

核融合プラズマ対向材料としてのベリリウムの
微細組織変化とガス吸蔵特性に関する研究

学位論文

2022年 2月

杉本 有隆

島根大学大学院総合理工学研究科

総合理工学専攻 数理・物質創成科学コース

目次

第一章 Introduction.....	4
1.1 核融合炉とは	4
1.1.1 エネルギー問題	4
1.1.2 核融合反応	5
1.2 プラズマ対向壁	7
1.2.1 核融合炉の構造	7
1.2.2 プラズマ・壁相互作用	8
1.2.3 プラズマ対向材料の候補	8
1.2.4 ITER を実現するための各照射実験	9
1.2.5 背景と研究目的	11
1.3 本論文の構成	12
第2章 Materials & Methods	19
2.1 試料作成	19
2.2 イオン照射装置	19
2.3 昇温脱離分光装置	19
2.4 その場観察透過型電子顕微鏡 (In-situ TEM)	20
2.5 電子エネルギー損失スペクトル装置付き高分解能走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope with Electron Energy Loss Spectroscopy :STEM-EELS).....	20
第3章 プラズマ対向材料としてのベリリウムにおけるガス保持特性と微細組織挙動の調査	24
3.1 はじめに	24
3.2 実験方法	26
3.2.1 イオン照射	26
3.2.2 昇温脱離分光装置	26
3.2.3 イオン銃直結型その場観察 TEM	27
3.2.4 STEM-EELS	28
3.3 実験結果	29
3.3.1 ベリリウムの重水素ガス放出スペクトルと重水素バブル変化	29
3.3.2 ベリリウムのヘリウムガス放出スペクトルとヘリウムバブル変化	29
3.3.3 昇温下における重水素バブル及びヘリウムバブルのサイズ・バブル密度の定量評価	29
3.3.4 STEM-EELS によるバブル内部の元素分析	29
3.3.5 バブル内部に含まれるガス量の見積もり	30
3.3.6 昇温下における重水素バブルおよびヘリウムバブルの消滅過程	30

3.3.7 見かけの脱離の活性化エネルギー	31
3.4 考察	32
3.4.1 ベリリウムにおけるガス保持特性と微細組織の相関性	32
3.4.2 重水素ガスおよびヘリウムガスを保持したベリリウムのガス保持挙動の違い	32
3.5 結論	34
第4章 ベリリウムにおけるバブルの成長過程に与える圧力の影響	47
4.1 はじめに	47
4.2 実験方法・解析手法	49
4.2.1 試料作成	49
4.2.2 STEM-EELS によるバブル内部のガス密度及びバブルの厚さ測定	49
4.2.3 その場 TEM 観察による昇温下におけるバブルの成長過程の評価	50
4.2.4 ブラウン運動する粒子の拡散係数	50
4.3 実験結果	52
4.4 考察	54
4.4.1 ヘリウムバブルの形状と圧力	54
4.4.2 高圧のヘリウムバブルと低圧のヘリウムバブルの昇温下における成長の違い	54
4.4.3 球状バブルと晶壁面を持つバブルの拡散係数の違い	55
4.5 まとめ	56
第5章 ベリリウム金属間化合物における重水素保持特性に関する研究	69
5.1 はじめに	69
5.2 実験方法	69
5.3 Results & Discussion	69
第6章 総論	77
今後の展望	80
謝辞	81

第一章 Introduction

1.1 核融合炉とは

1.1.1 エネルギー問題

我々の日常生活や社会活動を維持・発展していくためには、エネルギーの存在は欠かせない。しかしながら、日本は、このエネルギー自給率がかなり低く、2018年の日本の一次エネルギー自給率は12%ほどとなっており、世界的に見ても一次エネルギー自給率は34位と低水準となっている[1,2]。この大きな原因として挙げられるのは、国内のエネルギー資源が非常に乏しいためである。そこで、日本は、エネルギー資源のほとんどを海外の輸入に大きく依存している。しかし、このような海外輸入におけるエネルギー源の依存は、海外情勢などに影響を受け、安定的にエネルギー源を確保できない問題が考えられる。さらに近年では、地球温暖化対策に注目が集まっており、「脱炭素社会」を目指すことが世界的に求められている。そこで必要なのが、これまでの化石燃料を燃焼し、温室効果ガスを排出する火力発電にとって代わる、エネルギー源が無尽蔵にあり、クリーンなエネルギー開発が求められる。

火力発電以外のエネルギー源として、エネルギー源が無尽蔵である太陽光発電、風力発電、水力発電などが上げられる。しかし、これらのエネルギーは自然条件に大きく左右され、エネルギー密度が低く、電力需要に応じた供給を行うことが非常に難しい。一方で、別のエネルギー源として、原子力発電がある。原子力発電は非常に発電効率が良く、例えば、100万kWの電力を一年間作り出すことを考えたときに、原子力発電で必要な燃料は、わずか21トンに対して、石油を使った火力発電では155万トンと大きく違う。しかし原子力発電に関しては近年の福島第一原子力発電所の事故で見られたように高レベル放射性物質の漏洩があることから、安全性の問題が上げられる。

このような中、次世代のエネルギー源としてブレイクスルーが期待されているのが核融合炉発電である。核融合炉発電では、重水素(D)と三重水素(T)のDT反応をから生じるエネルギーを取り出すことを目的としている。核融合炉発電のメリットは三つ上げられる。

- 1 燃料資源はほぼ無限に存在し、大規模発電である。
- 2 脱炭素エネルギーである。
- 3 核反応の暴走がなく、高レベル放射性廃棄物は存在しない。

DT反応に必要な資源である重水素及び、三重水素を作り出すリチウムは海水中に豊富にあり、これらを取り出す技術も既に存在している。これは、海に囲まれている日本において輸入に頼る必要がなくなるため大きなメリットとなる。発電効率に関して、DT反応を使った核融合炉発電所で100万kWの電力を作り出すのに、1日で約200gのDがあれば十分であり、石油と比べて非常に効率が良く、実現すれば将来のエネルギー資源は永久的に解決するものと期待されている。また、エネルギーの発生はDT反応によって生成された高エネ

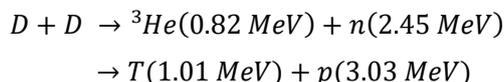
ルギーの粒子であるため、温室効果ガスは発生しない。安全面に関しても、核融合反応の原理的に見ても燃料や電源を切れば、自然に停止する性質から原子力発電の核分裂反応のような暴走はない。放射性廃棄物に関しては、三重水素が放射性物質であるため取り扱いに注意が必要であるが、核分裂炉で出るような高レベル放射性廃棄物は核融合炉では存在しない。このように非常に高効率かつ安定的でクリーンな発電が行われ、火力発電や原子力発電の役割を代替することが出来ると考えられている。

1.1.2 核融合反応

核融合反応で代表的なものとして D-T 反応がある。



そのほかにも、利用可能な核融合反応として重水素同士による D-D 反応や D-³He 反応などが上げられる。



核融合反応を起こすには、原子間のクーロン力に打ち勝つほどのエネルギーを与える必要がある。そのため、原子をプラズマ状態に保持して、プラズマ温度を数億度以上の状態で互いに衝突させる必要がある。図 1-1 に代表的な核融合反応におけるエネルギーと反応断面積の関係を示した[3]。DD 反応は、資源として無限に存在する重水素を使用して反応が起こせるが、そのためには、プラズマ温度が 6 億度ほどあげる必要がある。これに対して DT 反応では、図 1-1 で示すように他の核融合反応と比べて高い反応率であり、プラズマ温度は 1 億度まで上げればよい。そのため、核融合反応の中で最も実現性の高いことから現在は DT 反応を利用した国際熱核融合実験炉 (ITER : International Thermonuclear Experimental Reactor) が建設中である。

核融合炉が成り立つうえで必要な条件として「ローソン条件」がある。核融合炉では発電を目的としているため、プラズマからの核融合出力とプラズマを加熱するための加熱入力といったエネルギーの収支を気にする必要がある。核融合出力とプラズマ加熱入力の比をエネルギー増倍率 Q (核融合炉出力/加熱入力) としたときに、Q=1 となる時を臨界プラズマ条件、Q=無限大の時を自己点火プラズマ条件と呼ぶ。プラズマ中で核融合反応を維持するためには、「プラズマ温度」、「燃料密度」、「閉じ込め時間」の三つの要素が密接に関わっており、それぞれに達成する条件がある。この条件をローソン条件という。ローソン条件は次式で表される[4]。

$$n\tau = \frac{3T}{\frac{\eta}{1-\eta} \frac{Q_T(\sigma v) - \alpha T^{1/2}}{4}} \quad (1-1)$$

ここで n, τ はそれぞれプラズマ密度、閉じ込め時間を示し。また T, η, Q_T, α はそれ

ぞれイオン温度，発電効率，核融合反応生成物のエネルギー，制動軸射係数を表す。

現在の核融合研究において，JT-60 といったトカマク型の実験炉では臨界プラズマ条件をすでに達している。将来の国際熱核融合実験炉では自己点火条件 $Q=5-10$ を目指す。そのプラズマを維持するための目標パラメータを具体的な数値で以下にまとめた。

- プラズマ温度：プラズマ温度が 10 keV（一億度）以上であること
- 燃料密度： $10^{20}/\text{m}^3$ であること
- 閉じ込め時間：閉じ込め時間が 1 秒以上であること

1.1.3 核融合炉のロードマップ

現在，商業用の核融合炉の実用化を目指すために，我が国では図 1-2 で示す核融合炉を実現化の戦略が上げられている。主に 4 段階に分けられており，各段階での核融合炉を達成するための目標が異なる。いかにそれぞれの段階における目標をまとめた。

1. 模擬燃料による臨界プラズマ条件および ITER 実現に向けての基礎的知見の獲得

この段階では模擬燃料による臨界プラズマ条件（出力エネルギー>入力エネルギー）の達成を目指す段階である。これはすでに，JT60/SA にて，核融合炉で達成すべき臨界プラズマ条件の達成がなされている。

後述で説明する ITER の実現に向けた研究支援が LHD，QUEST，JET また欧米の PISCES といったプラズマ発生実験装置で行われている。また核融合炉の運転に重要なプラズマ対向材料といった核融合炉材の研究やプラズマシミュレーション研究などが各大学・研究所で行われている。

2. 実燃料による核融合実験

ITER は，平和目的のための核融合エネルギーが科学技術的に成立することを実証しようとする日本・欧州・アメリカ・ロシア・中国・韓国・インドの協力のもと進められている国際プロジェクトである。ITER では実際に DT 反応を起こし，50 万 kW の核融合エネルギーを出力することを目指している。この段階では核融合炉反応の実現可能性を科学的・技術的実証を調査することに重きを置いているため，発電実証はしない。

3. 核融合発電の実証

原型炉 DEMO（DEMOstration power station）は，核融合発電の実証を目的としている。この DEMO は各国で設計・建設が進められる予定にある。各国において DEMO の設計や達成すべき目標は挙げられているが，以下に各国で共通する DEMO の目標を示す。

- 数十万キロワットの安定した発電を行うこと
- 実用化に向けた運転・保安技術の開発をすること
- トリチウム燃料を自給自足する技術を開発すること

DEMO 内にはブランケットが設置されそこで熱エネルギーの取り出しと燃料である

トリチウム増殖が行われる。ブランケット内にはトリチウムを増殖させる機能を持つトリチウム増殖材とトリチウムの生成に必要な中性子の量を増やしてトリチウム生成効率を向上するための中性子増倍材がある。この中で中性子増倍材には、ベリリウム金属間化合物（ベリライド）が使用される予定である。ベリライドの特徴は、ベリリウムと比較して、トリチウム保持量が低いこと[5]、高温下における化学安定性が高いことから、良好な材料特性を持つこと[6,7]である。

4. 核融合炉の市場導入

この段階は、DEMO によって発電実証を確認し、その後に商用発電炉としての核融合炉を建設し大規模発電を実施し、社会へ電力を供給することを目標としている。

DEMO や実用炉を実現するためには、第二段階の ITER の実燃料による運転結果が特に重要となる。各国で建設される DEMO は、その国の将来の商用核融合炉の原型となるため、その国に合わせた設計方針が慎重に検討されている。例えば、日本の JAPAN DEMO[8]では、定常・安定に数百 MW の発電が出来、可能な限りコンパクトな炉にすることで経済性の良い炉を目指している。欧州の EURO DEMO[9]ではパルス式での発電を目指すと共に、DEMO 炉の運転におけるリスクに慎重に対処することに注目している。そして中国の CFETR[10]では、急速に成長する中国経済では、電力不足が懸念されているため DEMO の段階から発電炉としての利用を取り組むことを考えている。一方でどの国でも共通する DEMO の設計方針は、ITER の方針・運転結果に強く反映している。特に、原型炉の運転制御においては、計算機によるシミュレーションのアシストが不可欠であるため、ITER で信頼できる運転結果からプラズマ予測制御用計算コードや ITER の構成を整えておく必要がある。つまり、将来の核融合炉発電が実現するためには、ITER で実燃料による核融合実験を成功させ、定常・安定な核融合炉運転データを集める必要がある。

1.2 プラズマ対向壁

1.2.1 核融合炉の構造

図 1-3 にトカマク型核融合炉とその構成装置の概要図[11]を示す。ITER は核融合反応を起こる条件を作り出し維持するためにドーナツ型形状をしたトカマク型の設計となっている。ITER では、炉心プラズマを作るための真空容器である構造材料、核融合反応から生じる高エネルギー粒子や高い熱負荷から保護する役割をもつ第一壁、炉内に生じたヘリウムイオンやその他不純物イオンを排気する役割をもつダイバータ、炉心プラズマを磁場で閉じ込めるための超電導コイル（ポロイダル磁場コイル、トロイダル磁場コイルなど）、プラズマの加熱や燃料粒子の注入を行い、核融合反応を起こす加熱装置（中性粒子入射装置、高周波加熱装置）が備わっている。また、ITER 環境下で熱エネルギーの取り出しとトリチウムの増殖実験を行うためにテストブランケットモジュールがある。これらの装置は、核融合

反応の起点・維持をし、安全・安定な炉運転を行うのに極めて重要な役割を持つ。しかし、核融合炉運転を想定した際に、これらの装置は極限環境下に置かれてしまうため、材料特性の変化が生じる。特に第一壁やダイバータといったプラズマ対向材料は、プラズマと直接面するため安全・安定な運転を行うための高い性能や極限環境下における材料特性変化の把握が求められる。

1.2.2 プラズマ・壁相互作用

図 1-4 に核融合炉内における第一壁とダイバータの概要図を示す。

この対向壁に対して、核融合反応によって生成された高エネルギー粒子やプラズマの燃料粒子などが照射された場合、プラズマ対向材料には照射欠陥（空孔、自己格子間原子）や燃料粒子やヘリウムなどのガス保持が生じる。これによりポイドおよびバブル形成による材料膨張、機械的特性劣化、放射性物質であるトリチウム保持などの危険性が生じる [12]。一方で、照射を受けた材料表面からは、照射によって弾き飛ばされた対向壁の原子や保持された燃料粒子が炉心プラズマやプラズマ対向材料へ輸送される。これにより、プラズマへの不純物混入によって生じる放射損失によるプラズマの冷却およびプラズマ対向材料に堆積層が形成される。これらは、プラズマの不安定化に繋がりプラズマの閉じ込めを直接的に劣化させる原因となる。このようにプラズマ対向材料は直接プラズマと面するためプラズマからくる粒子負荷や熱負荷を受けプラズマと壁との間で相互作用が生じる。このことをプラズマ・壁相互作用と呼ぶ。

1.2.3 プラズマ対向材料の候補

これまでに ITER のプラズマ対向材料の候補材として、ベリリウム、タングステンがあげられる。

ベリリウムは低い原子番号の金属材料であるため、プラズマとの相性が良く、炭素材と比較しても、トリチウム保持量やスパッタ特性が優れていることから ITER での使用が考えられている。その一方で、ベリリウムの粉塵は人体に有害であり、その取り扱上の制約からベリリウムの研究例は他のプラズマ対向材料と比べて著しく少ない。

タングステンは、高い熱負荷・粒子負荷を受けるダイバータでの使用が予定されている。タングステンはプラズマ混入するとプラズマのエネルギーを散逸してしまうが、高い融点温度と高いスパッタリング特性をもち、水素ガスやヘリウムガスについても他の候補材と比べて低いガス保持量であるため、ITER 内で最も過酷な負荷を受けるダイバータで使用される。将来の DEMO 炉や商業炉においては、発電出力を高めるために、ITER よりも過酷な環境下になる。そのため、DEMO 炉では、タングステンは第一壁材料でも使用される予定となっている。

ITER での核融合反応実験の成否は、次の核融合炉開発へとつながる第一ステップであり、

核融合炉発電の実現に極めて重要である。その中でも、プラズマ対向材料に生じるプラズマ・壁相互作用の調査は、炉運転の安全・安定面から必要とされている。プラズマと直接面する面積が大きく、タングステンと比べて研究数が不足している第一壁材料としてのベリリウムは、プラズマ・壁相互作用の研究結果が求められている。

1.2.4 ITER を実現するための各照射実験

ITER を実現する上で重要な課題はプラズマ・壁相互作用の理解である。そのなかでも「運転下におけるプラズマ壁相互作用によって与えられるプラズマ対向材料の影響」と「プラズマ対向材料の材料特性と微細組織の関係」を調査することが求められている。ここでは、プラズマ対向材料であるベリリウムに着目し、先行研究で明らかとなったプラズマ・壁相互作用について紹介する。

1.2.4.1 プラズマ照射

ITER 内のプラズマ暴露を模擬は、EU にある JET (Joint European Torus) と米国にある PISCES-B (Plasma Interaction with Surface Components Experimental Station B) で行われている。JET は、重水素とトリチウムを含んだトカマク型のプラズマ実験可能な装置であり、第一壁とダイバータを備えていることから、ITER 内の環境を模擬した実験が可能である。一方、PISCES-B は直線型のプラズマ実験装置であり、直線型で唯一プラズマ内にベリリウムを混合することが可能な装置である。また直線型は低いプラズマ温度で照射可能なため、単色のエネルギーでプラズマ曝露可能である。PISCES-B では、実験条件を制御することが出来るため、プラズマ対向材料の系統的な実験が可能である。

JET のプラズマ曝露研究では、第一壁を炭素材とした JET-C と第一壁をベリリウムとダイバータをタングステンとした JET-ILW (ITER Like Wall) で混合プラズマ (重水素とトリチウム) または単重水素のプラズマ暴露を模擬し、プラズマ対向材料のスパッタ現象 (損耗と堆積) とガスリサイクリング特性などが調べられてきた。これまでの研究から JET-ILW は、JET-C と比べて注入された重水素の保持量が 16 倍異なり、明らかに保持量が低いことが明らかとなった[13-16]。また第一壁とプラズマとの間で起きるスパッタによって出来るダイバータの堆積層においても、ベリリウムは炭素材と比べて 1/5 倍ほどの低い損耗率を示した。参考文献[17]ではベリリウムの堆積層は、約 2 μm に対して炭素材では化学スパッタによって、損耗が促進されるために約 200 μm 以上積層することが明らかとなっている。またこのようにスパッタリングによって形成された堆積層は、水素を保持するサイトとなることも確認されている[18]。このようにベリリウムは、炭素材と比べてプラズマ・壁相互作用において非常に優れた特性を持ち、実際の燃料粒子制御においても優れていることが明らかとなった。またこれまでの JET のガス燃料制御の実験データを解析し、WallDYN code[19]が作られた。WallDYN code は、すでに JET のガス燃料制御や不純物の輸送パターンを良く再現している。

PISCES-B では、重水素プラズマ照射にヘリウムやベリリウム混合したプラズマ照射をすることで、ヘリウムの影響やベリリウム堆積層との関わりについて調査が行われてきた。次にその研究結果の一部を紹介する。PISCES-B でプラズマ照射を行ったベリリウムは、試料表面にコーン状の組織が形成される[20]。これはプラズマ曝露を受けたベリリウム表面の損耗と堆積によって形成されたものと考えられている。このスパッタコーン形成により試料表面が黒くなり、光反射測定が困難になるなど、将来の核融合炉の壁状態判断するためのその場診断測定に影響が出ることが分かっている。また別の PISCES の実験では、ベリリウムと重水素を混合させたプラズマ照射したベリリウムにおいて、ベリリウム水素化物の形成が確認されている。ベリリウム水素化物は、トリチウムにおいても形成が起きることから、トリチウム保持量増加による安全性の問題が懸念されている。ベリリウム水素化物の分解温度や形成条件が調査された所、ベリリウム水素化物の分解温度は 540 K で、これまでに行われた重水素プラズマに曝したベリリウムから放出されるベリリウムの温度帯と一致した[21]。

一方で PISCES のヘリウムと重水素を混合させたプラズマ照射実験では、ベリリウムの水素保持量が減少することが明らかとなった。混合プラズマ照射でのヘリウムの含有量を $\text{He/D}=0-0.1$ で変化させて 300 K でプラズマ照射した実験では、He の割合が 1% より大きい場合に水素保持量が減少した。ヘリウムによる重水素保持量減少は、混合プラズマ照射したタングステンにおいても確認されている[22]。ヘリウムと重水素の混合照射を受けたタングステンの断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、微細なバブルを多数確認されたことから、バブルが連結しチャネリングが形成されたために重水素が表面まで移動し放出され、重水素保持量が減少したものと考えられている。

1.4.2.2 中性子照射・イオン照射

中性子照射やイオン照射は、高エネルギー粒子を照射し、材料内部で多量の欠陥導入となるカスケード損傷を起こすため、材料内部の欠陥による微細組織発展やそれに伴う材料特性変化を調査するのに適した実験手法である。特にイオン照射では小型の装置も存在することから、電子顕微鏡やその他分析装置と組み合わせた照射下における材料分析が可能である。

これまでにプラズマ対向材料は、中性子照射[23-25]やイオン照射[22,26]が行われており、その時のガス保持特性を微細組織の観点から評価されてきた。これまでの研究から微細組織であるボイドと水素・ヘリウムとの相関は極めて強いことが分かっている。ボイドは水素やヘリウムのトラップサイトとして働くため、材料のガス保持量増加へとつながる[23-25,27,28]。一方、ヘリウムや水素は、微細組織の安定化を促進し、バブル等の数密度増加や微細組織の成長に対して効果があることが確認されている[29,30]。このように安定したバブルの形成や成長は、材料の機械的特性やガス保持特性に影響を及ぼす。例えば 1 MeV の中性子照射を受けたベリリウムは、焼鈍後には約 30% の体積膨張が生じた。さらにその材

料断面を光学写真で確認したところ、材料表面には多数の空隙の存在が確認された[31]。別の実験では、2 keV の重水素イオン照射を受けたベリリウム表面において、水膨れのような組織であるブリスタの存在が確認されている。ブリスタは試料面に出来るレンズ型のバブルである。このブリスタが出来たベリリウム試料を昇温し、ガス放出速度測定すると約 460 K 付近で急激な重水素ガスの放出があり、これはブリスタの破裂によるものと考えられている[32]。

核融合炉の材料研究では、材料からの急なガスの放出や材料のスウェリングは核融合炉では問題とされているため、その問題の主な原因であるボイドおよびバブルについて調査されている。多くの実験でガス保持特性とボイドとの間に相関性があることが示されてきた一方で、プラズマ対向材料の研究は、照射後・昇温後の事後観察がほとんどである。

1.2.5 背景と研究目的

ITER の第一壁材料であるベリリウムの研究において、不足しているのが実時間での微細組織発達とその材料特性の相関性への調査である。これまでにあげたようにベリリウムに対するプラズマ・壁相互作用については、プラズマ照射、中性子照射、イオン照射することで調べられてきた。プラズマ照射下における堆積層の形成や損耗について良く調べられており、今後はプラズマ対向壁の温度制御や照射損傷の低減についての研究が発展していくことでさらに ITER の実現可能性の向上が期待される。その一方で、先行研究の多くは、照射後試料の分析報告がされているが、炉内部の運転下における材料の照射損傷進行具合についての知見は不透明な部分があるのが現状である。実際の核融合炉の運転を想定した時に、炉内部のプラズマ対向壁は時々刻々とプラズマ・壁相互作用を起こし、その際にも材料特性は微細組織と共に変化し、それが炉の運転に影響を与える。また ITER や DEMO ではプラズマと壁材料やその他機器の状態を確認するため、計測装置などが取り付けられるが、実際の運転では主に炉内シミュレーションに従って運転が行われる。炉内シミュレーションの精度向上のためには、プラズマ・壁相互作用を受けた材料には、どのような変化が起きているのか、時間経過と共にどのように微細組織が発達し、それに伴う材料特性変化を正確に把握する必要がある。ITER では、運転時の第一壁材料の温度は約 400 K であると想定されているが、プラズマ対向壁が局所的な温度上昇などによって、急激なガス放出等が想定される。これは核融合炉の安全・安定な運転に悪影響を及ぼすため、昇温下におけるガス放出挙動を把握する必要がある。

本研究では、その場透過型電子顕微鏡観察法を用いて、照射下及び昇温下における微細組織変化を観察し、ベリリウムのガス吸蔵特性と微細組織の相関性について調査した。また、ベリリウムよりもスウェリング率が低く、水素発生量が少ない等の良好な材料特性をもつベリライドに着目し、ベリライドの第一壁材料としての適用可能性を本研究で検討した。ベリライドに対してカルフォルニア大学サンディエゴ校にある PISCES を用いたプラズマ曝露実験を行い、試料の最表面状態やその水素ガス保持特性の把握をすることとした。

1.3 本論文の構成

本論文は、6章から構成されている。

第1章では、本研究の学術的背景と研究目的を述べた。

第2章では、本研究で使用した実験方法や解析方法について説明した。

第3章では、イオン照射したベリリウムの昇温下におけるガス保持特性および微細組織の相関性を調査した結果をまとめた。重水素およびヘリウムをそれぞれ単独照射したベリリウム試料を、昇温脱離分光法とその後観察 TEM により評価した結果、高温域で重水素とヘリウムの脱離挙動には明確な違いがあることを明らかにした。昇温にともない重水素バブルは比較的低温で収縮し、消滅するのに対し、ヘリウムバブルは、より高温までバブルが残存し、バブルの移動にともなう合体成長や瞬間的に消滅する様子が観察された。このことから、重水素は容易にバブルから解離するのに対して、ヘリウムは高温まで解離することなく、バブルが試料表面まで移動することで放出されることが明らかとなった。このガス保持特性の違いは、ガス種の安定性の違いにあると考え、ガス放出スペクトルから見かけの脱離の活性化エネルギーを評価したところ、ヘリウムガスの方が高い値を示し、ベリリウム内部ではヘリウムの方が安定であることが分かった。

第4章では、ベリリウムにおけるヘリウムバブルの内圧が、昇温下のバブル成長挙動に与える影響についてまとめた。走査型透過電子顕微鏡にエネルギー損失分光装置が搭載された STEM-EELS を用い、バブル内部の圧力を見積もることに成功し、バブルの内圧と形状との関係性を評価した。さらに内圧が異なるヘリウムバブルに着目し、昇温下におけるバブル成長を観察したところ、高圧のバブルの方が、低圧のバブルよりもバブルサイズが増加し、バブルの数密度が減少することが明らかとなった。ベリリウムにおいて、973 ~ 1073 K にかけて、ヘリウムバブルの拡散が見られた。圧力の異なるヘリウムバブルの拡散について調べたところ、高圧のバブルの方が高い拡散係数を示すことが明らかとなった。

第5章では、ベリリウムよりも水素保持特性、高温下における化学安定性が優れているベリライド試料がプラズマ対向材料としての適用可能性を検討するために直線型高密度プラズマ発生装置 PISCES-B を用いて、単独重水素プラズマ暴露および重水素とヘリウムの混合プラズマ暴露実験を行った。また比較対象としてベリリウムに対しても同様の実験を行った。昇温脱離分光装置と SEM, TEM そして XPS を用いて分析を行ったところ、高密度プラズマに曝したベリライド試料表面においては、金属 Be で見られる特異なコーン状組織の形成が軽減されることが明らかになった。また、重水素プラズマに曝したベリライド試料は、金属 Be と比較し高い重水素保持量を示したが、プラズマ中へのヘリウムの混合により、その保持量が 1/3 以下に抑制されることが分かった。結果として、ベリライドは、重水素とヘリウムの混合高密度プラズマに曝される環境下においても、低い水素保持量を示した。

第6章では、本研究の成果を総括するとともに、今後の研究課題、展望について述べた。

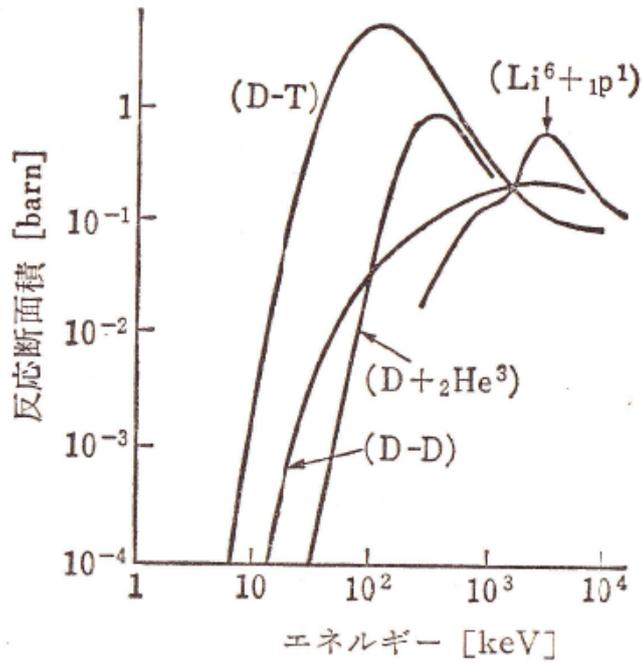
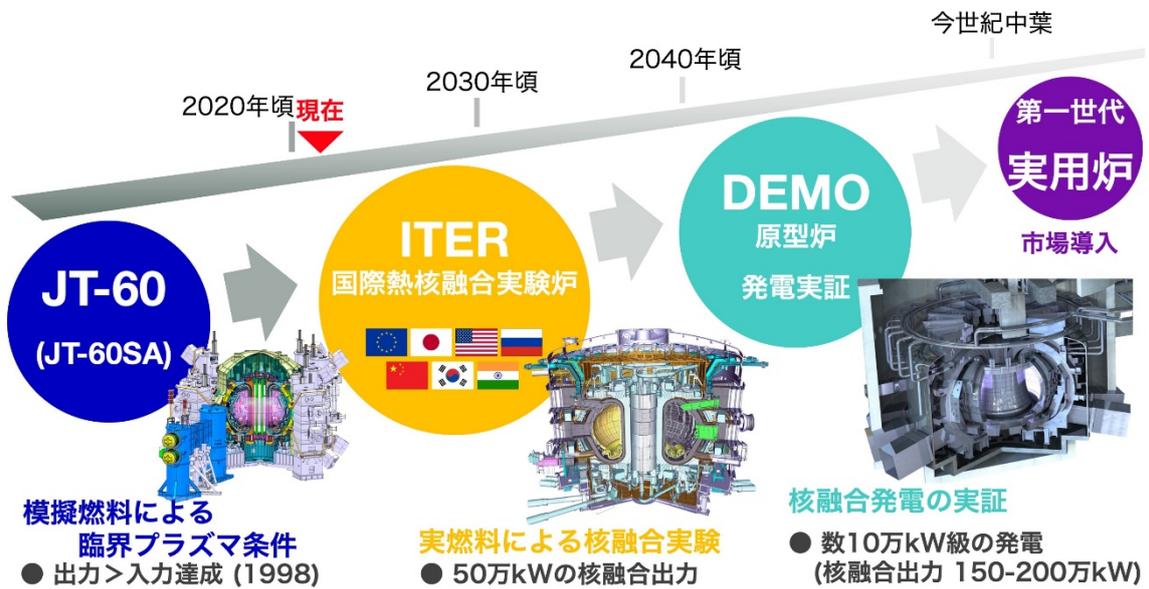


図 1-1 核融合の反応断面積[3]



画像引用元：<https://www.fusion.qst.go.jp/rokkasyo/project/reactor-sp.html> (閲覧日 2021/12/15)

図 1-2 核融合炉発電実現へのロードマップ

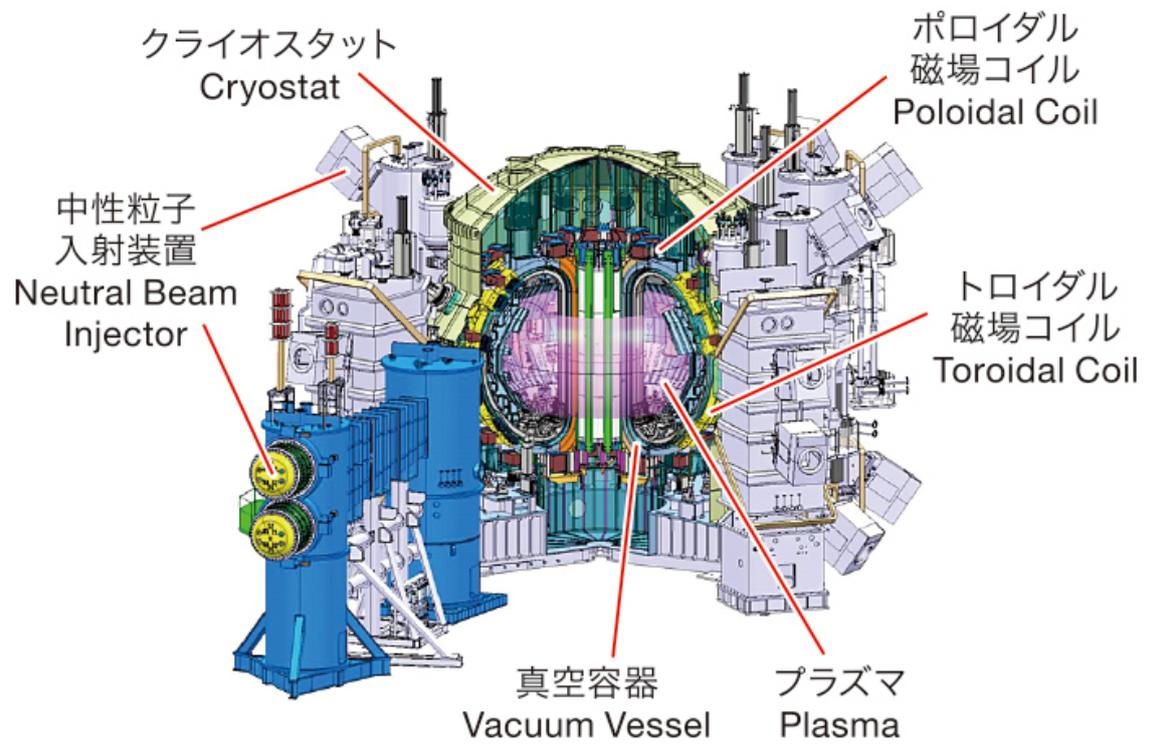


図 1-3 トカマク型核融合炉と構成装置の概要図[8]

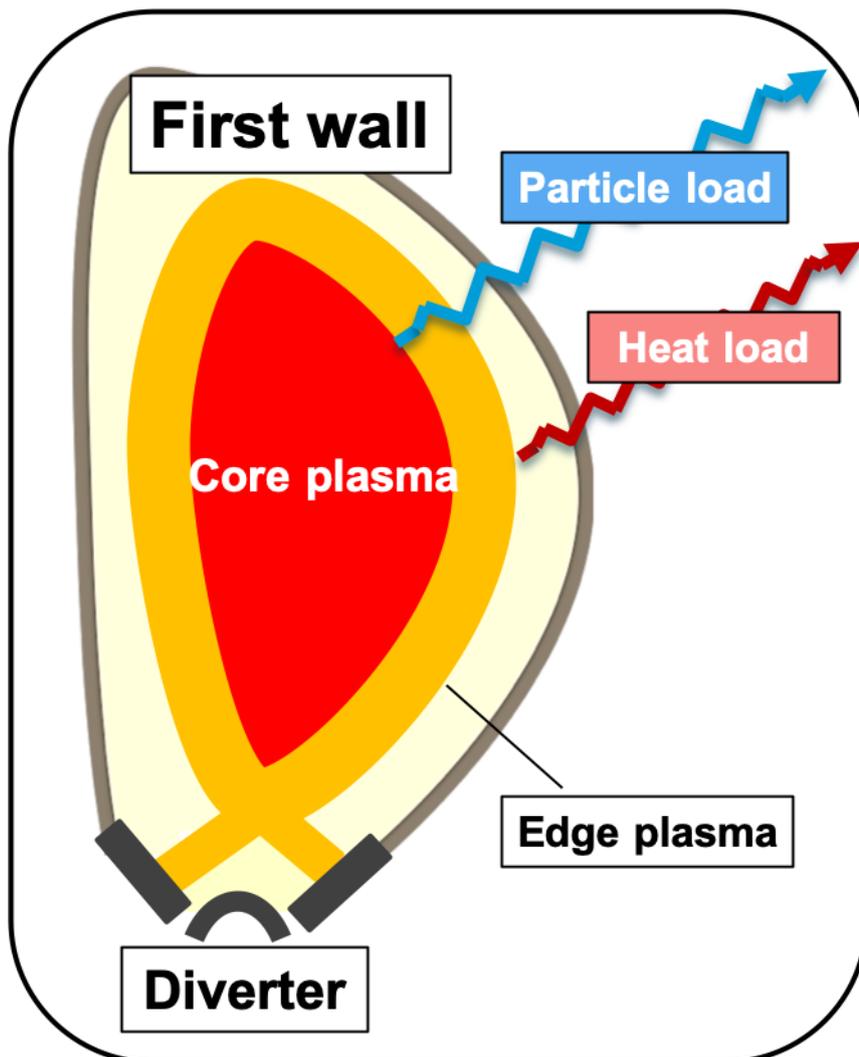


図 1-4 核融合炉内の第一壁とダイバータ

参考文献

- [1] Y. Sugimoto, M. Nakamichi, J.H. Kim, H. Kurata, M. Haruta, M. Miyamoto, Deuterium and helium desorption behavior and microstructure evolution in beryllium during annealing, *J. Nucl. Mater.* 544 (2021) 152686. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152686>.
- [2] M. Miyamoto, Y. Sugimoto, D. Nishijima, M.J. Baldwin, R.P. Doerner, A. Zaloznik, J.H. Kim, M. Nakamichi, Comparative study of surface modification and D retention between beryllium and beryllides under high flux plasma exposure, *Nucl. Mater. Energy.* 27 (2021) 101014. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101014>.
- [3] L.K. Mansur, Theory and experimental background on dimensional changes in irradiated alloys, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 97–123. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90009-4).
- [4] J.D. Lawson, Some Criteria for a Power Producing Thermonuclear Reactor, *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* 70 (1957) 6–10. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/70/1/303>.
- [5] Y. Fujii, M. Miyamoto, J.-H. Kim, M. Nakamichi, N. Murayoshi, H. Iwakiri, Hydrogen retention behavior of beryllides as advanced neutron multipliers, *Nucl. Mater. Energy.* 9 (2016) 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.03.001>.
- [6] M.M. Nakamura, J.H. Kim, M. Nakamichi, Y. Someya, K. Tobita, Y. Sakamoto, R. Hiwatari, Modeling of chemical reactions of beryllium/beryllide pebbles with steam for hydrogen safety design of water-cooled DEMO, *Fusion Eng. Des.* 136 (2018) 1484–1488. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.039>.
- [7] M. Nakamichi, J.H. Kim, M. Miyamoto, Fabrication and characterization of advanced neutron multipliers for DEMO blanket, *Nucl. Mater. Energy.* 9 (2016) 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.006>.
- [8] K. Tobita, R. Hiwatari, Y. Sakamoto, Y. Someya, N. Asakura, H. Utoh, Y. Miyoshi, S. Tokunaga, Y. Homma, S. Kakudate, N. Nakajima, Japan's Efforts to Develop the Concept of JA DEMO During the Past Decade, *Fusion Sci. Technol.* 75 (2019) 372–383. <https://doi.org/10.1080/15361055.2019.1600931>.
- [9] G. Federici, C. Bachmann, L. Barucca, C. Baylard, W. Biel, L. V Boccaccini, C. Bustreo, S. Ciattaglia, F. Cismondi, V. Corato, C. Day, E. Diegele, T. Franke, E. Gaio, C. Gliss, T. Haertl, A. Ibarra, J. Holden, G. Keech, R. Kembleton, A. Loving, F. Maviglia, J. Morris, B. Meszaros, I. Moscato, G. Pintsuk, M. Siccino, N. Taylor, M.Q. Tran, C. Vorpahl, H. Walden, J.H. You, Overview of the DEMO staged design approach in Europe Recent citations Overview of the DEMO staged design approach in Europe, (2019) 1–28. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab1178>.
- [10] G. Zhuang, G.Q. Li, J. Li, Y.X. Wan, Y. Liu, X.L. Wang, Y.T. Song, V. Chan, Q.W. Yang, B.N. Wan, X.R. Duan, P. Fu, B.J. Xiao, Progress of the CFETR design, *Nucl. Fusion.* 59 (2019). <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab0e27>.

- [11] G. Federici, R. Causey, P.L. Andrew, C.H. Wu, Tritium retention in candidate next-step protection materials: engineering key issues and research requirements, *Fusion Eng. Des.* 28 (1995) 136–148. [https://doi.org/10.1016/0920-3796\(95\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0920-3796(95)90032-2).
- [12] A. Beryllium, Swelling of Neutron-Irradiated and Annealed Beryllium, 68 (1977) 82–91.
- [13] G.J. Van Rooij, J.W. Coenen, L. Aho-Mantila, S. Brezinsek, M. Clever, R. Dux, M. Groth, K. Krieger, S. Marsen, G.F. Matthews, A. Meigs, R. Neu, S. Potzel, T. Pütterich, J. Rapp, M.F. Stamp, Tungsten divertor erosion in all metal devices: Lessons from the ITER like wall of JET, *J. Nucl. Mater.* 438 (2013) S42–S47. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.007>.
- [14] J. Likonen, E. Alves, A. Baron-Wiechec, S. Brezinsek, J.P. Coad, A. Hakola, K. Heinola, S. Koivuranta, G.F. Matthews, P. Petersson, M. Rubel, C. Stan-Sion, A. Widdowson, First results and surface analysis strategy for plasma-facing components after JET operation with the ITER-like wall, *Phys. Scr. T159* (2014) 14016. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/t159/014016>.
- [15] K. Heinola, C.F. Ayres, A. Baron-Wiechec, J.P. Coad, J. Likonen, G.F. Matthews, A. Widdowson, Tile profiling analysis of samples from the JET ITER-like wall and carbon wall, *Phys. Scr. T159* (2014) 14013. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T159/014013>.
- [16] J.P. Coad, E. Alves, N.P. Barradas, A. Baron-Wiechec, N. Catarino, K. Heinola, J. Likonen, M. Mayer, G.F. Matthews, P. Petersson, A. Widdowson, Surface analysis of tiles and samples exposed to the first JET campaigns with the ITER-like wall, *Phys. Scr. T159* (2014). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T159/014012>.
- [17] A. Widdowson, E. Alves, C.F. Ayres, A. Baron-Wiechec, S. Brezinsek, N. Catarino, J.P. Coad, K. Heinola, J. Likonen, G.F. Matthews, M. Mayer, M. Rubel, Material migration patterns and overview of first surface analysis of the JET ITER-like wall, *Phys. Scr. T159* (2014) 14010. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/t159/014010>.
- [18] G. Federici, R. Doerner, P. Lorenzetto, V. Barabash, Beryllium as a Plasma-Facing Material for Near-Term Fusion Devices, in: *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, 2012: pp. 621–666. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00121-X>.
- [19] K. Schmid, M. Reinelt, K. Krieger, An integrated model of impurity migration and wall composition dynamics for tokamaks, *J. Nucl. Mater.* 415 (2011) S284–S288. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.105>.
- [20] R.P. Doerner, I. Jepu, D. Nishijima, E. Safi, L. Bukonte, A. Lasa, K. Nordlund, T. Schwarz-Selinger, The relationship between gross and net erosion of beryllium at elevated temperature, *J. Nucl. Mater.* 463 (2015) 777–780. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.013>.
- [21] R.P. Doerner, M.J. Baldwin, D. Buchenauer, G. De Temmerman, D. Nishijima, The role of beryllium deuteride in plasma-beryllium interactions, *J. Nucl. Mater.* 390–391 (2009) 681–684. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.187>.

- [22] M. Miyamoto, D. Nishijima, M.J. Baldwin, R.P. Doerner, Y. Ueda, K. Yasunaga, N. Yoshida, K. Ono, Microscopic damage of tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasma in PISCES and its impacts on retention property, *J. Nucl. Mater.* 415 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.008>.
- [23] V.P. Chakin, Z. Ye Ostrovsky, Evolution of beryllium microstructure under high-dose neutron irradiation, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 657–663.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01184-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01184-4).
- [24] V. Chakin, R. Rolli, P. Vladimirov, A. Moeslang, Tritium and helium release from beryllium pebbles neutron-irradiated up to 230 appm tritium and 3000 appm helium, *Nucl. Mater. Energy.* 9 (2016) 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.007>.
- [25] T. Tanno, A. Hasegawa, J.C. He, M. Fujiwara, S. Nogami, M. Satou, T. Shishido, K. Abe, Effects of transmutation elements on neutron irradiation hardening of tungsten, *Mater. Trans.* 48 (2007) 2399–2402. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW200722>.
- [26] R.P. Doerner, M.J. Baldwin, D. Nishijima, Plasma-induced morphology of beryllium targets exposed in PISCES-B, *J. Nucl. Mater.* 455 (2014) 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.010>.
- [27] C.H. Zhang, K.Q. Chen, Y.S. Wang, J.G. Sun, Temperature dependence of bubble structure in 316L stainless steel irradiated with 2.5 MeV He ions 1, *J. Nucl. Mater.* 258–263 (1998) 1623–1627. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00332-8).
- [28] K. Katayama, K. Uehara, H. Date, S. Fukada, H. Watanabe, Temperature dependence of deuterium retention in tungsten deposits by deuterium ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 463 (2015) 1033–1036. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.103>.
- [29] J. H. Evans, THE ROLE OF IMPLANTED GAS AND LATERAL STRESS IN BLISTER FORMATION MECHANISMS, *J. Nucl. Mater.* 76 & 77 (1978) 228–234.
- [30] D. Brimbal, B. Décamps, J. Henry, E. Meslin, A. Barbu, Single- and dual-beam in situ irradiations of high-purity iron in a transmission electron microscope: Effects of heavy ion irradiation and helium injection, *Acta Mater.* 64 (2014) 391–401.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.052>.
- [31] A. Leenaers, G. Verpoucke, A. Pellettieri, L. Sannen, S. Van den Berghe, Microstructure of long-term annealed highly irradiated beryllium, *J. Nucl. Mater.* 372 (2008) 256–262.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.214>.
- [32] M. Eichler, Investigation of hydrogen isotope retention mechanisms in beryllium : High resolution TPD measurements, *Nucl. Mater. Energy.* 19 (2019) 440–444.
<https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.03.018>.

第2章 Materials & Methods

この章では、本研究で使用した試料の加工方法や実験装置について紹介する。実験条件や得られた結果の解析方法については、第3章、第4章の研究結果にて紹介する。

2.1 試料作成

本研究では、量子科学技術研究機構 (QST) および株式会社化研より提供されたバルク型の Be ($t =$ 約 1 mm, $\phi =$ 約 10 mm) とディスク型の Be ($t =$ 約 0.1 mm, $\phi =$ 約 20 mm) を使用した。これらの Be は Be 粉末からプラズマ焼結法によって作成した棒状のベリリウムから放電加工機を使ってバルク型、ディスク型に加工している。

透過型電子顕微鏡用の薄膜試料には、ディスク型の Be 試料を用いた。薄膜加工の前処理は、ディスク型の Be 試料から 3 mm ϕ の半月状に打ち抜き、 10^{-5} Pa 程度の真空下において 900 °C の焼鈍を 2h 行った。その後の化学研磨では、表面の洗浄を行い、一方で薄膜用の試料については、厚さ $t < 0.08$ mm になるように研磨をおこなった。化学研磨液は、リン酸が 10 ml と硫酸が 1.1 ml の割合で作成した。薄膜加工はイオンスライサー (JEOL EM-09100IS) を行い、アセトン、エタノールの順に洗浄、乾燥後薄膜試料とした。イオンスライサーでの加工条件は、6 keV- Ar^+ で薄膜加工を行った後、ダメージ層を取り除くための研磨を 2 keV- Ar^+ で行った。図 2-1 に薄膜試料加工の概略図を示す。バルク Be 試料に関しては、QST で熱処理、鏡面加工を行った。

2.2 イオン照射装置

イオン銃は気体分子をイオン化し、それを真空中の電場で加速させ試料に照射する装置である。分子をイオン化するには熱電子 (金属などを加熱した際に表面から熱励起される電子) を気体分子に衝突させる方法が一般的である。電子はフィラメントから発生し、気体分子を衝撃してイオンを作る。イオン化された気体分子は正に帯電され、加速電圧を受けて試料へ照射される。

図 2-2 に今回使用したマグネットセパレータ付イオン照射装置の写真と概略図を示す。イオン源で発生した重水素イオンには D^+ 、 D_2^+ 、 D_3^+ などが存在する。必要なイオンだけを取り出すためには、マグネットセパレータで発生させた磁場の中にこれらのイオンを通す。これによって、イオンそれぞれの質量・電荷量の違いから、異なる円軌道を描くことを利用して特定のイオンを取り出すことが可能となる。本研究では重水素イオン D_2^+ を選択しイオン照射を行った。

2.3 昇温脱離分光装置

昇温脱離分光装置は、真空中で試料を一定の速度で昇温を行い、それに伴う試料からのガス放出をガス分析装置で計測することで、ガス放出速度を温度の関係で調べることが出

来る。

図 2-3 に昇温脱離分光装置とその概略図を示す。本研究で使用した昇温脱離分光装置は、真空装置、加熱装置、四重極質量分析装置と標準リークによって構成されている。加熱装置は、アドバンス理工株式会社の赤外線コールドイメージ炉の VHT シリーズを使用している。この加熱炉では楕円反射面を利用して赤外線を集めて加熱する。本装置では、PID 制御により昇温速度 0.2-5 K/s で R.T.~1200 °C までの加熱が可能となっている。四重極質量分析装置は mks 社の Microvision2 を使用した。この装置では、四重極ロッドに電圧を印可し形成された電場内にイオンが入射すると、その電場内でイオンは上下、左右方向に振動しながら進む。この印可している電圧を変化させると特定のイオンの質量数(m)とイオンの電荷量(z)の比 (m/z) をもつイオンだけを電流にて検出することが可能である。この装置を使うことによって質量数が極めて近い重水素イオンとヘリウムイオンを高分解能に測定できる。標準リークは、ガス溜まり中のガスがキャタピラーを通して一定流量で流出する装置である。図 2-4 に標準リークの概略図を示す。この標準リークから放出され一定流量のガスを QMS で測定した電流値を校正データとして使用することで、試料から放出された同種のガスを定量的に評価することが可能となる。

2.4 その場観察透過型電子顕微鏡 (In-situ TEM)

透過型電子顕微鏡は電子線を用いることで材料内部の構造を原子レベルで直接観察することが可能な装置である。

透過型電子顕微鏡による像のコントラストの形成機構として、大きく二つに分けて回折コントラスト法と位相コントラスト法がある。回折コントラスト法では、電子線が試料内部を透過する過程で散乱された電子が対物絞りで止められ、その散乱量に応じた像コントラストによって観察する方法である。透過した電子線による結像は明視野像、ブラッグの法則に従い回折した一つの電子線によって結像された像は暗視野像という。一方で、位相コントラストは、透過波と回折波の干渉によって現れ、その像強度は回折振幅に比例する。これにより、構造像や格子像を形成することで材料内部の微細組織の情報を得る。本研究では、微細組織が激しく移動しても広い視野で観察することが適している回折コントラスト法の明視野像にてベリリウム試料内部の微細組織を観察した

バブルの観察は、像の focus をわずかに外して、不足焦点 (under focus) と超過焦点 (over focus) でのコントラストの変化によって見分けることが可能である。電子線の干渉で位相コントラストを持つバブルは just focus では像は一様に明るくなりコントラストがはっきりと現れないが、焦点をわずかにずらすと Fresnel 網がバブルの輪郭に沿って現れる[1]。under focus では像の輪郭は一様に明るくなり、over focus では白黒が反転し、輪郭は一様に暗くなる。

2.5 電子エネルギー損失スペクトル装置付き高分解能走査型透過電子顕微鏡(Scanning

Transmission Electron Microscope with Electron Energy Loss Spectroscopy :STEM-EELS)

STEM-EELS は STEM による高角円環暗視野法 (High Angle Annular Dark-Field :HAADF) と電子エネルギー損失分光法を組み合わせることで、材料中にある組織の元素種類や状態を原子分解能レベルで分析することが出来る装置である。

図 2-5 に STEM-EELS の模式図[2]を示す。STEM では、TEM の平行度が高い電子線を透過させるのと異なり、電子線を収束レンズによって原子一個分程度に絞り、試料上に走査させる。この時、入射電子線は試料原子内のクーロン相互作用により散乱される。HAADF 像は、高角度側に散乱された電子を円環検出器で検出し、各試料位置における検出強度を像として結像する。そのため HAADF 像では非干渉性の原子直視像が得られる。この HAADF 像では原子番号が大きい組織や試料の厚みがある所は白いコントラストで現れ、原子番号が低い組織や試料の厚さが薄いところでは、反対に黒いコントラストで現れるため、元素分析を行う上で極めて有効な観察方法といえる。現在の HAADF 像の空間分解能は、球面収差補正レンズが開発・実用化[3]され、現在ではボア半径以下の空間分解能まで達成されている[4]。

EELS は、試料中を透過する電子は試料内の電子とのクーロン相互作用によって、電子励起を伴う非弾性散乱がおき、相互作用する元素によって入射電子の損失するエネルギーは特定の値となるため、透過した電子線を分光器によって分光することで、物質の組成や電子状態を分析する手法である。EELS では、0~2 keV 程度のエネルギー範囲で測定を行うことから、分光器で測定する電子線は小角散乱で良いため、高角散乱した電子線で HAADF 像を取る STEM と組み合わせることで、HAADF 像と EELS スペクトルを同時に習得することが出来る。これにより画素点ごとに HAADF 像と EELS スペクトルを習得し三次元データキューブ作成をする手法スペクトラムイメージング (SI : spectrum imaging) を使うことで、各エネルギーチャンネルの空間マップを作ることで元素マップを作成することが出来る。

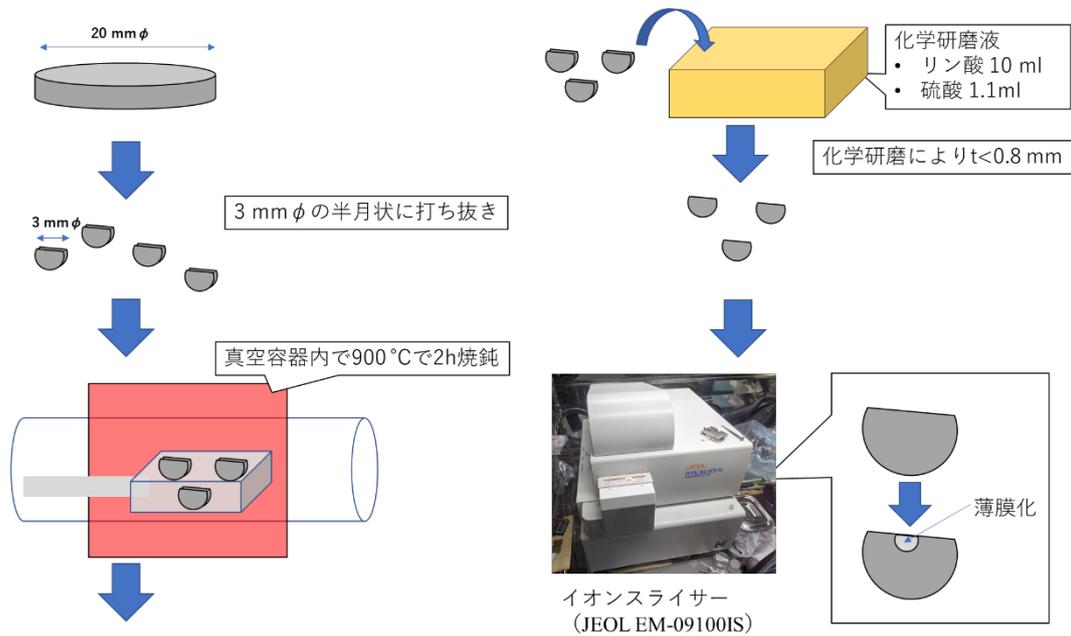


図 2- 1 Be の薄膜加工の概略図

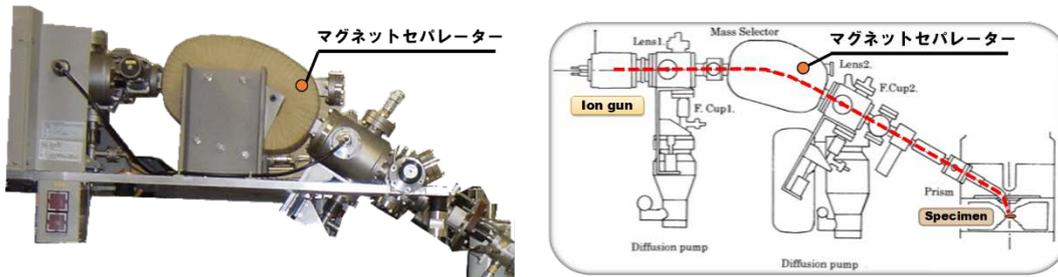


図 2- 2 イオン照射装置 (左図) とその概略図 (右図)

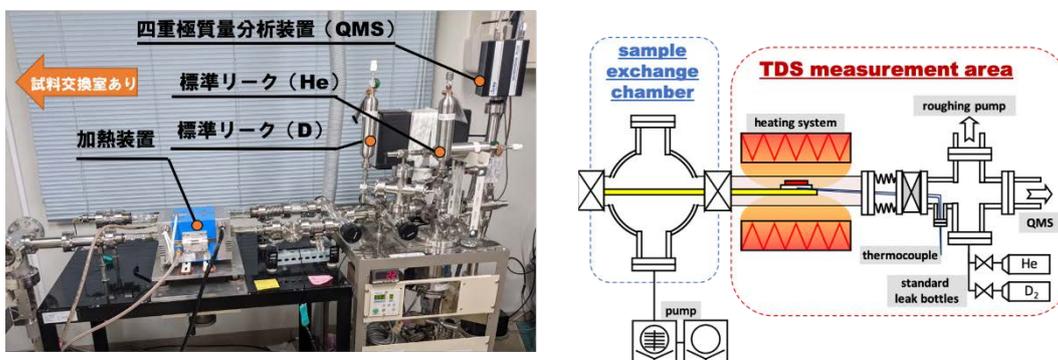


図 2- 3 昇温脱離分光装置 (左図) とその概略図 (右図)

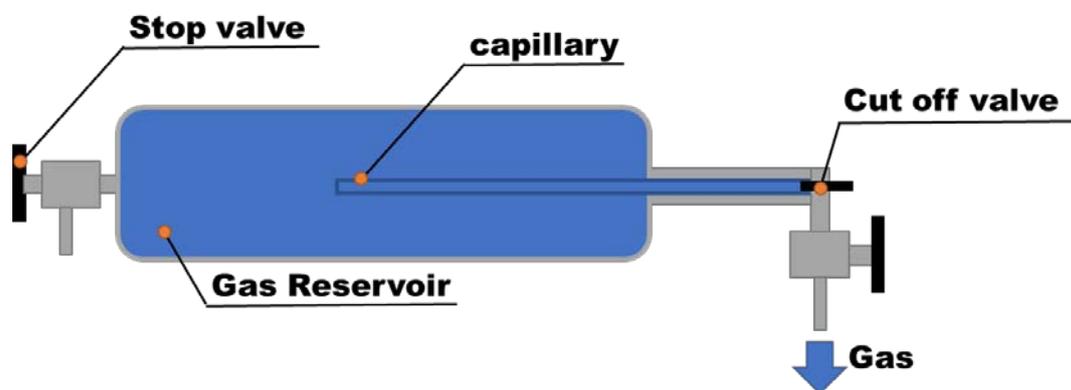


図 2-4 標準リークの概略図

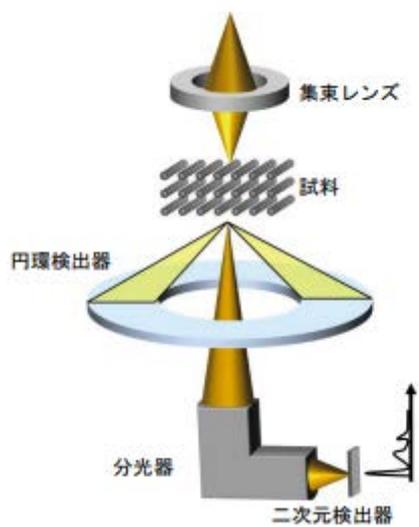


図 2-5 STEM-EELS の模式図[2]

参考文献

- [1] K Fukushima et al 1974 J. Phys. D: Appl. Phys. 7 257
- [2] 治田充貴, 倉田博基 日本結晶学会誌 61. 7-14 (2019)
- [3] M. Haider, et al.: Nature 392, 768 (1998).
- [4] S. Morishita, et al.: Microscopy 67, 46 (2017).

第3章 プラズマ対向材料としてのベリリウムにおけるガス保持特性と

微細組織挙動の調査

3.1 はじめに

プラズマ対向材料は、プラズマからの粒子や熱負荷の過酷な環境にさらされ、材料内部には照射損傷が起きる。このような損傷過程を通して材料中には、燃料粒子である水素同位体やヘリウムが保持される。これは核融合炉において安全・安定な運転に影響を及ぼす重大な問題として認識されており、特に放射性物質であるトリチウムの保持量は、ITERの真空容器内においては700 gまでの制限が設けられている[1]。そこで、プラズマ対向材料のガス保持特性を把握するため、これまでに研究が盛んに行われてきた。

プラズマ対向材料であるタングステンにおいて、水素およびヘリウムのガス保持特性と微細組織挙動の関係について調査されている。バブル及びブリスタの形成が見られたタングステンにおいては、水素やヘリウムの保持量が増加していることが確認されており、その微細組織内にガスが含まれていることが報告されている[2,3]。このことからバブル挙動とガス保持特性については強い相関性があることが分かる。

一方、ITERの第一壁材料として選ばれているベリリウムに関して、先行研究から、ベリリウムはタングステンよりも水素ガスの保持量が高い[1]ことが報告されている。また核融合炉において第一壁はプラズマと面する面積が最も大きいことから、ベリリウムのガス保持挙動を理解することは核融合炉を実現する上で極めて重要である。

これまでにベリリウムに関してはJETやPISCESによるプラズマ照射実験にて炉内環境下での燃料粒子密度制御や堆積層やスパッタコーンなどの最表面組織の研究がなされてきた。もう一方で、中性子照射やイオン照射では、ガス保持特性をはじめとする材料特性と微細組織の相関性が調査され、特に照射後のベリリウム試料内部に形成するバブルは主要なガス保持サイトとして確認されている[4-6]。ベリリウムについて着実に調査されている一方で、核融合炉内を想定した際にプラズマ・壁相互作用によって時々刻々と材料特性や微細組織は変化し続けているが、その成長過程については不明な点が多い。また、プラズマ対向材料の急激な温度上昇などによって材料内部からのガス放出によって燃料粒子制御や安全面に影響を及ぼすことが問題視されているため、昇温下における材料の振る舞いを把握する必要がある。プラズマ対向材料において、核融合炉内の環境を想定した照射下および昇温下における材料特性変化や微細組織成長の実時間観測のデータが必要となる。このデータは、将来の核融合炉を運転する上で運転方針となる炉内の材料寿命予測シミュレーションに活用されることが期待できる。

そこで本章では、ITERで第一壁として扱われるベリリウムに対して、重水素イオンとヘリウムイオンの照射を行い、その後、昇温脱離分光装置を用いて、ガス放出スペクトルか

らそれぞれのガス保持特性を調査した。また、薄膜ベリリウム試料に対しても、同様な照射・昇温の実験を行い、それぞれの環境下における微細組織挙動をその場 TEM 観察した。このガス放出スペクトルとその場 TEM 観察を比較対応させることで、実時間下におけるベリリウムのガス保持特性と微細組織の関係性について調査した。また、ベリリウムにおける重水素とヘリウムの安定性について見かけの脱離の活性化エネルギーとバブルの振る舞いから考察した。

3.2 実験方法

ベリリウム試料は、第2章で述べたバルク試料と薄膜試料を使用した。
初めに、ガス保持特性を調査した実験条件を紹介する。

3.2.1 イオン照射

図3-1に加熱装置付きマグネットセパレーター付きイオン照射装置とその概略図を示す。
この装置では、高真空下でのイオン照射に加えて、高温下での照射が可能で R.T.~600°Cま
での照射が可能となっている。照射エネルギーは 1-5 keV, 照射流束は~10¹⁸ ions/m²/s, 照射可
能なガス種は H₂~Ar までとなっている。今回実験で行った照射条件を以下に示す。

<照射条件>

圧力 : 10⁻⁵~10⁻⁶ Pa

照射エネルギー : 3keV-D₂⁺, 3keV-He⁺

照射流量 : 1x10²¹~10²² ions/m²

照射温度 : R.T.

3.2.2 昇温脱離分光装置

照射後のベリリウム試料を図2-3で示した昇温脱離分光装置によってガス保持特性を評
価した。圧力は 10⁻⁵~10⁻⁶ Pa にし、昇温範囲 : R.T.~1173 K で、昇温速度は 1 K/s でガス放出ス
ペクトルの計測を行った。ガス放出スペクトルは、標準リークによって校正し、ガス放出
量を定量的に評価した。また、それぞれの重水素ガスとヘリウムガスの放出ピークにおけ
る見かけの脱離の活性化エネルギーを算出するために、昇温速度を 0.2, 1, 2, 5 K/s と変化さ
せそれに伴うガス放出ピーク温度変化を測定した。

見かけの脱離の活性エネルギーの算出については以下の通りである。試料表面にある一
種類の物質が均一に保持されている系を考える。吸着している物質の表面濃度を σ とする
と、ガスの脱離速度 $N(t)$ は表面被覆率の単位時間あたりの脱離量と考える。つまり表面被覆
率を時間に対して微分したものとする。これは、Polanyi-Wigner 式として次の (3-1) とし
て示される[7]

$$N(t) = d\sigma/dt = v_n \sigma^n \exp(-E/kT) \quad (3-1)$$

v は頻度因子で温度と表面濃度の寄与が含まれる。 E は脱離の活性化エネルギー、 n は反応次
数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

TDS の脱離活性化エネルギーは Redhead の方法により求めた[7]。Redhead の方法によれば、
等速昇温 ($T=T_0+\beta T$) とすれば放出速度最大時の温度 T_p と昇温速度 β の関係は $dN_i(t)/dt=0$ か
ら求まる。

$$\frac{E}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_p}\right) \quad n = 1 \quad (3-2)$$

$$\frac{E}{RT_p^2} = \frac{2\sigma_0 v_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_p}\right) \quad n = 2 \quad (3-3)$$

これらの式の対数を取り変形すると、

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln\left(\frac{E}{kv_1}\right) \quad n = 1 \quad (3-4)$$

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln\left(\frac{E}{kv_2\sigma_0}\right) \quad n = 2 \quad (3-5)$$

となる。

よって、昇温速度 β を変化させ $\ln(T_p^2/\beta)$ に対して $1/T_p$ をアレニウスプロットすることで見かけの脱離の活性化エネルギーを求めることが出来る。本研究では照射量増加に伴って、放出ピークの高さが大きくなり、ピーク温度がほとんど変化しなかったことから、 $n = 1$ と仮定し、(3-4) で評価した

3.2.3 イオン銃直結型その場観察 TEM

照射下・昇温下におけるベリリウム試料内部の微細組織挙動を観察するために、島根大学にあるイオン銃直結型その場観察 TEM を扱った。図 3-2 にイオン銃直結型その場観察 TEM を示す。この装置の特長として、イオン照射装置と QMS が TEM へ直結して装備されていることである。また、EMSYS 社の CCD カメラ (VELETA G3) とサンプルホルダーとして GATAN 社の二軸加熱ホルダー (GATAN-652) を所有していることから、照射下・昇温下における微細組織観察が可能となっている。表 3-1 にこれら装置の性能を示しておく。薄膜ベリリウム試料への照射条件は、上記で記述したバルク材のベリリウム試料で行った条件と合わせている。照射後試料の昇温については、R.T.~1173K まで 100K ずつ段階的に昇温させた。昇温は手動により操作した。微細組織の観察は回折コントラストの明視野法で観察し、バブルは焦点を under focus から over focus へ変更してコントラストが白から黒へと変化することを確認した。

昇温過程中的バブルの成長を評価するために、昇温過程中的 TEM 観察で得られた像内に写るバブル面積とそのバブルの数密度を ImageJ[8,9]にて測定した。図 3-3 に測定した TEM 画像と面積測定を行ったバブルを示す。元の TEM 写真の一部を切り取り、その切り取った写真内にあるバブルを測定した。黄色の枠で囲まれたものが測定したバブルである。測定したバブルの面積 S を真円と仮定し、バブルの半径 r を次の式で見積もった。

$$r = \sqrt{S/4\pi} \quad (3-6)$$

バブルの密度 ρ_b は、TEM 画像内にあるバブルの数 N_b と TEM 画像の面積 S_t で次のように評価した。

$$\rho_b = N_b/S_t \quad (3-7)$$

3.2.4 STEM-EELS

バブルとガス保持特性に相関性があることが報告されているが、実際にバブル内部に水素ガスやヘリウムガスが確認された例は少ない。これは、水素ガスやヘリウムガスが軽元素であり、従来よく使われてきた EDS などの測定装置では測定が困難のためであった。本研究では、バブル内に照射に対応したガスが含まれているか確認するために、京都大学化学研究所にある球面収差補正レンズおよびモノクロメーター（ダブルウィーンフィルター）搭載の STEM-EELS（JEM ARM-200F）でバブル内部のガス分析を行った。図 3-4 に京都大学化学研究所にある STEM-EELS を示す。このモノクロメーターを搭載させた STEM-EELS を用いることで高エネルギー分解能の EELS スペクトルを測定することが可能となり、これまで計測が困難であった水素やヘリウムを測定できる。

本研究では、ベリリウム試料を STEM-EELS にてバブル内の元素分析を行った。ベリリウム試料は、3 keV-D₂⁺、3 keV-He⁺の照射を室温で行い、その後バブルを成長させるために R.T.~700 K まで昇温を行った。

3.3 実験結果

3.3.1 ベリリウムの重水素ガス放出スペクトルと重水素バブル変化

図 3-5 に、室温で重水素照射 (3keV-D_2^+ , $1 \times 10^{21} \text{ D/m}^2$) したベリリウムからの重水素ガス放出スペクトルに昇温過程中的重水素バブルの TEM 写真を対応させたものを示す。重水素ガス放出スペクトルから、600 K と 800 K 付近で重水素ガス放出ピークが見られる。重水素ガス放出量は、R.T.~700 K では $0.3 \times 10^{20} \text{ D/m}^2$, 700 K~1173 K では $0.7 \times 10^{20} \text{ D/m}^2$ であった。一方、微細組織観察では照射後に昇温を行い 700 K 付近ではバブルのサイズが $\sim 100 \text{ nm}$ ほどに成長し、773 K~873 K にかけてバブルが消滅することを確認した。

3.3.2 ベリリウムのヘリウムガス放出スペクトルとヘリウムバブル変化

図 3-6 に、室温でヘリウム照射 (3keV-He , $1 \times 10^{21} \text{ He/m}^2$) したベリリウムからのヘリウムガス放出スペクトルに昇温過程中的ヘリウムバブルの TEM 写真を対応させたものを示す。ヘリウムガス放出スペクトルから、800 K と 1000 K 付近でヘリウムガス放出ピークが見られた。He ガスの放出量は、R.T.~873K では $0.9 \times 10^{20} \text{ He/m}^2$, 873 K~1173 K では $0.7 \times 10^{20} \text{ He/m}^2$ であった。一方で微細組織観察では、照射後に昇温を行い、673K~ではバブルは成長していることを確認することが出来た。その後の 973 K~1073 K ではヘリウムバブルの消滅、そして、一部のヘリウムバブルは、1073 K 以上においても残存していることを確認した。

3.3.3 昇温下における重水素バブル及びヘリウムバブルのサイズ・バブル密度の定量評価

図 3-7 は、図 3-5, 3-6 の TEM 画像から重水素バブルおよびヘリウムバブルの (a) バブル密度、(b) 平均バブルサイズの変化を温度の関数としてプロットした結果である。重水素バブルは昇温下において、温度が上昇するにつれて、バブル密度が減少する一方で、平均バブルサイズは増加していくことが示された。ヘリウムバブルは、673 K までは重水素バブルと同様な成長過程が見られたが、673~973K にかけては、バブル密度とバブルサイズは、維持された。その後 973K~1073K ではバブル密度が減少することが示された。

3.3.4 STEM-EELS によるバブル内部の元素分析

STEM-EELS を用いて、重水素バブルおよびヘリウムバブル内の元素分析を試みた。図 3-8 は、重水素照射後のベリリウム内部の (a) HAADF 像と重水素バブル及びベリリウム母相から得られた (b) EELS スペクトルを示す。図 3-8(a) でバブルは黒いコントラストで示される。図 3-8(b) のスペクトルの比較から、約 13 eV 付近でピークを持つことがわかる。続いて、図 3-9 は、ヘリウム照射後のベリリウム内部の (a) HAADF 像とヘリウムバブル及びベリリウム母相から得られた (b) EELS スペクトルを示す。これらのスペクトルを比較すると、バブルからのスペクトルにおいて 22 eV 付近でピークを持つことがわかる。13 eV と 22 eV 付近のピークはそれぞれ水素の k 殻、ヘリウムの k 殻に起因するピークと報告されている[10]。

これらの結果からそれぞれのバブルは照射に対応したガスを含むことが示された。

3.3.5 バブル内部に含まれるガス量の見積もり

STEM-EELS の結果から、バブル内部に照射に対応したガスが含まれていることが明らかになった。そこで、バブルの形状からバブル内部のガス量を見積もることを試みた。

初めに、金属材料中のバブルは平衡状態にあり、バブル内部にあるガスは理想気体として扱う。バブルの表面張力とバブル内部の圧力は釣り合っている場合、バブルの圧力は次の式で表せる。

$$p = 2\gamma/r \quad (3-8)$$

p はバブルの圧力、 γ はバブルと母相の表面張力、 r はバブル半径である。ここで状態方程式 $pV = nkT$ とバブルが完全な球状のものとし $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ を用いるとバブル内部の粒子数は次のように示すことが出来る。

$$n_x = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{p}{kT} \quad (3-9)$$

n_x はバブル内部に含まれる粒子の数、 T は絶対温度。(3-9)に (3-8) を代入するとバブル内部に含まれる粒子数 n_x は次のように書き換えることが出来る。

$$n_x = \frac{8\pi r^2 \gamma}{3kT} \quad (3-10)$$

初めに、重水素バブル内部に含まれるガス量を見積もった。図 3-10 は 773 K でのベリリウム内部の重水素バブルの写真を示す。この画像から、バブルの面積を測定し、(3-6) を用いて、バブル半径を算出し、(3-10) を使いバブル内部のガス量を見積もった。このとき、バブルとベリリウムの表面張力は 3.13 J/m² とした[11]。そして見積もったガス量を測定した画像の面積で割り、単位面積当たりの重水素保持量を評価した。図 3-10 で含まれるバブル内部の重水素ガス保持量は 2.5x10²⁰ D/m² となった。

次に、ヘリウムバブルに対しても同様の解析を行いバブル内部のガス量を見積もった。図 3-11 は、それぞれ(a)973 K と(b)1073 K の時のベリリウム内部のヘリウムバブルの写真を示す。これらの写真から、バブル内部に含まれるヘリウムの保持量を見積もったところ、973K では、2.3x10²⁰ He/m²、1073 K では、1.1x10²⁰ He/m² となった。973 K~1073 K にかけて放出したヘリウムガスの量は 1.2x10²⁰ He/m² である。

表 3-2 にバブルから見積もった放出ガス量と TDS で測定したガス量の比較を示す。重水素については 700~1073 K にかけて放出した量を、ヘリウムに関しては、900~1073K にかけて放出したヘリウムガスの量を比較した。

3.3.6 昇温下における重水素バブルおよびヘリウムバブルの消滅過程

重水素バブルとヘリウムバブルの消滅過程をその場 TEM 観察したところ、消滅挙動が明らかに違った。図 3-12 は (a) 773 K~873 K の間で起きた重水素バブルの収縮過程のコマ写真と (b) 973 K~1073 K の間で起きたヘリウムバブルの合体・消滅過程のコマ写真を示す。

図 3-12 は (a) 重水素バブルと (b) ヘリウムバブルの消滅過程のコマ写真を示す。重水素バブルは 773 K~873 K にかけてだんだんと収縮して行き、消滅する様子が確認できた。一方で、ヘリウムバブルは、973 K~1073 K にかけてヘリウムバブルが移動する様子が確認でき、バブル同士の合体やヘリウムバブルが瞬間的に消滅することを確認した。

3.3.7 見かけの脱離の活性化エネルギー

昇温速度を変化させることで得られる放出ピーク温度の遷移を利用し、アレニウスプロットすることによって重水素及びヘリウムの放出ピークの見かけの脱離の活性化エネルギーを求めた。

図 3-13 は、(a) 昇温速度 0.2~5 K/s を変化させて得られた重水素ガス放出スペクトルの昇温速度依存性と (b) 昇温速度と放出ピーク温度のアレニウスプロットを示した。図 3-13 (a) から、昇温速度が上昇するとともに、ピーク温度が高温側へとシフトしていることが分かる。図 3-13 (a) から得られた昇温速度とピーク温度から、図 3-13 (b) で低温側の第 1 放出ピークと高温側の第 2 放出ピークのアレニウスプロットをしたところ、両者のグラフは線形な関数となった。それぞれの重水素ガス放出ピークにおける見かけの脱離の活性化エネルギーを算出したところ、第 1 放出ピークは、0.30 eV、第 2 ピークは、0.45 eV であった。

次に重水素と同様な解析をヘリウムガス放出スペクトルに行った、昇温速度とヘリウムガス放出ピーク温度のアレニウスプロットのグラフを図 3-14 に示す。先ほどの重水素の結果同様に図 3-14 のアレニウスプロットから、それぞれのヘリウムガス放出ピークにおける見かけの脱離の活性化エネルギーを求めたところ、第 1 ピークは 0.17 eV、第 2 ピークは 0.82 eV となった。

表 3-3 にガス放出スペクトルから得られた各ピークの見かけの脱離の活性化エネルギーを重水素とヘリウムに分けて示しておく。

3.4 考察

図 3-7 より照射を受けたベリリウム中のバブルはこれまでに報告されている照射を受けた材料中の昇温下におけるバブルの成長と同様の傾向を示している[12,13]. 本研究では, 照射を行ったベリリウムは先行研究と同様に照射誘起で形成されたバブルであることがわかる. これより, 照射を受けたベリリウムにおけるガス保持特性と微細組織との相関性について考察していく. また, 重水素ガスおよびヘリウムガスを保持したベリリウムのガス保持挙動の違いについても言及していく.

3.4.1 ベリリウムにおけるガス保持特性と微細組織の相関性

図 3-8, 3-9 から STEM-EELS によるベリリウム中のバブル内の元素分析からバブル内部には照射に対応した重水素ガス, ヘリウムガスが含まれていることが直接的に明らかになった. 773 K~873 K における重水素バブル及び 973 K~1073 K におけるヘリウムバブルでは, 図 3-12 で見られるようにバブルの消滅過程が確認された. さらに図 3-5, 図 3-6 の結果からバブルの消滅過程が見られた温度域を確認すると, 重水素ガス及びヘリウムガスの放出ピークが現れていることが分かる. このことから, 高温域でのベリリウムからのガス放出はバブルの消滅によって放出されたものであると考えられる.

バブルの消滅によるガス放出であること定量的に評価するために, TDS でのガス放出量と TEM 画像のバブルに含まれているガス保持量を比較したところ, 表 3-2 で示すように, TEM 画像で見積もったガス量の方が 2~3 倍ほど大きい結果となったものの, 大方一致する結果となった. この TEM バブル内部のガス量を多く見積もったと考えられる原因としては, 角張ったバブルを球状のバブルとして扱いガス圧およびガス量を過大に評価したためと考えられる. 今回測定したバブルにおいて, バブルの内圧と表面張力は平衡状態にあるとし, バブルを完全な球状として扱うことでバブル内部のガス量を評価した. しかし, 図 3-10, 3-11 からわかるように, 実際のバブルには球状ではない, 角張ったバブルも存在している. このような角張ったバブルは内圧が低く, 保持しているガス量が低いことが考えられる. そのため, TEM 画像のバブル内のガス量を多く見積もったことが考えられる.

3.4.2 重水素ガスおよびヘリウムガスを保持したベリリウムのガス保持挙動の違い

本研究において, 重水素とヘリウムのガス保持挙動を比較すると, 次の 2 点が大きく異なる. 一つ目は, 重水素バブルとヘリウムバブルの消滅挙動の違いである. 二つ目は図 3-5 のガス放出スペクトルから, ヘリウムガスの方が重水素ガスよりも高い温度までガスを保持していることが分かる. 以下ではこの二つを交えながらベリリウムのガス保持挙動を考察していく.

重水素バブルとヘリウムバブルの消滅過程は大きく異なった. 重水素バブルは温度が上昇するとともに, 徐々にバブルが収縮し, 最終的に消滅するのに対して, ヘリウムバブルに関しては, ヘリウムバブル同士の合体・成長や瞬間的なバブルの消滅が見られた. 重水

素バブルの収縮は、重水素バブルから重水素及び空孔が解離し、試料表面へと抜けていくことによって収縮が起きていると考えられる。一方、ヘリウムバブルに関しては、ヘリウムバブルからのヘリウムや空孔の解離はなく、ヘリウムバブルが移動することによって、バブルの合体や試料表面に達することによるバブルの瞬間的な消滅が起きていることが考えられる。このバブルの消滅の違いは、バブル内部のガス種の安定性が異なるためと考えられる。

そこで、ベリリウムにおけるガス種の安定性の違いをガス放出スペクトルから見かけの脱離の活性化エネルギーの観点から評価した。表 3-3 が、ガス放出スペクトルから求めた重水素及びヘリウムの各放出ピークにおける見かけの脱離の活性化エネルギーである。第二ピークに着目すると、ヘリウムの脱離の活性化エネルギーは 0.82eV となっており、重水素における脱離の活性化エネルギーよりも高い値になっていることから、ベリリウムにおいて、ヘリウムは高温側で重水素よりも安定であることが示唆された。

3.5 結論

バルク型と薄膜型のベリリウム試料に対して、重水素及びヘリウムのイオン照射実験を行い、そのガス保持特性調査と微細組織観察により以下の結論が得られた。

- STEM-EELS によるバブル内部の直接的な元素分析によって、バブルには照射に対応した重水素ガス及びヘリウムガスが含まれていることが明らかになった。
- TDS と TEM の比較から、重水素照射及びヘリウム照射したベリリウムにおいて、ガス放出とバブルの消滅には相関性が見られた。特に高温域のガス放出に関しては、バブルの消滅に伴ってガス放出が起きていることが示唆された。
- 重水素及びヘリウム照射したベリリウムの微細組織挙動を比較したところ、高温域のバブルの消滅挙動に明らかな違いが見られた。重水素バブルは重水素原子および空孔の脱離に伴った収縮そして消滅するのに対して、ヘリウムバブルは、ヘリウムバブルの移動に伴う、バブルの合体・成長とバブルの瞬間的な消滅が起きていることが考えられた。
- ベリリウム内部における重水素とヘリウムの安定性をガス放出スペクトルから求められる見かけの脱離の活性化エネルギーの観点から評価した。重水素とヘリウムの第二ピークの脱離の活性化エネルギーは、それぞれ 0.45 eV と 0.82 eV であることがわかった。この結果からヘリウムの方がより高温側で安定に保持されることがわかった。

本研究で得られたその場観察 TEM による重水素バブルとヘリウムバブルの消滅挙動が異なる結果は、今後のプラズマ・壁相互作用のシミュレーションにおける重水素バブルとヘリウムバブルの取り扱いをする上でそれぞれを分けて考える必要がある。また ITER においては、運転時の第一壁材料の温度は 400K 程度であることが想定され、重水素バブルとヘリウムバブルの消滅温度には達していないためベリリウム内部にガスが保持された状態である。しかし、プラズマによって、局所的な材料温度の上昇により、バブルの成長が促進され、バブルの消滅からの急激なガス放出が起きることが想定されるため、プラズマの燃料密度制御に注意する必要がある。

バブルの振る舞いは、ガス保持特性に影響を及ぼすだけでなく、その他にもスウェリングといった機械的特性に関連する。これはバブルの形成が起きる原子炉や宇宙工学分野においても保持するガス種によるバブル挙動の振る舞いと材料特性変化に気を付ける必要がある。

表 3-1 TEM およびイオン照射装置やその他周辺機器の詳細

装置名	性能
TEM (JEOL JEM-2010)	加速電圧：200kV, 空間分解能 ~1nm
Ion gun	照射可能なガス種：H ₂ ~Ar 照射エネルギー：1-20 keV 照射流束；~x10 ¹⁸ ions/m ² /s
QMS (mks Microvision2)	Mass range：100~300 amu D ₂ と He を高分解能に測定可能
Heating holder (GATAN-652)	二軸での傾斜が可能 R.T.~1273 K までの昇温が可能
CCD camera (EMSIS VELETA G3)	~30 fps での動画撮影が可能

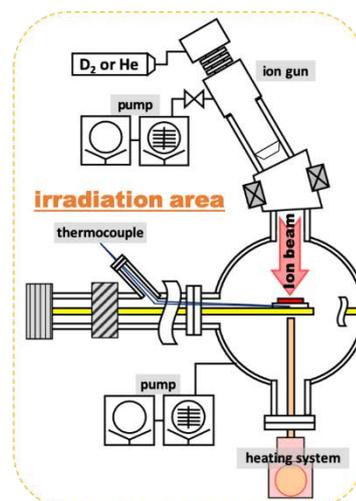
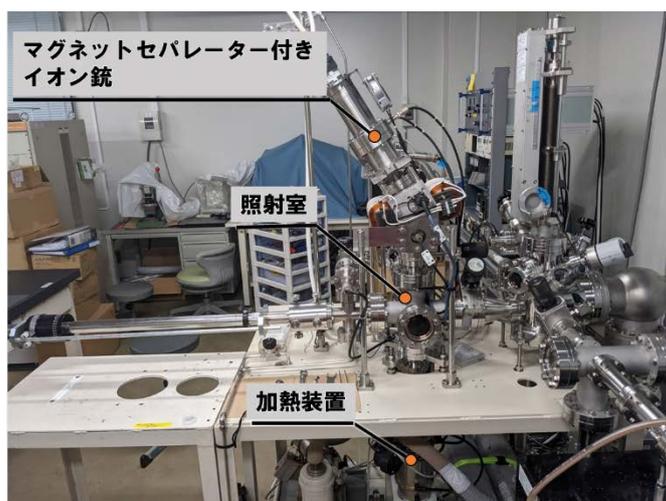


図 3-1 マグネットセパレーター付きイオン照射装置とその概略図

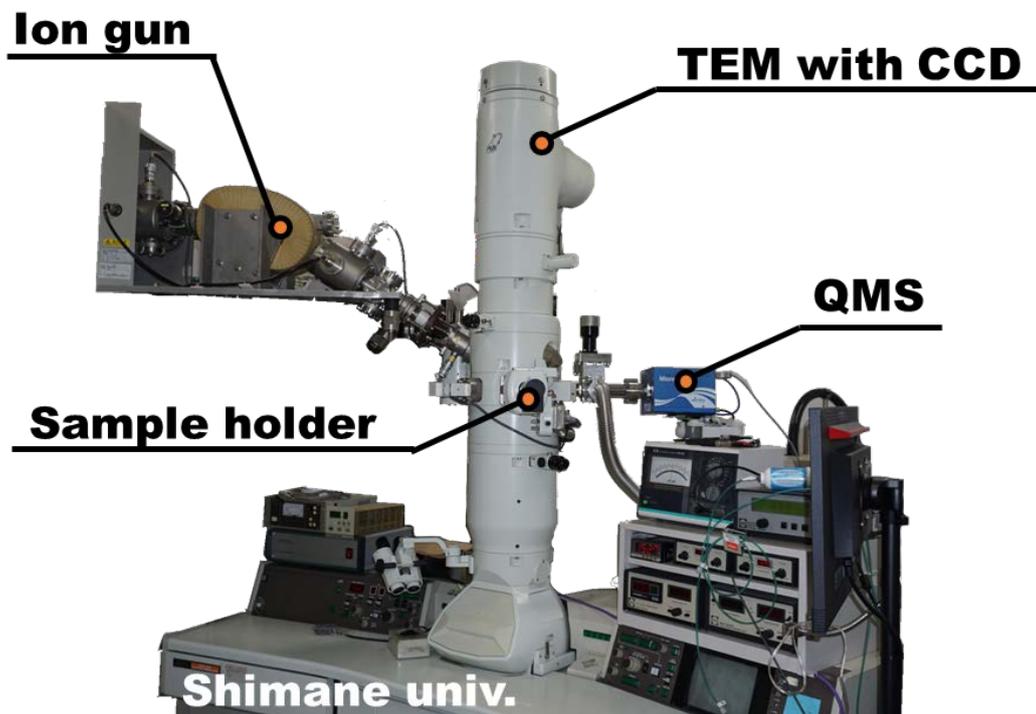


図 3-2 イオン照射直結型その場観察 TEM (QMS+CCD+Heating holder 装備)

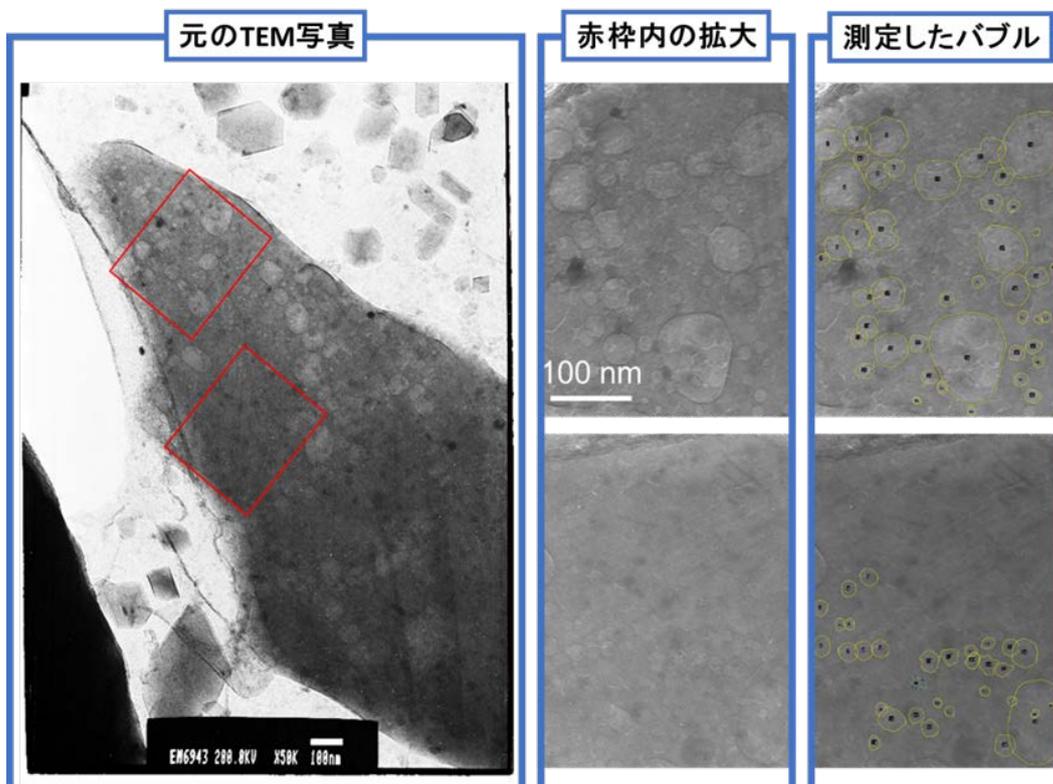


図 3-3 ImageJ を用いた画像からバブルの面積測定



図 3-4 京都大学化学研究所にある球面収差補正レンズおよびモノクロメーター搭載の STEM-EELS

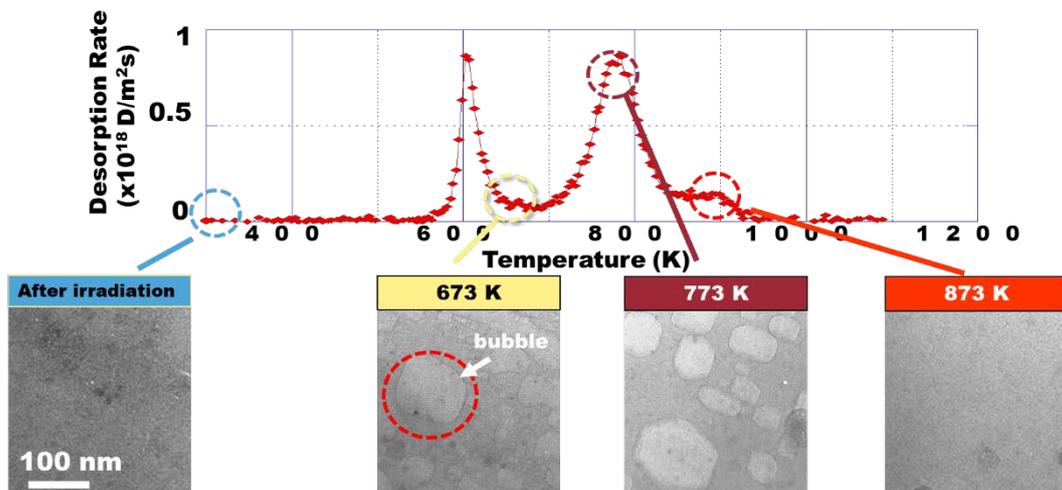


図 3-5 重水素ガス放出スペクトルと昇温下における重水素バブル挙動

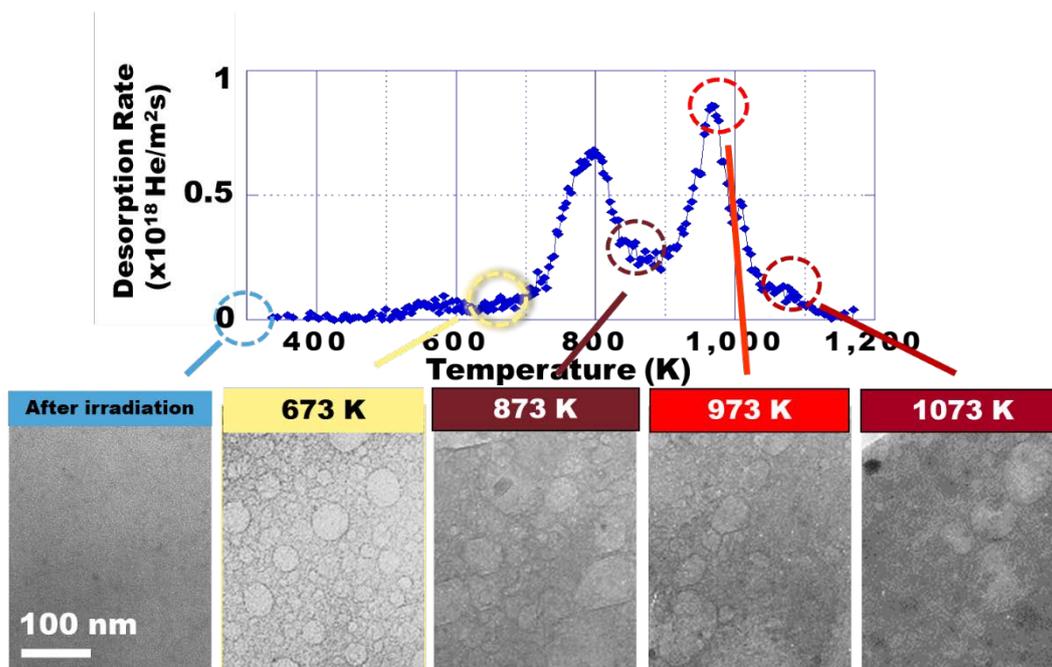


図 3-6 ヘリウムガス放出スペクトルと昇温下におけるヘリウムバブル挙動

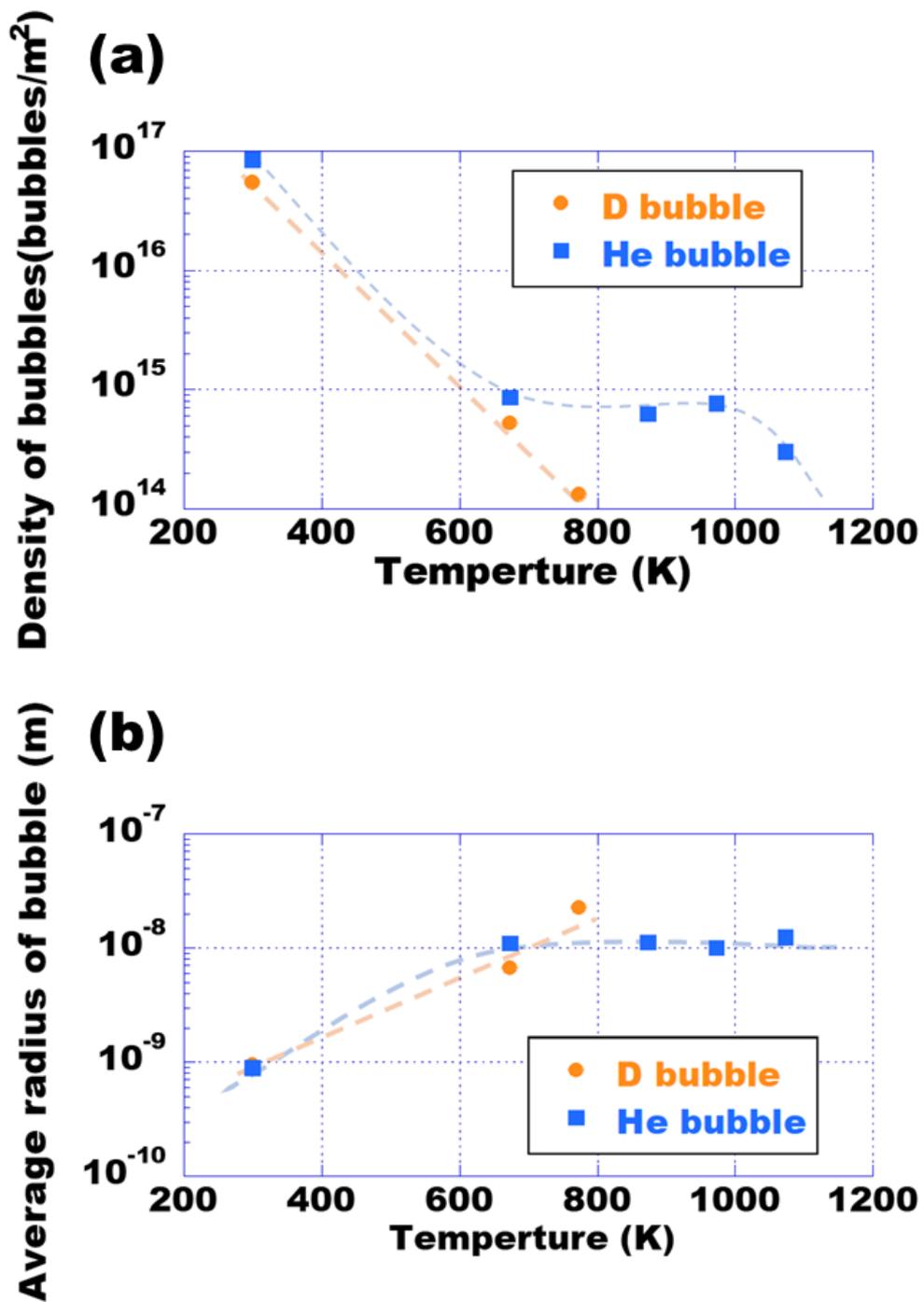


図 3-7 昇温下における(a)バブル密度と(b)平均バブル半径の変化

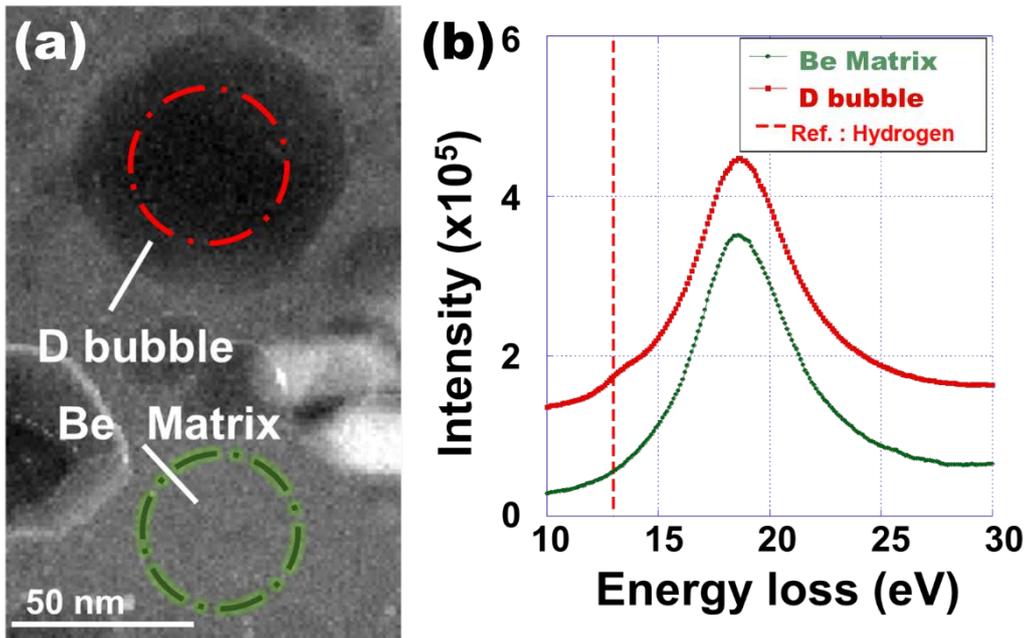


図 3-8 (a)重水照射後のベリリウム中の HAADF 像と(b)バブル (赤丸) 及びベリリウム母相 (緑丸) から得られた EELS スペクトル

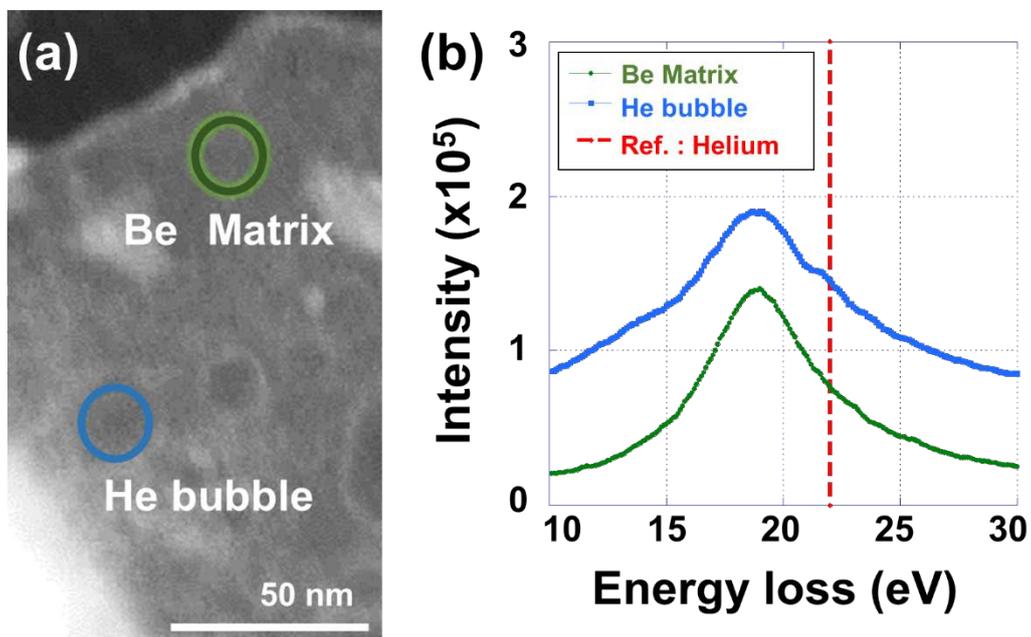


図 3-9 (a)ヘリウム照射後のベリリウム中の HAADF 像と(b)バブル (青丸) 及びベリリウム母相 (緑丸) から得られた EELS スペクトル

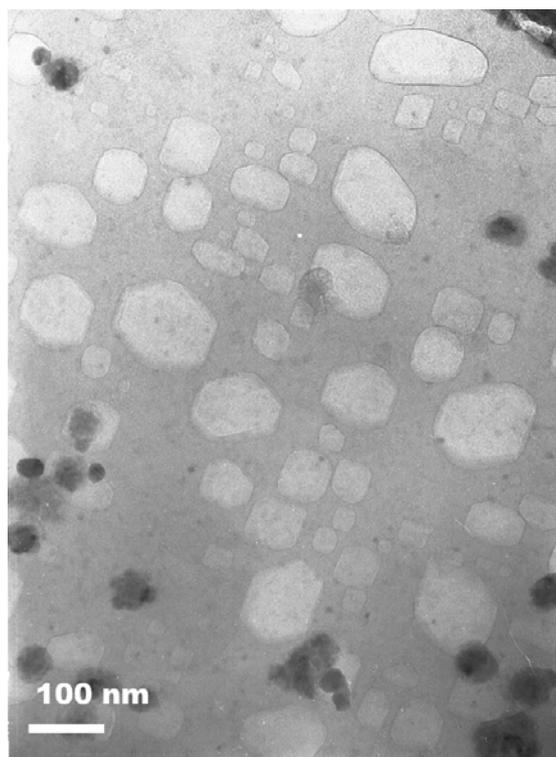


図 3- 10 773K での重水素バブル

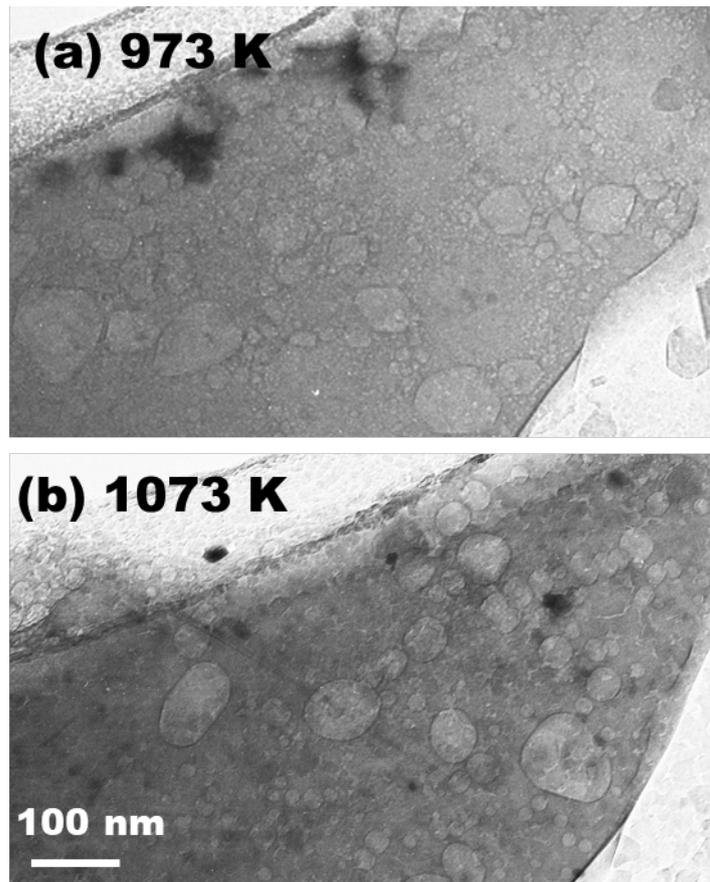


図 3-11 (a)973 K と 1073K のヘリウムバブル

表 3-2 バブルから見積もった放出ガス量と TDS で測定した放出ガス量の比較

	D (700 ~ 1073 K)	He (900 ~ 1073 K)
ガス放出量 (TDS)	$0.7 \times 10^{20} \text{ D/m}^2$	$0.7 \times 10^{20} \text{ He/m}^2$
バブルからのガス放出量 (TEM)	$2.5 \times 10^{20} \text{ D/m}^2$	$1.2 \times 10^{20} \text{ He/m}^2$

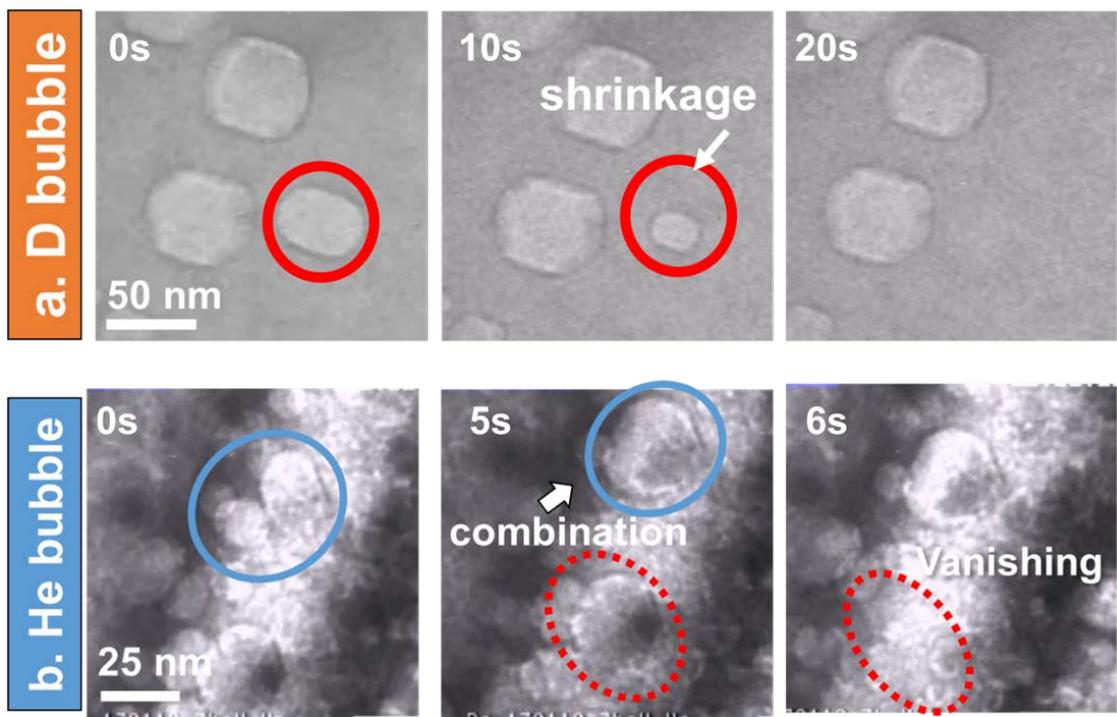


図 3-12 (a) 重水素バブルと (b) ヘリウムバブルの消滅過程のコマ撮り写真

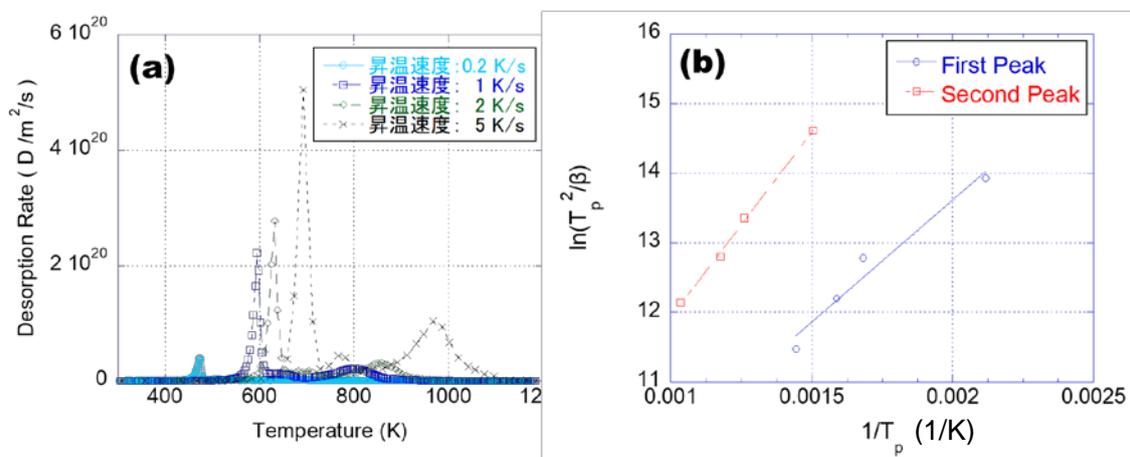


図 3-13 (a) 重水素ガス放出スペクトルの昇温速度依存性, (b) 昇温速度と重水素ガス放出ピーク温度のアレニウスプロット

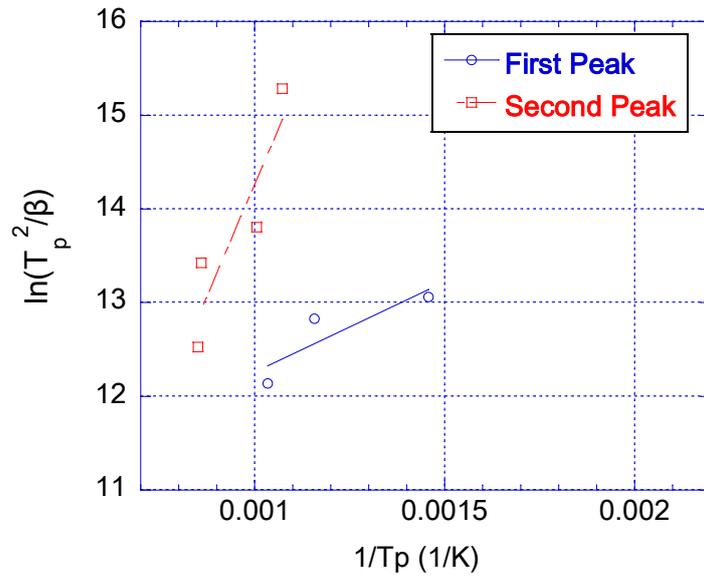


図 3-14 昇温速度とヘリウムガス放出ピーク温度のアレニウスプロット

表 3-3 重水素とヘリウムの見かけの脱離の活性化エネルギーの比較

	第一ピーク	第二ピーク
重水素の 見かけの脱離の活性化エネルギー	0.30 eV	0.45 eV
ヘリウムの 見かけの脱離の活性化エネルギー	0.17 eV	0.82 eV

参考文献

- [1] S. Brezinsek, T. Loarer, V. Philipps, H.G. Esser, S. Grünhagen, R. Smith, R. Felton, J. Banks, P. Belo, A. Boboc, J. Bucalossi, M. Clever, J.W. Coenen, I. Coffey, S. Devaux, D. Douai, M. Freisinger, D. Frigione, M. Groth, A. Huber, J. Hobirk, S. Jachmich, S. Knipe, K. Krieger, U. Kruezi, S. Marsen, G.F. Matthews, A.G. Meigs, F. Nave, I. Nunes, R. Neu, J. Roth, M.F. Stamp, S. Vartanian, U. Samm, Fuel retention studies with the ITER-Like Wall in JET, *Nucl. Fusion*. 53 (2013) 083023. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/53/8/083023>.
- [2] G. Federici, R. Causey, P.L. Andrew, C.H. Wu, Tritium retention in candidate next-step protection materials: engineering key issues and research requirements, *Fusion Eng. Des.* 28 (1995) 136–148. [https://doi.org/10.1016/0920-3796\(95\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0920-3796(95)90032-2).
- [3] M. Miyamoto, D. Nishijima, M.J. Baldwin, R.P. Doerner, Y. Ueda, K. Yasunaga, N. Yoshida, K. Ono, Microscopic damage of tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasma in PISCES and its impacts on retention property, *J. Nucl. Mater.* 415 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.008>.
- [4] K. Morishita, T. Inoue, N. Yoshida, Microstructural evolution in beryllium by fusion-relevant low energy helium ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 266 (1999) 997–1002. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00879-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00879-4).
- [5] V.N. Chemikov, nuclear materials Gas-induced swelling of beryllium implanted with deuterium ions, 237 (1996) 860–864.
- [6] M. Klimenkov, P. Vladimirov, J. Ho, N. Zimber, A. Möslang, V. Kuksenko, First simultaneous detection of helium and tritium inside bubbles in beryllium, 127 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.102754>.
- [7] P.A. Redhead, Thermal desorption of gases, *Vacuum*. 12 (1962) 203–211. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0042-207X\(62\)90978-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8).
- [8] J. Mutterer, W. Rasband, ImageJ Macro Language Programmer ' s Reference Guide v1.46d, RSB Homepage. (2012) 1–45.
- [9] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [10] M.S. Blackmur, S. Dumbill, I. MacLaren, D. Hernandez-Maldonado, P.D. Styman, M. Gass, R.J. Nicholls, J.M. Hyde, Q.M. Ramasse, K.J. Annand, J.S. Smith, N. Gotham, The association of hydrogen with nanometre bubbles of helium implanted into zirconium, *Scr. Mater.* 152 (2018) 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.04.007>.
- [11] M. Dalle Donne, F. Scaffidi-Argentina, C. Ferrero, C. Ronchi, Modelling of swelling and tritium release in irradiated beryllium, *J. Nucl. Mater.* 212–215 (1994) 954–960. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90976-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90976-8).
- [12] Y. Chen, Y. Li, G. Ran, L. Wu, C. Ye, Q. Han, H. Wang, H. Du, In-situ TEM observation of the

evolution of dislocation loops and helium bubbles in a pre helium irradiated FeCrAl alloy during annealing, *Prog. Nucl. Energy.* 129 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103502>.

- [13] Y.R. Lin, W.Y. Chen, L. Tan, D.T. Hoelzer, Z. Yan, C.Y. Hsieh, C.W. Huang, S.J. Zinkle, Bubble formation in helium-implanted nanostructured ferritic alloys at elevated temperatures, *Acta Mater.* 217 (2021) 117165. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117165>.

第4章 ベリリウムにおけるバブルの成長過程に与える圧力の影響

4.1 はじめに

本章ではベリリウムにおけるバブル内圧が及ぼすバブルの成長への影響を調査した。

照射損傷を受ける材料においては、このようなポイド・バブルの発生・成長についての挙動を理解することが求められる。核融合炉材料および核分裂炉材において中性子などによって照射損傷を受けた材料内部にはポイドまたはバブルが形成され、それらが成長することで材料にはスウェリングが生じることで機械的特性の劣化、またバブルはヘリウムガスのトラップサイトとして働くため、材料内部のガス保持量上昇といった材料特性の変化が予想される。

ポイドの形成・成長は、点欠陥のバランスによって左右される。炉からくる高エネルギー粒子のはじき出しによって材料中には大量の点欠陥が導入される、その導入される点欠陥量は損傷量や損傷束によって決まり、形成するポイドの数密度が異なる[1]。また損傷だけではなく、温度[2,3]、転位バイアス[1,4]といった他の因子が点欠陥の挙動やバランスに影響を及ぼし、ポイドの発生・成長に寄与することが分かっている。

また炉からの粒子暴露によって材料中には、ヘリウムガスや水素ガスが導入される。ガス原子は、空孔集合体であるポイドと大きな相互作用が起き、それに伴って材料内部での微細組織挙動が変化することが分かっている。一つ目に、安定的なバブルの核形成による多量のバブル導入である。材料中の空孔集合体は、ガス原子をトラップし、安定的なトラップサイトとして働く。ガス原子を含んだバブルは通常のポイドよりも核形成が容易になり、多量のバブルを形成されることが報告されている[3]。二つ目は、ガス保持したバブルの形状変化である。ポイドは wulff 構造に従い[5][6]、ポイド全体で表面エネルギーが低い状態になるようとするため、表面エネルギーが低い結晶面が現れた形状となる。一方でガス原子を含んだ高圧なバブルは、バブルの内圧と表面張力が釣り合おうとするため、形状は球状になることが考えられている[7]。三つ目は、loop punching 機構、Ostwald Ripening 機構、Migration and Coalescence 機構といった三つのバブル成長機構があげられている。loop punching 機構では高圧なバブルにおいてその高圧状態を解消するために、バブルから転位ループを放出することで、バブルが成長する機構である[8,9]。Ostwald Ripening 機構は小さなバブルと大きなバブルとの間の空孔やガス原子のやり取りによって成長する機構[10]であるのに対し、Migration and Coalescence 機構は、バブル自体が移動することで、ほかのバブルと合体・成長する機構である[11]。

バブル/ポイドの振る舞いに影響を与えるパラメータについては調査されている。バブルの移動度はバブルサイズの逆数と比例関係にあり、また温度に関しても高い温度の方がバブルの移動度が高いことが分かっている。しかし、その一方で、バブルの内圧の違いによるとバブルの振る舞いへの影響については十分な研究は行われていない。これまでのバブルの内圧の研究では、バブルサイズから内圧を分類しバブルサイズにて小さいバブルは高

圧，大きいバブルは低圧として，両者のバブルの拡散について調べた研究がある．しかし，この研究では，バブルの内圧とバブルサイズの両者の効果を見ており，純粋なバブル内部のガス圧の効果を取り出せていないと考えられる．またこれまでにヘリウムバブル等の内圧評価は，ヘリウムガスが軽元素ガスであるため測定が困難であり，バブル内部にあるガス量は，バブルの形状から評価されてきた．

バブルの振る舞いは，材料特性に影響を及ぼすことから，照射損傷を受ける核融合炉のプラズマ対向材料・構造材料・機能材料において重要な組織の一つとして認識されている．核融合炉の運転中ではプラズマ対向材料には逐次的に欠陥と水素やヘリウムの導入が起きていることから，バブル内部の内圧によってバブルの振る舞いに影響が及ぼされているか調査する必要がある．

4.2 実験方法・解析手法

4.2.1 試料作成

本研究では、第2章の試料作成にて紹介した焼鈍条件・化学研磨・イオンスライサーにて薄膜のベリリウム試料を作成した。その薄膜試料に対して、イオン銃直結型その場観察 TEM 内で照射を行った。本研究での照射条件は、3 keV-He⁺で 1x10²¹ He/m²の照射を 673 K と 873 K でおこなった。照射を行ったベリリウム試料は、STEM-EELS によるガス分析とその場観察 TEM による昇温下での微細組織挙動を観測した。

4.2.2 STEM-EELS によるバブル内部のガス密度及びバブルの厚さ測定

第3章で紹介した京都大学化学研究所にある STEM-EELS を用いて、ヘリウムバブル内の内圧を見積もるために、ヘリウムガス密度評価、薄膜試料の厚さ評価を試みた。本研究では特に球状のヘリウムバブルと晶癖面をもつヘリウムバブルに着目して分析した。

今回、EELS スペクトルからバブル内部のヘリウムガス密度を評価するのに Integration 法を用いた[12]。図 4-1 にヘリウムバブルから得られた EELS スペクトルを示す。0 eV 付近にあるピークはゼロロスピーク I_0 であり、弾性散乱した電子線の積分強度である。22 eV 付近にあるピークは、ヘリウム原子の k 殻にある電子と相互作用 (1s→2p 軌道への励起) することでエネルギーを損失した電子線の積分強度 I_k である。ヘリウム内殻で電子線と相互作用したとすると I_k は、次の式で与えられる[12]

$$I_k(\beta, \Delta) \approx N_{He} I_0(\beta) \sigma_k(\beta, \Delta) \quad (4-1)$$

N_{He} はバブルに含まれるヘリウム原子の面密度、 σ_k は入射電子線がヘリウムの k 殻の電子と相互作用し、電子線のエネルギー損失する際の散乱断面積、 β は散乱角で、 Δ はエネルギーウィンドウである。この式を整理すると次のように書き換えられる。

$$N_{He} = I_k(\beta, \Delta) / I_0(\beta) \sigma_k(\beta, \Delta) \quad (4-2)$$

つまり、ヘリウムバブルからの EELS スペクトルを得ることが出来れば、バブル内部のヘリウム面密度を求めることができる。k 殻の散乱断面積は σ_k プログラム[13]を使い求めた。

続いて、EELS スペクトルから試料の厚さを評価するために、log-ratio 法を使った[13]。電子線が入射した領域における、ゼロロスピーク I_0 と全 EELS スペクトル I_t を比較することで、入射電子線方向の試料の厚さ t は次のように与えられる。

$$t/\lambda = \ln(I_t/I_0) \quad (4-3)$$

λ は全弾性散乱における電子線の平均自由行程距離である。 λ は Iokubovskii の計算に従って求めた[14]。本研究では、ベリリウム中における電子の平均自由行程距離は、163 nm で扱った。バブルの厚さは、バブルがある領域とそのすぐ近くの母材領域を比較することで求めた。図 4-2 には、ポイドを捉えた HAADF 像と試料の厚さをカラーマッピング、そして試料厚さの線分布を表した。ポイドの中心部分の試料の厚さは約 100 nm、ポイド周りの母材

の厚さは約 115 nm であることから、ポイドの厚さは約 15 nm であることが分かる。このようにしてバブルの厚さを評価した。

バブルの厚さを求めたことで、バブル内部の圧力を求めることができる。バブル内部に含まれているガスは理想気体として扱い、理想気体の状態方程式から、個々のバブルの内圧 P は次の式で与えられる[15]。

$$P = \frac{N_{He}}{d} k_B T \quad (4-4)$$

d はバブルの厚さ、 k_B はボルツマン定数、 T は本研究では室温 (300 K) とした。

4.2.3 その場 TEM 観察による昇温下におけるバブルの成長過程の評価

昇温下におけるバブルの成長挙動を観察するために第 3 章で紹介した島根大学にあるイオン銃直結型その場観察 TEM 装置を使った。試料は 673 K および 873 K でヘリウム照射を行ったベリリウムである。TEM の条件は、加速電圧は 200 kV、圧力は $\sim 5 \times 10^{-5}$ Pa、昇温範囲は 673 K \sim 1173 K で段階的に昇温を行った。

本研究では、バブル半径、バブル密度、バブル形状 (真円度)、スウェリング率の観点から昇温下においてベリリウム内部で成長するバブルを定量的に評価した。バブル半径およびバブル密度は第 3 章で紹介した方法で評価した。本研究で示すスウェリング率は、TEM 画像内において、全てのバブル体積と試料の体積の比によって評価した。次に示す式に従った。

$$\text{swelling rate} = \frac{\sum_i V_i}{V_s} \quad (4-5)$$

V_i は TEM 画像内にある i 番目のバブル体積、 V_s は測定した試料の体積。本研究では、個々のバブルの形状を真円度にて評価した。次の式は、今回扱った真円度の式である。

$$\text{Roundness} = 4\pi S/L^2 \quad (4-6)$$

S はバブルの面積、 L はバブルの円周である。図 4-3 に球状のバブルと晶癖面を持つバブルを示す。図 4-3 のバブル等を (4-6) 式で評価したところ、球状バブルの真円度は 0.93、晶癖面を持つバブルの真円度は 0.63 となった。

4.2.4 ブラウン運動する粒子の拡散係数

今回観察したヘリウムバブルは、973 K \sim 1073 K において拡散運動が見られた。ここから、バブルがブラウン運動して移動していると考え、バブルの拡散係数を求めた。以下にブラウン運動する粒子の平均二乗変位と拡散係数との関係について説明する。

あるブラウン運動する粒子の、時刻 t 、位置 x における存在確率密度を $f(x,t)$ で表すことにすると、 $f(x,t)$ は、拡散の微分方程式である以下の式を満たす。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (4-7)$$

D はブラウン運動する粒子の拡散係数である。この微分方程式を次の境界条件の下で解くことを考える。

- ✓ 時刻 $t = 0$ では原点以外の場所で存在確率がゼロであるという条件，すなわち $t = 0$, $x \neq 0$ で, $f(x,t) = 0$
- ✓ 任意の時刻で，全領域の積分値は 1 に規格化される。すなわち

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x,t) dx = 1 \quad (4-8)$$

この境界条件を満たす微分方程式の解は，次の式となる。

$$f(x,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-9)$$

ある任意の自国内に生じた変位の確率分布はガウス分布と同じものとなる。ブラウン運動する粒子の変位がこの分布を持つとき，平均二乗距離 R^2 は

$$R^2 = 2Dt \quad (4-10)$$

で与えられる。

今回は，簡単のため一次元での導出を行ったが，二次元の場合では

$$R^2 = 4Dt \quad (4-11)$$

三次元の場合は $R^2 = 6Dt$ となる。本研究では，TEM内で撮影した動画で解析したため，二次元系での $R^2 = 4Dt$ を用いた。

4.3 実験結果

図4-4はベリリウム試料内部に含まれるヘリウムバブルをSTEM-EELSによって観察した (a) 球状バブルと晶癖面を持つバブルを捉えた HAADF 像と (b) 球状のバブル, 晶壁面を持つバブルとベリリウムからの EELS スペクトル, そして (c) HAADF 像に対応する He 密度マッピングである. HAADF 像より, 黒いコントラストで示されるバブルの存在を確認することが出来た. 図4-4 (a) からバブルの真円度を測定したところ, 真円度が 0.86 と真円度が 0.66 の球状バブルと晶癖面を持つバブルを確認した. 真円度が異なるバブルに着目したところ, 図4-4 (b) からそれぞれのバブルの EELS スペクトルから, 約 23 eV 付近でピークがあることから, バブル内部に, ヘリウムが含まれていることが明らかとなった. 次に EELS スペクトルから, ピクセルごとのヘリウム面密度を求め, 図4-4 (c) にその分布を示した. 球状バブルと晶壁面を持つバブルの中心付近でのヘリウム密度はそれぞれ 0.9×10^{21} He/m² と 0.4×10^{21} He/m² であった. EELS スペクトルからそれぞれのバブルの厚さを見積もったところ, 球状バブル, 晶壁面を持つバブルともに厚さは約 25 nm 程度となった. バブル密度とバブルの厚さから圧力を求めたところ, 球状バブルの内圧は 149 MPa, 晶壁面を持つバブルの内圧は 75 MPa となった. 丸い形状をもつヘリウムバブルは晶壁面を持つバブルよりも高圧であることが示された. 表4-1に球状バブルと晶壁面を持つバブルから得られたバブルサイズ, ヘリウム密度, バブル内圧, 真円度をまとめて示した.

次に図4-5は673 Kおよび873 Kでヘリウム照射を行ったベリリウム試料を段階的に昇温し, 各温度帯でのヘリウムバブルを捉えたTEM写真である. ヘリウム照射後のそれぞれのベリリウム内部ではヘリウムバブルが形成していることが分かる. 873 Kで形成されたバブルは, 晶壁面を持つバブルを多数形成していることが明らかとなった. 両試料共に, 973 Kまで, バブルのサイズが増加し, バブル密度が減少している. 973 K~1073 Kにかけて, 673 Kでヘリウム照射を行ったベリリウムでは, バブルの合体・消滅に伴うバブル密度, バブルサイズの変化が見られた. 一方で, 873 Kでヘリウム照射を行ったベリリウムでは, バブルの合体・消滅が一部見られたが, バブル密度, バブルサイズに大きな変化は見られなかった.

バブルの成長を定量的に評価するために, 図4-5から, バブルの平均真円度, スウェリング率, バブル密度, バブルの平均半径の温度依存性を図4-6に示す.

図4-6 (a) の平均真円度のグラフから 873 Kでのヘリウム照射によって形成されたバブルの真円度は約0.4で昇温下にあってもほぼ一定であった. 一方で673 Kヘリウム照射で形成されたバブルの真円度は約0.8で, その後の昇温で~0.9まで増加した.

続けて, 図4-6 (b)のスウェリング率において, 照射後の両サンプルはほとんど同じスウェリング率であることから, 673 Kと873 Kでの照射による損傷は, ほぼ同じであると考えられる. 873 Kでヘリウム照射したサンプルは, その後の昇温ではほぼ横ばいであるのに対して, 673 Kでヘリウム照射したサンプルは, 昇温と共にスウェリング率は若干減少することが示された.

図 4-6 (c), (d) から, 673 K および 873 K のヘリウム照射したベリリウムでは, 昇温に伴ってバブル半径は増加の傾向を示し, バブル密度は減少する傾向が見られた. 673 K のヘリウム照射したベリリウムの試料では, 973 K~1073 K にかけてバブル半径及びバブル密度が大きく変化していることが明らかになった.

973 K~1073 K におけるヘリウムバブルの成長をより詳細に定量評価するために, 673 K および 873 K 照射したベリリウムにおけるバブル半径のヒストグラムをそれぞれ図 4-7, 図 4-8 に示す. 図 4-7 (a) は, 973 K 焼鈍した時のバブル半径のヒストグラムであり, その時のバブル半径は~25 nm までの大きさを持ち, バブル密度は 10^{13} ~ 10^{14} bubbles/m²であることがわかる. 図 4-7 (b) は, 1073 K 焼鈍した時のバブル半径のヒストグラムであり, バブル半径は~55 nm までの分布を示し, バブル密度は, ~ 10^{13} bubbles/m²となり 973 K と比べて一桁ほど低下した. このことから, 673 K 照射したベリリウム試料ではバブルの成長が見られたことが分かる.

続いて 873 K でヘリウム照射したベリリウムの 973 K~1073 K でのバブル半径のヒストグラムの変化について示す. 図 4-8 (a) は, 973 K 焼鈍した時のバブル半径のヒストグラムであり, バブル半径は~40 nm までのバブルが広く存在し, バブル密度は~ 10^{13} bubbles/m²であることが示された. 図 4-8 (b) は, 1073 K での焼鈍を行った場合のバブル半径のヒストグラムで, バブル半径は~40 nm まで存在し, バブル密度は~ 10^{13} bubbles/m²であったことから, 図 4-8 (a) とほぼ変わらないバブル分布の結果となった. このことから, 873 K でヘリウム照射したベリリウムにおいて, バブルの成長は, ほぼ見られなかった.

973 K~1073 K にかけては, ヘリウムバブルの合体, 消滅が見られた温度帯である. 本研究においても, 同じ温度帯で見られたヘリウムバブルの合体・消滅はヘリウムバブルの移動によるものである. 図 4-9 に 973 K~1073 K で移動するヘリウムバブルを示す.

4.4 考察

4.4.1 ヘリウムバブルの形状と圧力

本研究では、STEM-EELS によってバブルの形状とバブル内圧の評価を試みた。

図 4-3 で捉えたバブルに対して (4-6) で表す真円度を用いて評価したところ、同サイズのバブルにおいて、真円度 0.86 のヘリウムバブルと真円度 0.66 のヘリウムバブルを確認できた。前者の真円度を持つヘリウムバブルは球状のバブルとして扱い、後者の真円度をもつヘリウムバブルは晶癖面をもつヘリウムバブルとして扱うことにした。

それぞれのバブル内に対して EELS スペクトルを用いてヘリウムガス密度を見積もり、そして圧力を評価したところ、表 4-1 で示すように球状のヘリウムバブルの内圧は 149 MPa、晶癖面をもつヘリウムバブルの内圧は 75 MPa となった。これまでに中性子照射したベリリウム中に形成された晶癖面をもつバブルを STEM-EELS で評価した先行研究[16]では、バブル直径 75 nm とバブルの厚さ 32 nm のバブルの内圧は約 72 MPa であった。この結果と今回得られた晶癖面をもつヘリウムバブルと比較すると、ほぼ同じ圧力となった。

これらの結果から、バブルの形状とバブルの内圧には相関性があることが示唆された。そこで本研究では、真円度 0.7 より上のバブルは高圧の球状バブルとして扱い、真円度 0.7 より下のバブルは低圧の晶癖面をもつバブルとして扱った。

4.4.2 高圧のヘリウムバブルと低圧のヘリウムバブルの昇温下における成長の違い

続いて、高圧ヘリウムバブルと低圧ヘリウムバブルの昇温下におけるバブル成長について議論していく。

673 K および 873 K でヘリウム照射したベリリウム中に形成されたバブルには形状の違い、つまり圧力の違いが現れた。図 4-6 (a) から、673 K で照射したベリリウム中で形成されたバブルの平均真円度は約 0.8、873 K で照射したベリリウム中で形成されたバブルの真円度は約 0.4 であった。これらの真円度から、673 K および 873 K のヘリウム照射によって形成されたバブルの内圧は異なることが考えられる。これは、873 K 照射では、本論文で紹介した図 3-6 の He ガス放出スペクトルから一つ目のヘリウム放出ピーク温度以上のため、材料内部の He 原子の残存割合が低いことが考えられる。つまり、バブルに補足されるヘリウムが少なくなったため、873 K 照射の方が晶癖面を持つバブルが多数確認されたと考えられる。そこで、673 K のヘリウム照射によって形成されたヘリウムバブルは高圧の球状バブル、873 K のヘリウム照射によって形成されたヘリウムバブルは低圧の晶癖面を持つバブルとして分類する。

973 K ~ 1073 K の昇温下では、673 K のヘリウム照射によって形成された高圧のバブルと 873 K のヘリウム照射によって形成された低圧のバブルにおいて、それぞれのバブルの成長には、明確な違いが現れた。図 4-6 (c), (d) から、673 K および 873 K のヘリウム照射によって形成された高圧のバブルと低圧のバブルは、昇温下においてバブル半径は増加し、

バブル密度は減少する傾向が示された。しかし、973 K~1073 Kに着目すると、高圧のバブルは、低圧のバブルと比べて、バブルサイズおよびバブル密度が大きく変化していることがわかる。加えて図 4-7 から、973 K~1073 K にかけて高圧のバブルはバブル半径が~25 nm から~55 nm まで増加し、分布が広がったのに対して、図 4-8 から、低圧のバブルは、973 K~1073 K において、バブル半径の分布は~40 nm のまま変わらず、そのバブル密度もほぼ一定であった。以上のことから、973 K~1073 K にかけて高圧なバブルの方がバブルの成長が活発であることを示している。

4.4.3 球状バブルと晶癖面を持つバブルの拡散係数の違い

973 K~1073 K にかけて、図 4-9 からバブルの移動が確認されており、このヘリウムバブル移動によってヘリウムバブル同士の合体やヘリウムバブルの消滅がおきる。973 K~1073 K にかけて高圧のヘリウムバブルと低圧のヘリウムバブルの成長に違いは、バブルの拡散にあると考えた。そこで拡散する高圧のバブルと低圧のバブルに着目した。図 4-10 に (a) 973 K~1073 K で拡散した高圧の球状ヘリウムバブルと (b) 1s ごとに高圧バブルの位置をプロットしたバブルの軌跡を示す。拡散した高圧バブルは、直径 15 nm で、真円度は 0.96 であった。バブルの軌跡図の原点は測定開始位置 ($t=0$ s) である。続いて、図 4-11 に (a) 973 K~1073 K で拡散した低圧の晶癖面をもつバブルと (b) その 1s ごとに低圧バブルの位置をプロットした軌跡を示す。拡散した低圧バブルは、直径 10 nm で、真円度は 0.47 であった。バブルの軌跡の測定開始位置は原点である。低圧バブルと高圧バブルの移動した軌跡を比べると高圧バブルの方が広く拡散していることがわかる。

それぞれのバブルの拡散から、バブルの拡散係数を見積もった。測定はその場観察 TEM で撮影した動画から行い、1s ごとにバブルの位置を測定し、ある時間の間における平均二乗距離を評価した。図 4-12 に高圧の球状バブルと低圧の晶癖面をもつバブルの平均二乗距離と時間との関係を示す。図 4-12 から、それぞれのグラフは線形のグラフを示している。バブルはブラウン運動していると考え、このグラフの傾きがバブルの拡散係数に対応している。(4-11) から高圧の球状バブルと低圧の晶癖面をもつバブルの拡散係数はそれぞれ $2.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ と $3.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。この結果から、973 K~1073 K において高圧の球状バブルは低圧の晶癖面をもつバブルよりも高い拡散係数を持つことが明らかとなった。

これまでの結果をまとめると、球状のヘリウムバブルの内圧は、晶癖面をもつバブルよりも高圧であることが示された。973 K~1073 K におけるヘリウムバブルは、高圧の球状バブルの方が、低圧の晶癖面をもつバブルよりも高い拡散係数を持つ。そのため、高圧のバブルは、高いバブルの移動度によりバブル同士の合体・消滅が活性化され、バブルサイズの増加・バブル密度の減少が生じた。つまり、ヘリウムバブルの内圧が高圧の場合、バブルの成長を促進することが示唆された。

4.5 まとめ

ベリリウム試料に対してヘリウム照射を行い、形成されたバブルについて、バブル形状とバブルの内圧の相関性を STEM-EELS によって評価した。球状の高圧のヘリウムバブルと晶壁面を持つ低圧のヘリウムバブルの昇温下におけるバブルの振る舞いを観察・分析することにより、以下の結論が得られた。

- ✓ ヘリウム照射を行ったベリリウム中に形成された晶癖面をもつヘリウムバブルと球状のヘリウムバブルの形状評価とバブル内圧評価を行った。晶癖面をもつバブルでは、真円度は0.66、バブル内部のヘリウム密度は 0.4×10^{21} He/m²、バブル内圧は75MPaであった。一方、球状のヘリウムバブルでは、真円度は0.86、バブル内部のヘリウム密度は 0.9×10^{21} He/m²、バブル内圧は149 MPaであった。バブルの形状とバブル内部の圧力に相関性があり、球形バブルは高圧であることが分かった。
- ✓ 673 K および 873 K でヘリウム照射をベリリウムに行い、その後室温から 1173 K まで昇温に伴うバブルの変化を観察した。673 K と 873 K でヘリウム照射したベリリウムの内部に形成されたバブルの形状はそれぞれ球状バブルと晶壁面を持つバブルであった。673 K のヘリウム照射によって形成されたバブルは高圧のヘリウムバブル、873 K のヘリウム照射によって形成されたバブルは低圧のヘリウムバブルが形成したことが考えられる。
- ✓ 高圧のヘリウムバブルと低圧のヘリウムバブルの成長具合は大きく異なっており、973 K から 1073 K にかけては、球状のヘリウムバブルつまり高圧のバブルは、バブルサイズとバブル密度が大きく変化したのに対して、晶壁面を持つヘリウムバブルつまり低圧のバブルの昇温下におけるバブルサイズ・バブル密度の変化はわずかであった。高圧のヘリウムバブルの方がバブルの成長が促進されることが示唆された。
- ✓ 973 K から 1073 K において、ヘリウムバブルの拡散が確認された。ここで真円度 0.96 の高圧ヘリウムバブルと真円度 0.47 の低圧ヘリウムバブルに着目し、バブルの拡散係数を評価したところ、それぞれの拡散係数は 2.8×10^{-19} m²/s と 3.3×10^{-20} m²/s であった。高圧のヘリウムバブルが活発に拡散することでバブルの成長は促進したことが考えられた。

バブルの内圧によってバブルの移動度に影響を及ぼすことが明らかとなった。ITER の第一壁材料は、稼働中では 400 K ほどで、材料内部へ含まれるヘリウムの量が多いことが考えられる。このことから、内圧が高いバブルが多く形成されることが予測される。400 K では、バブルが活発に移動する温度に達していないが、プラズマから急激な熱負荷などで温度が急上昇しバブルの移動の活性化し、バブルの成長が促進することが考えられる。これはバブルの移動によるガス放出はプラズマ密度制御の観点からも把握すべき課題である。またベリリウムの金属間化合物であるベリライドは商業用の核融合炉においても機能材とし

て使用される。その使用温度は DEMO でおおよそ 600°Cとされているのでバブルの活発な移動が見られた温度帯付近である。将来の ITER や DEMO において、今回得られた研究結果は、ベリリウムの基礎的な知見として、バブル成長予測シミュレーションなどの活用に期待できる。

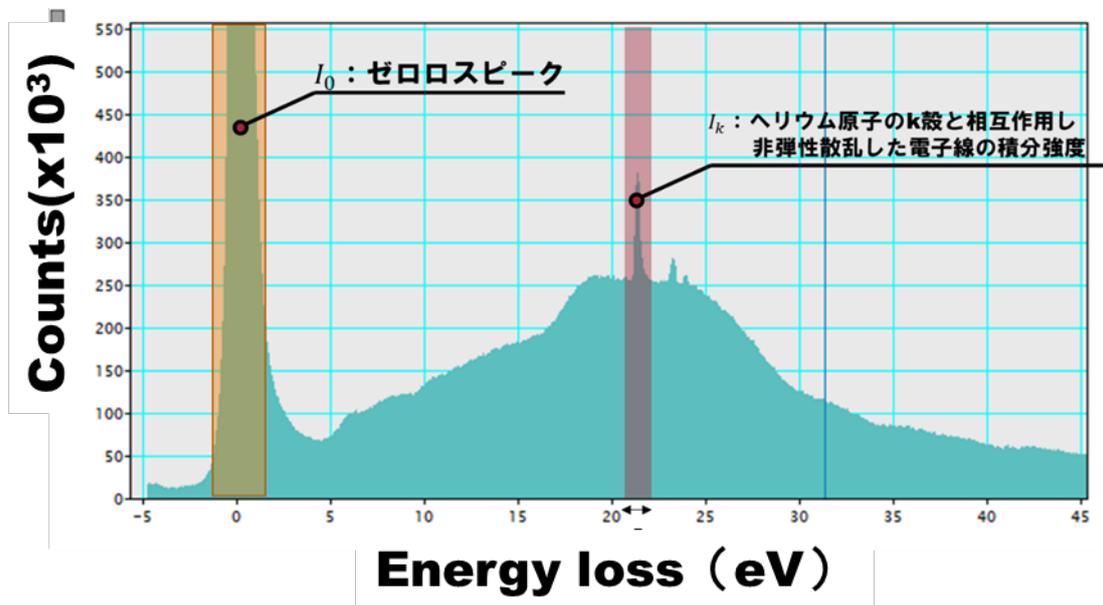


図 4-1 He バブルから得られた EELS スペクトル

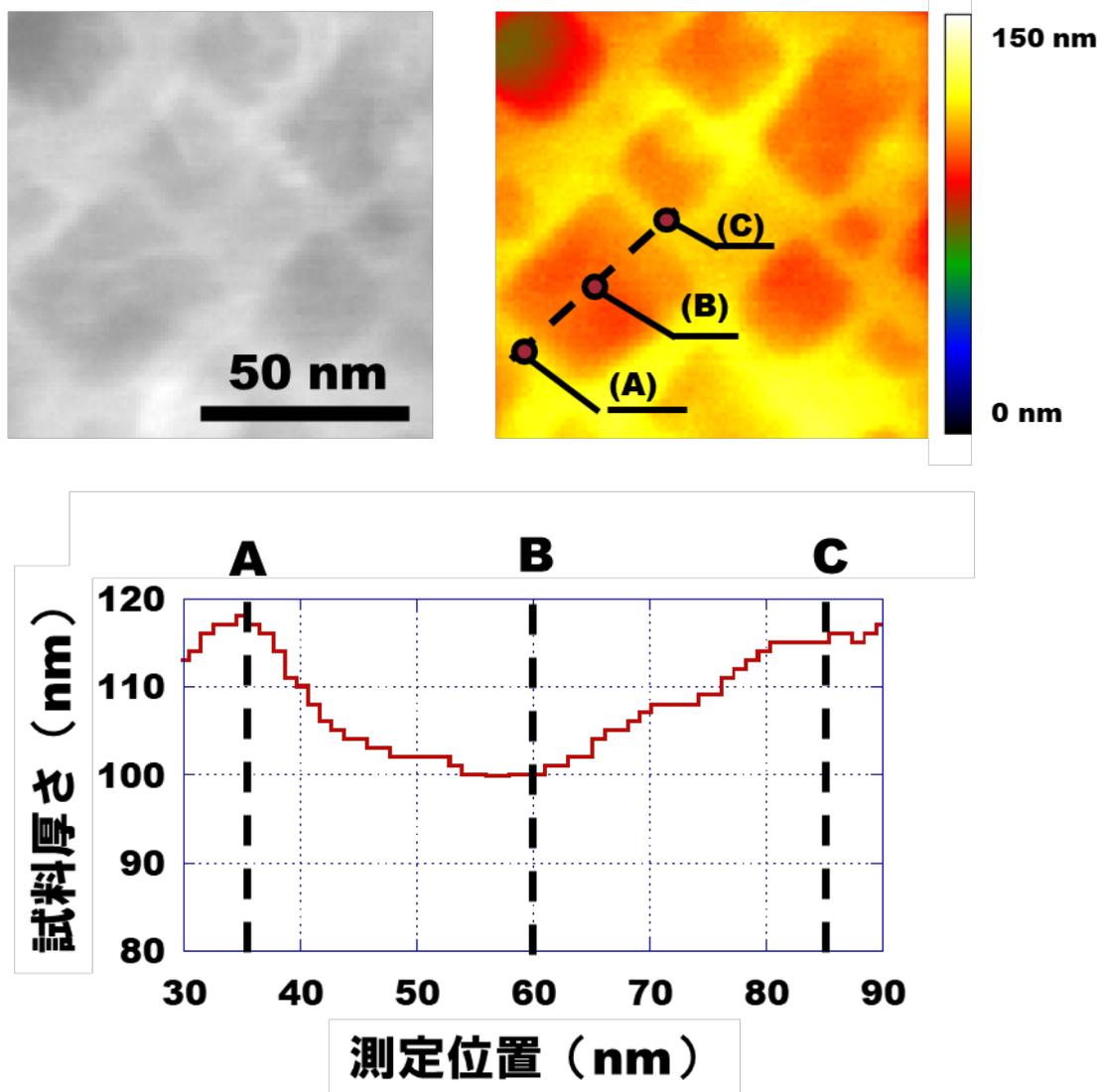


図 4-2 ボイドの HAADF 像 (左上) と試料厚さのカラーマッピング (右上) と試料厚さの線分布 (下部)

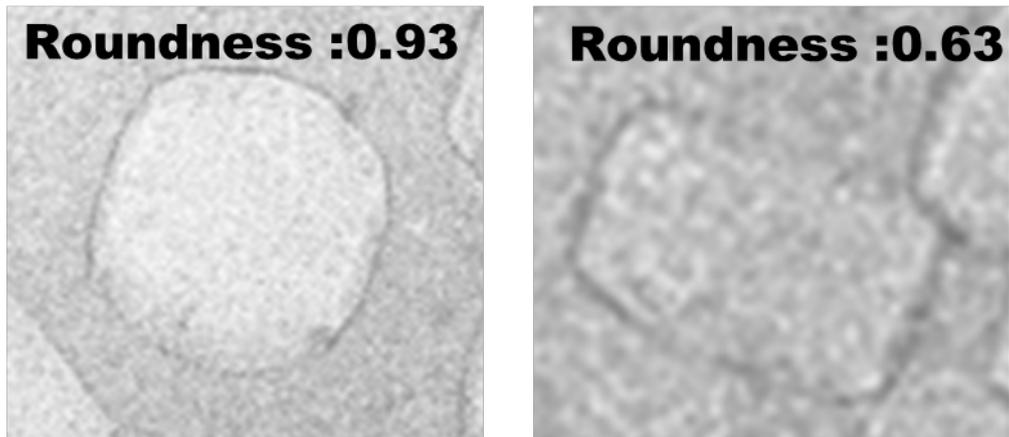


図 4-3 球状バブルと晶癖面を持つバブルの真円度

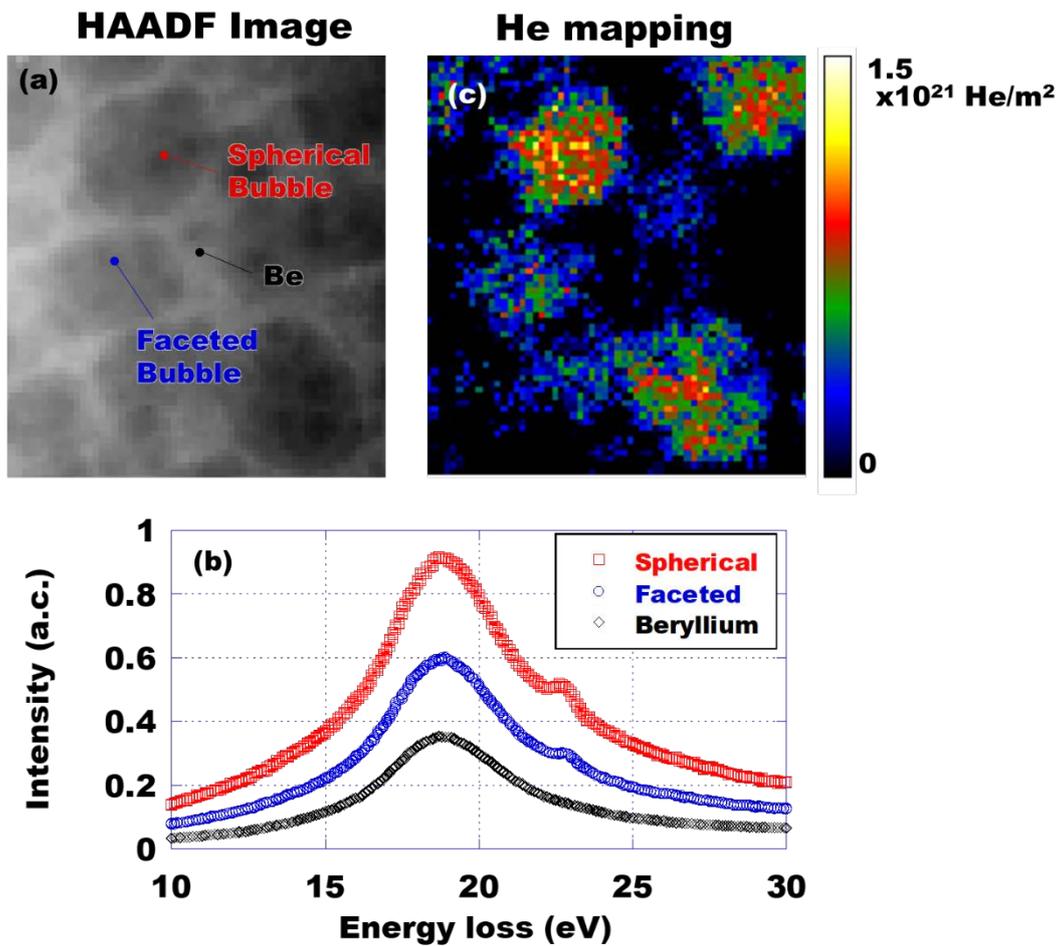


図 4-4 (a) ベリリウム内部の HAADF 像, (b) 球状バブル, 晶癖面のあるバブルとベリリウム母相から得られた EELS スペクトル, (c) HAADF 像に対応したヘリウム面密度マップ

表 4-1 球状バブルと晶癖面のあるバブルのバブルサイズ, ヘリウム密度, バブルの内圧, 真円度

	Spherical He bubble	Faceted He bubble
Bubble size	長径：約 38 nm 短径：約 32 nm バブルの厚さ：25 nm	長径：約 39 nm 短径：約 25 nm バブルの厚さ：25 nm
ヘリウム密度	$0.9 \times 10^{21} \text{ He/m}^2$	$0.4 \times 10^{21} \text{ He/m}^2$
バブルの内圧	149 MPa	75 MPa
真円度	0.86	0.66

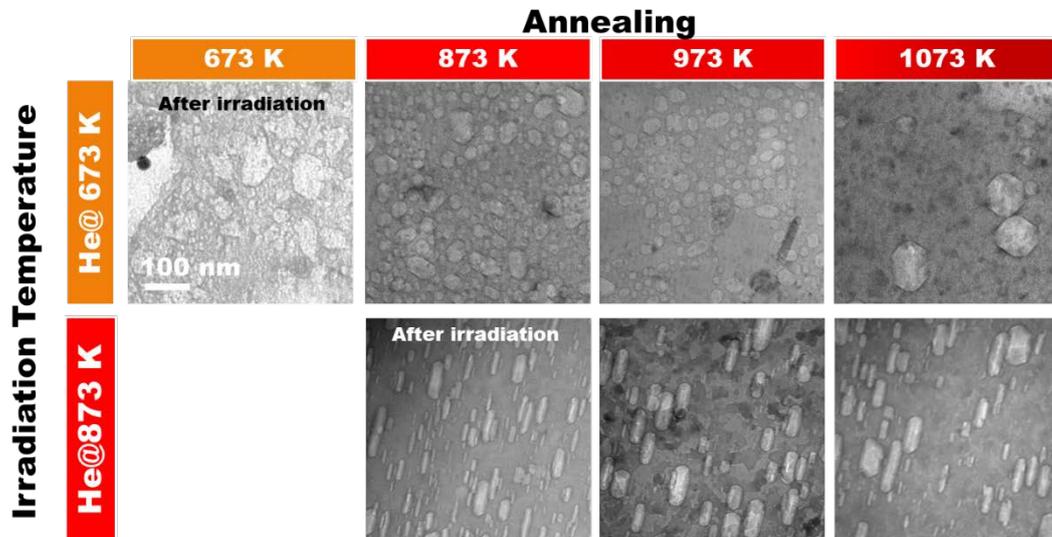


図 4-5 673 K でヘリウム照射したベリリウム内部の各温度帯におけるヘリウムバブル (上部), 873 K でヘリウム照射したベリリウム内部の各温度帯におけるヘリウムバブル(下部)

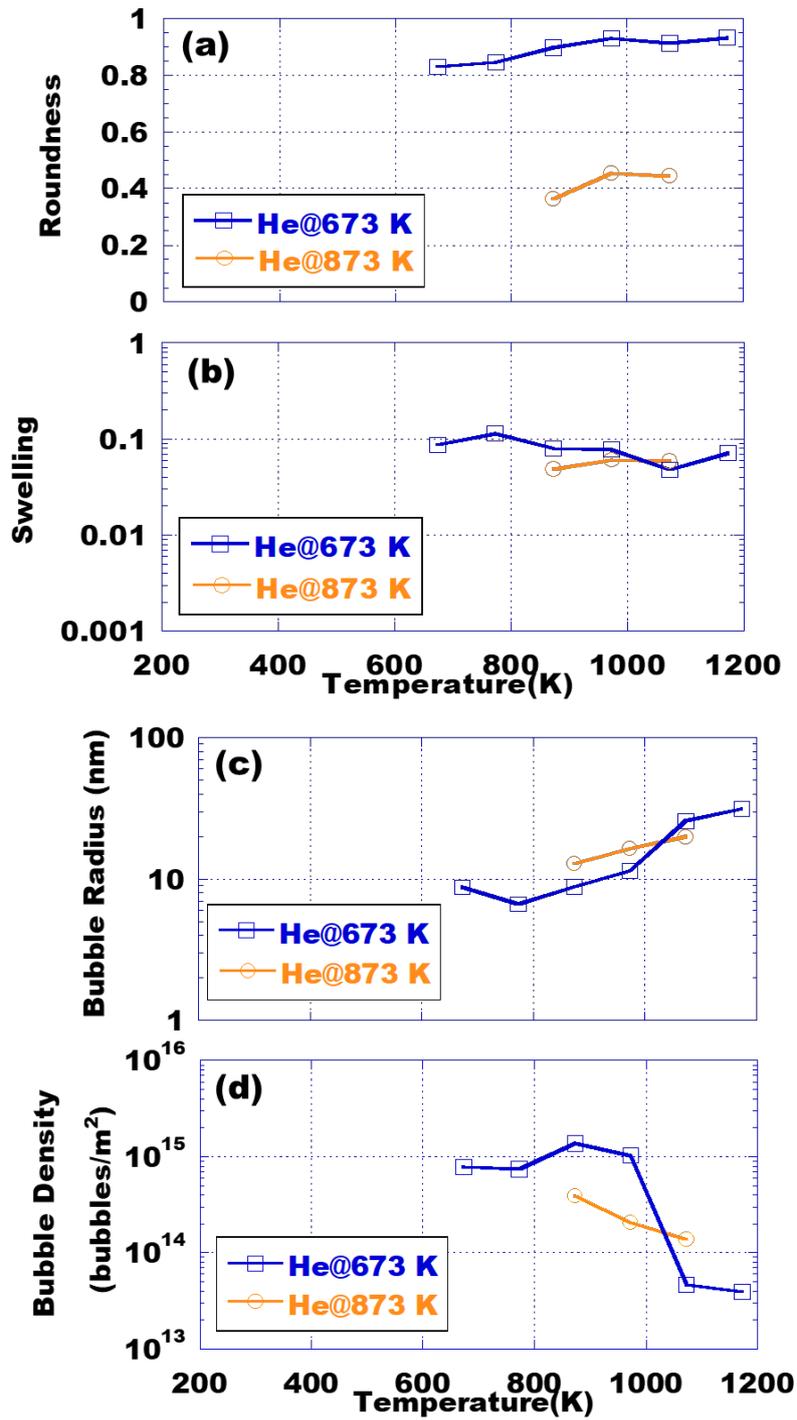


図4-6 673 Kおよび873 Kでヘリウム照射したベリリウム内部のヘリウムバブルにおける
 (a) ヘリウムバブルの真円度, (b) スウェリング率, (c) ヘリウムバブルの平均半径, (d)
 バブル密度の温度依存性

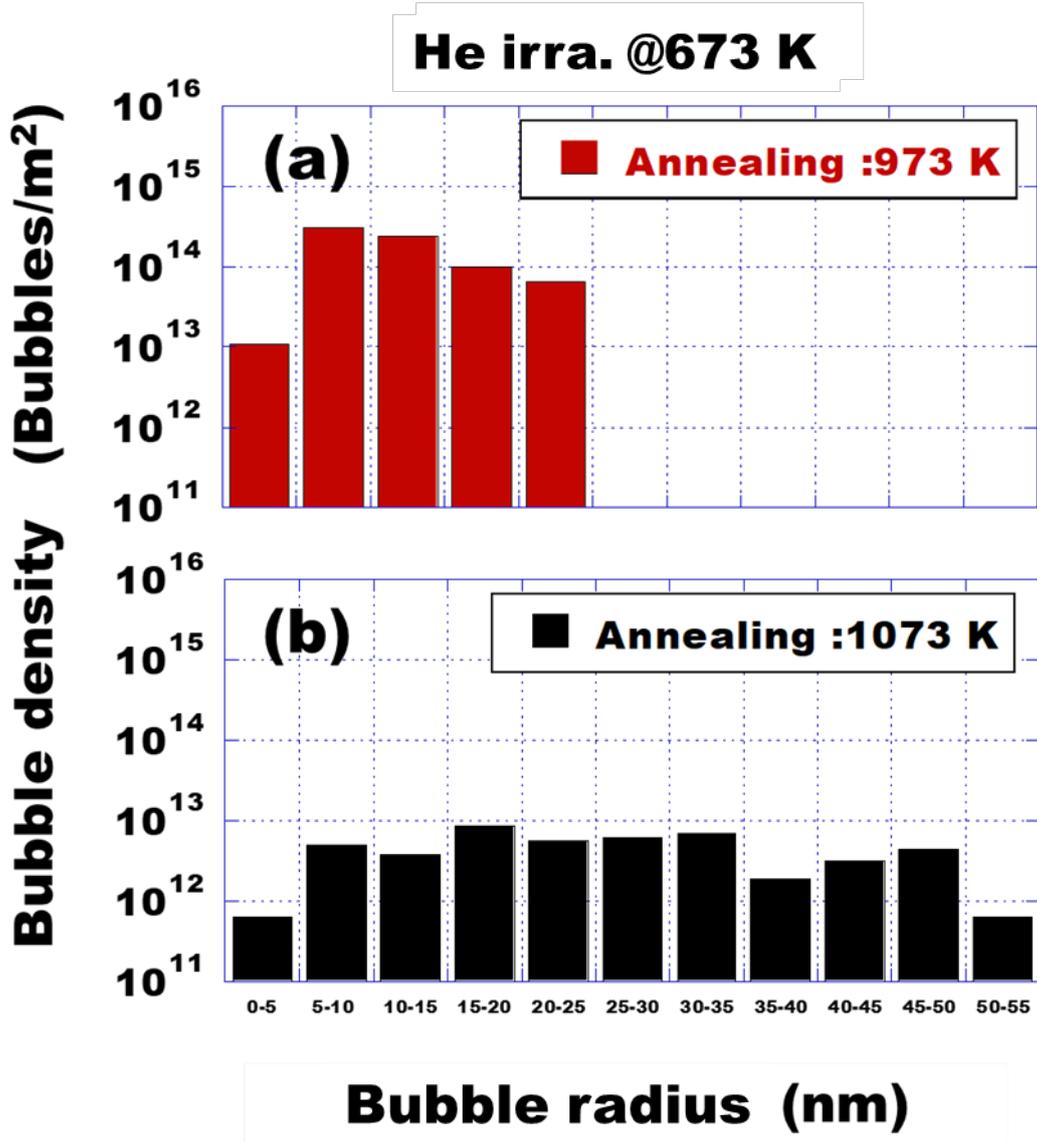


図4-7 673 K照射したベリリウムにおける(a)973 Kで焼鈍したバブル半径のヒストグラムと (b) 1073 Kで焼鈍したバブル半径のヒストグラム

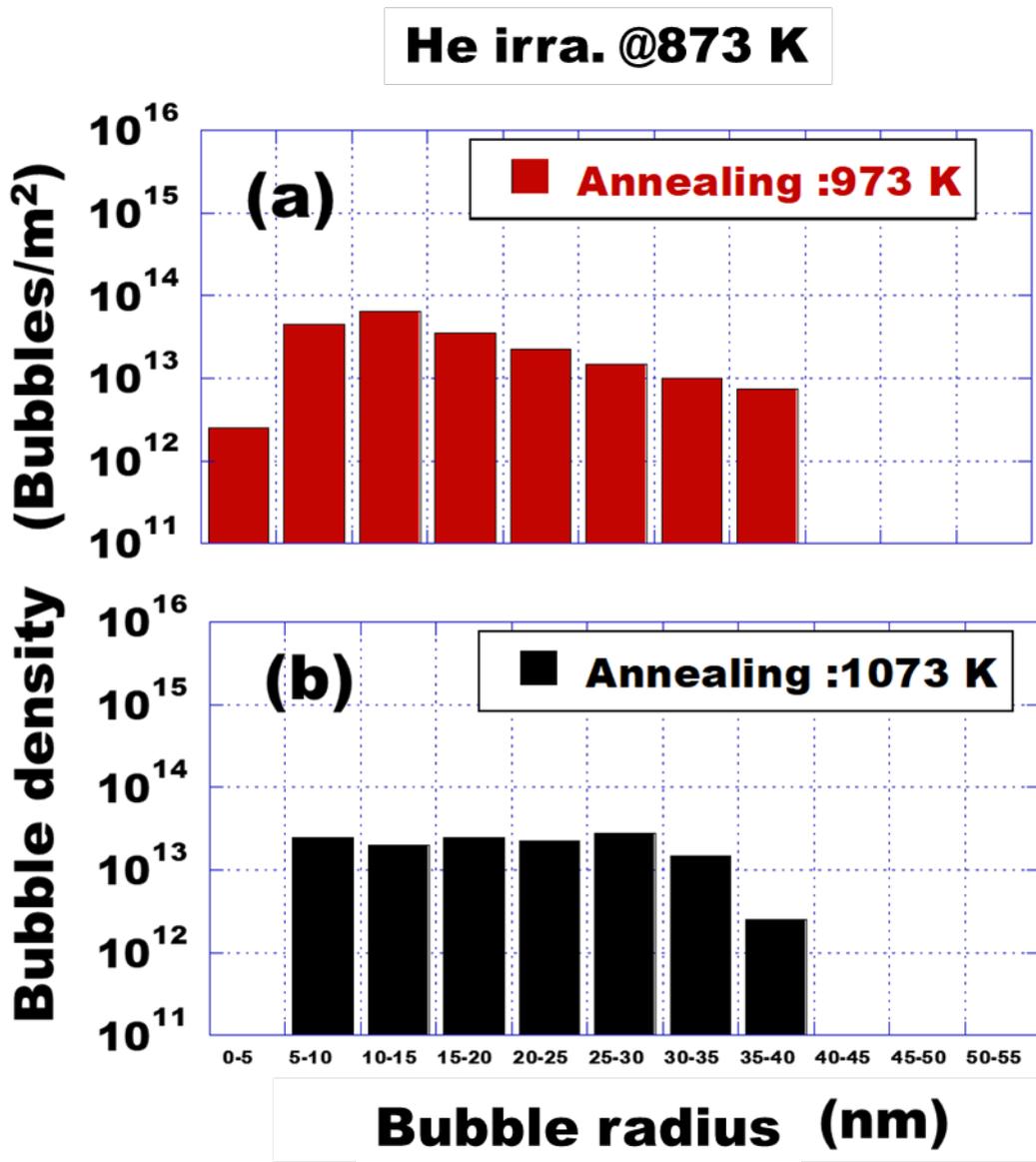


図 4-8 873 K 照射したベリリウムにおける(a)973 K で焼鈍したバブル半径のヒストグラムと (b) 1073 K で焼鈍したバブル半径のヒストグラム

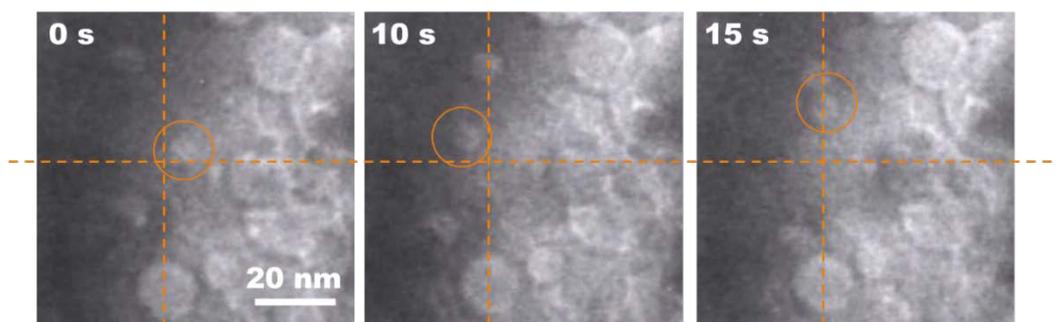
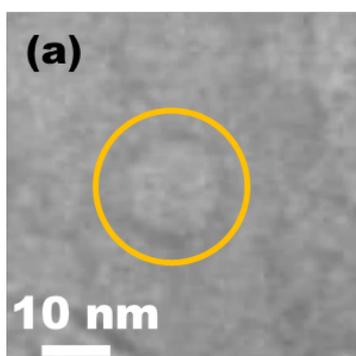


図 4-9 973 K~1073K にかけて移動するヘリウムバブル (丸枠: 移動するバブル, 点線はバブルの移動が分かりやすくするために引いた)

Spherical helium bubble



Bubble migration trajectory

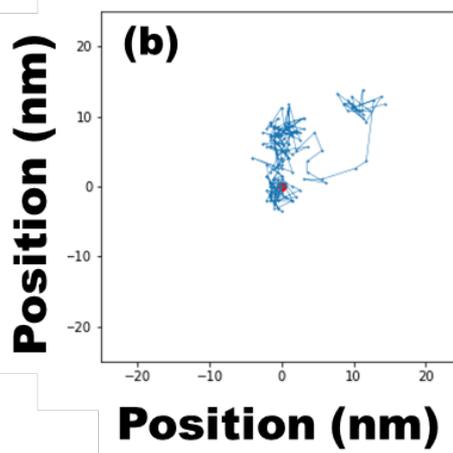


図 4-10 (a) 高圧の球状ヘリウムバブル (真円度 0.96) と (b) 1s ごとに高圧バブル位置をプロットしたバブルの軌跡 (原点が測定開始位置)

Faceted helium bubble **Bubble migration trajectory**

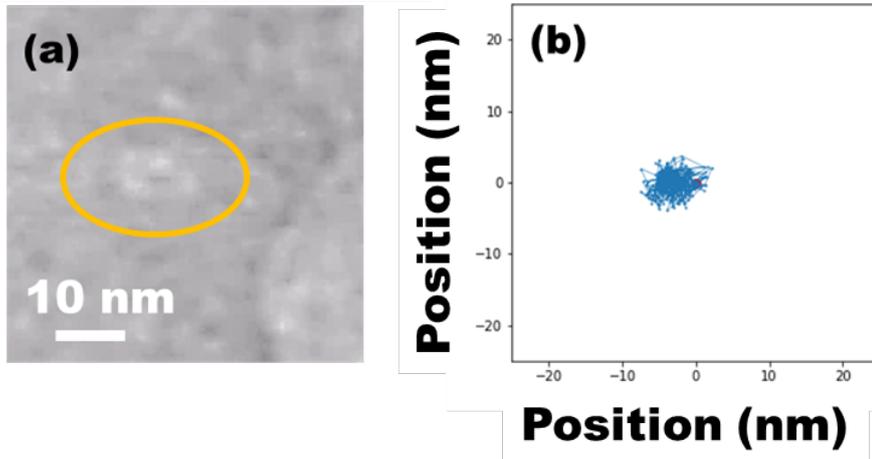


図 4-11 (a) 低圧の晶癖面を持つヘリウムバブル (真円度 0.47) と (b) その 1s ごとにバブル位置をプロットしたバブルの軌跡 (原点が測定開始位置)

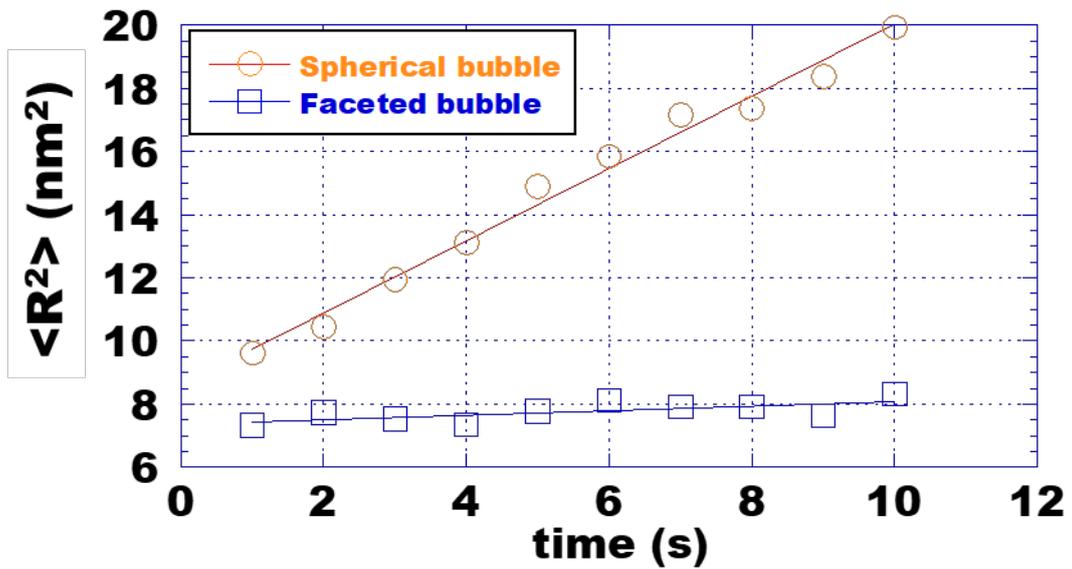


図 4-12 拡散するバブルの平均二乗距離と時間の関係

参考文献

- [1] L.K. Mansur, Correlation of neutron and heavy-ion damage. II. The predicted temperature shift if swelling with changes in radiation dose rate, *J. Nucl. Mater.* 78 (1978) 156–160. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90514-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90514-7).
- [2] J.W. Corbett, L.C. (ed.) C. (ed.) INLES. S.E. Ianniello, V. HELIUM/effec, RADIATION-INDUCED VOIDS IN METALS. Proceedings of the 1971 International Conference Held at Albany, New York, June 9--11, 1971., United States, 1972. <https://doi.org/10.2172/4694493>.
- [3] G.S. WAS, Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys, Springer New York, 2016. <https://books.google.co.jp/books?id=yDGmDAAAQBAJ>.
- [4] H.R. Brager, The effects of cold working and pre-irradiation heat treatment on void formation in neutron-irradiated type 316 stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 57 (1975) 103–118. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(75\)90184-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(75)90184-1).
- [5] G. Wulff, XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 34 (1901) 449 – 530. <https://doi.org/doi:10.1524/zkri.1901.34.1.449>.
- [6] D. V. Bachurin, P. V. Vladimirov, Ab initio study of beryllium surfaces with different hydrogen coverages, *Acta Mater.* 134 (2017) 81 – 92. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.031>.
- [7] P.J. Goodhew, Shapes of pores in metals, *Met. Sci.* 15 (1981) 377 – 385. <https://doi.org/10.1179/030634581790426868>.
- [8] J. H. Evans, THE ROLE OF IMPLANTED GAS AND LATERAL STRESS IN BLISTER FORMATION MECHANISMS, *J. Nucl. Mater.* 76 & 77 (1978) 228–234.
- [9] J.H. Evans, Mechanisms of cavity growth during ion implantation, *Scanning Microsc.* 7 (1993) 837–846.
- [10] A.J. Markworth, On the coarsening of gas-filled pores in solids, *Metall. Trans.* 4 (1973) 2651–2656. <https://doi.org/10.1007/BF02644271>.
- [11] P.J. Goodhew, S.K. Tyler, A. Kelly, Helium bubble behaviour in b. c. c. metals below 0.65T_m, *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 377 (1981) 151 – 184. <https://doi.org/10.1098/rspa.1981.0120>.
- [12] C.A. Walsh, J. Yuan, L.M. Brown, A procedure for measuring the helium density and pressure in nanometre-sized bubbles in irradiated materials using electron-energy-loss spectroscopy, *Philos. Mag. A.* 80 (2000) 1507 – 1543. <https://doi.org/10.1080/01418610008212134>.
- [13] R.F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Springer Science & Business Media, 2011.

- [14] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya, Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy, *Microsc. Res. Tech.* 71 (2008) 626 – 631. <https://doi.org/10.1002/jemt.20597>.
- [15] R.D. Leapman, S. Sun, Cryo-electron energy loss spectroscopy: observations on vitrified hydrated specimens and radiation damage, *Ultramicroscopy.* 59 (1995) 71 – 79. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(95\)00019-W](https://doi.org/10.1016/0304-3991(95)00019-W).
- [16] M. Klimenkov, P. Vladimirov, J. Ho, N. Zimmer, A. Möslang, V. Kuksenko, First simultaneous detection of helium x and tritium inside bubbles in beryllium, 127 (2019) . <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.102754>.

第5章 ベリリウム金属間化合物における重水素保持特性に関する研究

5.1 はじめに

ベリリウム金属間化合物（ベリライド）は、金属ベリリウムより水素補足エネルギーが低く、トリチウムインベントリーを低減できることが明らかになっている[1]。さらに、照射時の耐スウェリング特性、高温下における化学安定性[2,3]においても良好な特性が報告されている。そのため、ベリライドは金属ベリリウムに代わる先進中性子増倍材料として広く認識されている。一方、ITER で利用が考えられているベリリウムにおいて第一壁材料としての利用が考えられているが、上述のベリライドの特性は、ベリリウムよりも優れており、第一壁材料としての利用においても利点になると考えられる。そこで、本研究では、重水素、およびヘリウムの高密度プラズマ照射したベリライドの表面特性変化を金属 Be と比較しながら詳細に調べ、ベリライドのプラズマ対向材料としての適用可能性について検討することを目的とした。

5.2 実験方法

図 5-1 は、カリフォルニア大学サンディエゴ校（UCSD）の PISCES-B である。この装置は、世界で唯一ベリリウム含んだ高密度プラズマ照射が可能な直線型高密度プラズマ発生装置である。図 5-1 は、PISCES-B の装置写真と PISCES-B で試料にプラズマ照射している写真を示した。本研究では、金属 Be、およびベリライドを試料として用い、PISCES-B の各種混合高密度プラズマ曝露実験を行った。なお、ベリライド試料には、量研研究開発機構においてプラズマ焼結法により作製された Be_{12}Ti 、 Be_{12}V を用いた。試料サイズは $\phi 20 \text{ mm}$ で厚さ 15 mm である。図 5-2 にベリリウムを照射台に固定する際の模式図を示す。ベリライドを照射台に固定する際に、可能な限り他の異種原子による影響を抑えるために、ベリリウムで作成したベリリウムキャップとベリリウムアダプターを用いた。各試料を PISCES-B を用いて、純重水素プラズマ（pure D）、および混合プラズマ（D + He (~10%)) に、照射エネルギー $E_i \sim 60 \text{ eV}$ 、試料温度 $T \sim 573 \text{ K}$ で、重水素の照射量が $\Phi_D \sim 5.0 \times 10^{25} / \text{m}^2$ となるまで曝露した。

照射後の試料は、島根大学にて大型グローブボックス内の低速精密切断機にて分割した。分割した試料は、一方を電子顕微鏡（SEM, TEM）による微細組織観察に、他方を重水素保持特性評価のための昇温脱離実験（TDS）に用いた。なお、TEM 観察の為に試料の薄膜化は、量子科学技術研究開発機構六ヶ所サイトの FIB 装置にて実施した。また、照射前後の試料表面組成の評価の為に、同六ヶ所サイトの XPS 装置を用いて試料表面近傍の組成深さ分布測定をあわせて行った。

5.3 Results & Discussion

図 5-3 に、各種プラズマに曝露した金属 Be と 2 種類のベリライド Be_{12}Ti 、 Be_{12}V 試料の電子顕微鏡による表面組織観察の結果を示す。(a) は比較のための未照射試料、(b) は重水素照

射後の試料，(c) は重水素とヘリウムを同時照射した試料である。ベリリウム試料表面には，イオン種に関わらずスパッタリングによる均質で緻密なコーン上の組織が形成することが確認された。それに対して，ベリライド試料においては，その形成が抑制されていることが分かる。特に重水素プラズマに曝した Be_{12}Ti ，および Be_{12}V においては，いずれも顕著な表面構造の変化は観察されず，平滑な表面が維持されることが明らかになった。ただし，TEM による断面微細組織観察では，重水素プラズマに曝したベリライドにおいては，微細なバブルを高密度に含む非晶質層の形成が確認された。

図 5-4 は，(a) 未照射および (b) 重水素，(c) 重水素とヘリウムの各種プラズマに曝露した Be_{12}Ti および Be_{12}V 試料表面近傍の XPS による組成分析の結果である。Be と Ti および V の原子濃度について調べた。図 5-2 (a) からベリライド試料において，未照射試料表面ではベリリウムの濃度が Ti や V よりも高いことが分かる，一方，重水素照射及び重水素とヘリウムの同時照射した場合は，未照射試料と比べて表面深さ約 20 nm まで Ti や V が濃化しているが確認された。特にヘリウムを含んだ同時照射の場合，Ti と V の濃度がベリリウムの濃度よりも高いことが示された。これはベリライド試料において Be の選択的スパッタリングによる Ti や V の濃化が考えられる。

図 5-5 では，プラズマ曝露した各試料からの重水素の脱離スペクトルを示す。pure-D プラズマに曝したベリライド試料は，金属ベリリウムと比較し，脱離ピーク温度は僅かに低いものの，いずれも大きな重水素脱離ピークを有していることがわかった。それぞれの重水素照射した試料からの重水素の総放出量を計算したところ，ベリリウムは $9.1 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ ， Be_{12}Ti は $2.3 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ ， Be_{12}V は $1.5 \times 10^{20} \text{ D/m}^2$ となった。ベリライド試料の重水素の総放出量は金属 Be の 2 倍程度となった。これは，重水素プラズマ照射によってベリライド表面近傍の非晶質層，欠陥や格子の歪が重水素バブルの核形成を容易にしたため，高密度に重水素が捕捉されたためだと考えられる。一方，D+He 混合プラズマに曝したベリライド試料からの重水素脱離ピークは大きく減少した。ベリリウムとベリライド (Be_{12}Ti ， Be_{12}V) の重水素保持量はそれぞれ $9.0 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ ， $6.4 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ ， $3.5 \times 10^{19} \text{ D/m}^2$ であった。混合プラズマで曝露したベリライド試料の重水素保持は，プラズマ中への He の混合により金属 Be の 1/2 程度となることが明らかになった。金属 Be と比較した際のベリライド試料の低い水素保持量は，数 keV オーダーの重水素イオン照射実験[3]においても確認されており，ベリライドはトリチウムリテンション抑制の観点から良好な特性を示している。

ヘリウムを混合したプラズマを曝露させたベリライドは，単独重水素プラズマ照射と比べて重水素総放出量が半分以上低下することが分かった。W において，ヘリウムと重水素を混合プラズマ照射した場合，W 試料内部は，ヘリウムバブルのチャネリングによる重水素放出がおき，大きく重水素保持量が低下した報告がある[4]。ヘリウムを含んだ混合プラズマ曝露を受けたベリライド試料において，同様にヘリウムバブルによるチャネリングが起きたために重水素保持量が大きく減少したと考えられる。

5.4 まとめ

ベリリウム金属間化合物であるベリライド (Be_{12}Ti , Be_{12}V) のプラズマ対向材料としての適用可能性を検討するべく、ベリリウムを比較対象として、直線型高密度プラズマ発生装置である PISCES-B で曝露実験を行い、そのガス保持特性と表面組織を分析・評価した。

- ✓ ベリリウム試料においてイオン種にかかわらず、試料表面にコーン状の組織が確認された。それに対して、ベリライド試料では、その形成が抑制されたことが分かった。TEM による断面微細組織観察では、重水素プラズマに曝したベリライドにおいては、微細なバブルを高密度に含む非晶質層の形成が確認された。
- ✓ 重水素及び同時照射したベリライド試料を XPS にて分析したところ、未照射試料と比べて深さ約 20 nm まで V と Ti が濃化していることが確認された。特にヘリウムを含んだ同時照射では、Ti と V の濃度がベリリウムの濃度よりも高いことが示された。
- ✓ 重水素プラズマ照射したベリリウム試料及びベリライド試料の昇温脱離スペクトルを得た。その試料からの重水素の総放出量を計算したところ、ベリリウムは 9.1×10^{19} D/m², Be_{12}Ti は 2.3×10^{19} D/m², Be_{12}V は 1.5×10^{20} D/m² となった。ベリライド試料の重水素の総放出量は金属 Be の 2 倍程度となった。
- ✓ 重水素及びヘリウムの混合プラズマに曝したベリライド試料は単独重水素照射した結果と比較して重水素脱離ピークは大きく減少した。ベリリウムとベリライド (Be_{12}Ti , Be_{12}V) の重水素保持量はそれぞれ 9.0×10^{19} D/m², 6.4×10^{19} D/m², 3.51×10^{19} D/m² であった。混合プラズマで曝露したベリライド試料の重水素保持は、プラズマ中への He の混合により金属 Be の 1/2 程度となることが明らかになった。

以上の結果からベリライドは、ヘリウムと水素同位体が共に飛来してくる炉内環境において表面組織形成とガス保持特性の観点からベリリウムよりも優れていることから、プラズマ対向材料としての適用可能性はあると考えられる。しかしその一方で金属間化合物は、一般的に脆いため、プラズマ対向材料としての利用は機械的特性や化学的特性なども加味しながら総合的に判断する必要がある。



図 5-1 左図：カリフォルニア大学サンディエゴ校（UCSD）の PISCES-B
 右図：試料（朱色）にプラズマ照射を行っている写真

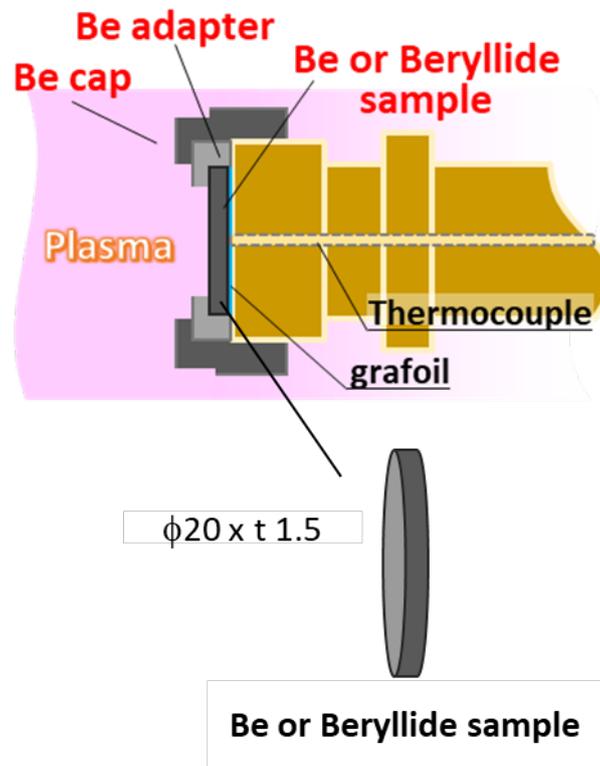


図 5-2 PISCES-B の試料台にベリリウム試料を固定した際の模式図

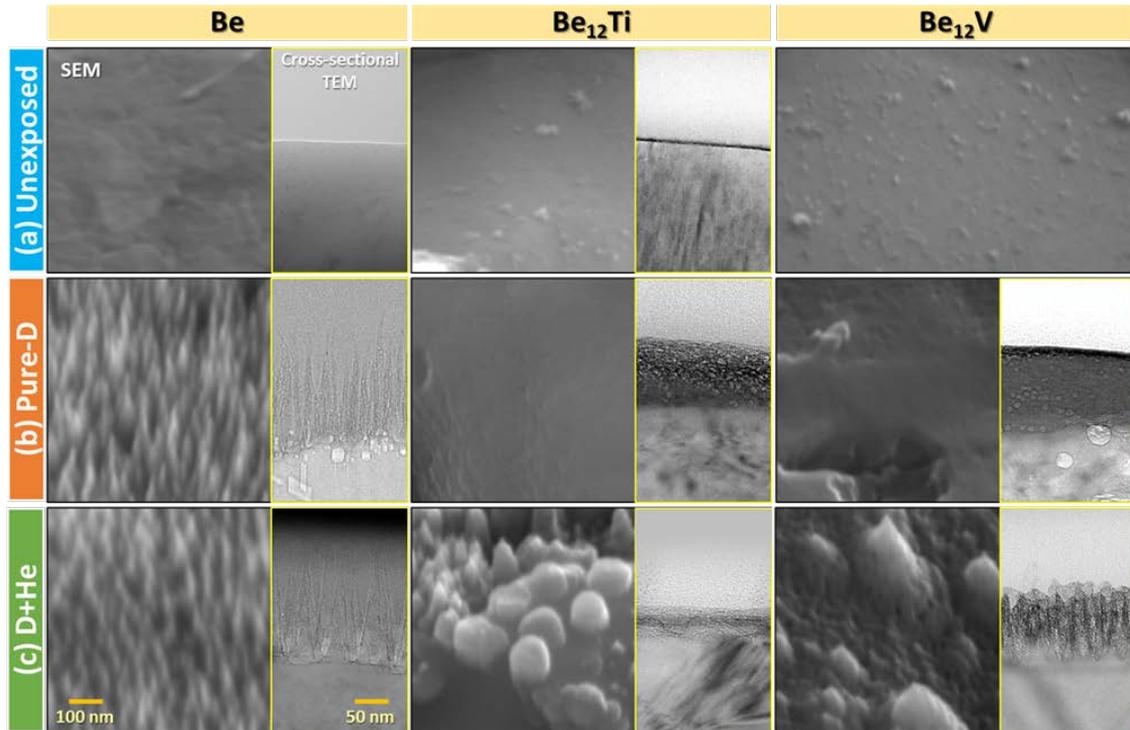


図 5-3 (a) 未照射および (b) 重水素, (c) 重水素とヘリウムの種類プラズマに曝露した金属ベリリウム, およびベリライド(Be₁₂Ti, Be₁₂V) 試料の SEM 観察による表面組織と, FIB 薄膜化加工後の TEM 観察による断面微細組織

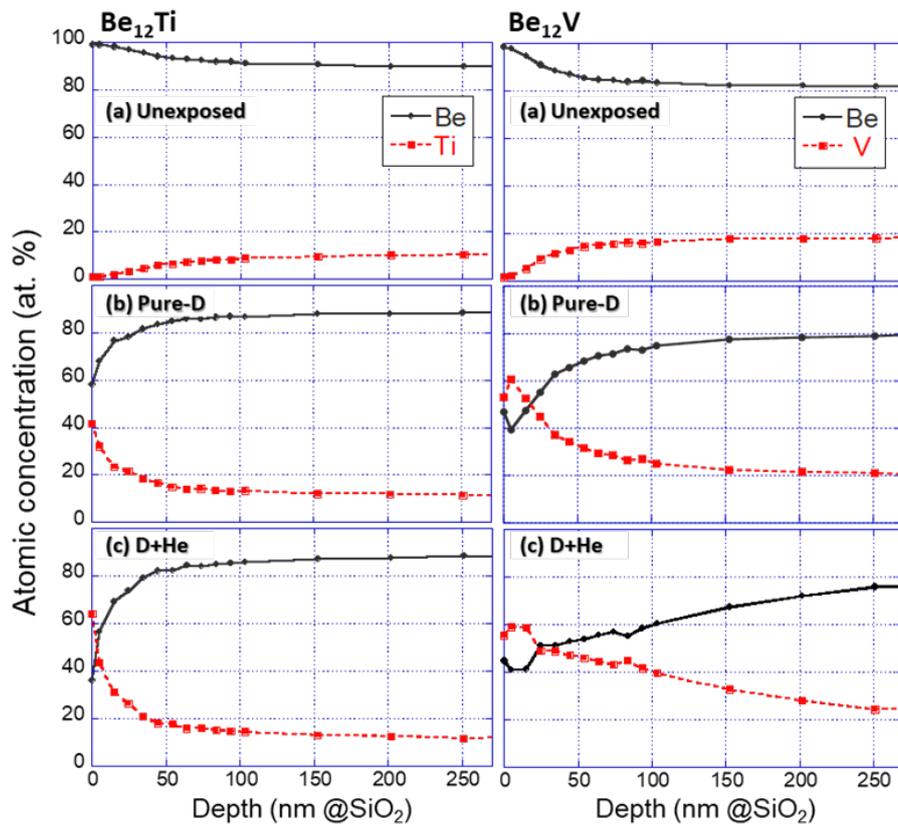


図 5-4 (a) 未照射および (b) 重水素, (c) 重水素とヘリウムの種類プラズマに曝露した Be_{12}Ti および Be_{12}V 試料表面近傍の XPS による組成分析の結果

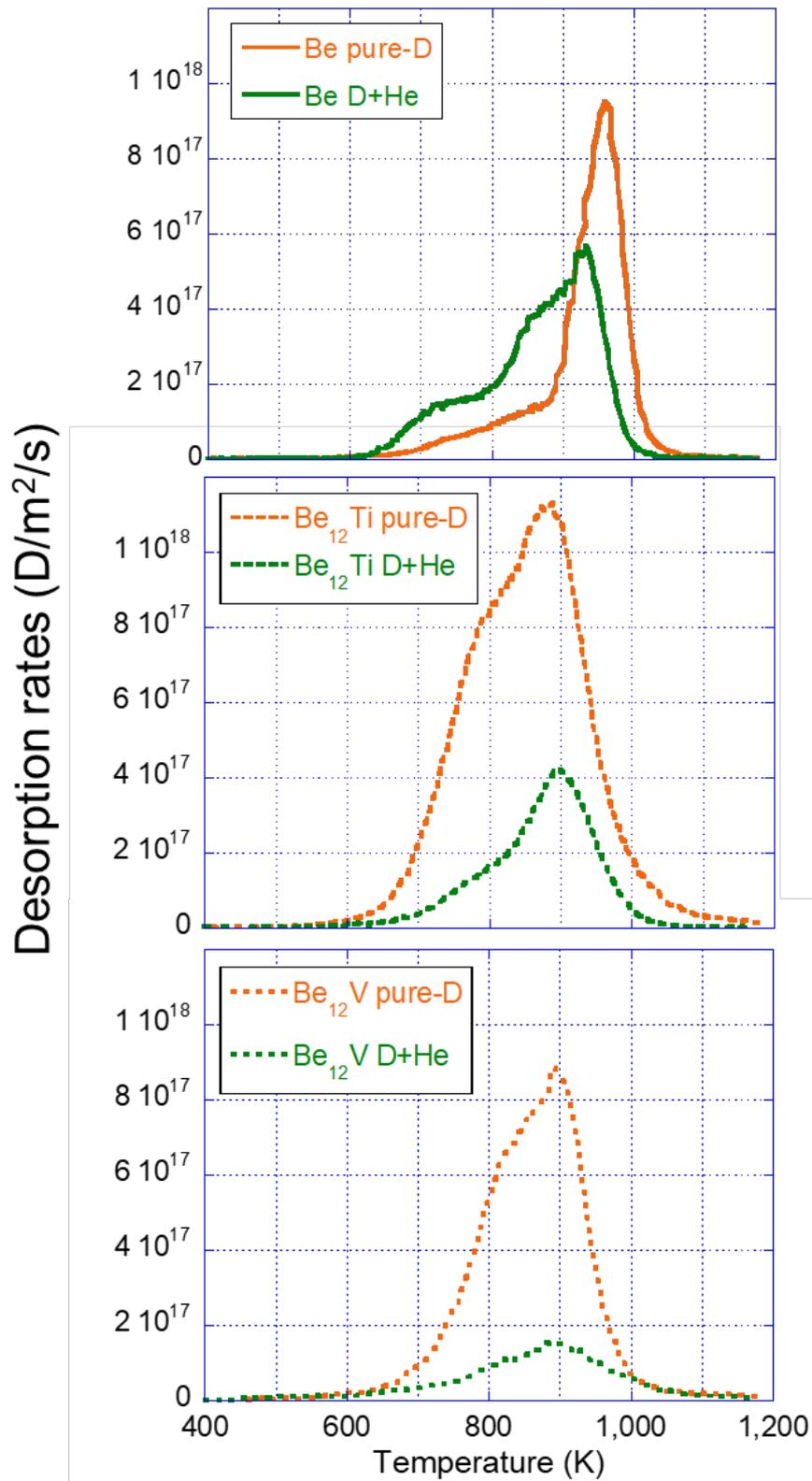


図 5-5 重水素及び重水素とヘリウム混合プラズマに曝したベリリウム及びベリライド (Be₁₂Ti, Be₁₂V) 試料からの重水素脱離スペクトル

参考文献

- [1] Y. Fujii, M. Miyamoto, J.-H. Kim, M. Nakamichi, N. Murayoshi, H. Iwakiri, Hydrogen retention behavior of beryllides as advanced neutron multipliers, *Nucl. Mater. Energy.* 9 (2016) 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.03.001>.
- [2] M.M. Nakamura, J.H. Kim, M. Nakamichi, Y. Someya, K. Tobita, Y. Sakamoto, R. Hiwatari, Modeling of chemical reactions of beryllium/beryllide pebbles with steam for hydrogen safety design of water-cooled DEMO, *Fusion Eng. Des.* 136 (2018) 1484–1488. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.039>.
- [3] M. Nakamichi, J.H. Kim, M. Miyamoto, Fabrication and characterization of advanced neutron multipliers for DEMO blanket, *Nucl. Mater. Energy.* 9 (2016) 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.006>.
- [4] M. Miyamoto, D. Nishijima, M.J. Baldwin, R.P. Doerner, Y. Ueda, K. Yasunaga, N. Yoshida, K. Ono, Microscopic damage of tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasma in PISCES and its impacts on retention property, *J. Nucl. Mater.* 415 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.008>.

第6章 総論

本研究では、プラズマ対向材料としてのベリリウムに対して、重水素とヘリウムのイオン照射を行い、そのガス保持特性と微細組織変化を照射下および昇温下でその場観察を行い、ガス保持特性と微細組織変化の相関性に関する知見を得た。また、ベリリウムよりも水素保持特性、高温下における化学安定性が優れているベリライド試料がプラズマ対向材料としての適用可能性を検討するために直線型高密度プラズマ発生装置 PISCES-B を用いて、プラズマ曝露実験を行い、そのガス保持特性と微細組織を調査および評価を行った。以下に本研究で得られた結果を箇条書きで記しておく。

- (1) プラズマ対向材料としてのベリリウムにおけるガス保持特性と微細組織挙動の調査
ベリリウムに対して重水素およびヘリウム照射を行い、そのガス保持特性をその場観察 TEM を用いた微細組織観察から調査したところ以下の知見が得られた。
 - ✓ STEM-EELS によるバブル内部の直接的な元素分析によって、バブルには照射に対応した重水素ガス及びヘリウムガスが含まれていることが明らかになった。
 - ✓ TDS と TEM の比較から、重水素照射及びヘリウム照射したベリリウムにおいて、ガス放出とバブルには相関性が見られた。特に高温域のガス放出に関しては、バブルの消滅に伴ってガス放出が起きていることが示唆された。
 - ✓ 重水素及びヘリウム照射したベリリウムの微細組織挙動を比較したところ、高温域の消滅挙動に明らかな違いが見られた。重水素バブルは重水素原子および空孔の脱離に伴う収縮そして消滅するのに対して、ヘリウムバブルは、ヘリウムバブルの移動に伴う、バブルの合体・成長とバブルの瞬間的な消滅が起きていることが考えられた。
 - ✓ ベリリウム内部における重水素とヘリウムの安定性をガス放出スペクトルから求められる見かけの脱離の活性化エネルギーの観点から評価した。重水素とヘリウムの第二ピークの脱離の活性化エネルギーは、それぞれ 0.45 eV と 0.82 eV であることが示された。

ITER のプラズマ・壁相互作用のシミュレーションにおける重水素バブルとヘリウムバブルの取り扱いをする上でそれぞれを分けて考える必要である。特に ITER の運転温度以上の高温下でバブルの挙動に大きな違いが見られたため、事故時核融合炉の安全・安定な運転においてバブル振る舞いは重要となることが考えられる。

- (2) ベリリウムにおけるバブルの成長過程に与える圧力の影響

STEM-EELS によってバブルの形状と内部のガス圧を評価し、形状によってバブルの圧力の分類分けを行った。昇温下において圧力が異なるバブルの成長を観察・分析をし

たところ以下の知見が得られた

- ✓ ヘリウム照射を行ったベリリウム中に形成された晶癖面をもつヘリウムバブルと球状のヘリウムバブルの形状評価とバブル内圧評価を行った。晶癖面をもつバブルでは、真円度は0.66、バブル内部のヘリウム密度は 0.4×10^{21} He/m²、バブル内圧は75MPaであった。一方、球状のヘリウムバブルでは、真円度は0.86、バブル内部のヘリウム密度は 0.9×10^{21} He/m²、バブル内圧は149 MPaであった。バブルの形状とバブル内部の圧力に相関性があり、球形バブルは高圧であることが分かった。
- ✓ 673 K および 873 K でヘリウム照射をベリリウムに行い、その後室温から 1173 K まで昇温に伴うバブルの変化を観察した。673 K と 873 K でヘリウム照射したベリリウムの内部に形成されたバブルの形状はそれぞれ球状バブルと晶壁面を持つバブルであった。673 K のヘリウム照射によって形成されたバブルは高圧のヘリウムバブル、873 K のヘリウム照射によって形成されたバブルは低圧のヘリウムバブルが形成したことが考えられる。
- ✓ 高圧のヘリウムバブルと低圧のヘリウムバブルの成長具合は大きく異なっており、973 K から 1073 K にかけては、球状のヘリウムバブルつまり高圧のバブルは、バブルサイズとバブル密度が大きく変化したのに対して、晶壁面を持つヘリウムバブルつまり低圧のバブルの昇温下におけるバブルサイズ・バブル密度の変化はわずかであった。高圧のヘリウムバブルの方がバブルの成長が促進されることが示唆された。
- ✓ 973 K から 1073 K において、ヘリウムバブルの拡散が確認された。ここで真円度 0.99 の高圧ヘリウムバブルと真円度 0.47 の低圧ヘリウムバブルに着目し、バブルの拡散係数を評価したところ、それぞれの拡散係数は 2.8×10^{-19} m²/s と 3.3×10^{-20} m²/s であった。高圧のヘリウムバブルが活発に拡散することでバブルの成長が促進したことが考えられた。

ITER における第一壁材料であるベリリウムにおいて、ヘリウムバブルの内圧によってそのバブルの移動度に影響を及ぼすことが明らかとなった。ITER の第一壁材料は、稼働中では 400 K ほどで材料内部には内圧が高いバブルが多く形成されることが予測される。そのため、プラズマから受ける局所的な温度上昇によって、ベリリウム内部のバブルの成長が促進し、材料特性が変化することが懸念される。運転時には、時々刻々と変化する材料状況を把握し適切な対処をする必要があることから、今回得られた知見は、プラズマ・壁相互作用や材料予測のためのシミュレーションに貢献できると考える。

(3) ベリリウム金属間化合物における重水素保持特性に関する研究

ベリリウム金属間化合物であるベリライド (Be_{12}Ti , Be_{12}V) のプラズマ対向材料としての適用可能性を検討するべく、ベリリウムを比較対象として、直線型高密度プラズ

マ発生装置である PISCES-B で曝露実験を行い、そのガス保持特性と表面組織を分析・評価した。以下に得られた知見を示す。

- ✓ ベリリウム試料においてイオン種にかかわらず、試料表面にコーン状の組織が確認された、それに対して、ベリライド試料では、その形成が抑制されたことが分かった。TEM による断面微細組織観察では、重水素プラズマに曝したベリライドは、微細なバブルを高密度に含む非晶質層の形成が確認された。
- ✓ 重水素及び同時照射したベリライド試料を XPS にて分析したところ、未照射試料と比べて深さ約 20 nm まで V と Ti が濃化していることが確認された。特にヘリウムを含んだ同時照射では、Ti と V の濃度がベリリウムの濃度よりも高いことが示された。
- ✓ 重水素プラズマ照射したベリリウム試料及びベリライド試料の昇温脱離スペクトルを得た。その試料からの重水素の総放出量を計算したところ、ベリリウムは 9.1×10^{19} D/m², Be₁₂Ti は 2.3×10^{19} D/m², Be₁₂V は 1.5×10^{20} D/m² となった。ベリライド試料の重水素の総放出量は金属 Be の 2 倍程度となった。
- ✓ 重水素及びヘリウムの混合プラズマに曝したベリライド試料は単独重水素照射した結果と比較して重水素脱離ピークは大きく減少した。ベリリウムとベリライド (Be₁₂Ti, Be₁₂V) の重水素保持量はそれぞれ 9.0×10^{19} D/m², 6.4×10^{19} D/m², 3.5×10^{19} D/m² であった。混合プラズマで曝露したベリライド試料の重水素保持は、プラズマ中への He の混合により金属 Be の 1/2 程度となることが明らかになった。

第一壁材料としてのベリライドは、炉内で水素とヘリウムが同時に飛来する環境下においては、ベリリウムよりも材料表面組織およびガス保持特性の観点から良好な特性を持つことから、プラズマ対向材料としての適用可能性はあると考えられる。しかしその一方で金属間化合物は一般的に脆く、またベリライドに含まれる Ti や V などはベリリウムよりも高い電子密度を持つ添加元素などは、ITER の安全・安定な炉運転に影響を与えることから、第一壁材料として使用については、総合的に判断する必要がある。

今後の展望

本研究では、イオン銃直結型のその場 TEM でバブルのガスとバブルの挙動には、強い相関性があることを明らかにした。今後は、さらなるバブルとガスの相関性の調査と、より実機環境下に近い重水素とヘリウムを保持したベリリウムの振る舞いを明らかにしていく。

現在、その場観察 TEM に QMS を取り付けることによって、微細組織変化とガス放出挙動を同時観測できる TEM-QMS による研究を進めている。また、京都大学化学研究所にある STEM-EELS 内で昇温実験を行い、昇温下においてバブル内のガス分布を調査している。この TEM-QMS と STEM-EELS の実験から既にベリリウムの重水素バブルの消滅挙動について、新たな知見が得られている。実機環境下でのバブルの振る舞いを理解するために、イオン照射装置を使い、ベリリウム中に重水素とヘリウムを保持させたときのバブルについても調査している。こちらについても既に STEM-EELS によって重水素とヘリウムの分布結果を得ている。重水素とヘリウム照射を行ったベリリウムのバブルは、バブル内にヘリウムが存在し、バブル表面に重水素が偏在することが明らかとなっている。さらに研究を進め、バブル表面にある重水素はベリリウムと結合し、ベリリウム水素化物が形成されているかどうか調べていく予定である。

バブルの振る舞いを明らかにすることで、将来の核融合炉の実現やバブルの形成が予想される原子炉や宇宙工学分野の発展への貢献を望む。

謝辞

本研究を遂行するのにあたり、学部生から博士後期課程までの6年間お世話になり、研究方針から研究発表、論文執筆に至るまでご指導いただきました宮本光貴准教授には、心から感謝の意を表し、お礼の言葉を申し上げます。柔軟な発想から生まれる研究や課題解決は自身にとって大変勉強になりました。宮本先生には、様々なご迷惑をおかけしました。また多くのご迷惑をかけてしまい自分自身の不甲斐なさを感じています。宮本先生は、温かいかつ厳しく指導していただきました。改めてここに心からお礼申し上げます。まだまだ未熟な点が多くありますが今後ともよろしく願いいたします。

本研究過程において、日頃よりTEM、欠陥や研究に関する有益な情報・イベントなど様々なご指導・ご助言をくださいました荒河一渡教授に深く感謝いたします。今後の先生のご活躍、NEXTAの発展と睡眠時間の確保を心より願っております。

本研究を遂行するのにあたり、STEM-EELSによる分析において、ご助言や指導してくださりました京都大学化学研究所の治田充貴准教授、倉田博基教授にはここから感謝いたします。治田先生から聞ける博士課程の話や研究者に関するお話は、同じ研究者仲間ほとんどいない自分にとっては面白く自身のためになりました。

ベリリウム試料の提供および薄膜試料作成において、QSTの中道様、金様および黒滝様には心から深く感謝いたします。来年度より是非ともよろしく願い致します。

核融合研究所の時谷政行准教授には、核融合炉に関するご助言やご指導を頂きました。また核融合研究所の訪問した際にはLHDの見学などご配慮いただきありがとうございます。ありがとうございました。

森戸茂一教授、山田容土教授、廣光 一郎教授には、自身の研究について多くのご助言ご指導をくださり大変ありがとうございました。

長きにわたり、同じ研究室で切磋琢磨し、研究を進めるのみではなく、学生生活全般を充実したものにしてくださりました藤井先輩 (Mr. perfect human)、永島先輩 (戦略家)、清水先輩 (鉄の女)、東先輩 (陽キャラ)、松田君 (ワードセンスがすばらしい)、深津君 (ボルトリング)、蔭山君 (トークが止まらない)、松本君 (にゃんこ、努力家)、鈴木さん (唯一の博士同期)、田中君 (ゲーマー)、井上君 (来年度頑張る)、松原君 (ぐっすり寝てください)、原君 (逆張り)、江川君 (ギターしてね)、澤江君 (創作楽しみにしています)、佐野君 (運動しよう)、布野君 (天然)、花本君 (忍耐の漢)、小宅君 (寝てください)、白須君 (読書家)、そして宮本研B4の孕石君、庄中君、俵君、NEXTAの木村君、赤穂君、中尾君、水谷君には、楽しい時間を過ごさせていただきました心より感謝いたします。

最後に、これまで私を支えてくれました家族には心から感謝の意を表します。