

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03584

研究課題名（和文）陽電子消滅分光法を用いた金属中の格子欠陥に捕獲された水素の非破壊定量評価

研究課題名（英文）Non-destructive quantitative estimation of hydrogen trapped at lattice defects in metals using positron annihilation spectroscopy

研究代表者

佐藤 紘一（Sato, Koichi）

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：30378971

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：陽電子消滅分光法を用いて金属材料中の水素が捕獲されるサイトと量を非破壊で検出する実験手法を確立するため、電子線照射した金属材料に水素チャージを行い、陽電子消滅寿命を測定した。また、その結果を理論解析と比較した。水素チャージ後に空孔型欠陥が水素を捕獲して陽電子寿命値が短くなる。タングステンではその実験値と理論値がほぼ一致したが、低放射化フェライト鋼では一致しなかった。また、いずれの材料でも固溶水素濃度の変化に対する陽電子寿命値の変化も理論に従った結果が得られていない。各種のシミュレーションを高精度化できたことは本研究の成果といえるが、冒頭で書いた実験手法の確立には追加実験が必要な状況である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で目指している手法を確立することができれば、核融合炉実機に相当するような重照射した貴重な材料に対して、先に非破壊でガス原子と格子欠陥の相互作用を検出し、その後他の材料試験を実施することができるようになり、研究・開発の進展速度の向上に貢献できる。また、本研究は陽電子消滅分光法の測定精度に迫る研究とみなすことができ、陽電子消滅の研究分野に対しても意義のある結果が得られたと考える。

研究成果の概要（英文）：In order to establish the non-destructive technique to detect the trapping site and quantity of hydrogen atoms in metals using positron annihilation spectroscopy, the positron annihilation lifetime (PAL) in hydrogen-charged electron-irradiated metals was measured. The results were compared with theoretical ones. The PAL of vacancy-type defects decreased after hydrogen charging. In tungsten, the experimental results agreed with the theoretical ones, however, they were not consistent in reduced activation ferritic/martensitic steels. In this study, the change in the PAL did not decrease with the increase in the hydrogen concentration according to theory. We improved the accuracy of simulation codes in this study, however, additional experiments and simulations are required to establish the technique mentioned above.

研究分野：核融合学

キーワード：格子欠陥 水素 陽電子消滅 金属材料 核融合 水素脆化

1. 研究開始当初の背景

核融合炉構造材料の内部には、核変換により水素やヘリウムが生成する。ガス原子は格子欠陥と相互作用して材料内部に滞留し、材料特性に大きな影響を与える。例えば、バブル（原子空孔の集まった空洞（ポイド）内にガス原子が含まれるもの）が大量に発生し、材料が膨張（ポイドスウェリング）することなどが挙げられる。そのため、ガス原子と格子欠陥の相互作用について調べることは耐照射性材料の開発の第一歩であり、大変重要である。

陽電子消滅分光法では透過型電子顕微鏡でも観察不可能な原子空孔の検出が可能で、非破壊で空孔型欠陥の大きさと量を知ることができる。物質中で陽電子は電子と対消滅するが、電子密度が低い領域では陽電子は長生きする（寿命が長くなる）。空孔型欠陥のサイズが大きいほど、その内部の電子密度が低くなるため、陽電子寿命値は長くなる。一方で、空孔型欠陥の内部に水素やヘリウムが存在すると、その原子数が多くなるにしたがって、陽電子寿命値が短くなることがシミュレーションによって示されている[1-3]。

佐藤らは実験によって、高エネルギー粒子の照射により形成した金属中の空孔型欠陥が水素を捕獲すると陽電子寿命値が短くなること[4-6]や、空孔型欠陥がヘリウムを含んでも短くなること[7-9]を報告している。このように陽電子消滅を用いた欠陥とガス原子の相互作用を調べる研究を行ってきたが、今までガス原子の存在が空孔型欠陥の陽電子寿命値を低下させることを示しただけで、定量評価には成功していない。しかし、佐藤らは捕獲した水素数に対する空孔型欠陥の陽電子寿命値の変化をシミュレーションによって得て、その値と実験値を比較することによって空孔型欠陥に捕獲された水素を定量的に評価できる可能性を報告している[1]。

2. 研究の目的

陽電子消滅を用いた欠陥に捕獲された水素の非破壊定量評価が実験によって可能とするためには、以下に示す3点の問題を解決する必要がある。

- (1) 固溶水素濃度から空孔型欠陥に捕獲される水素数は理論的に求めることができるため、その理論値と、実験とシミュレーションの比較によって得られた値に相関があることを調べる
- (2) 固溶水素濃度によって空孔型欠陥に捕獲される水素数は変化するため、水素チャージの条件を変えて実験して、空孔型欠陥への捕獲水素数が変化することを調べる。
- (3) 陽電子消滅で得た捕獲水素数に関する実験結果と昇温脱離ガス分析の結果を比較して、互いに相違がないことを調べる

本研究の目的は、上記3点について調査し、陽電子消滅分光法を用いた空孔型欠陥に捕獲された水素の定量的な評価が可能であることを示すことである。

3. 研究の方法

プラズマ対向材料として核融合炉に用いられるタングステンと低放射化フェライト鋼F82Hを用いた。タングステンは(株)アライドマテリアル製の純度99.95%であった。厚さ0.2mmの板材から直径5mmのディスクをワイヤー放電加工で切り出し、 10^{-4} Pa以下の真空中で1773K、1時間の熱処理を行った。原子空孔の導入には京都大学複合原子力科学研究所の電子線型加速器を用いた。電子のエネルギーは8 MeV、損傷量は 1.4×10^{-4} 、 2.9×10^{-4} 、 6.4×10^{-4} dpa、照射温度は 363 ± 10 Kであった。水素の導入には高圧水素チャージを用い、5.8MPaと1MPaで水素チャージを行った。温度と時間はそれぞれ573K、240時間であった。また、低放射化フェライト鋼F82H (IEA ヒート) は5mmの板材からワイヤー放電加工によって、厚さ0.5mm、直径5mmのディスクを切り出した。原子空孔の導入には京都大学複合原子力科学研究所の電子線型加速器を用いた。電子のエネルギーは8 MeV、照射温度は 363 ± 10 K、損傷量は 1.8×10^{-4} dpaであった。水素は電解水素チャージによって導入した。

まず、複数の材料で、電子線照射で導入した空孔型欠陥が水素を捕獲すると陽電子寿命値が短くなることを示す。また、上記の(1)において示したように、理論値と比較し、理論的にも実験が問題なく行われたことを示す。次に、水素チャージの圧力が高ければ固溶水素濃度が上がるため、それに伴い、空孔型欠陥が捕獲する水素数が多くなる。したがって、水素捕獲による原子空孔の陽電子寿命値が短くなるはずである。この結果が実験で得られれば、上記の目的(2)を達成することができる。最後に、上記の目的(3)を達成するため、昇温脱離ガス分析の結果と比較を行った。その際、理論的な水素捕獲数を正確に得るため、昇温脱離ガス分析中に材料から放出される水素量を正確に得るためのシミュレーションを実施し、その結果と実験結果の比較も行った。

4. 研究成果

電子線照射したタングステンの電子寿命値は約175 psであったため、原子空孔が形成したと考えられる。5.8MPaでの水素チャージ後、陽電子寿命値は約20 ps減少した。水素原子を含む原子空孔の陽電子寿命値に関するシミュレーション結果と比較して、1個の原子空孔に対して、1または2個（平均1.6個）の水素原子が捕獲されていることが分かった。水素チャージ中は熱

平衡状態が成り立っていると考えられるが、その条件下では原子空孔による水素の捕獲速度と原子空孔からの水素の脱離速度が等しい。マトリックス中の固溶水素濃度としてジーベルツ則にしたがった値を用い、上述の条件から計算すると、原子空孔と水素原子の結合エネルギーとして1.19eVが得られた。既報の実験値(1.06 eV) [10]より少し高かったが、計算値(1.18 eV) [11]とはよく一致した。1MPaで電子線照射したタングステンに水素チャージを行ったところ、水素チャージの前後で、5.8MPaと同様に21-26psの陽電子寿命値の低下がみられた。高圧チャージの圧力を変化させることで原子空孔が捕獲する水素原子数が変わり、陽電子寿命値も変化すると予想したが、本研究では差がみられなかった。

F82Hを電子線照射したところ、250psの陽電子寿命値が得られた。原子空孔5個程度から成る集合体(V_5)が形成したと考えられる。電解水素チャージ後に陽電子寿命値が約25ps程度低くなった。シミュレーション結果と比較して、一つの V_5 が約8個の水素を捕獲していることが分かった。空孔型欠陥における水素の捕獲と脱離の速度が平衡に達していると仮定して水素の結合エネルギーを求めたところ、F82Hでは実験値と理論値が一致しなかった。本研究において、水素を捕獲する空孔型欠陥の陽電子寿命値をシミュレーションによって求めるため、簡易的な手法[1]を用いてシミュレーションを実施してきたが、最終年度に二成分密度汎関数法を用いて陽電子寿命シミュレーションを実施できるABINITを使うことができるようになり、今後の研究においては計算精度が上がるのが期待される。

電子線照射した低放射化フェライト鋼F82Hに電解水素チャージを行い、空孔型欠陥に捕獲された水素の昇温脱離挙動を調べたところ、100-150°Cに水素放出のピークを得ることができた。本研究において、昇温脱離ガス分析中の材料中の水素の拡散・放出挙動のシミュレーションを実施し、そのピークが小さな空孔型欠陥(主に複空孔)による水素捕獲であることが分かった。電子顕微鏡観察によって転位の存在も確認でき、転位が原因と考えられる昇温脱離ピークも得られた。電子線照射後に電解水素チャージしたF82Hの昇温脱離シミュレーションにおいて得られた空孔型欠陥への捕獲水素数も、実験で得られたものに比べて高く、実験値と理論値の一致は現時点では得られていない。

以上から、一部の材料において目的(1)が達成できた。また、目的(3)の一部も達成できた。しかし、調査を進めたが、目的(2)を達成することができていないため、今後も追試験を行い、その結果次第で、陽電子消滅を用いた空孔型欠陥に捕獲された水素数の定量的な評価の可否を判断する。

<引用文献>

- [1] Sato et al., J. Nucl. Mater. 496 (2017) 9.
- [2] Shivachev et al., J. Nucl. Mater. 306 (2002) 105.
- [3] Troev et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 267 (2009) 535.
- [4] Sato et al., Trans. Mater. Res Soc. Japan, 33 (2008) 263.
- [5] He et al., Mater. Sci. Forum, 445-446 (2004) 105.
- [6] He et al., Philos. Mag. 89 (2009) 1183.
- [7] Sato et al., J. Nucl. Mater. 431 (2012) 52.
- [8] Sato et al., J. Nucl. Mater. 450 (2014) 59.
- [9] Sato et al., J. Nucl. Mater. 468 (2016) 281.
- [10] Ogorodnikova et al., J. Appl. Phys. 103 (2008) 034902.
- [11] Ohsawa et al., Phys. Rev. B 85 (2012) 094102.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Q. Xu, L.M. Luo, Z. Chen, M. Hirakawa, M. Miyamoto, H.Y. Chen, K. Sato, H. Tsuchida	4. 巻 539
2. 論文標題 D2 retention behavior and microstructural evolution of W-2wt.%Y2O3 alloy during He-ion irradiation at high temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 152273
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2020.152273	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 該当する
1. 著者名 Koichi Sato, Yohei Kondo, Masakiyo Ohta, Qiu Xu, Atsushi Yabuuchi, Atsushi Kinomura, Masahira Onoue, Takashi Onitsuka, Masahiko Hatakeyama, Hiroto Iwakiri, Daiji Kato, Yoshiyuki Watanabe, Hiroyasu Tanigawa	4. 巻 1024
2. 論文標題 Change in the positron annihilation lifetime of vacancy clusters containing hydrogen atoms in electron-irradiated F82H	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 71-78
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1024.71	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 Takuya Kamimura, Hayato Yamashita, Koichi Sato, Tsunakazu Ohya, Yoshinori Kimoto, Qiu Xu, Shin-ichi Komazaki	4. 巻 1024
2. 論文標題 Comparison of hydrogen thermal desorption analysis curves of electron-irradiated F82H and creep-ruptured pure Fe obtained by experiments and simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 135-144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1024.135	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 K. Sato, Y. Kondo, M. Ohta, A. Hirosako, M. Onoue, M. Hatakeyama, S. Sunada, Q. Xu	4. 巻 28
2. 論文標題 Change in the positron annihilation lifetime of vacancies containing hydrogen atoms in electron-irradiated tungsten	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings, Proceedings of the 14th International Workshop Spallation Materials Technology	6. 最初と最後の頁 61001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JSPSC.28.061001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 K. Sato, Y. Kondo, M. Ohta, A. Hirotsako, M. Onoue, M. Hatakeyama, S. Sunada, Q. Xu
2. 発表標題 Quantitative estimation of hydrogen atoms trapped at vacancy-type defects in electron-irradiated metals: PAS experiments and simulations
3. 学会等名 11th International Conference on the advanced materials (THERMEC'2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤紘一、平原雅史、Qiu Xu、藪内敦、木野村淳
2. 発表標題 金属材料における水素を捕獲した照射欠陥の陽電子寿命値の変化
3. 学会等名 京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Sato, Y. Kondo, M. Ota, M. Onoue, M. Hatakeyama, S. Sunada, Q. Xu, Y. Watanabe, D. Hamaguchi, H. Tanigawa
2. 発表標題 Dependence of positron annihilation lifetime of vacancy-type defects on hydrogen atoms
3. 学会等名 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Kiyohara, K. Sato, H. Yamashita, M. Onoue, Q. Xu, K. Yabuuchi, A. Kimura, R. Kasada
2. 発表標題 Effect of hydrogen on the surface hardness in ion-irradiated tungsten
3. 学会等名 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清原篤史、佐藤紘一、山下駿斗、駒崎慎一、徐虫、藪内聖皓、笠田竜太、木村晃彦
2. 発表標題 イオン照射したタングステンの水素チャージによる 表面硬さの変化
3. 学会等名 日本金属学会九州支部 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大田真聖、近藤耀平、駒崎慎一、徐虫、藪内敦、木野村淳、畠山賢彦、岩切宏友、加藤太治、渡辺淑之、谷川博康、佐藤紘一
2. 発表標題 電子線照射した F82H 鋼における水素を捕獲した 原子空孔の陽電子寿命値の変化
3. 学会等名 日本金属学会九州支部 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Sato, Y. Kondo, M. Ohta, A. Hirosako, M. Onoue, M. Hatakeyama, S. Sunada, Q. Xu
2. 発表標題 Experimentally Obtained Change in Positron Annihilation Lifetime of Vacancies containing Hydrogen Atoms in Tungsten
3. 学会等名 14th International Workshop on Spallation Materials Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Kondo, M. Ohta, K. Ohyama, S. Komazaki, Q. Xu, A. Yabuuchi, A. Kinomura, M. Hatakeyama, H. Iwakiri, D. Kato, Y. Watanabe, H. Tanigawa, K. Sato
2. 発表標題 Change in Positron Annihilation Lifetime of Vacancy Clusters Containing Hydrogen Atoms in F82H
3. 学会等名 14th International Workshop on Spallation Materials Technology (国際学会)
4. 発表年 2018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	畠山 賢彦 (Hatakeyama Masahiko) (30375109)	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・准教授 (13201)	
研究 分担者	徐 ぎゅう (Xu Qiu) (90273531)	京都大学・複合原子力科学研究所・准教授 (14301)	

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
---------	---------