

keV重水素イオンによるNiの照射損傷

安川, 雅啓

九州大学総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 修士課程

吉田, 直亮

九州大学応用力学研究所 : 教授

室賀, 健夫

九州大学応用力学研究所 : 助教授

<https://doi.org/10.15017/4743904>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 68, pp.329-348, 1989-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



keV 重水素イオンによる Ni の照射損傷

安川 雅啓* 吉田 直亮†
室賀 健夫‡

概 要

核融合炉や大型プラズマ閉じ込め装置で問題となる水素プラズマによるプラズマ対向材料の照射損傷の基礎過程を明らかにする目的で、Ni における重水素イオン照射下の欠陥形成過程を研究した。その結果、重水素が格子間原子の捕捉サイトとして強く作用し、室温のみならず 300°C の高温においても転位ループの発生が著しく促進され、その発生領域ははじき出し損傷領域にとどまらず深部にまで及ぶこと、重水素イオンのエネルギーが低い場合には板状の水素集合体が形成されることが明らかとなった。

Key words: deuterium ion irradiation, radiation damage, deuterium cluster, nickel, plasma-wall interaction

1. 緒 言

21 世紀の新しいエネルギー源として期待される核融合炉についての研究が世界各国で精力的に進められている。そこで使われる最も可能性の最も核融合反応は



であり、重水素と三重水素を核反応させることにより、高エネルギーのヘリウム及び中性子を発生させ、そのエネルギーを取り出そうというものである¹⁾。

しかしながら、水素同位体やヘリウムのプラズマ粒子や中性子は高いエネルギーを持つため、これらによって直撃される真空容器やリミターなどは長期間稼働していく上で致命的な損傷を受けることが予測されている²⁾。プラズマ粒子は、数 10 eV から数 10 keV のエネルギーを有し、スパッタリングやブリスタリングを引き起こすことによってプラズマ中の不純物濃度を増大させることが知られているが、比較的イオンエネルギーが高い場合には、それと同時に材料の表面近傍において格子位置から原子をはじき出し、格子間原子や原子空孔などの点欠陥を発生させる。これらの一次欠陥は互いに反応し転位ループやボイドなどの二次欠陥となり、損傷が蓄積される。一方、原子との衝突を繰り返すことによって熱

* 九州大学総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻修士課程（現：日本電気）

† 九州大学教授，応用力学研究所

‡ 九州大学助教授，応用力学研究所

化された水素同位体原子は、材料中を拡散し、一部は照射により発生した欠陥に捕捉されることによって蓄積される³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。この様な水素同位体の欠陥による捕捉は、水素リサイクリングに大きな影響を及ぼすとともに、材料中の蓄積水素量の増加をもたらす水素脆化などの現象を引き起こす可能性もある。一方、14 MeV 中性子は内部にまで侵入・貫通し、材料全体にわたっていわゆるカスケード損傷を引き起こす。

この様に第一壁は性質の異なる種々の粒子の照射環境下であり、プラズマ粒子や中性子がそれぞれ単独に引き起こす照射効果だけではなく、それらの複合的な損傷が予測される。特に、表面から大量に侵入する水素同位体は現象を大きく変える可能性があり耐照射性の高い核融合炉材料の開発に当たっては、材料中の欠陥と水素の相互作用や、水素が損傷組織の形成に及ぼす役割について研究を進める必要がある。

核融合炉第一壁として最も有望視されている材料は現在のところ、いろいろな添加元素を含んだオーステナイト系ステンレス鋼¹³⁾などの合金であるが、本研究では、水素イオン照射下における材料中での欠陥と水素の挙動を基礎的にかつ明確に捉えることを目的として、オーステナイト鋼と同じ fcc 金属であり欠陥の基本的な性質が良く知られている純 Ni を研究の対象に選んだ。

水素の拡散や欠陥との相互作用は物質や欠陥の種類によって異なる。bcc 金属においては一般に拡散は容易であるが欠陥との相互作用は大きいと言われている。これに対し、fcc 金属ではたとえば本研究で取り上げた Ni にみられるように、移動の活性化エネルギーは 0.4 eV¹⁴⁾ で bcc 金属に比べ拡散しにくい。欠陥との相互作用についてもいくつかの報告があるが、十分確立されていない¹⁵⁾¹⁶⁾。

2. 実験方法

2.1. 試料

Johnson Matthey Chemical 社製の高純度 Ni 棒 (99.99%) を厚さ 0.1 mm に圧延し、直径 3 mm φ のディスクを切り出した。電解研磨により表面酸化層を取り除いた後、 1×10^{-4} Pa の真空中で、900°C で 2 時間の焼鈍を施した。さらにツインジェット電解研磨法を用いて透過電子顕微鏡による観察が可能な薄膜試料を作成した。

2.2. 照射

これらの薄膜試料に次に述べる重水素イオン及び電子線の単独及び複合の照射を施した。

a) 重水素イオン照射

超高真空イオン照射装置³⁾を用いて室温から 300°C の高温において 0.5 keV から 5 keV の重水素イオンを照射した。照射条件の詳細を、表 1 に示す。

b) 電子線照射

バルク損傷との相互作用を明らかにすることを目的として、超高圧電子顕微鏡* による 1 MeV 電子線

* 九州大学超高圧電子顕微鏡室の JEM-1000 型超高圧電子顕微鏡を用いた。

表1 重水素イオン照射条件

照射温度	室温, 100°C, 200°C, 300°C
照射エネルギー	0.5 keV, 1 keV, 2 keV, 5 keV
照射量	$2.3 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{21}$ ions/m ²
照射強度	2×10^{17} ions/m ² s

の照射実験を行った。照射時の電子線束は 5.7×10^{23} e/m²s ではほぼ 1.7×10^{-3} dpa の損傷率に対応する。

2.3. 照射後観察

照射後、200 keV 透過電子顕微鏡を用いて損傷組織を詳細に観察した。一部の試料については、電子顕微鏡内で 100°C 毎 5 分間の等時焼鈍を行い、損傷組織の回復過程を調べた。

2.4. SIMS による重水素の深さ分布測定

室温で 5 keV の重水素イオンを照射した試料、およびそれを焼鈍した試料について二次イオン質量分析器(SIMS)*を用いて重水素の深さ分布を測定した。なお、測定に際し、原子のスッパタリングには 15 keV の Cs イオンを用いた。

3. 実験結果

3.1. 重水素イオン照射による損傷

3.1.1. イオンエネルギー依存性

損傷組織は、原子のはじき出し損傷が活発に起こり始める 1 keV を境にして大きく変化する。写真 1 は、室温で 1×10^{20} ions/m² の重水素イオンを照射した際の種々のエネルギーでの損傷組織を比較したも

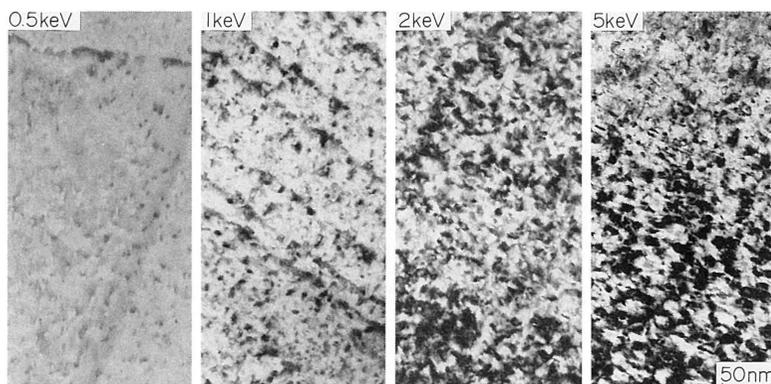


写真1 重水素イオン照射損傷組織の照射エネルギー依存性(室温照射, 1×10^{20} ions/m²)

* アルバック・ファイ株式会社の好意により ATOMIKA 6500 型二次イオン質量分析器を用いた。

のである。重水素イオンによるはじき出し損傷が起こる 1 keV 以上の照射では、強いコントラストを示す格子間原子型転位ループが形成される。これに対し、はじき出し損傷がほとんど期待できない 0.5 keV の照射ではブラック条件に近い回折条件を満たした時にのみ強いコントラストを示す板状の集合体が形成される。同種の欠陥は、1 keV の場合にも見られ転位ループと共存する。この欠陥の電子顕微鏡像は、著者らによってすでに報告されている³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ 水素イオンあるいは重水素イオンを照射された Mo, SUS316, JPCA, Fe, W などに形成される板状の水素集合体と全く同じコントラストを示す。

3.1.2. 照射温度依存性

写真 2 は種々の温度で 5 keV 重水素を 1×10^{20} ions/m² 照射した際の損傷組織を比較したものである。室温及び 100°C では、微細な転位ループが高密度に発生する。200°C, 300°C と照射温度が上昇するにつれて転位ループ密度は減少し、逆にサイズは大きくなる。このことは転位ループの形成は熱活性化過程による典型的な核発生・成長現象であることを示している。

3.1.3. 損傷組織の照射量依存性

写真 3 に室温で 5 keV の重水素イオンを照射した際の損傷組織の発達過程を示す。照射量の増加にともない、転位ループの密度、サイズが共に増加し、 1×10^{21} ions/m² を越えると転位ループと転位からなる複雑な損傷組織が形成されることがわかる。

写真 4 は 300°C における同様な照射条件での損傷組織の発達過程を示したものである。 3×10^{19} ions/m² の照射量について室温照射の場合と比較すると、照射温度が高いため転位ループの核発生は抑制され、その密度はかなり低くなっていることがわかる。しかし、照射量の増加にともなって転位ループの密度は上昇を続け、 1×10^{21} ions/m² の照射量では、300°C という高温にもかかわらず、高密度の転位や転位ループから成る複雑な損傷組織が形成される。さらに照射量が増加し、 3×10^{21} ions/m² では、転位と共に微小なキャビティーが発生する。

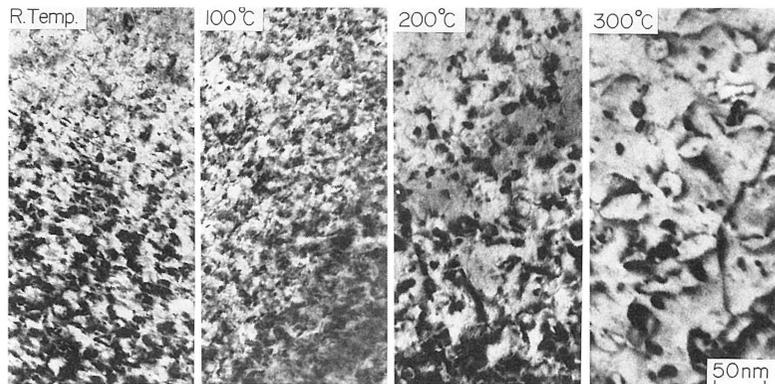


写真 2 重水素イオン照射損傷組織の照射温度依存性 (5 keV, 1×10^{20} ions/m²)

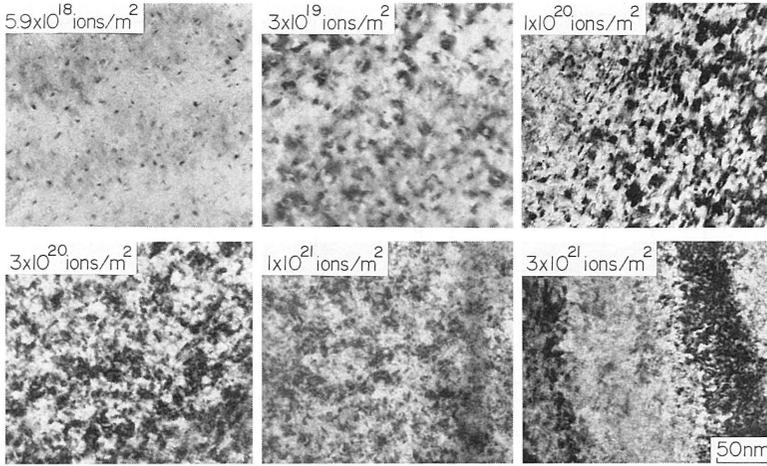


写真3 重水素イオン照射損傷組織の照射量依存性 (室温照射, 5 keV)

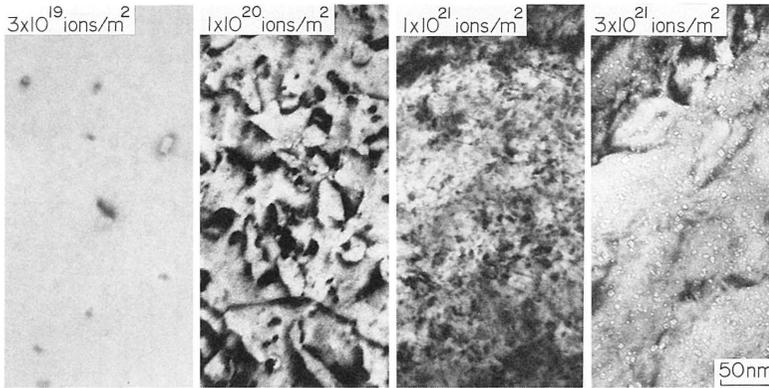


写真4 重水素イオン照射損傷組織の照射量依存性 (300°C 照射, 5 keV)

3.1.4. 照射欠陥の深さ分布

図1, 2及び3は, それぞれ照射量, 照射温度, イオンエネルギーの異なる種々の照射条件下で形成された格子間原子型転位ループの深さ分布を示したものである. 各ループの深さはステレオ対写真上の対応する像のパララックスを計測することにより求めた. 図中には TRIM コード¹⁷⁾を用いて計算した損傷分布 (dpa rate) 及び重水素イオンの飛程分布 (apa rate) も記入してある. これらの分布を比較してみると, 転位ループの深さ分布は, 照射量, 照射温度, イオンエネルギーによらず損傷分布よりもむしろ重水素イオン飛程分布に近い分布を示しており, 転位ループの欠陥形成過程に重水素が深く関与していることを示唆している. 一方, 図4には300°C照射で発生するキャビティの深さ分布を示した. 分布は重水素イオンの飛程分布によく一致しており, キャビティの形成においても重水素が重要な役割を果たしていることがわかる.

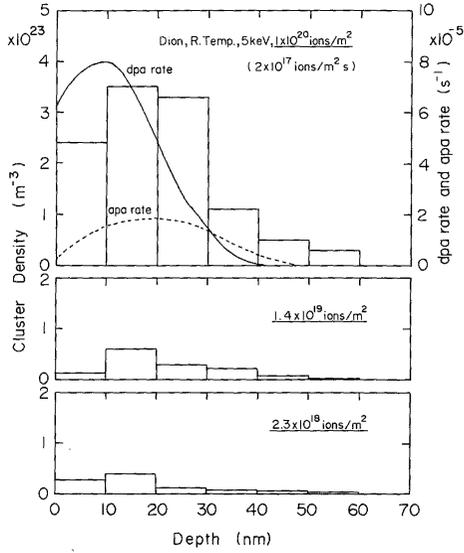


図1 種々の照射量における欠陥密度の深さ分布 (室温照射, 5 keV)

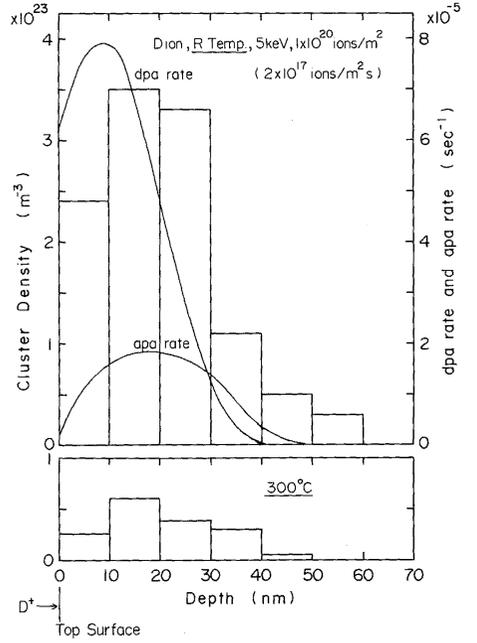


図2 室温及び 300°C における欠陥密度の深さ分布 (5 keV, 1×10^{20} ions/m²)

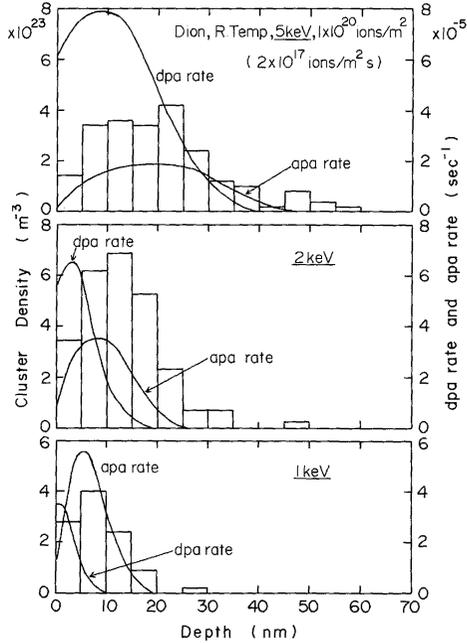


図3 1 keV, 2 keV 及び 5 keV における欠陥密度の深さ分布 (室温照射, 1×10^{20} ions/m²)

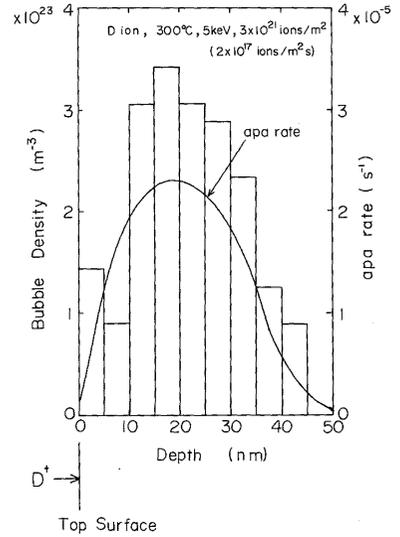


図4 300°Cで発生するキャビティーの深さ分布 (5 keV, 3×10^{21} ions/m²)

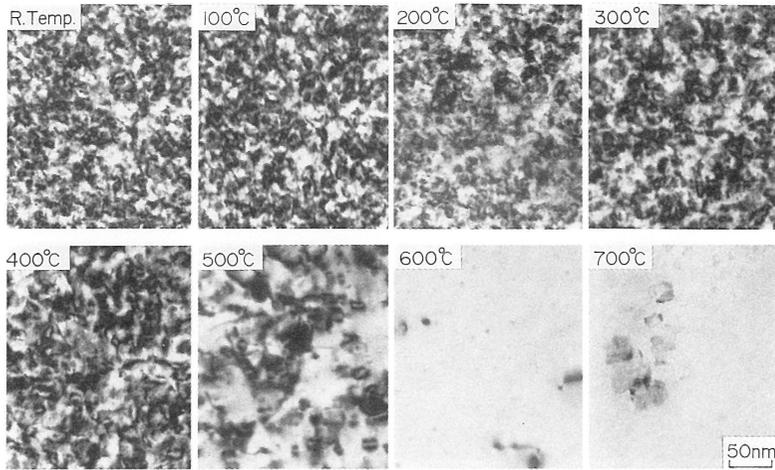


写真5 損傷組織の 100°C おき 5 分間の等時焼鈍による回復 (室温照射, 5 keV, 1.6×10^{20} ions/m²)

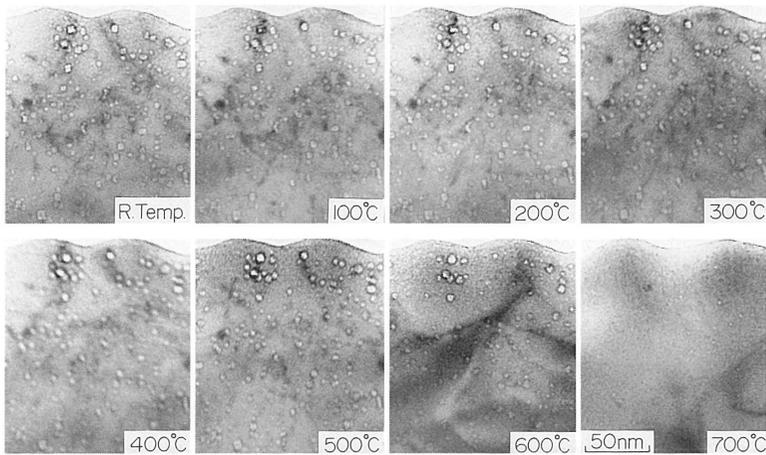


写真6 損傷組織の 100°C おき 5 分間の等時焼鈍による回復 (300°C 照射, 5 keV, 3×10^{21} ions/m²)

3.1.5. 照射欠陥の熱的安定性

写真5に 1.6×10^{20} ions/m² の 5 keV 重イオンを照射した試料を 100°C おきに 5 分間焼鈍した際の回復状況を示す。形成された転位ループは 300°C まではほとんど変化することなく安定に存在し、400°C になると隣接するループ同志の合体あるいは消滅が起こることがわかる。500°C になるとより大きな集合体への合体や縮小消滅がさらに進行し、活発な再配列が行われ、欠陥密度は低下する。600°C まで昇温するとほとんどの転位ループが消滅し、ほぼ完全に回復が終了する。なお 300°C で形成される転位ループもほぼ同様の回復過程を示す。

写真6は 300°C で 5 keV 重水素を照射した際形成されるキャビティーの熱安定性を示したものであ

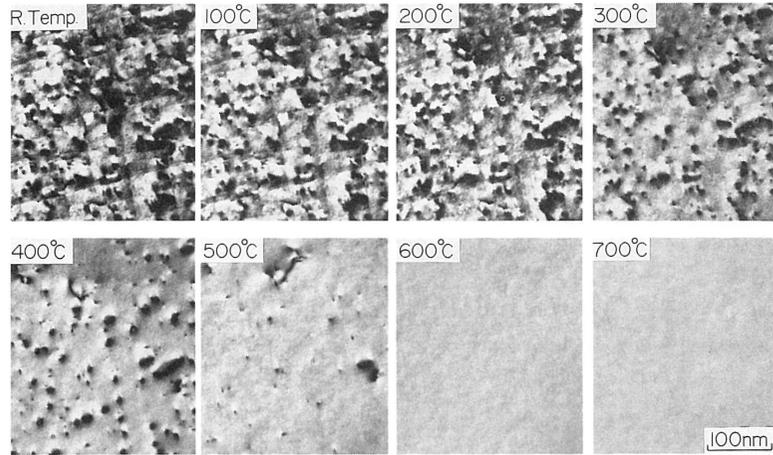


写真7 損傷組織の100°Cおき5分間の等時焼鈍による回復（室温照射，0.5 keV， 1×10^{21} ions/m²）

る。600°C以上で回復が始まり，700°Cで大部分が縮小・消滅する。

0.5 keV 照射で形成された板状集合体の回復過程を示したのが写真7である。この欠陥は200°Cという比較的低い温度で既に縮小を開始し，温度の上昇に伴い徐々に消滅して行き，400°Cから500°Cにかけてほぼ完全に回復する。この広い温度領域にわたる回復挙動は，500°C以上で急激な回復を示す転位ループとは対照的である。

3.2. 重水素イオン—電子線複合照射効果

写真8は，200°Cでの5 keV 重水素イオン照射と，同じ温度での電子照射の損傷組織を比較したものである。いずれの場合にも格子間原子型転位ループの発生が確認されたが，電子線照射の場合に比べ重水素イオン照射では損傷率が1桁以上低いにもかかわらず，転位ループ密度がはるかに高い。又，電子線照射の場合には，転位ループ密度は照射のごく初期に飽和値に達し，その後は新しいループの発生は全く見られないのに対し，重水素イオン照射の場合には照射量の増加と共に新たなループが発生し密度が徐々に増加して行くなど両者では欠陥の形成機構が異なることを示している。

そこで，結晶中に存在する重水素が損傷組織の形成にどのような影響を与えるかを調べることを目的として，予めわずかに重水素イオンを打ち込んだ試料を超高圧電子顕微鏡内で電子線照射し，損傷組織の変化を調べた。写真9はその一例で（a）300°Cで5 keVの重水素イオンを予照射した場合と（b）予照射のない場合を比較したものである。予照射のない場合には照射時間の増加と共に初期に発生した転位ループが成長するのみで途中からの新たな転位ループの発生は見られない。これに対して，予照射を行った場合には照射時間の増加に伴い，予照射で形成された数10 nm程度の比較的大きな転位ループが成長すると共に，マトリックス中には微小な転位ループが徐々に増加して行くことがわかる。図5は電子線照射下の転位ループ密度変化を比較したもので室温での予照射の場合についても示してある。複合照射

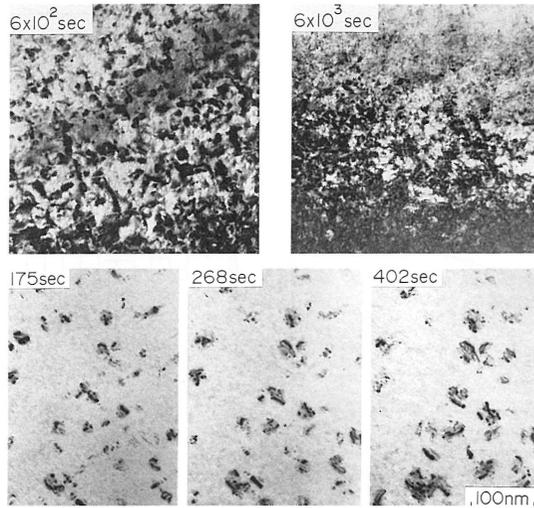


写真8 重水素イオン照射(上)及び電子線照射(下)による損傷組織形成過程の比較

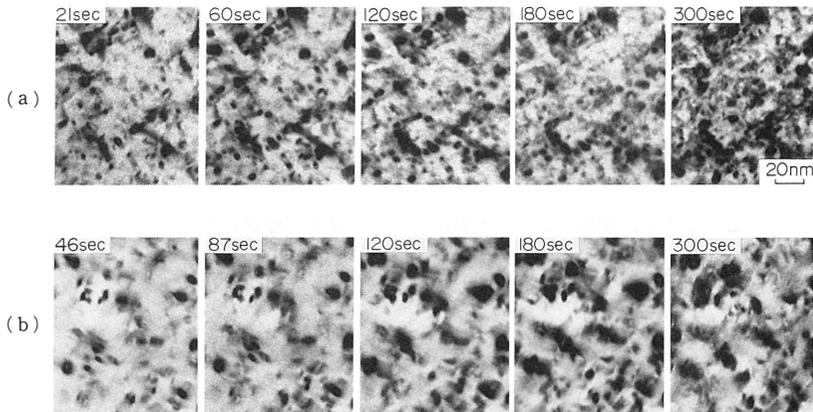


写真9 (a) 重水素予照射試料 (300°C 照射, 5 keV, 1×10^{20} ions/m²) 及び (b) 予照射なし試料における電子線照射下 (室温, 1 MeV, 5.7×10^{23} e/m²s) の損傷組織変化

の場合には長時間にわたって転位ループの発生が続いていることがわかる。さらに両者の転位ループ密度の深さ分布を示したのが図6である。電子線単独照射の場合には、転位ループの密度は表面近傍を除き深さに対しほぼ均一に分布しているのに対し、重水素イオンを予照射した場合には重水素イオン及び電子線をそれぞれ単独に照射して形成された転位ループの密度を単純にたし合わせたもの(図中斜線部)に比べ高い。特に重水素イオンの飛程より深いところにおいてもこの現象が見られることは注目に値する。このことは表面近傍で何らかの照射欠陥に捕捉されていた重水素が電子線照射下で脱離し、バルク

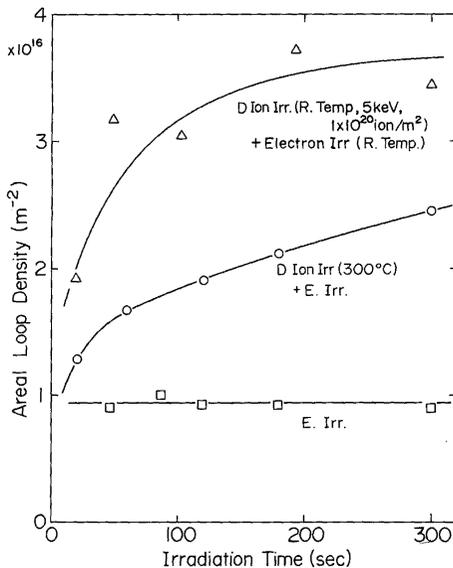


図5 重水素予照射試料及び非予照射試料における転位ループ密度の電子線照射時間依存性 (電子線照射条件: 室温, 1 MeV, 5.7×10^{23} e/m²s)

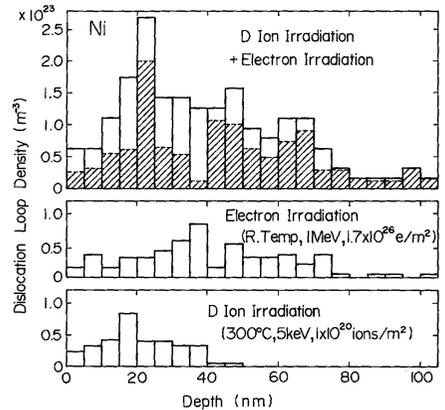


図6 重水素イオン-電子線複合照射試料, 電子線単独照射試料及び重水素イオン単独照射試料の転位ループの深さ分布の比較
電子線照射条件: 室温, 1 MeV, 1.7×10^{26} e/m²
重水素イオン照射条件: 300°C, 5 keV, 1×10^{20} ions/m²

中に拡散して行くことにより, 深部においても転位ループの発生を促進しているのではないかということを示している。

3.3. SIMS による重水素の深さ分布測定

室温で 5 keV の重水素イオンを 3×10^{21} ions/m² 照射したままの試料, 照射後 1×10^{-6} Pa の高真空中で 140°C, 10 分間の焼鈍を行った試料, および照射後 280°C, 10 分間の焼鈍を行った試料の SIMS により測定した重水素の深さ分布を図 7 に示した。重水素は表面近傍で極めて高い濃度を示すと同時に深い領域にもほぼ一様に分布する。前者は 140°C の焼鈍で大きく減少し, 後者は 280°C の焼鈍で減少する。

4. 考 察

4.1. 重水素イオン照射下の素欠陥の挙動

前節で述べた様に, keV 程度の重水素イオンを照射した場合, イオンエネルギー, 温度, 照射量などに依存し, 様々な欠陥集合体が形成され, 損傷が蓄積される。ここでは, まずこれらの欠陥の形成機構を理解する上で基礎となる, 原子空孔, 格子間原子及び重水素の素欠陥の挙動について考えてみる。

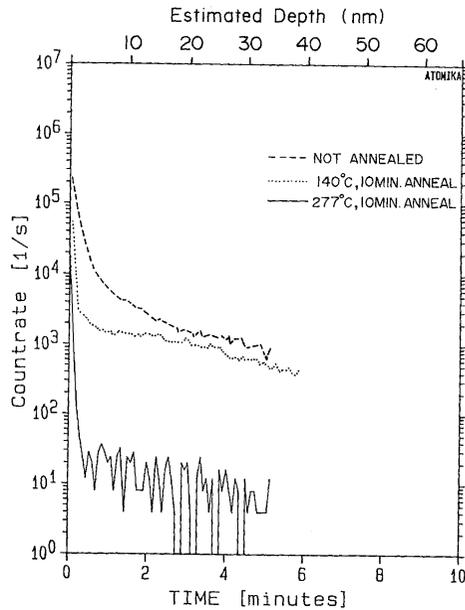


図7 重水素深さ分布の加熱温度依存性 (照射条件: 室温, 5 keV, 3×10^{21} ions/m²)

4.1.1. 空孔の挙動

重水素イオンのエネルギーが 1 keV を越えると図 1 の TRIM コードによる計算結果にも見られる様に, 本実験で用いた照射強度 (2×10^{17} ions/m²s) ではピーク位置で $10^{-5} \sim 10^{-4}$ dpa/s の高い割合で原子空孔と格子間原子が導入される. Ni における原子空孔の移動の活性化エネルギーは $1.2 \text{ eV}^{18)}$ 程度と考えられることから, 室温では熱的にはほとんど動くことはなく, 格子間原子との再結合が起こらない限り, ほとんどそのまま結晶中に蓄積されて行くものと考えられる. 従って, $10^{20} \sim 10^{21}$ ions/m² 以上の照射では損傷分布の領域には構造的に入り得る限界値 (10^{-2} 程度) まで空孔が蓄積されているものと考えられる. 従って, 空孔そのものを顕微鏡で直接観察することはできないため, その存在が軽視されがちであるが, 格子間原子や重水素などの挙動に極めて大きな影響を与えていることは疑いない.

空孔は試料温度が 200°C を越えると動き始め, 300°C では 3×10^2 jumps/s 程度の高い移動度を持つ. この様な状況では, 高密度の空孔は合体を起こし写真 4 及び 6 に見られる様なキャピティーを形成することになる.

4.1.2. 格子間原子の挙動

重水素イオンとの衝突に伴う原子はじき出し損傷によって, 原子空孔と同様表面直下に多量の格子間原子が生み出される. しかしながら, Ni における格子間原子の移動の活性化エネルギーは $0.15 \text{ eV}^{19)}$ であるため, 本実験で問題となる室温以上では極めて高い移動度 (10^{11} jumps/s 以上) を有する. 従って,

格子間原子は発生すると速やかに拡散し、適当なシンクを見つけて消滅することになる。keV 程度の重イオン照射の場合、図 3 にも見られる様に欠陥の発生領域は表面の極近傍(1 keV で 10 nm 以内, 5 keV で 40 nm 以内)に限られるため、多くの格子間原子が試料表面に流れ、消滅するものと考えられる。一方、原子空孔も 4.1.1. で述べた様に高密度に蓄積するため、格子間原子の重要なシンクとなる。従って、格子間原子にとってこれらの極めて高いシンクが周りに存在することになり、照射下での格子間原子濃度は低い値にとどまりその結果、自由格子原子同士が出会い集合体が発生する可能性は極めて低いことが予想される。しかしながら実際は、前節で述べた様に、高い密度の格子間原子型転位ループが形成されており、ループの発生を促す何等かの格子間原子のトラップが存在することを示している。

4.1.3. 重水素の挙動

Ni における重水素の移動の活性化エネルギーは $0.4 \text{ eV}^{14)}$ 程度と報告されている。従って室温における重水素の移動度は高い値を持つことになり、注入された重水素はすみやかに結晶中に拡散し、トラップがなければ大半は再放出される。しかしながら Tanabe ら¹²⁾ の 25 keV の重水素イオンを打ち込んだ Ni からの重水素イオンの熱放出実験によると 100°C 、 160°C に中心を持つはっきりした放出ステージと 250°C に中心を持つ幅広い放出ステージが存在し、少なくとも 3 種類のトラッピングサイトが存在することを示している。第 1 ステージ (100°C) については、空孔からの解離 (捕捉エネルギー 0.5 eV) と推測している。本実験の SIMS による重水素イオンの深さ分布の測定結果 (図 7) は、このことを実験的に裏付けている。すなわち、第 1 ステージの終了温度である 140°C で 10 分間焼鈍すると損傷分布領域に残存していた重水素の密度が 1 桁から半桁減少する。この結果は、この領域に高密度に蓄積されている空孔 (図 8, 9 参照) にトラップされていた重水素が解離し、放出されると考えれば極めて都合が良い。

SIMS による重水素の深さ分布測定では 140°C の焼鈍後も深部に重水素の分布が認められ 280°C の焼鈍で消滅する。これは次節で示すように深さ分布及び熱安定性から考えて格子間原子あるいはその集合体である転位ループに捕捉された重水素の解離・消滅と考えられる。

キャビティーの形成についても重水素が促進効果を持っている可能性がある。4.1.1. で述べた様に 300°C では空孔は高い移動度を持つため、通常の状態では表面に流れ、密度が上がらないことが容易に予測できる。それにもかかわらず空孔が発生するという事はヘリウムほどではないにしても重水素も空孔の移動度を下げ、また内部のガス圧を増加させることによってキャビティーの形成を助けていることが考えられる。実際、予備的な昇温脱離実験によれば、キャビティーの消滅する温度領域 ($600\sim 700^\circ\text{C}$) でわずかではあるが重水素の放出が観測されている。このことからキャビティーはボイドではなく重水素ガスを含んだバブルであると考えられる。Niwase ら²⁰⁾ は、ヘリウムイオンを打ち込んだ Ni におけるヘリウムバブルの熱的安定性について研究を行っているが、ヘリウムバブルと比較すると回復温度域が 50°C 程度低い。このことはヘリウムに比べ水素の方が一般に欠陥との結合力が弱いことと一致している。

イオンエネルギーが低くなると原子のはじき出し損傷による空孔や格子間原子の発生量が低下し、 0.5

keV の重水素イオンではほとんど損傷は期待できない。それと同時に飛程も減少するため、入射イオンの大部分は直ちに再放出され、一部が結晶内部へ拡散するものと考えられる。しかしながら本実験のイオン照射ではイオンのフラックスが相当高いため、格子中を拡散する重水素同士の反応が期待される。このような状況で発生したのが写真7に見られる板状水素集合体であると考えられる。

多くの物質で1 keV 以下の重イオン照射で板状の水素集合体が形成される事実は非常に重要である。現在研究の進んでいる大型のプラズマ閉じ込め装置や将来の核融合炉においては keV 以下の水素同位体粒子のフラックスは 10^{20-22} ion/m²s にも達すると言われており、多量の水素の板状集合体が金属材料の表面近傍に形成されることが予測される。写真7が示すようにこの集合体からの重水素の解離温度は熱放出実験に見られる空孔や欠陥からの解離温度より高く、一旦形成されれば 250°C ぐらいまでの通常の加熱では消滅させることは難しい。従って大型プラズマ閉じ込め装置などでは、水素リサイクリングを律速する重要な欠陥となる可能性があり、今後さらに研究を進めていく必要がある。

4.1.4. 格子間原子型転位ループの形成機構

電子線照射下の転位ループの形成機構については既に多くの研究がありそれによると Ni を含む多くの純金属においては格子間原子同士が合体して複格子間原子を作ることによって、転位ループの核が発生するものと考えられている¹⁰⁾²¹⁾。この場合、格子間原子の濃度は照射のごく初期(<10⁻² 秒)で極大に達した後、照射時間 t の $-1/2$ 乗あるいは $-2/3$ 乗に比例して減少するため、転位ループの発生率は低下し、実質的な密度の飽和が起こる。このことは原子空孔と格子間原子のみの反応を考えれば良いとすれば、重イオン照射の場合も事情は同様である。従って、図1で示した様な連続的な転位ループの発生が起こるためには格子間原子に対する強いトラッピングサイトを照射中常に供給する必要がある。このような条件を満たすトラッピングサイトとしてまず考えられるのは重水素でありその可能性についての定量的な議論は次節で述べる。

図5に示したように、予め重水素を照射した後電子線を照射すると当分の間転位ループの発生が続く。この現象は重水素を室温で照射した場合のみならず、300°C で照射した場合にも観察されている。イオン照射時になんらかの欠陥にトラップされていた重水素が電子線の照射によってトラップからはじき出され、それが新たに発生した格子間原子と結合し、転位ループを形成したものと考えられる。この解釈が正しいとすれば格子間原子、重水素とも電子線照射が行われた室温では十分な移動度を持つため、転位ループの発生は重水素の飛程領域にとどまらず、試料深部でも起こるはずである。実際、図6の深さ分布が示すごとく深い領域にも相当量の転位ループが新たに発生しており上記の解釈を裏付けている。

重水素イオンの照射効果はイオンの飛程が極めて短いため、“表面損傷”として捉えられがちであるが、上に述べたように飛程よりさらに深いところにも欠陥の蓄積が進行し材料の損傷は最表面領域にとどまらない。特に核融合炉では中性子による内部損傷も同時に起こり影響される領域はさらに深部に及ぶものと考えられる。

4.2. 反応速度論による損傷解析

本実験等から得られた知見をもとに重水素イオン照射下における水素と欠陥の挙動に対し次のようなモデルを仮定し、反応速度論を用いた計算を行うことによって、重水素イオン照射下の欠陥挙動について考察した。

モデルの骨子

- (1) 空孔は1個の重水素を捕捉するが、この複合体は格子間原子と合体し重水素を放出する。
- (2) 水素と空孔の結合力は十分強く、熱的には解離しない。
- (3) 水素と格子間原子の結合力は空孔との結合力に比べ弱く熱的に解離し得る。
- (4) 複格子間原子、及び格子間原子と水素・格子間原子と複合体の結合したものが格子間原子型転位ループの核となる。
- (5) 格子間原子、空孔及び水素の拡散を考慮する。
- (6) dpa rate および apa rate の深さ分布を考慮する。

このモデルに基づき各欠陥の濃度の時間変化は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 dC_I/dt &= P(1-C_V)(1-Z_{IV}C_V) && \text{【Iの形成】} \\
 &- Z_{IV}(M_I+M_V)C_I C_V && \text{【IVの再結合】} \\
 &- Z_{LI}M_I(C_{LI}C_L)^{1/2}C_I && \text{【ループへの流れ】} \\
 &- Z_{IH^F}(M_I+M_H)C_I C_H && \text{【I-H結合】} \\
 &+ Z_{IH^D}M_B C_{IH} && \text{【IHの解離】} \\
 &- Z_{IVH}M_I C_I C_{VH} && \text{【I-VHの結合】} \\
 &- 2Z_{IH}M_I C_I C_I && \text{【I-Iの結合】} \\
 &- Z_{IHH}M_I C_I C_{IH} && \text{【I-IH結合】} \\
 &+ D_I(d^2 C_I/dx^2) && \text{【Iの拡散】} \\
 dC_V/dt &= P(1-C_V)(1-Z_{IV}C_V) && \text{【Vの形成】} \\
 &- Z_{IV}(M_I+M_V)C_I C_V && \text{【IVの再結合】} \\
 &- Z_{LV}M_V(C_{LV}C_L)^{1/2}C_V && \text{【ループへの流れ】} \\
 &- Z_{VH}(M_V+M_H)C_V C_H && \text{【V-H結合】} \\
 &+ D_V(d^2 C_V/dx^2) && \text{【Vの拡散】} \\
 dC_H/dt &= P_H && \text{【Hの形成】} \\
 &+ Z_{IH^F}(M_I+M_H)C_I C_H && \text{【I-H結合】} \\
 &+ Z_{IH^D}M_B C_{IH} && \text{【IHの解離】} \\
 &- Z_{VH}(M_V+M_H)C_V C_H && \text{【V-Hの結合】} \\
 &+ Z_{IVH}M_I C_I C_{VH} && \text{【I-VHの結合】} \\
 &+ D_H(d^2 C_H/dx^2) && \text{【Hの拡散】} \\
 dC_{IH}/dt &= Z_{IH^F}(M_I+M_H)C_I C_H && \text{【I-H結合】} \\
 &- Z_{IH^D}M_B C_{IH} && \text{【IHの解離】}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -Z_{IH}M_I C_I C_{IH} && \text{【I-IH の結合】} \\
 dC_I/dt = & Z_{II}M_I C_I C_I && \text{【I-I の結合】} \\
 & +Z_{IH}M_I C_I C_{IH} && \text{【I-IH の結合】} \\
 dC_{LI}/dt = & M_I (C_{LI}C_L)^{1/2} C_I Z_{LI} && \text{【I のループへの流れ】} \\
 & -M_V (C_{LI}C_L)^{1/2} C_I Z_{LI} && \text{【V のループへの流れ】} \\
 & +2Z_{II}M_I C_I C_I && \text{【I-I の結合】} \\
 & +2Z_{IH}M_I C_I C_{IH} && \text{【I-IH の結合】} \\
 dC_{VH}/dt = & Z_{VH}(M_V + M_H)C_V C_H && \text{【V-H 結合】} \\
 & -Z_{VH}M_I C_I C_{VH} && \text{【I-VH の結合】}
 \end{aligned}$$

上式で用いた記号の意味は以下の通りである。 C_I : 格子間原子濃度, C_V : 原子空孔濃度, C_H : 格子間水素濃度, C_{IH} : 格子間原子-水素複合体濃度, C_L : 格子間原子型転位ループ濃度, C_{LI} : 転位ループに含まれる格子間原子濃度, C_{VH} : 原子空孔-水素複合体濃度, P : フレンケル対の生成速度, P_H : 格子間水素の生成速度, M_I : 格子間原子の移動度, M_V : 空孔の移動度, M_H : 格子間水素の移動度, M_B : 格子間原子-水素複合体の解離率, D_I : 格子間原子の拡散係数, D_V : 空孔の拡散係数, D_H : 格子間水素の拡散係数, Z_{ij} : $i-j$ 反応の反応サイト数, (Z_{iif} は結合反応のサイト数, Z_{iid} は解離反応のサイト数)

また, 移動度, 解離率は次式で与えられるものとした。

$$\begin{aligned}
 M_I &= 10^{13} \exp(-E_I^M/kT) \\
 M_V &= 10^{13} \exp(-E_V^M/kT) \\
 M_H &= 10^{13} \exp(-E_H^M/kT) \\
 M_B &= 10^{13} \exp\{-(E_B^H + E_B^M)/kT\}
 \end{aligned}$$

ここで, k はボルツマン定数, T は絶対温度, E_I^M , E_V^M , E_H^M はそれぞれ格子間原子, 空孔, 格子間水素の移動の活性化エネルギーであり, $0.15 \text{ eV}^{19)$, $1.2 \text{ eV}^{19)$, $0.4 \text{ eV}^{15)}$ の値を用いた。また, E_B^H は格子間原子と水素の結合エネルギーで, フィティングパラメーターとした。

各欠陥の拡散係数は次式で与えられるものとした。

$$\begin{aligned}
 D_I &= 1/6a^2 M_I \\
 D_V &= 1/6a^2 M_V \\
 D_H &= 1/6a^2 M_H \quad (a: \text{格子定数})
 \end{aligned}$$

計算は, 実際の試料を深さ方向に 100 分割し, それぞれの領域に上述の反応速度式を適用することによって, 各欠陥の濃度を入射表面からの深さの関数として求めた。格子間原子, 原子空孔, 重水素の生成速度は TRIM コードから得られた計算結果を用い, 深さ x の関数として与えた。尚, 計算はすべて室温 (300 K) を想定して行った。

図 8 に水素と欠陥の結合エネルギー (E_B^H) を 0.1 eV 及び 0.4 eV とした場合の深さ 20 nm における欠陥及び水素濃度の照射時間変化を示した。格子間原子, 空孔及び格子間水素はいずれの場合にもほぼ同様の挙動を示している。まず, 格子間原子は照射の初期段階では, ある濃度に達するまで照射時間に比例して増加していくが, 濃度の増加にともなって表面への流出率と発生率はバランスし濃度一定の状

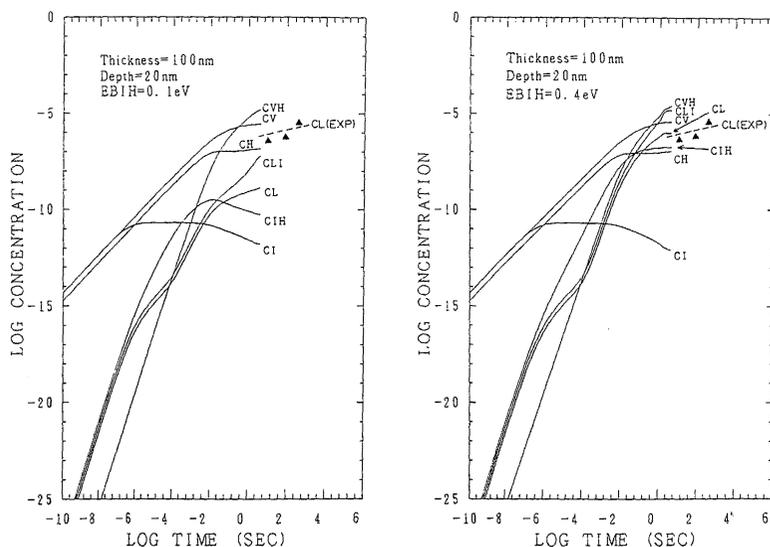


図8 深さ 20 nm における欠陥及び水素濃度の照射時間依存性

態がしばらく続く。その後、空孔濃度の増加など他のシンクの効果が加わるにより減少する。空孔は、ほとんど移動することができないため、長時間にわたって照射時間に比例して増加し続け、高い濃度まで蓄積される。空孔は、水素を捕捉しほとんどの空孔に水素が捕捉された状態となる。

一方、格子間原子-水素複合体の挙動は、その結合エネルギーの違いによって大きく異なる。0.1 eV の場合には複合体がある濃度に達すると結合よりも解離の割合が大きくなるため、その濃度は減少し始める。従って格子間原子型転位ループの核となる格子間原子-格子間原子・水素複合体の形成は抑制され、実験値に比べ約3桁も低い値にとどまる。結合エネルギーが増加すると格子間原子と水素の解離が起こりにくくなり、長時間にわたって格子間原子-水素複合体の形成が進み、それによって格子間原子型転位ループの形成も促進されることになる。図8に見られるように結合エネルギーを0.4 eV とすると計算で求めた転位ループ密度は実験値と良く一致する。従って、以下に示す計算では格子間原子-水素結合エネルギーとしてこの値を用いることにする。

図9は、厚さ 100 nm の試料における格子間原子濃度、空孔濃度、格子間水素濃度、及び転位ループ濃度の深さ分布を各照射時間 ($\log t(\text{sec})$) に対して示したものである。まず、格子間原子は、濃度は低いものの試料全体に素早く拡散して行き 10^{-4} 秒 ($\log t = -4$) で最大値に達した後、ほぼ均一に減少していくことがわかる。一方、空孔はほとんど移動しないため、時間の経過と共に深さ方向に拡散することなく、発生領域にのみ蓄積されていく。そして最終的には、格子間原子にとって最もシンク濃度の高い表面近傍でその濃度が最大となり、高濃度に蓄積される。格子間水素については、格子間原子の場合と似てはいるが、移動の活性化エネルギーが 0.4 eV と格子間原子のそれより高いために、格子間原子よりも遅れて拡散することになる。しかし、 $\log t = 0$ の時間で既に試料全体に分布しており、それによって

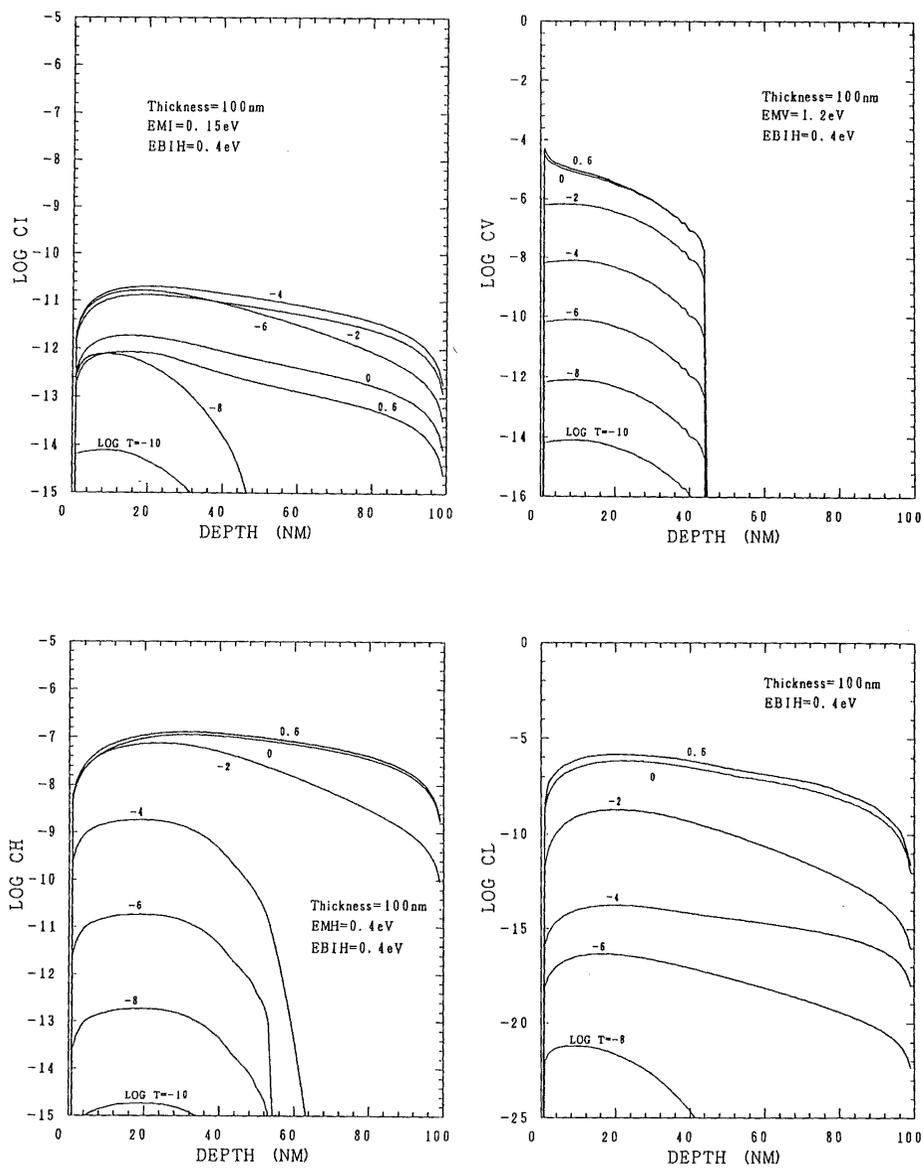


図9 厚さ 100 nm の試料における欠陥及び水素の深さ分布の時間変化

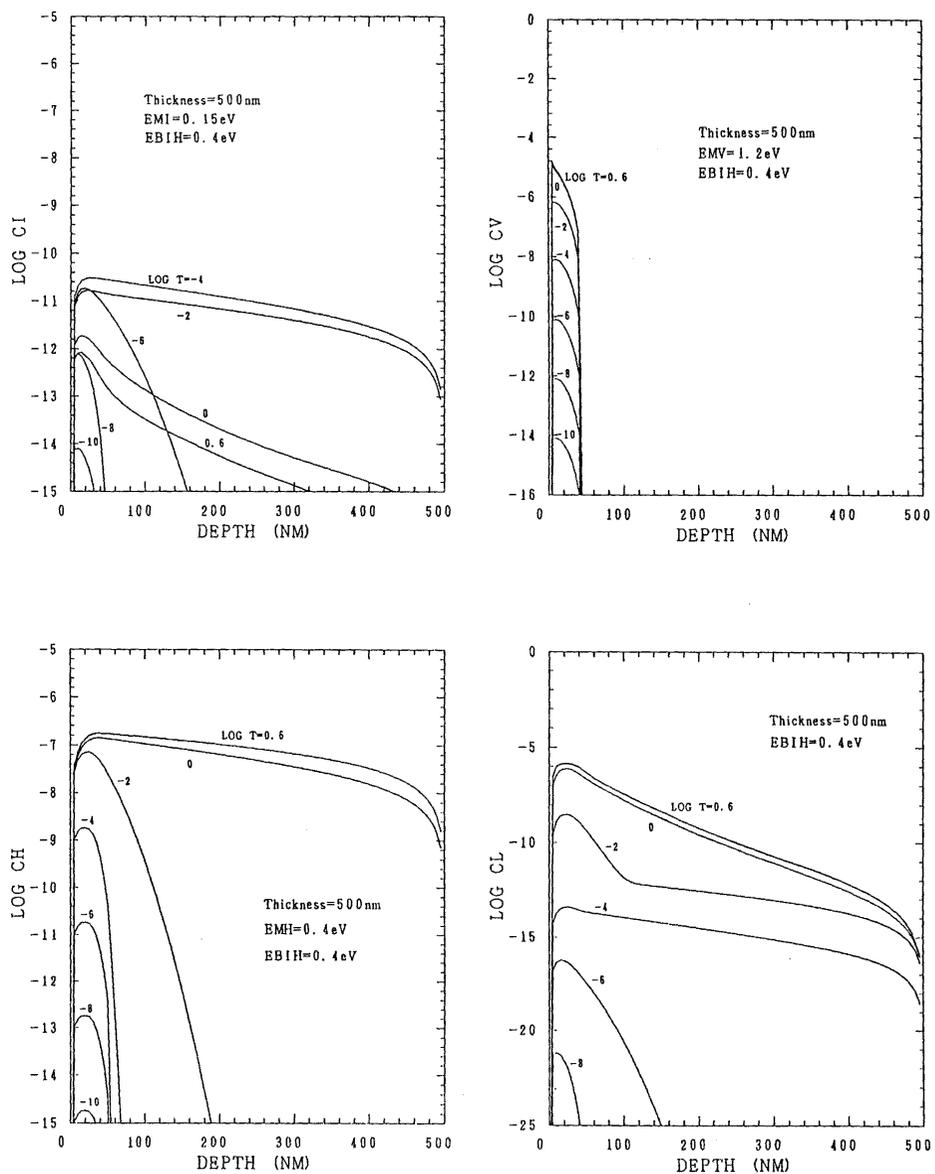


図10 厚さ500 nmの試料における欠陥及び水素の深さ分布の時間変化

点欠陥の発生領域に限らず試料内部でも格子間原子-水素の反応によって相当量の転位ループが発生することが示されている。

5. 結 論

高純度 Ni に室温から 300°C の温度範囲で、0.5 keV から 5 keV の重水素イオン照射を行うことにより、形成される損傷組織を透過電子顕微鏡及び超高圧電子顕微鏡を用いて観察すると共に、注入された重水素の SIMS による深さ分布の測定を行い、重水素イオン照射下における水素と欠陥の挙動を追求した。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) 0.5 keV の低エネルギー重水素イオン照射で板状の水素集合体が形成される。これは熱安定性が高く 500°C でほぼ完全に消滅するもので、高温での水素の蓄積やリサイクリングに大きな影響をあたえる可能性がある。
- (2) 1 keV 以上の重水素イオン照射では、格子間原子型転位ループの発生が確認され、エネルギー及び照射量の増加と共にその密度は連続的に増加する。この欠陥は 600°C で完全に回復する。
- (3) 300°C で強照射 ($\geq 3 \times 10^{21}$ ions/m²) すると重水素バブルの発生が認められ、700°C の高温まで重水素を捕捉する。
- (4) Ni 中に注入された重水素は、発生した格子間原子と結合することにより転位ループの形成を著しく促進し、極めて高密度の転位ループをもたらす。反応速度論にもとづく解析から重水素と格子間原子の結合エネルギーは 0.4 eV 程度と考えられる。
- (5) 重水素と格子間原子は試料内部に拡散し損傷領域外にも転位ループの発生をもたらす。特に試料内部に同時に欠陥が発生する場合には複合効果を起こし損傷が一段と促進される。この結果は、核融合環境下のプラズマ対向材料においては、プラズマ粒子と中性子の相乗照射効果を検討する必要があることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 例えば、井形直弘 編：核融合炉材料，培風館（1986）。
- 2) 例えば、石野 稔：照射損傷，東大出版会（1979）。
- 3) 吉田直亮，荒木邦明，藤原 正，宮本良雄，北島一徳：九州大学応用力学研究所所報 63(1987) 321。
- 4) 芦塚紀尋，藤原 正，栗田孝昭，室賀健夫，吉田直亮：九州大学応用力学研究所所報 65(1987) 447。
- 5) N. Yoshida, N. Ashizuka, T. Fujiwara, T. Kurita and T. Muroga : J. Nucl. Mater., 155-157 (1988) 775.
- 6) N. Yoshida, T. Kurita, T. Fujiwara and T. Muroga J : Nucl. Mater., 162-164 (1989)
- 7) Ch. A. Wert : Hydrogen in Metals II (1987) 305.
- 8) S. M. Myers and S. T. Picraux : J. Appl. Phys. 50 (1979) 5710.
- 9) F. Besenbacher, J. Bøttiger, T. Laursen and W. Moller : J. Nucl. Mater., 93/94 (1980) 617.
- 10) F. Besenbacher, J. Bøttiger : J. Appl. Phys., 53 (1982) 3536.

- 11) F. Besenbacher, J. Bøttiger : J. Appl. Phys., 53 (1982) 3547.
- 12) T. Tanabe, H. Hirano and S. Imoto : J. Nucl. Mater., 151 (1987) 38.
- 13) R. R. Hasiguti : J. Nucl. Mater., 103/104 (1981) 51.
- 14) J. Voelkl and G. Alefeld : Diffusion in Solids (ed. A. S. Nowick and J. J. Burton, 1975) p. 232.
- 15) M. I. Baskes, C. F. Melius and W. D. Wilson : Hydrogen Effects in Metals (ed. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Metall. Soc. AIME, 1981) p. 67.
- 16) G. J. Thomas : Hydrogen Effects in Metals (ed. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Metall. Soc. AIME, 1981) p. 77.
- 17) J. P. Biersack and L. G. Haggmark : Nucl. Inst. Meth., 174 (1980) 257.
- 18) M. Kiritani and H. Takata : J. Nucl. Mater., 69/70 (1978) 227.
- 19) G. Lampert and H.-E. Schaefer : Phys. Stat. Sol. (b), 52 (1972) 475.
- 20) K. Niwase, M. Sugimoto, T. Tanabe and F. E. Fujita : J. Nucl. Mater., 155-157 (1988) 303.
- 21) N. Yoshida and M. Kiritani : J. Phys. Soc. Jpn., 35 (1973) 1418.

(平成元年6月12日 受理)