

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K06993

研究課題名(和文) タングステン中の空孔型欠陥による水素捕獲とその水素による成長促進効果の研究

研究課題名(英文) Study of hydrogen trapping at vacancy-type defects in tungsten and their growth promote effect by hydrogen

研究代表者

大澤 一人(Ohsawa, Kazuhito)

九州大学・応用力学研究所・助教

研究者番号：90253541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：タングステンは将来実用化が期待されている核融合炉内で使用される構造材料である。そして、燃料として使用される三重水素は放射性同位元素で、そのタングステン材料中での残留が心配されている。タングステン中の空孔や空孔集合体は水素同位元素の主要な捕獲サイトである。そこで、空孔クラスターの安定構造や成長過程を計算機シミュレーションを使って研究した。その結果、タングステン中の空孔クラスターの安定化には不純物が貢献していることがわかった。特に酸素の役割が重要と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

計算上は結合しないと考えられたタングステン空孔が、不純物を捕獲することで安定化し空孔クラスターの成長が促進されることがわかった。本研究は核融合炉材料の基礎的な研究に貢献できたと考える。また、不純物による安定化は他の金属でも見られることから、陽電子寿命測定実験などで観察される空孔クラスターの成長に対して新しい解釈を提案することになる。さらに、同じBCC金属である鉄について同様の計算を行い、タングステンと比較してその類似点や相違点を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Tungsten shows promise as structural material used in fusion reactors in the future. Tritium used in the reactor as fuel is radioisotope and we are worried about its large amount of retention in the tungsten specimen. Vacancy and vacancy cluster in tungsten are main trap sites of the hydrogen isotope. So, their stable structures and growth process in tungsten specimen are studied by numerical simulations. As a result, impurities in the metal contribute to the stabilization of the vacancy clusters. In particular, oxygen play an important role in the stabilization.

研究分野：物性

キーワード：核融合材料 タングステン 空孔 第一原理計算 不純物 水素 ヘリウム 鉄

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

タングステンは融点が高い、水素溶解度が極めて低いなど優れた特性を持つために、激しいプラズマ粒子の照射を受ける核融合炉の部品の1つ「ダイバーター」の被覆材料としての利用が期待されている。しかし、模擬的な重水素の照射実験からはかなりの量の水素同位体がタングステン試料内に残留することが報告されている。特に、核融合反応の燃料である三重水素は放射性同位元素であるために、炉材料内の残留量の上限が厳しく制限されている。水素同位体の主要な捕獲サイトはプラズマ照射の際に弾き出しで形成された空孔型欠陥である。しかも、タングステン空孔(V)は他の金属にはない水素との特異な相互作用や空孔クラスターの特性が報告されている。それは計算上空孔には12個もの水素が捕獲されること、また空孔間の結合が弱く二原子空孔(V₂)が不安定なことである。そこで本研究では計算(第一原理計算)と実験(陽電子消滅実験)を組み合わせることで、タングステン中の空孔クラスターの安定構造やその成長過程について研究する。

2. 研究の目的

タングステン中の空孔や空孔クラスターの安定構造を求める。さらに、それらの空孔型欠陥と不純物(水素、ヘリウム、炭素、窒素、酸素)の相互作用を計算する。特に、炭素、窒素、酸素は不可避の不純物と呼ばれ微量ながら金属中には必ず残留するとされている元素である。さらに、タングステン結晶中の不純物の移動経路を追跡することで、結晶中の不純物の拡散のしやすさについても研究した。このような計算をすることで、本来は不安定と考えられるタングステンの空孔クラスターが成長してゆく原因を不純物の存在を使って説明する。また、遷移金属と同じBCC構造を持つ金属についても計算し比較した。特に構造材料として、また照射環境下でもよく使われる材料としてでも重要な鉄に関しては空孔クラスターの安定構造などを詳しく計算し、タングステンと比較した。

3. 研究の方法

金属中の空孔や空孔クラスターの安定構造、および不純物元素との相互作用エネルギーなどは第一原理計算で求めた。計算コードはVASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)を使った。タングステン中の空孔クラスターは大きなサイズのものを扱ったので、周期的境界条件の影響を低減するためにほとんどの場合は大きな計算セル、BCC格子で6×6×6×2=432原子のものを使った。

結晶中の空孔をV、n個の空孔で構成される空孔クラスターをV_nと表す。安定構造を計算する際は最安定構造の他にも第二、第三の準安定構造も探索して見損じのないようにした。

次に、本研究で定義した各種の結合エネルギーを示す。結晶中にあるn個の空孔の結合エネルギーは

$$nE(V) - \{E(V_n) + (n-1)E_0\} \quad (1)$$

と定義した。Eは系全体の凝集エネルギーを表す関数で、例えばE(V_n)は結晶中に空孔クラスターV_nを含む系のエネルギーに対応する。またE₀は格子欠陥や不純物を含まない完全結晶のエネルギーである。また、結合エネルギーは正のとき安定で空孔間に引力がはたらくものとする。

空孔Vに不純物Xが結合して空孔不純物複合体VXを作るときの結合エネルギーを

$$E(V) + E(X) - \{E(VX) + E_0\} \quad (2)$$

とする。ここでE(X)は侵入型格子間原子である不純物Xを1個含む結晶のエネルギーである。

空孔不純物複合体VXにさらに空孔がn-1個結合する時の結合エネルギーを

$$E(VX) + (n-1)E(V) - \{E(V_nX) + (n-1)E_0\} \quad (3)$$

とする。ここでV_nXはn個の空孔で構成される空孔クラスター中に不純物Xが捕獲されている状態を示す。

最後に二原子空孔V₂に水素がk個捕獲されたときの結合エネルギーである。

$$E(V_2) + kE(H) - \{E(V_2H_k) + kE_0\} \quad (4)$$

ここではE(V₂)二原子空孔、E(H)は格子間原子の水素を1個含む結晶のエネルギーを表す。

金属格子中を水素や不純物が移動する際のエネルギー障壁を計算した。侵入型格子間原子である不純物は結晶格子内では図1のようにT-siteかO-siteと呼ばれる比較的対称性の高い位置に存在する。どちらが選択されるかは不純物の種類に依存する。隣接する安定なサイト間を移動する不純物の遷移経路やエネルギー計算は8個のサンプル点をとって行った。そこでは、このような計算には定評があるnudged elastic band法を使った。

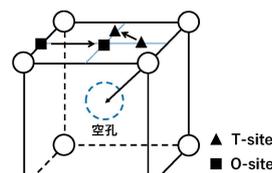


図1 BCC格子内の不純物サイトと遷移経路

4. 研究成果

(1) BCC 金属中の二原子空孔の安定構造

BCC 金属中の二原子空孔は図 2 のように 2 つの空孔が $\langle 111 \rangle$ か $\langle 100 \rangle$ 方向に並ぶ。どちらが安定かは金属によって異なり $\langle 111 \rangle$ 配置が安定なのはバナジウム、クロム、モリブデン、 $\langle 100 \rangle$ が安定なのは鉄、ニオブ、タンタルである。ところがタングステンだけはどちらの配置も不安定である。式(1)より結合エネルギーは $\langle 111 \rangle$ 配置が -0.126eV 、 $\langle 100 \rangle$ 配置が -0.450eV である。比較的安定なのは $\langle 111 \rangle$ 配置の方であるものの空孔間の結合エネルギーは不安定を示す負である。

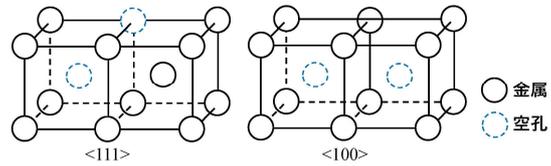


図 2 BCC 金属中の二原子空孔の安定構造 $\langle 111 \rangle$ 配置と $\langle 100 \rangle$ 配置

(2) タングステン空孔クラスターの安定構造と結合エネルギー

タングステン中の空孔クラスターの安定構造を図 3 に示す。実際は V_{12} まで計算したがここでは最安定構造を抜粋して V_4 、 V_6 、 V_8 、 V_{10} の構造を示す。空孔のクラスターの形状は比較的球形に近いものが安定であった。平面的な空孔型転位ループ状の構造についても計算した。しかし、この程度の大きさでは安定ではなかった。球形に近いものが安定なのは、表面積を小さくすることで表面エネルギーを低くすることに対応していると思われる。図 4 は式(1)で計算したタングステン中の空孔クラスターの結合エネルギーを示す。 V_2 と V_3 の結合エネルギーは負であるために不安定である。しかしながら、 V_4 よりも大きな空孔クラスターは安定化し、それ以降は自発的に成長が続くものと考えられる。

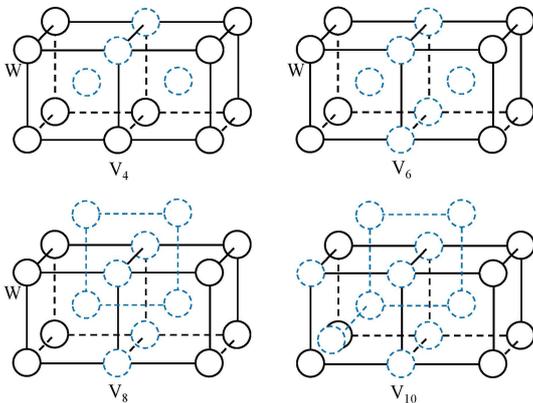


図 3 W 中の空孔クラスター V_n の最安定構造 (抜粋)。破線が空孔である。

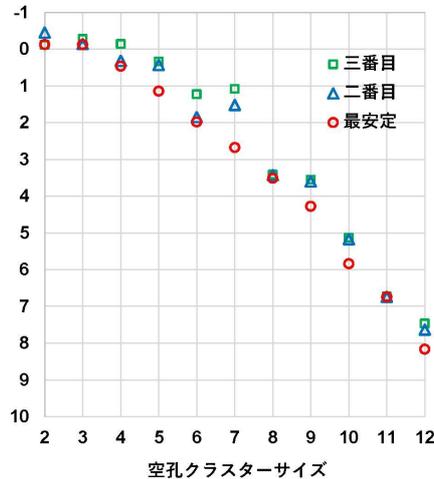


図 4 W 空孔クラスターの結合エネルギー

(3) タングステン中の空孔と不純物の結合エネルギー

炭素、窒素、酸素と核融合炉の燃料となる水素と空孔間の結合エネルギーを計算した。図 5 は式(2)で計算した空孔(V)と不純物(X)との結合エネルギーである。不純物は初期においては結晶中の T-site または O-site に格子間原子として存在している。それが図 5 のように空孔に捕獲されたとする。どの不純物も空孔に捕獲され安定化するが、特に酸素と空孔との結合エネルギーは大きい。図 6 は空孔不純物複合体(VX)にさらにもう 1 つ空孔が結合する模式図で、式(3)で計算した結合エネルギーも示した。空のタングステン空孔同士の結合エネルギーは -0.126eV と負になるので二原子空孔 V_2 は不安定である。しかし、図 6 のように空孔不純物複合体とさらにもう 1 つの空孔が結合する場合は安定化する。

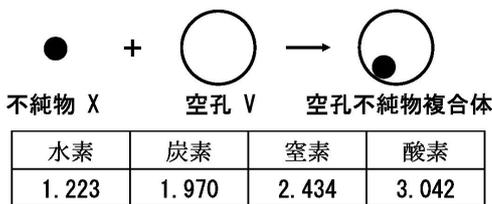


図 5 W 中の格子間原子の不純物(X)と空孔(V)との結合エネルギー(eV)

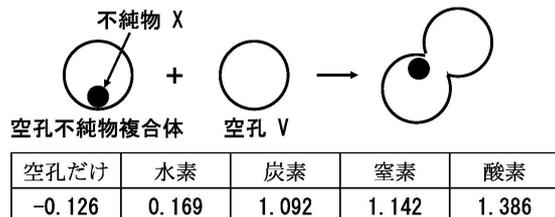
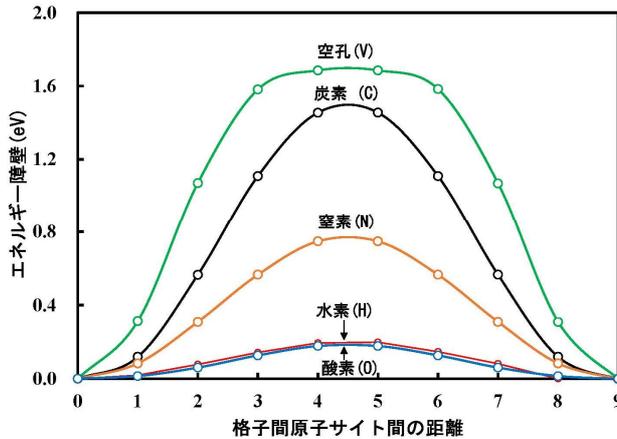


図 6 W 中の空孔不純物複合体(VX)と空孔(V)との結合エネルギー(eV)

(4) タングステン格子中の不純物の移動エネルギー

タングステン中の不純物、水素、炭素、窒素、酸素と空孔の移動経路に沿ったエネルギー計算を図7で、移動エネルギーを表1にまとめた。水素と酸素の移動エネルギーが他の不純物および空孔と比べて非常に小さいことがわかる。BCC格子中の不純物は図1で示したように、格子間原子としてT-siteかO-siteに存在する。水素と酸素はどちらもT-siteが安定になるのに対し、炭素と窒素はO-siteが安定である。図1で示すように、T-siteの方が結晶中には多く存在し、隣接するT-siteまでの距離がO-site間よりもかなり短い。そのために、T-site間を移動する水素と酸素は移動エネルギーが小さく、そのため結晶中を早く拡散できると考えられる。



空孔	1.68eV	
炭素	1.45	O-site
窒素	0.74	O-site
酸素	0.17	T-site
水素	0.19	T-site

表1 W中の不純物および空孔の移動エネルギー(eV)と安定サイト

図7 W中の不純物および空孔の移動経路沿ったエネルギー

(5) タングステン二原子空孔に捕獲された水素の安定構造

タングステン格子中の<111>配置をした二原子空孔に捕獲される水素の安定構造を計算した。図8のように二原子空孔の近傍には12個のO-siteが存在し、水素はその近傍が安定である。二原子空孔の接合部分のO-siteを赤、周辺部分のO-siteを青で表した。数字はO-siteの通し番号である。二原子空孔中の水素の個数kを1から12まで増やしていった際の最も安定な水素の位置を図9に示す。水素は4個までは接合部分のO-site近傍(赤)を優先的に占有する。それ以上では、周辺部のO-site(青)にも水素が広がってゆく。図10は式4で計算した二原子空孔と水素の結合エネルギーである。水素の零点振動を考慮した方が結合エネルギーは大きくなる。

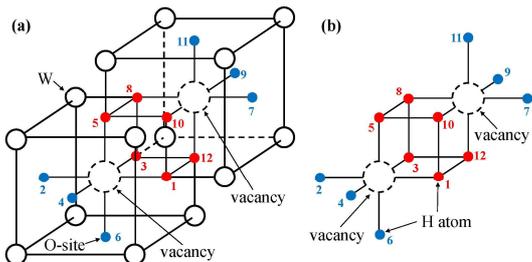


図8 (a)W二原子空孔近傍の12個のO-site。(b) (a)を簡略して表現したもの。赤と青はそれぞれ接合部と周辺部のO-siteを表す。

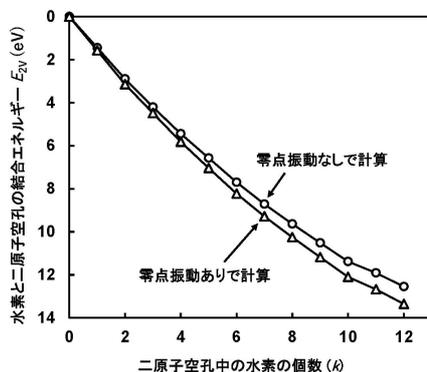


図10 W中の二原子空孔と水素の結合エネルギー。kは捕獲された水素の個数。

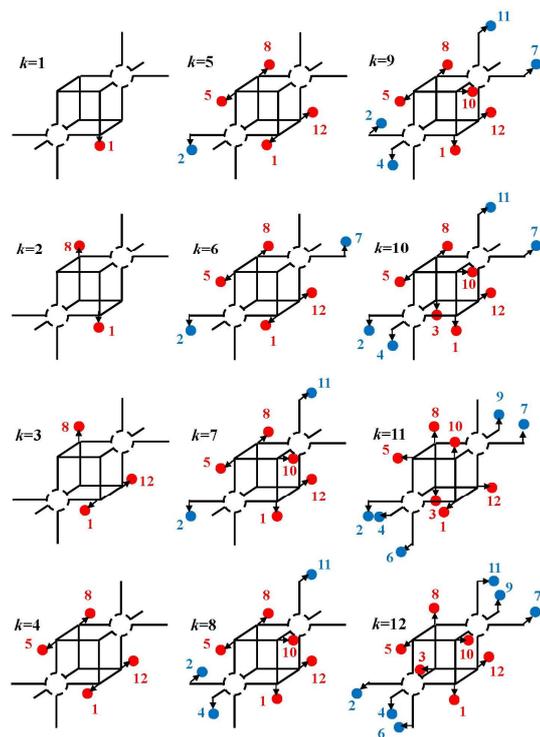


図9 二原子空孔近傍のO-siteに捕獲される水素。図8(b)の簡略表現で水素が占有する場所を表した。kは捕獲された水素の個数。

(6) タングステン空孔クラスターの成長と不純物の影響

以上のようにタングステン空孔クラスターの安定構造、および結晶に含まれる不純物と空孔クラスターの安定性への影響を研究してきた。本研究の当初の目的はタングステンの空孔クラスター V_2 、 V_3 がエネルギー計算上不安定である。しかし、陽電子消滅実験ではタングステン中の空孔は650K付近で移動を開始するとお互いに結合し空孔クラスターとして成長してゆく原因を突き止めることだった。そこで、金属に含まれる不純物による空孔クラスターの安定化について考察したい。表1で示すように空孔の移動エネルギーは1.67eVである。本研究で扱った不純物の移動エネルギーはこの1.67eVよりも小さいので、この温度ではタングステン中を拡散していると考えられる。特に、酸素は移動エネルギーが非常に小さいのでもっと低温であっても結晶内に広がり、その過程で空孔に捕獲されると考えられる。こうして生成される空孔酸素複合体(VO)は高温でも安定である。そこで、図11は式(1)および式(3)で計算した2個以上の空孔との結合エネルギーを示す。その他の空孔不純物複合体VCやVNも空孔クラスターの成長起点になる可能性はあるが、VOは酸素の拡散により低温で早期に生成されるという点から最も有望と考えている。

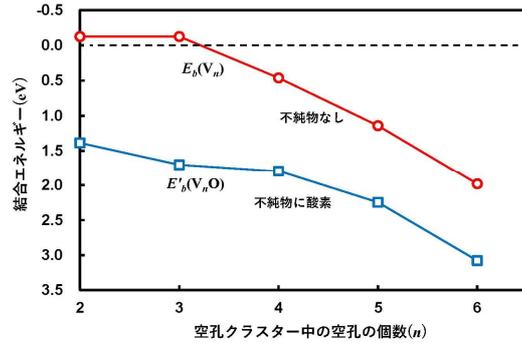


図11 W空孔の結合エネルギーと酸素の影響。赤:不純物なし、青:酸素あり

(7) タングステンと鉄の比較

最後に同じ BCC 金属同士の比較ということでタングステンと鉄空孔クラスターの安定構造や捕獲したヘリウムとの構造を示す。空孔クラスターの安定構造は二原子空孔では図2で示すようにタングstenは $\langle 111 \rangle$ 、鉄は $\langle 100 \rangle$ 方向の配置が安定である。しかし、それよりも大きな空孔クラスターでは最安定構造が図3のように V_3 から V_{10} まで同じになる。しかし、図12と図13のように V_{11} や V_{12} はタングstenと鉄の空孔クラスターの構造が異なっている。それ以降の最安定構造も異なっているものと予想される。

核融合炉材料の研究ではヘリウムとの相互作用も重要である。空孔はヘリウムに対しても主要な捕獲サイトであり計算上は20個以上でも捕獲が可能とされている。ヘリウムが空孔に捕獲されたとき、空孔の中央にあるのが安定である。それはヘリウムが不活性ガスなのでなるべく金属由来の電子密度が小さい所が安定であるからと考えられる。しかし、ヘリウムの個数が増えるにつれて三次元的な安定構造をとる。図14はタングstenと鉄空孔中の6個のヘリウムの最安定構造であるが、両者の構造は全く異なっている。

(8) まとめ

以上のように、本研究では核融合炉材料のタングstenを中心として、その空孔クラスターの安定構造や空孔と不純物の相互作用を研究してきた。タングsten空孔同士は結合力が弱く空孔クラスターは不安定とされていた。しかし、不純物の介在を想定することで空孔クラスターの成長が説明できる。さらに同じ BCC 金属である鉄中の空孔クラスターも同様の計算をすることで、タングstenと鉄の類似点と相違点を明らかにした。

引用文献

- Kazuhito Ohsawa *et al.* Phys. Rev. B 82, (2010) 184117
- L. Ventelon *et al.* J. Nucl. Mat. 425 (2012) 16
- K. Ohsawa *et al.* J. Nucl. Mat. 527 (2019) 151825
- A. Yabuuchi *et al.* J. Nucl. Mat. 542 (2020) 152473

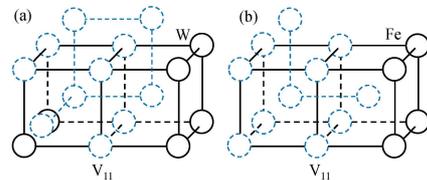


図12 (a)W中(b)Fe中の V_{11} の構造

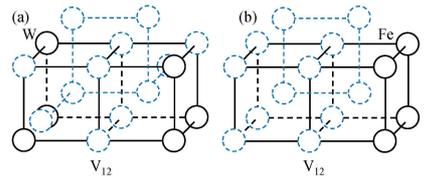


図13 (a)W中(b)Fe中の V_{12} の構造

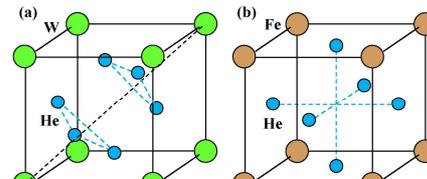


図14 (a)W、(b)Fe空孔に捕獲されたHeの安定構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazuhito Ohsawa, Takeshi Toyama, Yuji Hatano, Masatake Yamaguchi, Hideo Watanabe	4. 巻 527
2. 論文標題 Stable structure of hydrogen atoms trapped in tungsten divacancy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 151825-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大澤一人	4. 巻 60
2. 論文標題 材料挙動と計算機シミュレーションの接点	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本原子力学会誌	6. 最初と最後の頁 106-110
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大澤一人 藪内敦 外山健 渡邊英雄
2. 発表標題 タングステン中の空孔クラスターの安定性と不純物効果
3. 学会等名 IFERC-CSC研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大澤一人
2. 発表標題 タングステン空孔クラスターの結合エネルギーと安定構造
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大澤一人
2. 発表標題 BCC金属中の空孔クラスターの安定構造
3. 学会等名 材料照射研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大澤一人 徐ギユウ
2. 発表標題 BCC金属中の空孔クラスターの安定構造
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大澤一人 藪内敦 外山健 渡邊英雄
2. 発表標題 タングステン空孔クラスターの成長に対する不純物の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大澤一人 藪内敦 外山健 渡邊英雄
2. 発表標題 タングステン中の空孔クラスターの生成に対する不純物の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大澤一人
2. 発表標題 第一原理計算がお手軽にできるようになって
3. 学会等名 格子欠陥フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大澤一人
2. 発表標題 タングステン-レニウム合金中の水素のエネルギー準位と拡散障壁
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大澤一人 藪内淳 外山健 波多野雄治 渡邊英雄
2. 発表標題 タングステン中の空孔集合体の安定性と不純物の効果
3. 学会等名 IFERC-CSC研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Ohsawa, T. Toyama, Y. Hatano, M. Yamaguchi, H. Watanabe
2. 発表標題 Anomalous Properties of Vacancy in Tungsten and Interaction with Hydrogen
3. 学会等名 Models and Data for Plasma-Material Interaction in Fusion Devices (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Ohsawa, Takeshi Toyama, Yuji Hatano, Masatake Yamaguchi, Hideo Watanabe
2. 発表標題 Interaction of divacancy with hydrogen in tungsten and stability induced by interstitial atoms
3. 学会等名 The 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤 一人, 外山 健, 波多野 雄治, 渡邊 英雄
2. 発表標題 熱力学的モデルによるタングステン中の二原子空孔の安定性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤一人, 外山健, 波多野雄治, 山口正剛
2. 発表標題 金属中の二原子空孔の安定性と不可避的不純物との相互作用
3. 学会等名 核燃料プラズマコード研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤 一人, 藪内 敦, 外山 健
2. 発表標題 タングステン中の不可避的不純物と空孔との相互作用
3. 学会等名 材料照射研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大澤 一人、藪内 敦、外山 健
2. 発表標題 タングステン空孔クラスターと不可避的不純物との相互作用
3. 学会等名 IFERC-CSC研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大澤一人 渡邊英雄 山口正剛 波多野雄治 外山健
2. 発表標題 タングステン二原子空孔の構造と水素による安定化に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤一人 渡邊英雄 波多野雄治 外山健 山口正剛
2. 発表標題 第一原理計算による金属空孔中の水素に関する研究
3. 学会等名 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター「一般共同研究成果報告会」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤一人 外山健 波多野雄治 山口正剛 渡邊英雄
2. 発表標題 水素による金属中の空孔型欠陥の成長促進効果に関する研究
3. 学会等名 IFERC-CSC研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhito Ohsawa, Takeshi Toyama, Yuji Hatano, Masatake Yamaguchi, Hideo Watanabe
2. 発表標題 Stable structure of hydrogen in tungsten di-vacancy and its isotope effect
3. 学会等名 核燃料プラズマ統合コード研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人 渡邊英雄 外山健 波多野雄治 山口正剛
2. 発表標題 タングステン二原子空孔中の水素の安定構造の同位体による違い
3. 学会等名 材料照射研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人、渡邊英雄、外山健、波多野雄治、山口正剛
2. 発表標題 タングステン二原子空孔中の水素の安定構造とその同位体の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人 外山健 山口正剛 波多野雄治 渡邊英雄
2. 発表標題 BCC金属中の空孔型欠陥の安定性と水素の影響
3. 学会等名 日本金属学会春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人 波多野雄治
2. 発表標題 第一原理計算による金属空孔中の水素に関する研究
3. 学会等名 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター「一般共同研究成果報告会」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人
2. 発表標題 金属中の空孔型欠陥に関する計算機シミュレーション
3. 学会等名 IFERC-CSC研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人 外山健 山口正剛 波多野雄治 渡邊英雄
2. 発表標題 BCC金属中の二原子空孔の安定性と水素の影響
3. 学会等名 材料照射研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤一人 渡邊英雄 外山健 山口正剛 波多野雄治
2. 発表標題 Simulation for stability of di-vacancy in tungsten
3. 学会等名 核燃料プラズマ統合コード研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大澤一人 山口正剛 外山健 波多野雄治 渡邊 英雄
2. 発表標題 金属空孔中の二原子空孔の安定構造と水素の影響
3. 学会等名 日本金属学会秋季大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	外山 健 (Takeshi Toyama) (50510129)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------