周(pixel)、位置情報(pixel, pixel)

東北大学の実験装置で行われた ODS 鋼（Fe-12Cr-2W-0.26Ti-0.23Y2O3）のその場加熱実験前後で測定された WB-STEM 像に対して、自動解析ソフトを適用し、酸化物粒子（Y-Ti-Cr-O クラスター）の平均直径の評価結果は 3.5nm だった。さらに、F82H 鋼から得られた WB-STEM 像の一部にも、自動解析ソフトを適用し、転位ループのサイズ分布を得た。この結果は、分子動力学シミュレーションのモデル作成や機械的特性と微細組織との関連性の考察に役立てられた。

3.6 国際ハブとしてのプラットフォーム構築【H30-R3】

平成 30 年度に文部科学省から「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」に認定された国立大学法人東北金属材料研究所の国際共同研究の重要施設として、附属量子エネルギー材料科学国際研究センターに共同研究プログラムの受け入れ、本研究で開発する新手法等を用いた共同研究を推進した。令和 3 年度までに海外より 28 件の微細組織観察の共同利用申請を受け付けた。コロナ禍により海外からの訪問者は減少したが、開発した WB-STEM の操作 PC 画面をインターネット配信で共有する設備を整え、コロナ禍により、来所できない 8 件の海外課題の共同研究を実施した。3.5 の成果はその一部である。上記拠点は中間評価で S 評価を受けたが、その中で当センターの貢献も大きいことが明記された。以下に、評価コメントを示す。

「材料科学分野の中核的拠点として、強磁場、材料照射施設等の大型施設の共同利用が活発に行われるとともに、国内研究者と海外研究者が共同するブリッジ型課題制度の創設やネットワークを生かした海外との連携強化を通じて、国際共著論文比率、TOP10%国際共著論文比率、国際共同研究数、海外研究者の受入れ数等が増加しており、更には大学院生の学位取得者の増加等の人材育成への貢献や産業界との連携も進展しており、当該分野における海外の代表的研究機関と遜色のない国際的な頭脳循環のハブとして機能していることは非常に高く評価できる。今後は、引き続き外国人研究者及び女性研究者の登用等のダイバーシティの更なる推進や、更なる外部資金の獲得増加に向けた努力が期待される。」

3.7 研究推進【H30-R3】

本研究を推進するにあたり、定期的な連絡会議を開催し各研究機関間の連携を図るとともに、上記より得られた結果を取りまとめ、プロジェクトの効率的な運営に資した。令和 2 年度以降は、コロナ禍により対面会議は開催できなかったが、手法の開発状況や分析への適用状況などの進捗確認をリモートにて頻繁に行い、研究進捗を適切に把握した。また、原子力機構の再委託担当者を東北大金研の客員教授として招聘し（令和 2-3 年度）、連携をさらに密接にした。本研究の成果として、以下の原著論文 18 編が出版された。

1. “Evaluation of spatial and temporal resolution on in situ annealing aberration-corrected transmission electron microscopy with proportional-integral-differential controller”, Y. Shimada K. Yoshida, K. Inoue, T. Shiraishi, T. Kiguchi, Y. Nagai, T. J Konno, Microscopy, 68 (2019) 271.
2. “Influence of gas environment and heating on atomic structures of platinum nanoparticle catalysts for proton-exchange membrane fuel cells.”, K. Yoshida, X. Zhang, Y. Shimada, Y. Nagai, T. Hiroyama, N. Tanaka, L. Lari, M.R. Ward, E.D. Boyes, P.L. Gai, Nanotech. 30 (2019) 175701.
3. “Radiation-hardening and nano-cluster formation in neutron-irradiated 9Cr2W low activation steels with different Si contents.”, Y.F. Zhang, Q. Zhan, S. Onuki, A. Kimura, F.R. Wan, K. Yoshida, Y. Nagai, J. Nucl. Mater. 517 (2019) 1.
4. “Defect characterization, mechanical and thermal property evaluation in CVD-W after low-dose neutron irradiation.”, X. Yi, L. Zhang, W. Han, J. Chen, P. Liu, Y. Lv, J. Song, L. Xue, D. Geng, K. Yoshida, T. Toyama, Q. Zhan, F. Wan, S. Ohnuki, Y. Nagai.,

5. "Helium effects on recovery and recrystallization of powder metallurgically processed tungsten." , A. Hasegawa, T. Miyazawa, D. Ito, T. Hattori, K. Yoshida, S. Nogami, *Phy. Scr.* T171 (2020) 014016.
6. "In-situ WB-STEM Observation of Dislocation Loop behavior in Reactor Pressure Vessel Steel during Post-Irradiation Annealing" , Y. Du, K. Yoshida, Y. Shimada, T. Toyama, K. Inoue, K. Arakawa, T. Suzudo, K. J. Milan, R. Gerard, S. Ohnuki, Y. Nagai, *Materialia*, 12 (2020) 100778.
7. "Boosting High Thermoelectric Performance of Ni-Doped Cu_{1.9}S by Significantly Reducing Thermal Conductivity" , F. Shen, Y. Zheng, L. Miao, C. Liu, J. Gao, X. Wang, P. Liu, K. Yoshida, H. Cai, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (2020) 8385.
8. "Effects of neutron flux on irradiation-induced hardening and defects in RPV steels studied by positron annihilation spectroscopy" , T. Toyama, T. Yamamoto, N. Ebisawa, K. Inoue, Y. Nagai, G.R. Odette, *J. Nucl. Mater.* 532 (2020) 152041.
9. "Atomistic modeling of hardening in spinodally-decomposed FeCr binary alloys" , T. Suzudo, H. Takamizawa, Y. Nishiyama, A. Caro, T. Toyama, Y. Nagai, *J. Nucl. Mater.* 540 (2020) 152306.
10. "Grain-boundary phosphorus segregation in highly neutron-irradiated reactor pressure vessel steels and its effect on irradiation embrittlement" , K. Hata, H. Takamizawa, T. Hojo, K. Ebihara, Y. Nishiyama, Y. Nagai, *J. Nucl. Mater.* 543 (2021) 152564.
11. "Experimental inspection of a computationally-designed NiCrMnSi Heusler alloy with high Curie temperature" , Y. Onodera, K. Elphick, T. Kanemura, T. Roy, T. Tsuchiya, M. Tsujikawa, K. Yoshida, Y. Nagai, S. Mizukami, A. Hirohata, M. Shirai, *J. J. Appl. Phys.* 59 (2020) 073003.
12. "Iron-nitride α -Fe₁₆N₂ around <100> interstitial type dislocation loops in neutron irradiated iron" , T. Yoshiie, K. Inoue, K. Yoshida, T. Toyama, Y. Satoh, Y. Nagai, *Philosophical Magazine* 101 (2021) 1202.
13. "Radiation-enhanced diffusion of copper in iron studied by three-dimensional atom probe" , T. Toyama, C. Zhao, T. Yoshiie, S. Yamasaki, S. Uno, M. Shimodaira, H. Miyata, T. Suzudo, Y. Shimizu, K. Yoshida, K. Inoue, Y. Nagai, *J. Nucl. Mater.* 556 (2021) 153176.
14. "Neutron irradiation response of explosion-welded CuCrZr/316LN joints for ITER application" , X. Yi, Y. Du, Y. Li, W. Han, P. Liu, K. Yoshida, T. Toyama, J. Chen, Q. Zhan, F. Wan, S. Ohnuki, Y. Nagai, *Fusion Engineering and Design*, 169 (2021) 112620.
15. "Strategy of Extra Zr Doping on the Enhancement of Thermoelectric Performance for TiZrxNiSn Synthesized by a Modified Solid-State Reaction." , J.L. Chen, H. Yang, C. Liu, J. Liang, L. Miao, Z. Zhang, P. Liu, K. Yoshida, C. Chen, Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Liao, P. Wang, Z. Li, B. Peng, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (2021) 8385.
16. "Microstructural changes of oxide dispersion strengthened copper powders fabricated by mechanical alloying." , Y. Shimada, M. Mizumoto, Y. Hishinuma, K. Ikeda, K. Yoshida,

- H. Noto, B. Ma, T. Muroga, Y. Nagai, T. J. Konno, Fusion Engineering and Design 173 (2021) 112804.
17. “Radiation-induced amorphization of M23C6 in F82H steel: An atomic-scale observation.”, S. Kano, H. Yang, J. McGrady, Y. Watanabe, M. Ando, D. Hamaguchi, T. Nozawa, H. Tanigawa, K. Yoshida, T. Shibayama, H. Abe, J. Nucl. Mater. 558 (2022) 153345.
18. “Dissolution and precipitation behaviors of zircon under the atmospheric environment.”, T. Kitagaki, K. Yoshida, P. Liu, T. Shobu, npj Materials Degradation, 6 (2021) 13.

4. 結言

本研究は、原子炉材料研究に非常に有効な新分析手法である WB-STEM 法を、汎用で安価な電子顕微鏡でも可能にする方法を開発するとともに、高価な電子顕微鏡内では困難な、放射化材料の高温（500℃以上）その場観察を可能にし、より高温環境にさらされる次世代炉材料で形成される照射欠陥集合体の安定性などを、高精度で明らかにできるようにした。また、この WB-STEM 法をキーテクノロジーとするのに加えて、我々が有する 3 次元アトムプローブ（ナノスケールの分解能を持つ 3 次元元素分析法）やナノインデントによる微細機械試験等を組み合わせ、革新炉材料の照射後実験研究の国際ハブとしてのプラットフォームを構築した。

平成 30 年度から令和 3 年度までの実施内容と成果は以下の通りである。

1) 汎用電子顕微鏡による照射試料中微小欠陥の広領域高分解能観察手法の開発

本研究では、AC-TEM のみに適用可能であった WB-STEM を、安価な熱電子銃型電子銃を搭載した汎用電子顕微鏡でも可能にする特殊絞りおよび電流制御基板からなる WB-STEM パッケージを開発し、市販化した。また、WB-STEM 法において転位組織像と同時に取得される収束電子線回折（CBED）から、観察領域の膜厚と結晶方位をより正確に評価するための新規解析ソフト FeT を開発した。これにより、複雑なナノ組織を有する革新炉・革新炉材料においても、AC-TEM に近い品質で精度よく照射欠陥の定量解析を実現できるようになった。

2) 放射化試料の電子顕微鏡内高温その場観察手法の開発

電子顕微鏡内で放射化材料の高温（500℃以上）その場 WB-STEM 観察を可能にする着脱式二軸傾斜加熱ホルダーを開発した。

あらかじめ電子顕微鏡を模擬した環境内で、起こりうる汚染・故障事象を再現し、その場合の緊急対策方法を整理することを目的として、予備実験チャンバー内で加熱ホルダーの起動・耐久試験を行った。それにより、実際の電子顕微鏡内で安定した高分解能・高時間分解能を実現できる新規ホルダーの開発に成功した。

3) 微小欠陥の転位運動への障害物強度および熱的安定性

我々の開発したその場 WB-STEM や 3D-AP など最新の微細組織分析で獲得される構造情報を機械特性や熱的安定性につなげるために分子動力学シミュレーションを行った。1 つは、転位ループと転位との相互作用が硬化に及ぼす影響について、もう 1 つは、相分離が硬化に及ぼす影響について計算科学的な因子探索を実施した。

平成 30 年度から令和 2 年度までに、転位ループの安定性および転位ループ同士の衝突合体挙動を調べ、転位ループへの Cr 原子偏析濃度が高くなるにつれて転位ループ同士が合体する確率が高くなることを明らかにした。また、刃状転位の運動に対する転位ループの障害物強度を調べ、転位ループのサイズが小さい場合には転位ループは刃状転位に吸収される場合もあること、サイズが大きい場合にはサイズが大きくなるほど障害物強度が大きくなることを明らかにした。

以上を踏まえ、令和 3 年度は、2 元系 Fe-Cr 合金（H82H 鋼やクロム系 ODS 鋼のモデル合金）について、分子動力学シミュレーションを用いて、転位ループによる最大せん断応力の上昇量を調べて硬化量への寄与を評価した。計算機上で、Fe 中の Cr 相分離の度合いを調整して中性子照射済み Fe-Cr 合金から実験的に得られた微細組織を良く再現した上で、Fe-Cr 合金マトリックスに種々の転位ループを導入し、運動転位と転位ループとの相互作用をシミュレーションした。最大せん断応力の上昇すなわち硬化に対しては、Cr 相分離の効果が大きく寄与するが転位ループの効

果は顕著ではないことが分かった。

4) 転位ループ解析アルゴリズムの自動化

項目1)、2)の開発によって向上した画像取得の精度およびビッグデータに合わせ、より多くの転位ループを解析する必要が生じる。そこで本研究では、専用のワークステーションにMATLAB環境を構築し、転位ループの自動解析アルゴリズムを確立した。微小欠陥を自動認識するプログラムをWB-STEM像に適用しながら、検出フェーズで必要な特徴量（コントラスト閾値やループサイズ初期値）および出力する構造・形態パラメータを決定した。広領域高分解能での転位・ループのひずみマップ計測ソフトの開発を完了した。転位ループのサイズ分布や数密度など構造・形態パラメータの自動計測を可能にした。その結果、サポートベクターマシンを用いた転位ループ認識による、転位ループ数密度の自動測定を可能にした。

5) 照射試料の微細組織分析

その場 WB-STEM 焼鈍実験、転位ループ自動解析、試料結晶方位・膜厚の自動解析などの本研究で開発した手法を用いて、Fe-Cr 系 ODS 鋼、F82H 鋼など、革新炉候補材に応用して、機械的特性と微細組織との関連を調べた。

強度、硬度、靱性等の材料固有の機械特性および中性子照射によるそれらの変化を理解する上で極めて重要な素過程である転位運動を阻害する障害物について、転位ループや酸化物粒子などの従来の障害物よりも小さく、化学組成の不均一な照射欠陥集合体（溶質原子と転位ループの複合体を含む）を定量解析し、その場焼鈍実験による熱的安定性評価によって、その効果への寄与の大小を予想することができるようになった。実空間で高精度・高再現性で定量解析された照射欠陥集合体は分子動力学シミュレーションなどの理論計算の初期モデルとして降伏応力予測などにも活用できるようになった。例えば、中性子照射された Fe-Cr では、Cr 偏析の有無に依らず転位ループの硬化量は顕著ではないことを明らかにした。これより、より実用材料条件でのシミュレーション（例えば C や N などを偏析させた転位ループでのシミュレーション）が望まれることが示唆された。

いくつかの成果を以下に述べる。

ODS 鋼 中性子照射材は、600℃まで焼鈍試験を行い高い耐照射損傷特性の原因である酸化物粒子の構造安定性を評価した。F82H 鋼では、中性子照射材とイオン照射材に硬さ試験、3D-AP 計測を実施し、室温から 525℃まで、その場 WB-STEM 焼鈍実験により転位ループなど照射欠陥集合体の熱的安定性を評価した。それにより、従来の静的な照射欠陥分析では分からなかった照射欠陥集合体－転位複合体の形成など照射脆化機構における新しい素過程が見つかった。データ蓄積や転位ループ解析は島根大学と共同で行い、転位ループ自動解析は、簡便かつ客観的で高精度な画像解析法としてその意義を示した。

さらに、微細組織による硬化量をより深く理解するために、モデル合金である 2 元系 Fe-Cr 合金を引張試験・WB-STEM 観察・3D-AP 観察・分子動力学シミュレーションで系統的に調べた。原子力機構の理論計算グループと連携し、モデル合金系では、Cr 相分離の効果が大きく硬化に寄与することが明らかになった。これはモデル合金では、相対的に転位ループの寄与が低いことを示している。

6) 国際ハブとしてのプラットフォーム構築

平成 30 年度に文部科学省から「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」に認定された東北大学金属材料研究所の国際共同研究の重要施設として、附属量子エネルギー材料科学国際研究センターに共同研究プログラムの受け入れ、本研究で開発する新手法等を用いた共同研究を推進した。令和 3 年度までに海外より 28 件の微細組織観察の共同利用申請を受け付けた。コロナ禍により海外からの訪問者は減少したが、一部の共同研究に関しては東北大にて代行することにより可能な限り共同研究を遂行した。上記拠点は中間評価で S 評価を受けたが、その中で当センターの貢献も大きいことが明記された。

7) 研究推進

定期的な連絡会議を開催し各研究機関間の連携を図るとともに、上記より得られた結果を取りまとめ、プロジェクトの効率的な運営に資した。令和 2 年度以降は、コロナ禍により対面会議は開催できなかったが、手法の開発状況や分析への適用状況などの進捗確認をリモートにて頻繁に行い、研究進捗を適切に把握した。また、原子力機構の再委託担当者を東北大金研究の客員教授として招聘し（令和 2-3 年度）、連携をさらに密接にした。

将来の見通しとしては、本研究で構築した最先端の照射材料微細組織分析群を活用することによって、さらに様々な革新炉材料の照射損傷・劣化機構の解明、これらの理解を基にした新規革新炉材料の開発に有効に活用されることが期待される。金属材料研究所は、令和 4 年度以降も、文部科学省より「材料科学国際共同利用・共同研究拠点」として認定されており、ポストコロナでは多くの海外からの利用者也増加すると期待される。

本研究では、先端の照射材料微細組織分析法の開発が中心であるが、より高度な照射後実験国際ハブとしての次のステップは、機械的特性試験の高度化がある。現在は国内に稼働中の照射炉が存在せず、海外の照射炉を活用せざるを得ない状況であるが、その海外炉照射スペースの取り合いが起きており、限られた照射体積で機械的特性を把握できる手法（超微小機械試験）の開発も進められている。また、中性子照射の代替として行われているイオン照射材では、損傷領域が表面近傍であるため、超微小機械試験が本質的に必要である。しかしながら、最終的にはバルクの機械的特性と微小機械試験結果の対応、イオン照射と中性子照射の違いのより正確な理解など、ハードルは未だ多く存在する。よって、本研究で開発した先端の微細組織分析に超微小機械試験を連携して上記のハードルをクリアすることは、我が国全体の革新炉照射材料研究にとっての極めて重要なステップになろうと考えられる。

参考文献

- [1] K. Yoshida, M. Shimodaira, T. Toyama, Y. Shimizu, K. Inoue, T. Yoshiie, K. J. Milan, R. Gerard, Y. Nagai, *Microscopy*, 66 (2017) 120.
- [2] T. Toyama, K. Yoshida, *ATMOS*, 60 (2018) 231.
- [3] Y. Shimada, K. Yoshida, K. Inoue, T. Shiraishi, T. Kiguchi, Y. Nagai, T. J. Konno, *Microsc.* 66 (2019) 271.
- [4] K. Yoshida, X. Zhang, Y. Shimada, Y. Nagai, T. Hiroyama, N. Tanaka, L. Lari, M. R. Ward, E. D. Boyes, P. L. Gai, *Nanotech.*, 30 (2019) 175701

- [5] M. I. Mendeleev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, M. Asta, Philosophical Magazine, 83 (2003) 3977.
- [6] A. Stukowski B. Sadigh, P. Erhart, A. Caro, Modelling and Simulation in Materials Science Engineering, 17 (2009) 075005.
- [7] A. Stukowski, Modelling and Simulation Materials Science Engineering, 18 (2010) 015012.
- [8] A. Stukowski, K. Albe, Modelling and Simulation Materials Science Engineering, 18 (2010) 085001.
- [9] T. Suzudo, H. Takamizawa Y. Nishiyama, A. Caro, T. Toyama, Y. Nagai, Journal of Nuclear Materials, 540 (2020) 152306.
- [10] Y.F. Zhang, Q. Zhan, S. Onuki, A. Kimura, F.R. Wan, K. Yoshida, Y. Nagai, J. Nucl. Mater., 517 (2019) 1.
- [11] M. Klinger., J. Appl. Crystal., 50 (2017) 1226.
- [12] A. Hasegawa, T. Miyazawa, D. Ito, T. Hattori, K. Yoshida, S. Nogami, Phy. Scr. T171 (2020) 014016.
- [13] S. Ukai et al. Journal of nuclear science and technology, 39 (2002).
- [14] Daniel Haley, Emmanuel A. Marquis et al. Ultramicroscopy 132 (2013) 271.
- [15] D. Hull, D. J. Bacon. Introduction to dislocations, fifth edition, (Butterworth-Heinemann, 2011) p231
- [16] 例えば、G. S. Was, “Fundamentals of Radiation Materials Science” , Springer, 2007.
- [17] T. Suzudo, H. Takamizawa Y. Nishiyama, A. Caro, T. Toyama, Y. Nagai, “Atomistic modeling of hardening in spinodally-decomposed Fe-Cr binary alloys”, Journal