

高温オーステナイト系ステンレス鋼における注入重水素イオンの吸蔵と放出

吉田, 直亮
九州大学応用力学研究所 : 教授

栗田, 孝昭
九州大学大学院総合理工学研究科 : 修士課程

藤原, 正
九州大学応用力学研究所 : 文部技官

室賀, 健夫
九州大学応用力学研究所 : 助教授

<https://doi.org/10.15017/4785240>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 66, pp.361-368, 1988-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



高温オーステナイト系ステンレス鋼における 注入重水素イオンの吸蔵と放出

吉 田 直 亮* 栗 田 孝 昭†
藤 原 正‡ 室 賀 健 夫§

概 要

重水素イオンを照射したオーステナイト系ステンレス鋼 JPCA2 での照射欠陥とそれらの重水素捕捉について透過電子顕微鏡法及び昇温脱離法を用いて研究した。0.5 keV 5 keV の重水素イオンを 100°C から 500°C の高温で照射すると、平板状の重水素集合体と格子間原子型転位ループが形成される。前者は高温で照射した時の主要な重水素捕捉サイトであり、それらが熱分解することにより、300°C から 700°C 以上にわたる広い温度範囲で重水素の放出が起こる。

Key words: deuterium ion irradiation, plasma wall interaction, deuterium desorption, deuterium trapping, hydrogen recycling, deuterium cluster

1. 結 言

核融合炉第一壁材料中での重水素同位体の挙動は、核融合炉での水素のリサイクリング過程を理解する上でも、またプラズマに対向する材料の照射損傷を理解する上でも極めて重要な課題である。有力な核融合炉候補材料であるオーステナイト系ステンレス鋼における水素同位体の挙動については、主として、昇温脱離法 (TDS) 及び核反応分析法 (NRA) を用いた研究がさかに行われている^[1-3]。しかしながら、これらの手法では放出水素量や、水素の空間分布についての情報は得られるものの、水素の捕捉サイトとなるであろう照射欠陥の実態についてはほとんど情報が得られない。これに対し我々は先の論文^[4]において、TDS 法に加え透過電子顕微鏡法 (TEM) を併用することが重水素捕捉欠陥を調べる上で極めて有効であることを示した。この研究によって、室温で重水素イオン照射した Ti 添加オーステナイト系ステンレス鋼 JPCA2 では材料表面層に残留する重水素の大半は、原子空孔及びある種の潜在欠陥に捕捉され 180°C 以下の比較的低温で解離放出されるのに対して、転位ループ及び重水素集合体に

* 九州大学教授、応用力学研究所

† 九州大学大学院総合理工学研究科修士課程 (現 NTT)

‡ 文部技官、九州大学応用力学研究所

§ 九州大学助教授、応用力学研究所

捕捉された欠陥は各々220°C近傍及び300°C以上で放出されることが明らかとなった。

しかしながら、水素や点欠陥の離合集散過程は熱活性化過程であることから、欠陥集合体の形成や水素の捕捉は照射温度に強く依存し、高温においては室温照射の結果からは予見できない現象が起こることが予測される。従って、本研究では核融合炉で問題となる高温での重水素イオン照射を行い、それによって起こる欠陥の発生と重水素の吸蔵についてTDS及びTEMを用いて追求した。

2. 実験方法

Ti添加のオーステナイト系ステンレス鋼JPCA2^[5]の板材(10×30×0.1 mm)及びTEMディスク(3 mmφ×0.1 mm)に1,050°Cにおいて30分間の真空焼鈍(1×10^{-4} Pa)を施した。電解研磨によって表面層を除去した後、図1に示した小型イオンガンを装備した超高真空チャンバーに挿入し、100°Cから500°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。照射装置及び照射条件についてはすでに前論文^[4]に詳しく報告している。なお、この加速器によって発生するイオンはほとんどガスイオン(D_2)であると考えられる。

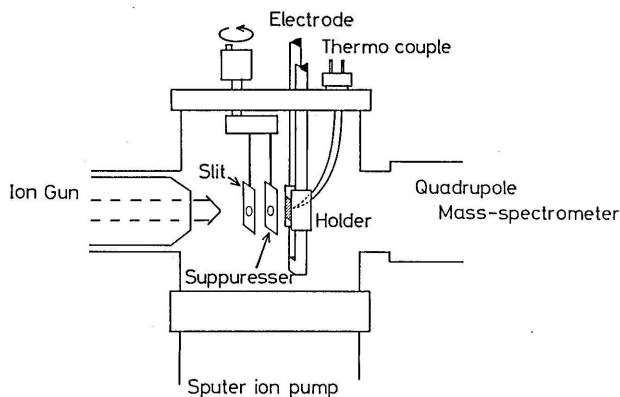


図1 昇温脱離実験用試料ステージを組み込んだ超高真空重水素イオン照射装置の概略図。

照射後、TEMディスクの損傷組織を200 kV透過電子顕微鏡(JEM-2000FX)を用いて詳細に観察した。一部の試料については、電子顕微鏡内で100°C毎30分間の等時焼鈍を行い、損傷組織の回復のその場観察を行った。一方、照射により発生した欠陥の同定及び照射下での安定性を調べることを目的として、九州大学超高圧電子顕微鏡室の1 MV超高圧電子顕微鏡を用い300°Cでの電子照射を行った。この温度では、格子間原子は高い移動度を持つのに対し原子空孔はさほど動けないことが既にわかっている^[6,7]。

一方、平板状試料は、照射後真空中に放置し一旦室温まで冷却した後、直接通電により定速加熱し(4°C/s)、その際放出される重水素分子を四重極質量分析器で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 電子顕微鏡観察

図2は、種々の温度で5 keVの重水素イオンを照射した試料に見られる典型的な損傷組織の明視野像及び暗視野像(DF)である。すべての写真において反射ベクトル g は $\langle 111 \rangle$ で、ビームの入射方向はほぼ $\langle 110 \rangle$ に平行である。照射温度の上昇に伴い欠陥のサイズ、密度は徐々に減少するが、500°Cになると急激な変化が見られる。従って以下では400°C以下と500°Cの損傷組織について節を分けて述べる。

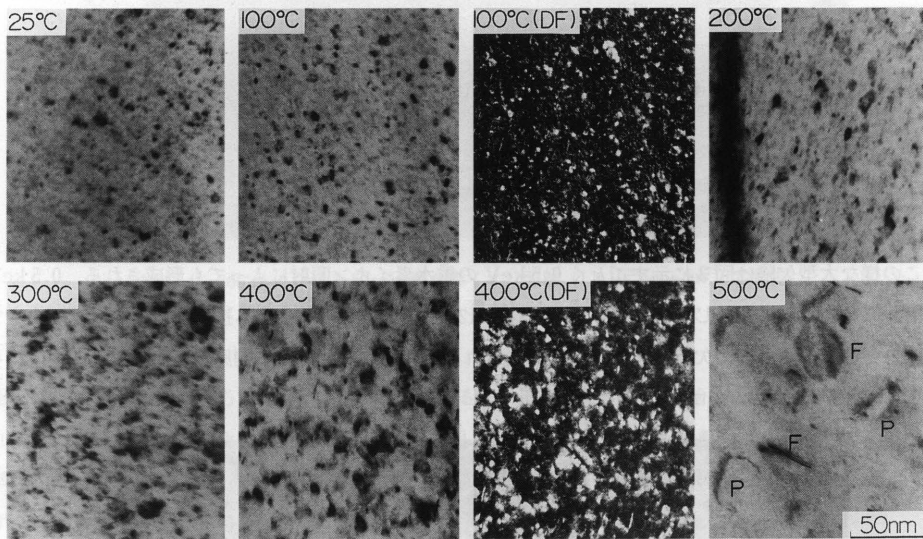


図2 5 keV 重水素イオン照射 (1×10^{20} ions/m²) によって発生した損傷組織の照射温度依存性。図中 (DF) は暗視野像を示す。

3.1.1 400°C以下の損傷組織

図2の写真には明視野像において黒ないしは白の明瞭なコントラストを示す比較的大きな欠陥(>5 nm)と暗視野像においてのみはっきりと観察できる極めて微小な欠陥の2種類の欠陥が存在する。ここでは便宜上前者を大型欠陥、後者を微小欠陥と呼ぶことにする。

大型欠陥の顕微鏡像は動力学的回折条件($s = 0$)に近いところでは極めて高いコントラストを示すが、 s の増加に伴い急激にコントラストを失う。一方、白ないし黒の像は s や g の符号を変えることにより反転する。また、この欠陥はしばしば積層欠陥や板状析出物に見られるようなフリンジコントラストを伴うが、転位ループに特有な環状の歪コントラストは観察されなかった。

一方、ステレオ観察の結果、これらの欠陥は室温照射^[4]で観察されたと同様平板状であり、特に図2中の100°C暗視野像に見られる様な針状の像を持つ欠陥は、その面が観察方向にほぼ平行な $\{111\}$ 面上に乗っていることが明らかとなった。丸い像を持つ大型欠陥は試料面にほぼ平行に成長しているが面の特定は困難であった。

3. 実験結果と考察

3.1 電子顕微鏡観察

図2は、種々の温度で5 keVの重水素イオンを照射した試料に見られる典型的な損傷組織の明視野像及び暗視野像(DF)である。すべての写真において反射ベクトル g は $\langle 111 \rangle$ で、ビームの入射方向はほぼ $\langle 110 \rangle$ に平行である。照射温度の上昇に伴い欠陥のサイズ、密度は徐々に減少するが、500°Cになると急激な変化が見られる。従って以下では400°C以下と500°Cの損傷組織について節を分けて述べる。

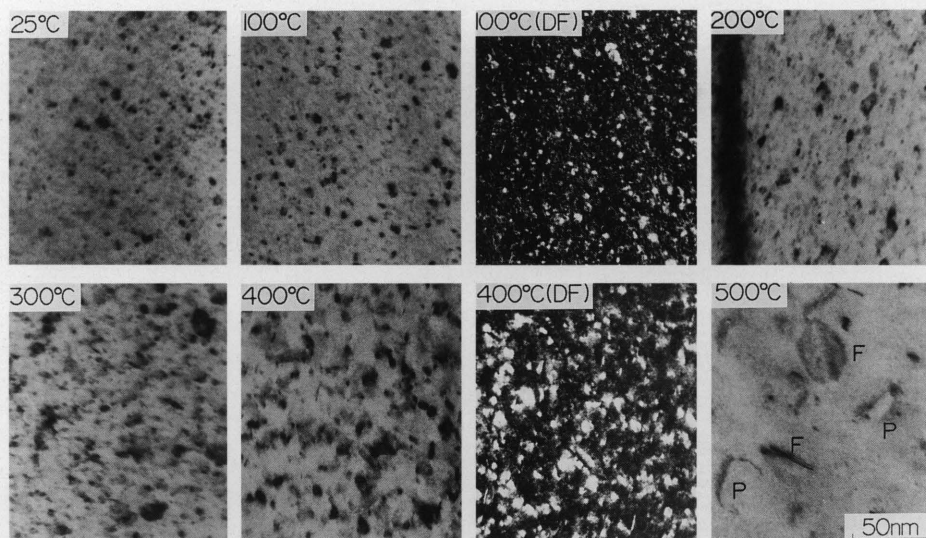


図2 5 keV 重水素イオン照射 (1×10^{20} ions/m²) によって発生した損傷組織の照射温度依存性。図中 (DF) は暗視野像を示す。

3.1.1 400°C 以下の損傷組織

図2の写真には明視野像において黒ないしは白の明瞭なコントラストを示す比較的大きな欠陥 (> 5 nm) と暗視野像においてのみはっきりと観察できる極めて微小な欠陥の2種類の欠陥が存在する。ここでは便宜上前者を大型欠陥、後者を微小欠陥と呼ぶことにする。

大型欠陥の顕微鏡像は動力学的回折条件 ($s = 0$) に近いところでは極めて高いコントラストを示すが、 s の増加に伴い急激にコントラストを失う。一方、白ないし黒の像は s や g の符号を変えることにより反転する。また、この欠陥はしばしば積層欠陥や板状析出物に見られるようなフリンジコントラストを伴うが、転位ループに特有な環状の歪コントラストは観察されなかった。

一方、ステレオ観察の結果、これらの欠陥は室温照射^[4]で観察されたと同様平板状であり、特に図2中の100°C暗視野像に見られる様な針状の像を持つ欠陥は、その面が観察方向にほぼ平行な $\{111\}$ 面上に乗っていることが明らかとなった。丸い像を持つ大型欠陥は試料面にほぼ平行に成長しているが面の特定は困難であった。

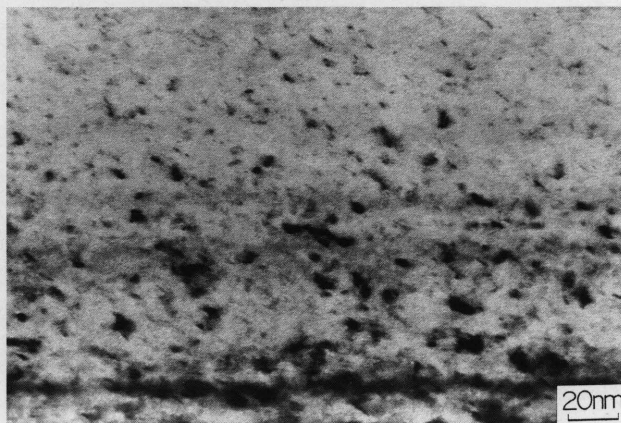


図3 100°Cにおいて0.5 keVの重水素イオンを 3×10^{21} ions/m²照射したときに発生した損傷組織。

このような大型欠陥は図3に示すごとく0.5 keVの重水素イオン照射によっても形成される。0.5 keVの重水素イオンの最大はじき出しエネルギーは約12 eVであり、はじき出し損傷を起こすには不十分であることから、これらの欠陥は照射により導入される点欠陥（空孔、格子間原子）の集まった物ではないことがわかる。

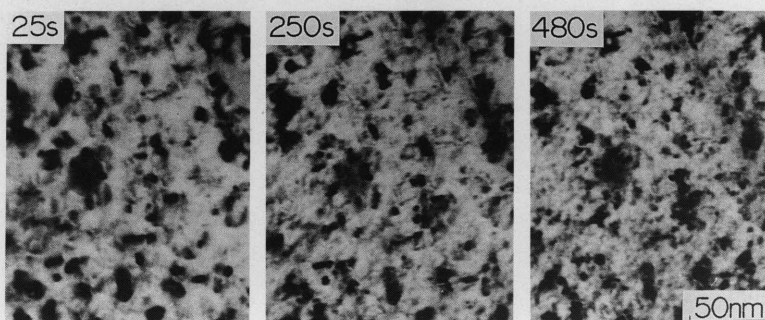


図4 400°Cにおける5 keV重水素イオン照射 (1×10^{20} ions/m²) で発生した欠陥の300°CにおけるHVEM電子線照射下の挙動。

重水素イオン照射によって発生した大型欠陥の同定と照射安定性を調べることを目的として、イオン照射した試料をさらに超高圧電子顕微鏡によって電子線照射した。図4はその一例で、400°Cにおいて5 keVのイオンを照射した試料を300°Cで電子線照射した際の連続写真である。重水素イオン照射によって発生した大型欠陥のほとんどが、電子線照射によって縮小すると同時に、多量の格子間原子型転位ループが発生・成長する。この結果は、イオン照射によって形成された大型欠陥は、格子間原子の集合体ではないこと、さらにそれらははじき出し損傷のみでは分解されることを示している。

電子顕微鏡内で100°C毎30分間の等時焼鈍を行い、欠陥の熱的安定性を調べた。図5はその一例で200°Cにおいて5 keVイオンを 1×10^{20} ions/m²照射した試料の回復を示すものである。300°C以下では

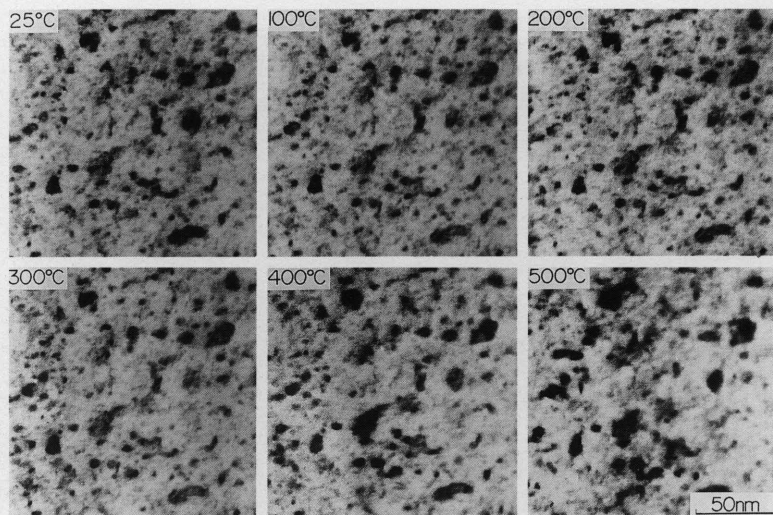


図5 200°Cにおける5 keV 重水素イオン照射 (1×10^{20} ions/m²) で発生した欠陥の等時焼鈍 (100°C 毎 30 分) による回復。

損傷組織に全く変化が見られないが、400°Cを越えると一部の欠陥が縮小し始める。この変化は良く知られている転位の回復温度よりはるかに低い温度で起こっており、大型欠陥は転位ループではないことを示唆している。しかしながら、25°C照射で形成される同類の欠陥^[4]と比べ回復温度が約100°C高温側にずれていることは興味深い。

以上に述べた電子顕微鏡像の特徴及び熱安定性、照射安定性に関する実験結果から、大型欠陥は転位ループではないが、マトリックス格子のわずかな変位を伴う平板状欠陥であると結論される。

一方、図2の200°C照射の暗視野像に見られる様な微小欠陥 (< 1 nm) は運動力学的回折条件 ($s \gg 0$) においてもコントラストの高い暗視野像を示し、積層欠陥を伴う欠陥であることを示唆している。また、この欠陥は500°Cまで加熱してもほとんど変化しないことから、格子間原子が集合したフランク型の転位ループではないかと考えられる。

3.1.2 500°Cでの損傷組織

500°Cで形成された大きな欠陥は400°C以下とは異なり図2にも見られる様に、典型的な転位ループ像を示している。種々の反射ベクトルを用いた電顕観察から、図2中に記した様に相子間原子型の完全転位ループ (P) および積層欠陥フリッジを伴うフランク型転位ループ (F) が形成されることがわかった。図6に示すごとく、これらの欠陥は超高圧電子顕微鏡照射により成長する。このことから、この欠陥が格子間原子の集合体であることがわかる。500°Cでは格子間原子、原子空孔とも高い移動度を持っており^[6,7] この様な大きな欠陥が発生・成長することが十分期待できる。なお、500°C照射では400°C以下で主力であった板状の集合体はもはや観察されなかった。

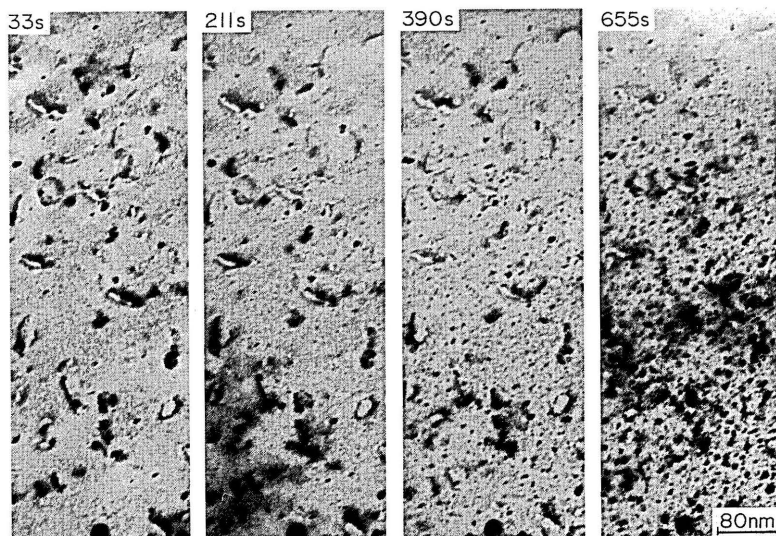


図6 500°Cにおける5 keV 重水素イオン照射 (1×10^{20} ions/m²) で発生した欠陥の300°CにおけるHVEM電子線照射下の挙動。

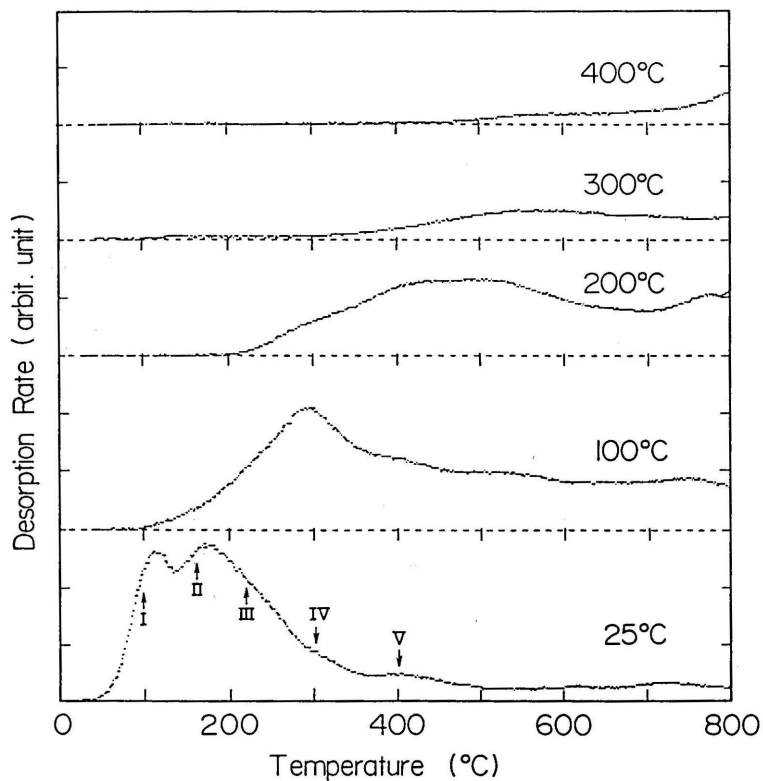


図7 種々の温度で重水素イオン照射された (5 keV, 3×10^{21} ions/m²) JPCA2からの熱放出スペクトル。

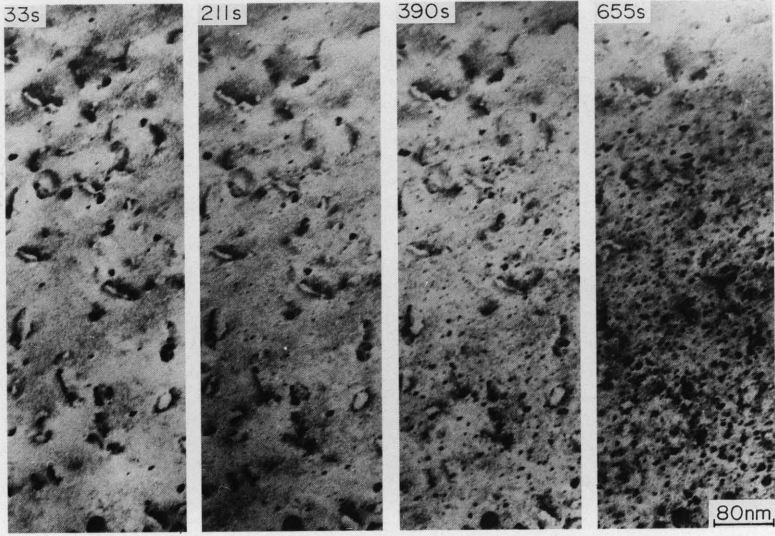


図6 500°Cにおける5 keV 重水素イオン照射 (1×10^{20} ions/m²) で発生した欠陥の300°CにおけるHVEM電子線照射下の挙動。

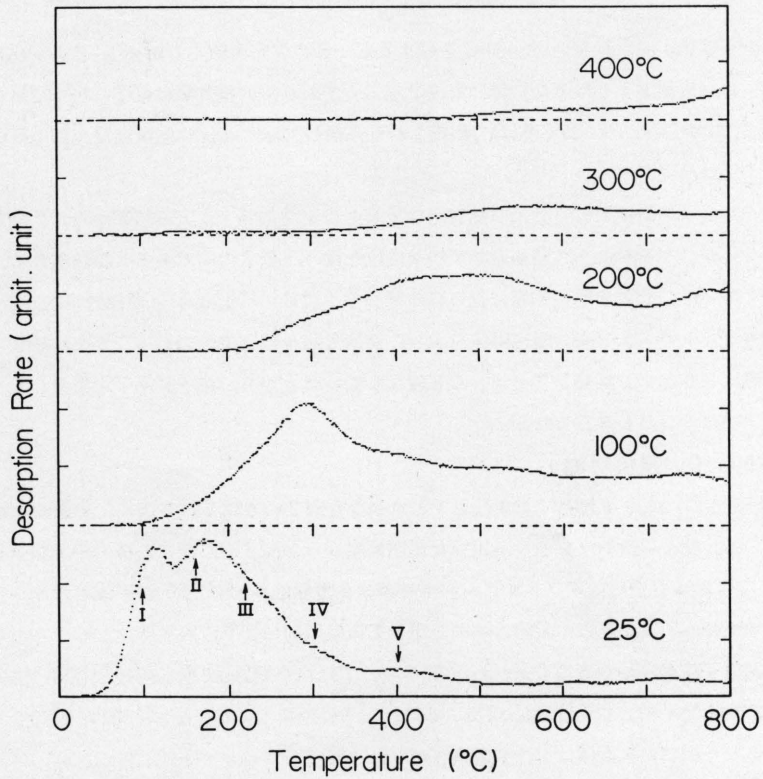


図7 種々の温度で重水素イオン照射された (5 keV , 3×10^{21} ions/m²) JPCA2 からの熱放出スペクトル。

3.2 重水素ガスの熱放出スペクトル

図7は種々の温度で5 keVの水素イオンを 3×10^{21} ions/m²照射した試料からの重水素ガスの熱放出スペクトルを示したものである。25°C照射においては、熱放出は400°C以下でほぼ完了し、図中矢印で示した様にスペクトルはステージIからVまでの5つのステージに分解して考えることができる^[4]。

これに対し照射温度が上昇すると、放出温度領域は高温側へシフトする。すなわち100°C照射の場合、原子空孔からの解離放出と考えられるステージIはほとんど現れない。反面300°C近傍の放出ピークが増大し、25°C照射では少なかった400°C以上の放出が顕著となり700°Cでもなお放出が継続する。

200°C照射の場合、当然ながら放出は200°C以上で起こり、捕捉重水素の大半は300°Cから700°Cの間で放出される。この間の放出量は室温照射での総放出量にほぼ匹敵し、高温照射での吸蔵量が予想外に大きいことを示している。

照射温度が300°Cを越えると放出量は温度と共に少なくなり、捕捉される重水素量が減少することを示している。

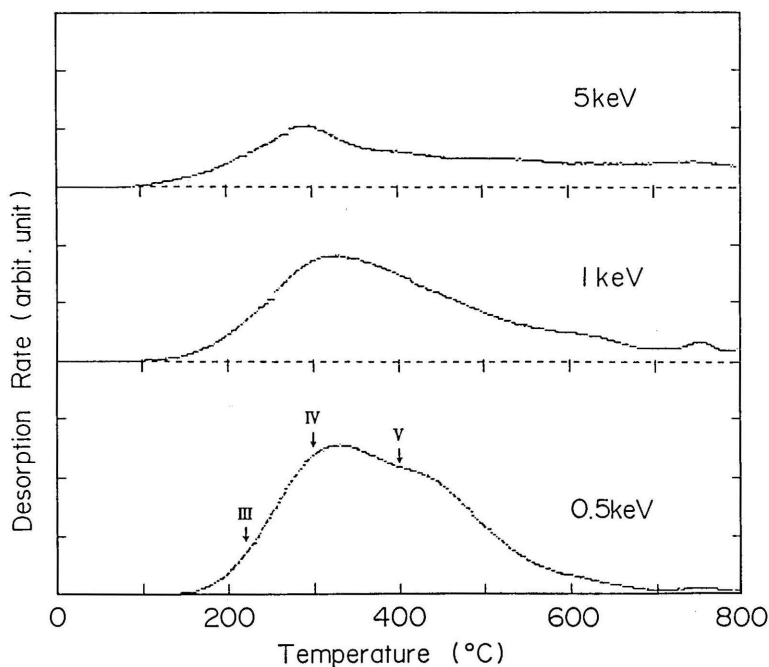


図8 種々のエネルギーの重水素イオンで 3×10^{21} ions/m²照射されたJPCA2からの熱放出スペクトル。

図8は100°C照射試料からの熱放出スペクトルのイオンエネルギー依存性を示したものである。イオンエネルギーの減少に伴い損傷率が低下し、0.5 keVイオンでは欠陥の生成はほとんど起こらないにもかかわらず、重水素の熱放出量はむしろ増加する。この結果は、ステージIIより高温側のステージに対応する重水素捕捉サイトははじき出し損傷とは関係のないものであることを示している。

300°C 以上の高温側での重水素ガスの脱離挙動は、前節で述べた大型欠陥の挙動とよく対応している。すなわち、25°C 照射の場合、大型欠陥の消滅と重水素の熱放出は共にほぼ 500°C で完了するのに対して、100°C 及び 200°C 照射の場合には、重水素の熱放出はより高温まで継続し、500°C における欠陥集合体の残存率も高い。この対応関係は、電顕で観察された大型欠陥は重水素が集合したものであることを示唆している。我々は同様な集合体が水素イオン照射した Mo や W, Fe にも形成されることを電子顕微鏡観察から見出しており^[8,9]、板状集合体は金属における水素の一般的な集合形態の 1 つであると言える。

HVEM 電子線照射実験が示す様に、この水素集合体は照射損傷によって縮小する。このことは、電子との衝突により集合体中の水素のはじき出し損傷が起こり崩壊することを示している。従って、水素集合体は水素の供給がはじき出し損傷による水素の解離損失を上回る時にのみ発生成長することになる。この条件はイオンエネルギーが低いほど満たされ、低エネルギーイオンの衝突が主体となる核融合炉第一壁ではこの水素集合体の形成が水素の挙動を律速する重要な現象となることが予測される。

4. ま と め

- (1) keV エネルギー領域の重水素イオンをオーステナイト系ステンレス鋼 JPCA2 に照射し、その際発生する格子欠陥とそれらの重水素捕捉に果たす役割について研究した。
- (2) 照射温度の上昇に伴い、原子空孔や格子間原子型転位ループ、先存欠陥に捕捉される重水素は逐次減少し、それに代わって板状の重水素集合体が主要な捕捉サイトとなる。
- (3) この集合体は 300°C 以上で熱的に分解し始めるが、照射温度が高いほど安定である。
- (4) 500°C 照射ではこの集合体はもはや形成されず、格子間原子型転位ループが大きく成長する。

謝 辞

超高压電子顕微鏡照射でお世話になった九州大学超高压電子顕微鏡室の方々に感謝致します。

参 考 文 献

- [1] K. L. Wilson and M. I. Baskes, J. Nucl. Mater. 76 & 77 (1978) 291.
- [2] J. Bohdanský, K. L. Wilson, A. E. Pontau, L. G. Haggmark and M. I. Baskes, J. Nucl. Mater. 93 & 94 (1980) 594.
- [3] C. J. Alstetter, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer, J. Vac. Technol. 15 (1978) 70.
- [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第 65 号 (1987) 447. N. Yoshida, N. Ashizuka, T. Fujiwara, T. Kurita and T. Muroga, J. Nucl. Mater, in press.
- [5] R. R. Hasiguchi, J. Nucl. Mater. 103 & 104 (1981) 51.
- [6] H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater. in press.
- [7] E. Kuramoto, N. Tsukuda, Y. Aono, T. Takenaka, Y. Takano, H. Yoshida and K. Shiraishi, J. Nucl. Mater. 133 & 134 (1985) 561.
- [8] N. Yoshida, E. Kuramoto and K. Kitajima, in Point Defects and Defect Interaction in Metals, Eds. J. Takamura et al. (Univ. of Tokyo Press, 1980) 869.
- [9] 吉田直亮, 荒木邦明, 藤原 正, 宮本好雄, 北島一徳, 九州大学応用力学研究所所報第 63 号 (1987) 231.

(昭和 63 年 5 月 31 日 受理)