

水素イオン照射によるタングステンの損傷組織変化 と水素挙動

坂本, 隆一
九州大学大学院総合理工学研究科 : 博士課程

荒木, 邦明
九州大学応用力学研究所

室賀, 健夫
九州大学応用力学研究所 : 助教授

吉田, 直亮
九州大学応用力学研究所 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4744004>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 78, pp.173-184, 1995-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



水素イオン照射によるタングステンの損傷組織変化と水素挙動

坂本隆一* 荒木邦明**
室賀健夫*** 吉田直亮****

概 要

多量の水素照射環境下に曝される核融合炉プラズマ対向材料における照射欠陥と水素の挙動を解明することを目的として、水素イオン照射によるタングステンの損傷組織の電子顕微鏡観察と、昇温脱離実験による水素放出特性の比較を行った。損傷組織はイオンエネルギーに強く依存し、弾き出し損傷が十分に起こる4keV以上のエネルギー領域では転位ループが形成されるのに対して弾き出し損傷が皆無である2keV以下のエネルギー領域では損傷組織が形成されない。一方、水素の吸蔵量や放出現象はイオンエネルギーにほとんど依存しない。このことから、照射欠陥と水素の相互作用は弱く、タングステンにおいて照射欠陥は水素吸蔵に大きな役割は果たしていないことが明らかになった。

Key words: plasma-wall interaction, hydrogen/deuterium ion irradiation, radiation damage, hydrogen/deuterium trapping, deuterium desorption

1. 結 言

核融合炉プラズマ対向材料は周辺プラズマによる水素照射環境下に曝され、照射欠陥の発生のみならず多量の水素が注入される。材料中に注入された水素と欠陥の相互作用は、材料損傷だけではなく水素リサイクリング過程やトリチウムインベントリーにも影響を与え、核融合炉プラズマ対向材料開発における重要な問題の一つである。

大型プラズマ装置における現在のパルス運転では、プラズマ対向材料として炭素材料に代表される低Z材料を用いることによってプラズマの閉じこめ特性が向上しているが^{1),2)}、将来の定常運転を想定すると炭素材料やベリリウム等の低Z材料は耐中性子照射特性、トリチウムインベントリー、エロージョン等

*九州大学総合理工学研究科博士課程

**文部技官，九州大学応用力学研究所

***核融合科学研究所教授

****九州大学教授，応用力学研究所

に問題があり、強制冷却した高融点金属が有望である。

本研究では、多量の水素照射環境下に曝される核融合炉プラズマ対向材料における欠陥と水素の挙動を総合的に解明することを目的として、水素イオン照射によるタングステンの損傷組織の電子顕微鏡観察 (TEM) と、昇温脱離実験 (TDS) による水素放出特性の比較を行った。

2. 実験方法

2.1. 試料

核融合炉プラズマ対向材料候補材であるタングステンの高純度単結晶材 (純度 99.995 % ; HP-W と表記) 及び焼結材 (純度 99.95 % ; PM-W) を試料として用いた。HP-W は 9mmφ ロッド材を、PM-W は 0.1mm シート材を切断後ペーパー研磨し、各々、9mmφ×0.1mm, 10mm×10mm×0.1mm にした後、電解研磨を施して昇温脱離実験用試料とした。さらに、これらの試料を放電カッターで 3mmφ×0.1mm にした後、ツイングジェット研磨法で薄膜化して透過型電子顕微鏡観察用試料とした。

2.2. 透過型電子顕微鏡による損傷組織変化のその場観察

図 1 に本研究で用いた水素動態観測装置の概略図を示す。水素動態観測装置は透過型電子顕微鏡 (JEM-2000 EX II) に質量分析マグネットを備えた低エネルギー水素イオン加速器を連結しており、電子顕微鏡内の試料に対して水素イオンビームを照射できる。このため、水素イオン照射により形成される損傷組織の変化をその場観察することが可能である³⁾。本装置を用いて、R.T. ~ 1073K の各温度で 0.5 ~ 8keV の H⁺ を電子顕微鏡内で照射し、損傷組織変化をその場観察した。なお、典型的な照射強度は $1 \times 10^{18}/\text{m}^2/\text{s}$ であった。室温における 8keV 照射の試料では電子顕微鏡内で 100K ステップ、20min の等時焼鈍を行い、照射欠陥の熱回復過程を観察した。

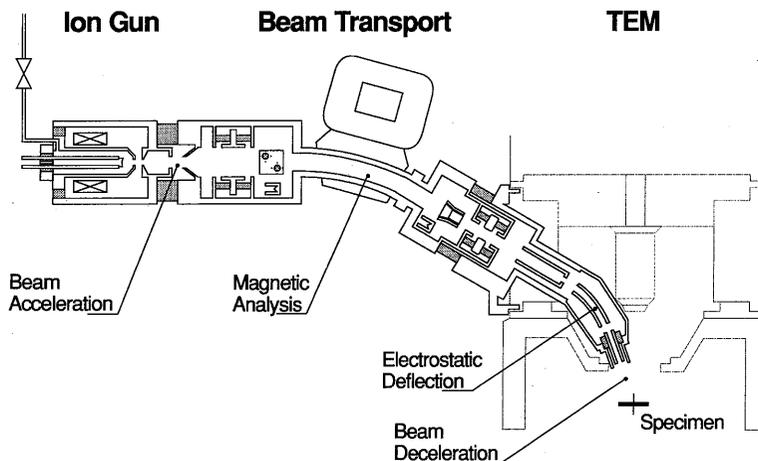


図 1 水素イオン照射装置と透過型電子顕微鏡を連結した水素動態観測装置の概略図。

2.3. 昇温脱離実験

図2に照射に用いた装置の概略図を示す。本装置は照射チャンバーを除き、図1に示した水素動態観測装置の低エネルギー水素イオン加速器とほぼ同様な性能を有している。損傷組織観察では H^+ を照射したが、昇温脱離実験では環境中の水素の影響を避けるために D_2^+ を用いた。水素と重水素では重さ以外の性質は同じと考えられるが、重さの違う粒子を照射すると、衝突時のエネルギー受け渡し率が違ってくために原子を格子位置から弾き出す水素/重水素の最低エネルギーが異なってしまう。例えば、タングステンに H (mass = 1)を衝突させたときのエネルギー最大受け渡し率は2.1%であり、 D (mass = 2)を衝突させたときのエネルギー最大受け渡し率は4.2%である。このため、 D は H の約2倍のエネルギーを受け渡す。しかし、 D_2 は材料中では平均で半分のエネルギーを持った2つの D になるために、結果的には弾き出し損傷を起こす最低エネルギーは H^+ 照射でも D_2^+ 照射でもほぼ同様になると考えられる。

本装置を用い、R.T.～873Kの各温度で0.5keV及び8keVの D_2^+ を照射強度 $1 \times 10^{18}/m^2/s$ で $1 \times 10^{21}/m^2$ まで照射した。照射後、試料を昇温脱離実験装置(図3)の石英管チャンバーに移し、ターボ分子ポンプで $5 \times 10^{-5} Pa$ 以下に排気した後に赤外線加熱炉にて1080Kまで1K/sで定速加熱し、そのとき放出される D_2 ($m/e = 4$)を四重極質量分析計(QMS)を用いて測定した。なお、照射終了から加熱開始までの標準的な時間は2hとした。

3. 実験結果と考察

3.1. 電子顕微鏡による損傷組織観察

3.1.1. イオンエネルギー依存性

室温において、0.5～8keVの H^+ を照射したHP-Wにおける典型的な損傷組織を図4に示す。4keV

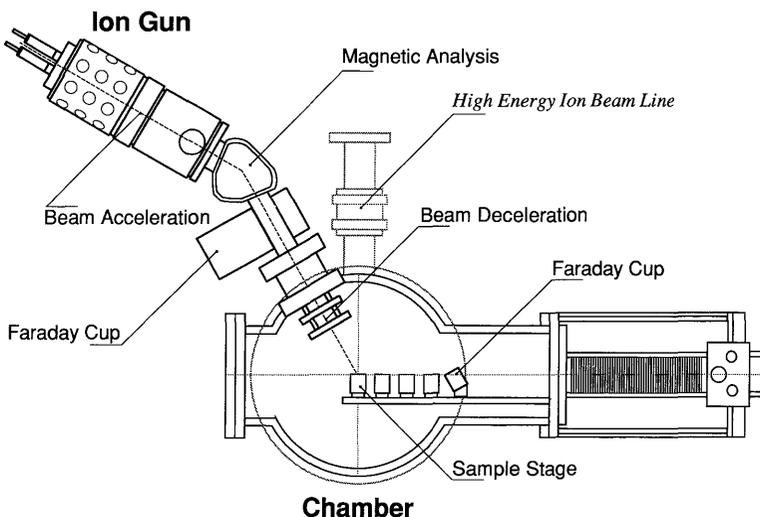


図2 TDS用試料への水素イオン照射に用いた照射装置の概略図。

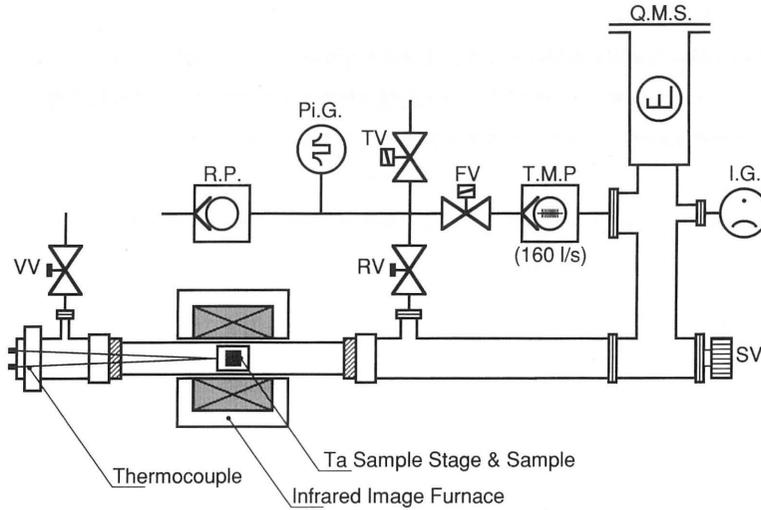


図3 昇温脱離実験に用いた装置の概略図。

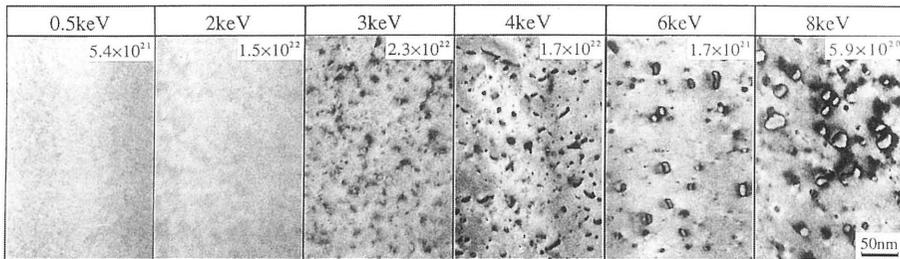


図4 室温において0.5keVから8keVの各エネルギーでH⁺を照射したHP-Wに発生する典型的な損傷組織。

以上のエネルギー領域では転位ループが形成・成長している。格子位置から原子を弾き出す最低閾エネルギーは44eV⁴⁾であり、水素照射による弾き出し損傷を弾性衝突と仮定するとタングステンに格子位置から弾き出す水素の最低エネルギーは2050eVと計算される。このことから、4keV以上のエネルギー領域においては豊富に供給される格子間原子が熱活性化過程により移動合体し、転位ループが形成されたものと考えられる。弾き出し損傷によって原子空孔も形成されるが、タングステンにおける原子空孔の移動エネルギーは1.8eV⁵⁾であり、室温では熱的に移動することは不可能である。このため、電子顕微鏡では観察できないものの、試料内には多量の原子空孔が蓄積されていると考えられる。

モリブデンでは弾き出しの閾エネルギー以下の照射でも水素集合体^{3),6)}が発生することが知られているが、タングステンではわずかに弾き出し損傷が起こる3keV付近で水素集合体らしきコントラストを持った欠陥が生じるだけで、2keV以下のエネルギー領域では $1 \times 10^{22}/\text{m}^2$ まで照射しても電子顕微鏡で観察可能な組織変化は見られなかった。

3.1.2. 照射温度依存性

図5に8keV H⁺照射による典型的な損傷組織の温度依存性を示す。HP-Wにおいて、773K以下の照射では転位ループが発生・成長し、照射温度の上昇とともにその密度は減少する傾向にある。373K以下の照射では高密度に発生した転位ループが成長・合体して転位網に発達するのに対して、473K以上の照射では新しい転位ループが発生しているにもかかわらず、ある程度大きく成長した転位ループが漸次消滅するために転位ループの平均的な密度やサイズは増加しないことがその場観察により明らかになった(図6)。このため、473K以上では $1 \times 10^{22}/\text{m}^2$ まで照射しても転位網を形成するには至らない。これらの転位ループの面密度を照射量に対してプロットしたグラフを図7に示す。どの照射温度でも欠陥面密度は急激に増加した後に飽和するが、照射温度が高いほど転位ループの発生率が低下しループ密度の飽和値は低くなっている。一方、873K以上の照射では転位ループが全く形成せず、 $1 \times 10^{21}/\text{m}^2$ を越える照射量において密度は低いものの微小キャビティーが発生した。タングステンにおける原子空孔は700Kを越えると動きだし、800Kでは $2 \times 10^3 \text{ jumps/s}$ 程度の高い移動度を持つようになる。このため、873K以上の照射では原子空孔が十分な移動度を持つために微小キャビティーが発生したと考えられる。後で示す昇温脱離実験の結果、この温度領域では水素の吸蔵が全く無いことから微小キャビティー内部には水素が存在しないと考えられる。

図5に見られるように、純度の劣るPM-Wで発生する転位ループはHP-Wに比べてサイズが小さく、密度が高い。HP-Wでは873K以上の照射において微小キャビティーのみが発生したのに対して、PM-Wでは微小キャビティー、転位ループ両者が混在している。また、HP-Wでは照射温度を上げると転位ループの発生が遅れ、飽和密度が急激に減少するのに対して、PM-Wでは照射温度を変えてもほぼ同じ照射量で転位ループが発生し、飽和密度の変化が少ない。このことは、潜在的に転位ループの核が存在していることを示しており、PM-Wにおける転位ループの各形成には不純物が大きく関与している

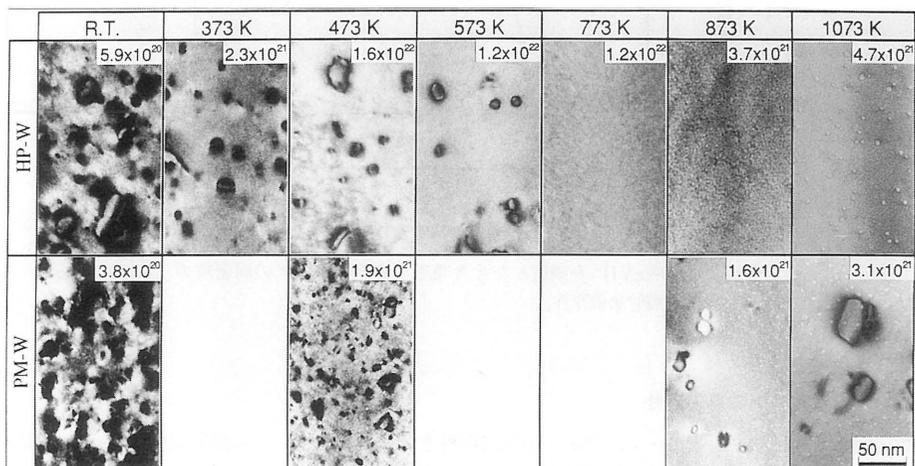


図5 室温から1073Kの各温度において8keVH⁺を照射したHP-W及びPM-Wに発生する典型的な損傷組織。

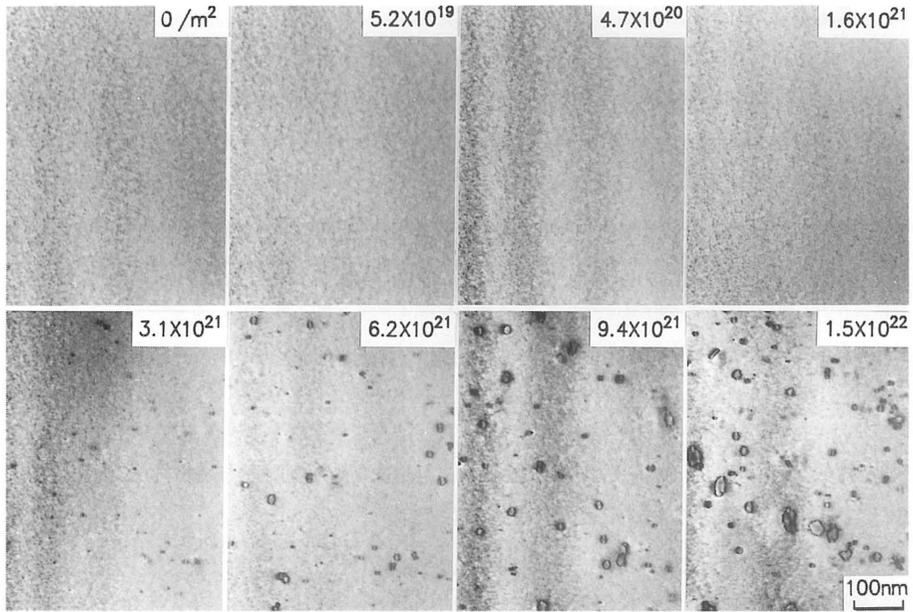


図6 473Kで8keVH⁺を照射したHP-Wに発生する転位ループの挙動.

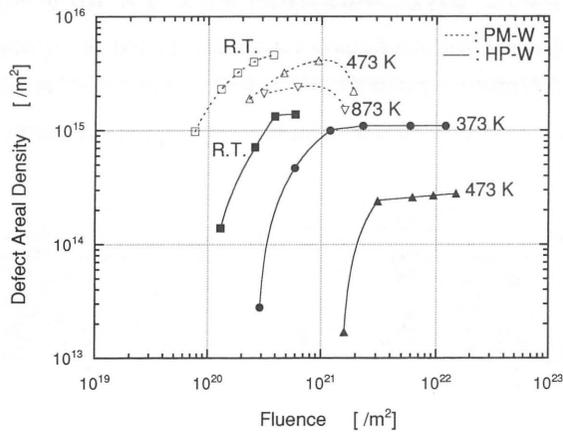


図7 8keVH⁺を照射したとき発生する転位ループの面密度の照射量依存性.

と考えられる.

3.1.3. 転位ループの熱安定性

電子顕微鏡内で100Kステップ、20minの等時焼鈍を行い、転位ループの熱安定性を調べた。図8に8keV H⁺を照射したHP-Wに発生する転位ループの熱回復過程を示す。また、このときの転位ループ面密度変化をプロットしたグラフを図9に示す。HP-Wにおける転位ループは昇温後すぐに消滅し始

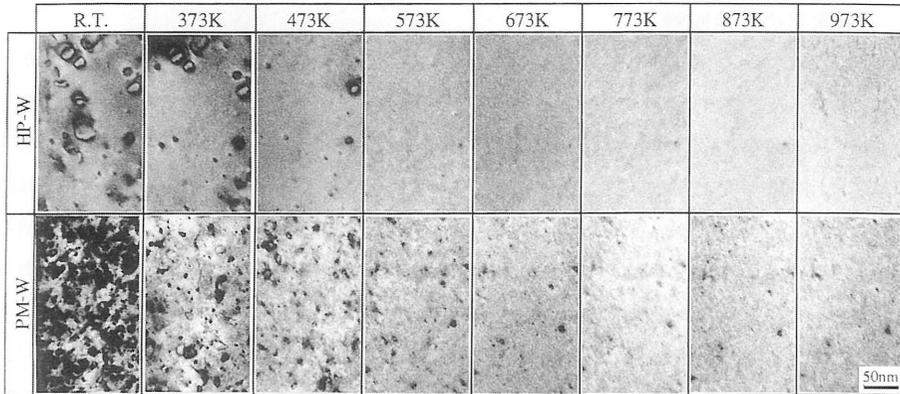


図8 8keVH⁺照射でHP-W及びPM-Wに発生した欠陥の100Kステップ、20minの等時焼鈍による回復.

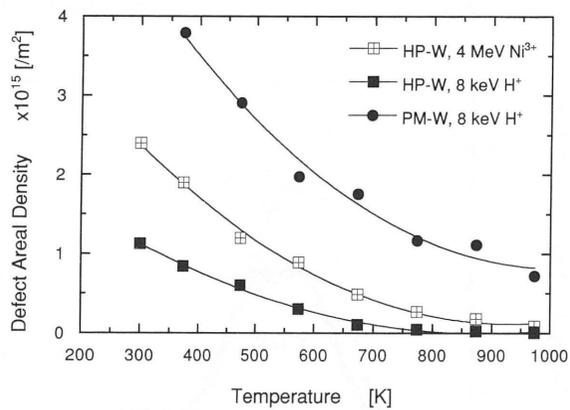


図9 100Kステップ、20minの等時焼鈍による欠陥面密度の変化.

め、673Kまでに大部分の転位ループが消滅する。転位ループは縮小することなしに消滅することから、表面に逃げていると考えられる。この現象は473K以上の高温照射下でも顕著であった。また、転位ループが複雑に絡まった転位網組織も673Kまでにかなり回復する。一方、PM-Wにおける転位ループも昇温とともに消滅するが、973Kまで昇温しても残留する転位ループが存在する。

転位ループの挙動に対する水素の寄与を調べるために、4MeV Ni³⁺照射したHP-Wの等時焼鈍実験を行った。その結果、4MeV Ni³⁺照射で発生する転位ループも昇温により表面に逃げるようになった。このことより、転位ループが表面に逃げやすいのはタングステン特有の性質であり、水素の存在には関係しないと考えられる。

3.2. 重水素の昇温脱離

図10に室温において8keV及び0.5keVの D_2^+ を $1 \times 10^{21}/m^2$ 照射したHP-Wからの重水素ガスの放出スペクトル及び放出量を示す。両エネルギーでの吸蔵される水素量は多少異なるもの放出の温度依存性はほとんど同じである。すなわち380Kから放出が始まり、510K, 570Kに中心を持つ2つの放出ピークを経て、700Kまでにほとんどの放出が終了している。8keVでは照射量の5.2%, 0.5keVでは照射量の3.4%の水素が吸蔵されており、0.5keVでも8keVの66%の水素が吸蔵されていることが明らかになった。イオンエネルギーが減少すると材料表面で反射される水素が増え、0.5keVにおける実質的な水素注入量は8keVの70%に減少する(図11参照)ことを考慮すると、8keVと0.5keVで水素の吸蔵量はほぼ等しいといえる。電子顕微鏡観察によると損傷組織は強いエネルギー依存性を示し、特に弾き出し損傷の起きないエネルギー領域では損傷組織変化がみられなかった。従来、水素は照射欠陥、特に原子空孔に捕捉されると考えられており⁷⁻¹⁰、0.5keVでは8keVに比べて水素吸蔵量が少ないと予想された。しかし、放出ピーク温度、水素吸蔵量ともにほとんど差がないことから、タングステンにおける主要な2つの放出ピークは照射欠陥以外のトラップサイトからの脱離によるものであり、原子空孔や転

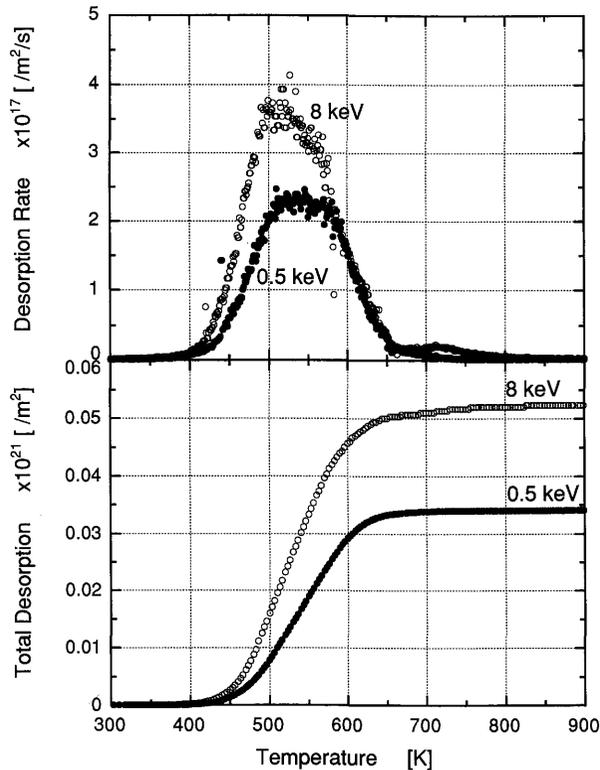


図10 室温において8keV及び0.5keVの D_2^+ を $1 \times 10^{21}/m^2$ まで照射したHP-Wからの重水素ガス放出スペクトルと放出量。

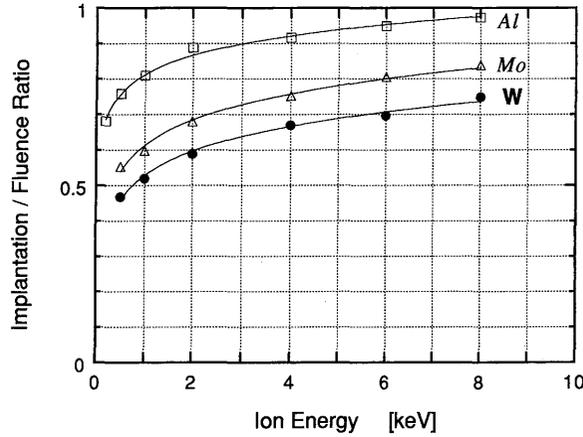


図11 TRIM-3D codeによる水素イオン照射量に対する材料中に注入される水素の割合のエネルギー依存性。

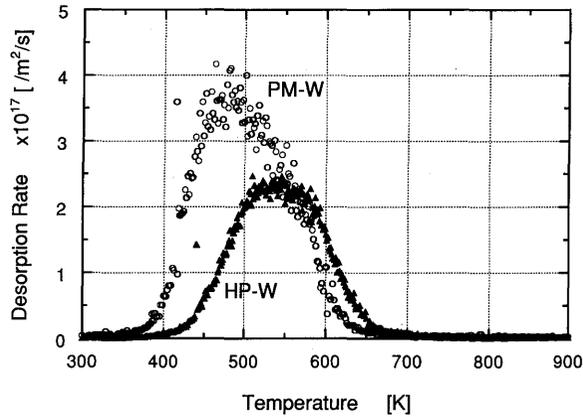


図12 室温において0.5keV D_2^+ を $1 \times 10^{21} / m^2$ まで照射した HP-W 及び PM-W からの重水素ガス放出スペクトル。

位ループなどの照射欠陥への水素の捕捉はマイナーであるといえる。

図12に室温において0.5keVの D_2^+ を $1 \times 10^{21} / m^2$ 照射したHP-W及びPM-Wからの重水素ガス放出スペクトルを示す。PM-Wの重水素放出温度領域はHP-Wにくらべて30K程度低くなり、総放出量は1.6倍になる。HP-WとPM-Wでは不純物の量だけではなく不純物の種類も異なるために定量的なことはいえないが、定性的には純度が低くなると水素吸蔵は多くなる。このことから、不純物が水素吸蔵に寄与していると考えられる。

図13は室温において8keVの D_2^+ を $1 \times 10^{21} / m^2$ 照射したPM-Wの照射後保持時間を変化させたときの重水素ガス放出スペクトルを示す。照射後保持時間が長くなると、ピーク値は減少し、高温側へシフトする。このことは水素が室温でゆっくり移動し、表面から徐々に放出されるとともに、内部へも拡

散することを示しており、表面や照射欠陥などある一定の深さに存在するトラップサイトからの脱離現象として解釈することはできない。注入された重水素は主に試料全体に分布する不純物等の少なくとも2種類のトラップサイトに捕捉され、昇温と共に捕捉の弱いものから順次脱離していくものと考えられる。

図14に各温度において8keVの D_2^+ を $1 \times 10^{21}/m^2$ 照射したHP-Wからの重水素ガス放出スペクトルを示す。373K照射では室温照射に比べて、放出ピーク温度は変わらないもののピーク値は1/4に減少する。照射温度が473K以上になると水素の吸蔵は見られなかった。この様にタングステンは高温照射ではほとんど水素を保持しないことが明らかになった。このことから、長時間プラズマに曝され、高温環境下での使用が必至の定常運転時でも安定した水素リサイクリング特性を示し、トリチウムイベント

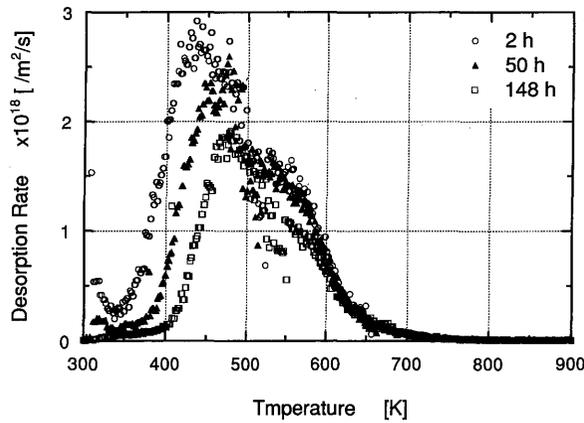


図13 室温において8keV D_2^+ を $1 \times 10^{21}/m^2$ まで照射したHP-Wからの重水素ガス放出スペクトルの照射後保持時間依存性。

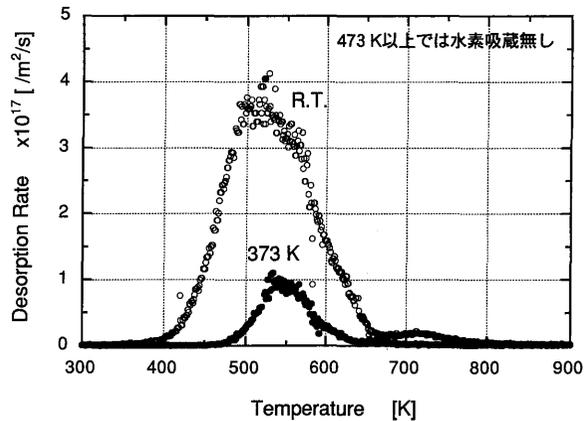


図14 8keV D_2^+ を $1 \times 10^{21}/m^2$ まで照射したHP-Wからの重水素ガス放出スペクトルの照射温度依存性。

リーも極めて低く押さえられると予測される。

4. ま と め

水素イオン照射下における材料中の欠陥と水素の挙動を明らかにすることを目的として、タングステンにおける重水素ガス放出特性を昇温脱離法により測定し、透過型電子顕微鏡による損傷組織観察結果と比較した。得られた主な結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 水素イオン照射による損傷組織変化は強いエネルギー依存性及び温度依存性を示した。特に、弾き出し損傷が起こらないと考えられる 2keV 以下のエネルギー領域では透過型電子顕微鏡で観察できるような欠陥は認められなかった。
- (2) 高エネルギーの水素イオン照射により転位ループが発生するが、これらは表面に抜けやすく、特に 473K 以上では顕著である。このため、473K 以上の照射温度では $1 \times 10^{22}/\text{m}^2$ まで照射しても転位網を形成するには至らない。また、転位ループは照射後焼鈍でも表面に逃げることによって消滅し、673K までに大部分の転位ループが消滅する。転位ループが複雑に絡まった転位網組織も照射後焼鈍で回復する。
- (3) 一方、水素吸蔵量はエネルギーに依らず同じ温度に放出ピークがあり、同程度の水素吸蔵量があることから、空孔などの照射欠陥と水素の相互作用は弱く、大部分の水素は照射欠陥以外へ吸蔵されると考えられる。
- (4) 室温で注入された水素は不純物など材料中に均一に分布するトラップサイトに捕捉されているものと考えられる。
- (5) 不純物は転位ループの核形成及び水素吸蔵に寄与していると考えられ、純度が下がると転位ループ面密度が上昇し、水素吸蔵量が増加する。
- (6) 照射温度が上昇すると水素吸蔵量は急激に減少し、473K 以上では水素吸蔵がなくなる。このようなことから、タングステンは長時間プラズマに曝され、高温環境下での使用が必至の定常運転においても安定した水素リサイクリング特性を示すと考えられる。

参 考 文 献

- 1) The JT-60 Team, Journal of Nuclear Materials 162-164 (1989) 93-104.
- 2) P. H. Rebut, K. J. Dietz and P. P. Lallia, Journal of Nuclear Materials 162-164 (1989) 172-183.
- 3) T. Muroga, R. Sakamoto, M. Fukui, N. Yoshida and T. Tsuskamoto, Journal of Nuclear Materials 196-198 (1992) 1013-1017.
- 4) P. Lucasson, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, vol. 1, CONF-751006-P1, eds. M. T. Robinson and F. W. Young, Jr. (USERDA, 1975) 42-65
- 5) R. W. Balluffi, Journal of Nuclear Materials 69 & 70 (1978) 240-263.
- 6) R. Sakamoto, T. Muroga, N. Yoshida, Journal of Nuclear Materials 212-215 (1944) 1426-1430.
- 7) J. Bøttiger, S. T. Picraux, N. Rud and T. Laursen, Journal of Applied Physics 48 (1977) 920.

- 8) G. M. McCracken and S. K. Erents, Application of Ion Beam to Metals (Plenum, New York, 1974) 585-596.
- 9) N. Yoshida, N. Ashizuka, T. Fujiwara, T. Kurita and T. Muroga, Journal of Nuclear Materials 155-157 (1988) 775-780.
- 10) H. Eleveld and A. van Veen, Journal of Nuclear Materials 191-194 (1992) 433-438.