

# 琉球大学学術リポジトリ

## 複雑な結晶構造を有するベリリウム金属間化合物における水素同位体照射効果

メタデータ	言語: 出版者: 岩切宏友 公開日: 2009-07-30 キーワード (Ja): プラズマ・核融合, 計算物理, 金属物性, 水素, 電子顕微鏡 キーワード (En): 作成者: 岩切, 宏友, Iwakiri, Hirotomoto メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/11589">http://hdl.handle.net/20.500.12000/11589</a>

平成 21 年 6 月 3 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760598  
 研究課題名（和文） 複雑な結晶構造を有するベリリウム金属間化合物における水素同位体照射効果  
 研究課題名（英文） The Study of Hydrogen Irradiation Effects in Beryllium Intermetallic Compounds  
 研究代表者  
 岩切 宏友 (IWAKIRI HIROTOMO)  
 国立大学法人 琉球大学・教育学部・准教授  
 研究者番号：80325480

研究成果の概要：ベリリウム金属間化合物は照射下においても格子間原子の二次元集合体の形成が行われにくく、試料中を動き回る格子間原子の濃度が高い水準で保たれる。格子間原子の濃度が高いと原子空孔濃度は必然的に下がり、原子空孔集合体、つまりボイドの形成が行われにくくなる。これが、水素同位体の捕獲機構に大きな影響を与えている。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：プラズマ・核融合、計算物理、金属物性、水素、電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

中性子増倍材は、核融合炉の運転によって生じた中性子を増やすためのもので、核融合炉を運転しながら燃料であるトリチウムを効率よく生成するために必要不可欠な材料である。ベリリウムは (n, 2n) 反応の断面積のしきいエネルギーが鉛より低く、有力な中性子増倍材として考えられてきた。しかし、純ベリリウムを高温発電ブランケットに用いた場合、中性子照射によってきわめて大

きな体積膨張が引き起こされるほか、事故時における高温水との反応による水素爆発等が大きな懸念事項とされている。そのため、中性子増倍能を維持しつつ各種特性を飛躍的に向上させるべく、高ベリリウム濃度の金属間化合物が検討されるようになった。

現在、ベリリウム金属間化合物研究の中心となっているのが  $\text{Be}_{12}\text{Ti}$  である。 $\text{Be}_{12}\text{Ti}$  は単位格子につき 26 個の原子を含む複雑な結晶構造をしている金属間化合物であり（空間

群: I4/mmm)、工業的な実用例は皆無である。そこで五年ほど前から日本原子力研究所(現日本原子力研究開発機構)及び複数の大学の研究グループにより、必要とされる基本的特性の評価が開始された。その結果、機械的特性及び高温水との両立性、耐酸化特性が非常に優れていることが明らかにされてきている。

中性子増倍材は中性子照射を受けるとともに、核変換によるトリチウムが生成されるため、 $\text{Be}_{12}\text{Ti}$ における水素同位体の基本的な挙動を把握することが重要である。室温で4keVの重水素原子( $\text{D}^+$ )を照射した場合、 $\text{Be}_{12}\text{Ti}$ 、ベリリウムとともに高密度のキャビティ(三次元の空洞)が形成されるが、 $\text{Be}_{12}\text{Ti}$ のキャビティは照射に伴い大きく成長していく。室温で4keVの重水素原子( $\text{D}^+$ )を照射し、その後重水素の昇温脱離測定を行ったところ、ベリリウムにおける放出ピークは550K~1000Kに分布しており、総吸蔵量は照射量に対して83%であった。またチタンでは800K~1100K付近に大きな放出ピークがあり、総吸蔵率は50%であった。一方 $\text{Be}_{12}\text{Ti}$ では450K以下で注入された大部分の重水素は放出されるが、450Kから800K付近までなだらかな放出ステージが存在していた。このときの総吸蔵率は10%であり、これら二つの純金属と比べるとかなり少ない。このことは $\text{Be}_{12}\text{Ti}$ に形成されたキャビティの重水素捕獲効率はBeよりもかなり小さいことを示唆する。

金属材料における水素同位体照射効果については、以下の三つのグループに大別して理解できる。

(1) 水素化物が形成されにくく、材料中の水素同位体が原子状態で存在するもの。キャビティが形成されてもその内部に水素同位体分子は存在しない。水素同位体の保持量は少ない。: タングステン(図5参照)、

タングステン合金、鉄系合金(低放射化フェライト鋼も含む)、ニッケルなど

(2) 水素化物が形成されやすく、固溶体や規則合金を形成するもの。注入された水素同位体を大量に保持する。: バナジウムやバナジウム合金、ニオブ、チタンなど

(3) 水素化物は形成されにくい、原子空孔と水素同位体が集合してキャビティを形成し、その中に分子状の水素が大量に蓄積されるもの。結果的に保持量自体も多くなる。

$\text{Be}_{12}\text{Ti}$ はこの何れにも属さない。言うなれば(1)と(3)の中間の材料であり、「水素化物は形成されにくいだろうが(このこともまだ明確ではないが)、キャビティ中に僅かな水素分子が存在するもの」ということになる。このような性質をもつ材料は他の金属では見られないために、その基本的メカニズムの解明が重要になる。

## 2. 研究の目的

本研究では、照射下におけるベリリウム金属間化合物の水素同位体の保持・放出特性に関する系統的な実験並びにシミュレーション計算を行い、その特性を特徴づける本質的な原因を大まかに掴み、複雑な結晶構造を持つ種々の金属間化合物全般における対照射特性と照射下における水素同位体の保持・放出特性に関する統合的な理論体系を構築すること(学術的真理の追及)と、構築されたデータベースや理論体系を用いて核融合炉環境下で使用するための材料選択の幅を広げること(核融合炉技術開発に対する貢献)を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では高温等方加圧(HIP)法製 $\text{Be}_{12}\text{Ti}$ (株日本ガイシ)を使用した。照射は九

大応力研の制御イオン注入装置により 8keV の  $D_2^+$ (つまり 4keV,  $D^+$ )及び 1keV の  $D_2^+$ (つまり 0.5keV,  $D^+$ )を照射した。この試料に対し、高分解能質量分析装置と、1400K まで加熱可能な赤外線ゴールドイメージ炉を用いて昇温脱離実験をおこなった。重水素ガス放出量の定量的校正は He リークを用いた。さらに、中性子照射の模擬として、重イオン ( $Cu^{2+}$ イオン) 照射を九州大学応用力学研究所の高エネルギーイオン発生装置で行い、透過型電子顕微鏡による内部損傷組織観察をおこなった。これらの実験で得られた結果を十分に理解するために、反応速度論に基づいた欠陥反応モデルを構築し数値解析を行った。

#### 4. 研究成果

図 1 は、4keV の重水素を室温下で  $2 \times 10^{20} D^+ / m^2$  照射した  $Be_{12}Ti$  における重水素の昇温脱離スペクトルである。図中には  $D_2$  に依存した放出ステージと HD に依存した放出ステージも併せて示してある。これを見ると、低温側の放出ステージは  $D_2$  が主成分であり、高温側はほとんどが HD で構成されていることが解る。この現象は試料中に僅かな水素(H)が固溶していることに起因すると考えられる。すなわち、低温領域では表面近傍に比較的弱い力で捕獲されている重水素分子同士の表面再結合による放出が盛んに行われるが、高温領域においては試料深部から拡散して表面に到達した水素と重水素との再結合が頻繁に行われるようになるためだと考えられる。図 2 は照射量に対する重水素原子の総保持量を示す。図中には  $D_2$  及び HD 分子の総吸蔵量も併せて示す。照射量が少ないときには HD による放出が総保持量の大部分を占めるが、高照射領域ではほとんどの重水素が  $D_2$  として放出

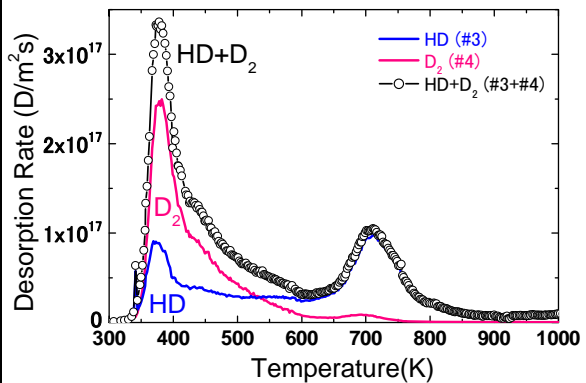


図1 室温で8keV- $D_2^+$ 照射された $Be_{12}Ti$  における重水素の昇温脱離スペクトル

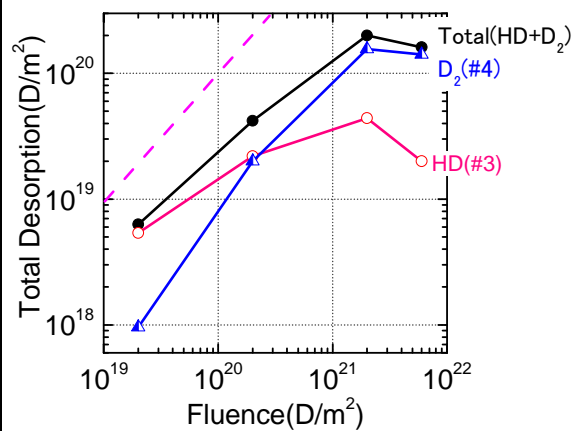


図2 室温で8keV- $D_2^+$ 照射された $Be_{12}Ti$  における重水素の総吸蔵量

されるようになる。これは照射量が少ないほど、水素に対する重水素の存在比率が低くなることに起因する。すなわち、低照射領域では高い確率で HD 分子化が生じ、大部分の重水素は HD として放出されることになるが、高照射領域では重水素保持量自体が大きくなるために HD としての放出よりも  $D_2$  としての放出が支配的になるということである。

図 3 に 8keV 並びに 1keV の  $D_2$  を室温下で照射した  $Be_{12}Ti$  における重水素の昇温脱離スペクトルをそれぞれ示す。0.5keV 照射の場合、4keV 照射に比べると低温側の放出ピークは半分程度になるほか、高温側の放出ステージは 1/5 以下の水準にまで下が

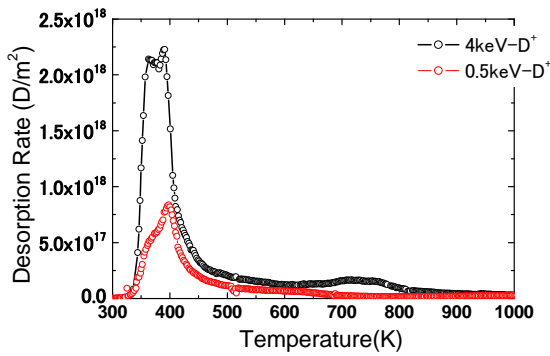


図3 4keV並びに0.5keVの重水素を照射した Be<sub>12</sub>Tiにおける昇温脱離スペクトル

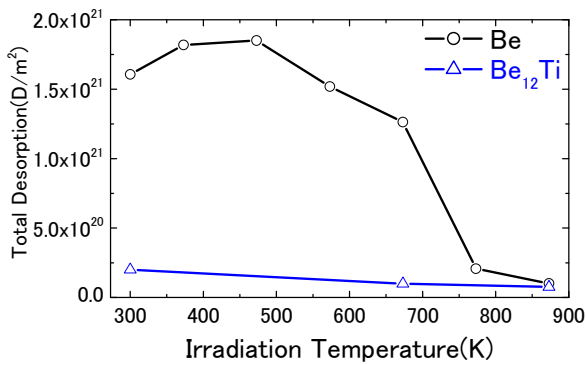


図4 重水素の総保持量の照射温度依存性

る。これは、0.5keV の重水素照射における弾き出し損傷量は4keVの1/10以下になること、注入領域が8keVに比べて浅くなることに起因する。しかし低温領域における放出量自体が極端に減少しているわけではないので、低温側の放出ステージは弾き出し損傷にそれほど強く依存しないと考えられる。一方、高温側の放出ステージはキャビティの形成と関連することが前年度までの協力研究で明らかにされており、弾き出し量が少ないためにキャビティの形成が行われにくくなっていることが明瞭に現出している。

図4に4keVの重水素イオンを $2 \times 10^{21} \text{D}^+/\text{m}^2$ まで照射した Be<sub>12</sub>Ti 及び Be 試料における重水素の総保持量の照射温度依存性を示す。照射温度が300Kから673Kまでの幅広い温度領域において Be<sub>12</sub>Ti にお

ける重水素の総保持量が Be を大幅に下回っている。照射温度が873Kでようやく Be と Be<sub>12</sub>Ti における重水素の総保持量が同程度となる。

図5に2.4MeVの Cu<sup>2+</sup>を室温で1.5dpaまで照射したときの微細組織観察結果を示す。結晶粒内における明暗の縞は等厚干渉縞と呼ばれ、この縞が現れているときには電子線は動力学的解説条件を満たしていることになり、観察限界(約2nm)以上のすべての欠陥を観察することができる。図5を見ると結晶粒内に等圧干渉縞以外は観察されないことから、この照射条件では転位ループやボイドなどの欠陥は一切観察されないことが明らかになった。純ベリリウムや一般の鉄鋼材料ではこのような照射領域では多量の転位ループやボイドなどが形成されることと比較すると、極めて特異な現象である。このことは Be<sub>12</sub>Ti の複雑な結晶構造(tI26)と関係すると考えられる。

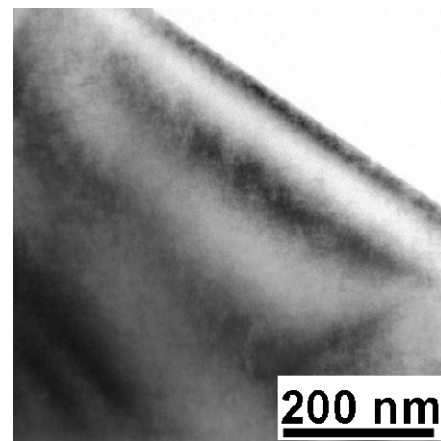


図5 2.4MeVの Cu<sup>2+</sup>を室温で1.5dpaまで照射したときの微細組織観察結果

この現象を解明するための一つの手段として、反応速度論を用いた計算機シミュレーションを行った。本計算では実験結果を理解するために、以下のような欠陥反応仮定を仮定した。

- (1) 照射によって試料中に導入された点欠陥（原子空孔や格子間原子）は試料中に一様に導入される。カスケード損傷の効果は考慮しない
- (2) これらの点欠陥は熱的に移動することが可能である。
- (3) 試料中を移動している原子空孔と格子間原子が結合すると消失する。また、これらの点欠陥が表面などの欠陥に対するシンクに到達した場合も消失する。
- (4) 格子間原子は二次元的に集合して転位ループを形成する。
- (5) 転位ループからの格子間原子の熱的な解離は無視する。
- (6) 簡便のため、原子空孔集合体については考慮しない。

なお(4)については転位ループを形成する場合と形成しない場合の双方について考慮した。

これらの仮定を定式化すると以下のよう示される。

$$\frac{dC_I}{dt} = P_I(1-C_V)(1-Z_{IV}C_V) - Z_{IV}(M_I + M_V)C_VC_I - 2Z_{II}M_IC_I^2 - Z_{LI}\sqrt{C_{IL}C_L}M_IC_I - C_{SI}M_IC_I \quad (1)$$

$$\frac{dC_V}{dt} = P_V(1-C_V)(1-Z_{IV}C_V) - Z_{IV}(M_I + M_V)C_VC_I - C_{SV}M_VC_V \quad (2)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = Z_{II}M_IC_I^2 \quad (3)$$

$$\frac{dC_{IL}}{dt} = 2Z_{II}M_IC_I^2 + Z_{LI}\sqrt{C_{IL}C_L}M_IC_I \quad (4)$$

ただし、 $C_I$ ：格子間原子濃度、 $C_V$ ：原子空孔濃度、 $C_L$ ：格子間型転位ループ濃度、 $C_{IL}$ ：転位ループに含まれる格子間原子濃度、 $C_{SI}$ ：格子間原子に対するシンク濃度、 $C_{SV}$ ：原子空孔に対するシンク濃度、 $P_I$ ：格子間原子の注入速度、 $P_V$ ：原子空孔の注

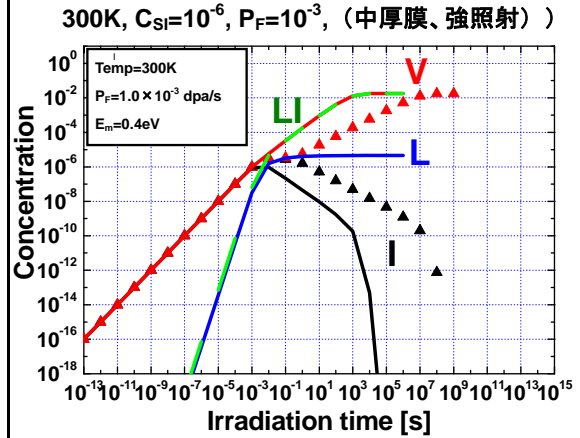


図6 各欠陥の照射時間に対する濃度変化

入速度、 $M_I$ ：格子間原子の移動度、 $M_V$ ：原子空孔の移動度、 $Z_{IV}$ ：格子間原子と原子空孔の結合反応サイト数、 $Z_{LI}$ ：格子間原子と転位ループの結合反応サイト数、 $Z_{II}$ ：格子間原子同士の結合反応サイト数である。照射強度は  $1.0 \times 10^{-3}$  dpa/sec である。

図6に各欠陥の照射時間に対する濃度変化を示す。転位ループが形成される場合(実線)、高密度の転位ループが形成され、格子間原子は転位ループに優先的に捕獲されていく。その結果、試料中に原子空孔が大量に蓄積されることになる(例えば1dpaのときの濃度が  $10^{-2}$  である)。一方転位ループが形成されない場合(▲プロット)、1dpa程度の照射では原子空孔の濃度も  $10^{-4}$  程度に留まる。空孔集合体の発生・成長のメカニズムは複雑ではあるが、試料中における原子空孔濃度がある程度水準(条件によって異なる)に達する必要があることは十分に理解されており、この条件下では空孔集合体が非常に形成され難いことは明らかである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

岩切宏友、片伯部陽一、吉田直亮、ヘリウムイオン照射材におけるキャビティの長距離整列現象、日本金属学会会報、ヘリウムイオン照射材におけるキャビティの長距離整列現象Vol. 47、602-602、2008 年 12 月、査読なし

〔学会発表〕(計 1 件)

Hiroto Iwakiri, “Radiation Damage and Deuterium Trapping in Deuterium Ion Irradiated Ferritic Steel”, 13th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2007 年 12 月, フランス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩切 宏友 (IWAKIRI HIROTOMO)

琉球大学・教育学部・准教授

研究者番号：80325480

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者