

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01068

研究課題名（和文）粒子線照射したタングステンの水素添加による機械的特性変化の評価とメカニズム解明

研究課題名（英文）Evaluation and Mechanism Understanding of Mechanical Property Changes by Hydrogen Addition in Tungsten Irradiated by Particle Beams

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） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：異なる温度でイオン照射することや異なる照射量の電子照射材を熱処理することによって、サイズが異なる原子空孔集合体を形成させて、水素チャージしたところ、原子空孔や小さな原子空孔集合体が形成している試料は硬化した。一方、大きな原子空孔集合体が形成している試料は硬さが変化しなかった。水素チャージによる硬化の原因は、原子空孔や小さな原子空孔集合体が水素を捕獲して、それらがより強く転位の移動を阻害したためであると考えられる。イオン照射材に対して微小引張試験と微小圧縮試験も試みたが、損傷領域が浅く、微小試験技術においても試料サイズが小さすぎたため、良い結果を得ることはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

空孔型欠陥が水素を捕獲することによって硬くなることはシミュレーションによって報告されているが、その空孔型欠陥の中で原子空孔や小さな原子空孔集合体が水素を捕獲した場合のみ、硬さが上昇することを実験的に示すことができた。これは本研究で得られた学術的な知見の一つである。また、本研究からダイバータの冷却管近傍が水素によって硬化することが分かった。一般に強度と延性はトレードオフの関係にあるため、水素が存在する中で硬化と延性がどのような関係にあるのかを解明する必要があるが、その結果次第で核融合炉の設計において本研究の効果を考慮する必要が出てくることが分かった。これが得られた社会的意義の一つである。

研究成果の概要（英文）：Tungsten samples were irradiated with ions at different temperatures, and those irradiated with electrons at different irradiation doses were annealed. In consequence, various sizes of vacancy clusters were formed. Upon hydrogen charging, samples including vacancies or small vacancy clusters hardened. In contrast, samples including large vacancy clusters did not exhibit changes in hardness. The cause of hardening due to hydrogen charging is expected to be that the vacancies and small vacancy clusters captured hydrogen, thereby more strongly hindering dislocation movement. Micro-tensile and micro-compression tests were also attempted on the ion-irradiated materials, but due to the shallow damage region and the small sample size, good results could not be obtained.

研究分野：核融合学関連

キーワード：水素 タングステン 機械的特性 微小試験 粒子線照射

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ダイバータ材料の内部には、中性子照射によって格子欠陥(点欠陥集合体)が形成すると同時に、核変換により水素やヘリウムが生成する。また、プラズマに曝されることで水素が侵入する。一般に金属材料の内部に水素が侵入すると、その材料は脆化すること(水素脆化)が知られている[1]。そこで、研究代表者らは電子線とイオンを照射したタングステンに高圧水素ガスを曝露することで水素を添加し、それぞれに対してマイクロビッカース硬さ試験とナノインデンテーション試験を実施した。その結果、いずれも水素チャージ後に硬さが上昇した。タングステン中に固溶する水素濃度が 10^{-6} appmHのオーダーであるにもかかわらず、硬さが上昇するため、タングステンの機械的特性は水素によって大きな影響を受けると考えられる。水素によって機械的特性が劣化することで、ダイバータ表面の損耗が激しくなり、高い熱応力が発生する中でダイバータがその形状を保つことができなくなると核融合炉は運転を維持できなくなる。そのため、ダイバータ材の水素による機械的特性変化を調べることは大変重要である。

2. 研究の目的

ダイバータには大きな温度勾配が生じるため、中性子照射によって形成する照射欠陥の大きさと濃度だけでなく固溶水素濃度にも勾配ができる。本研究では様々な照射条件で欠陥を導入し、空孔型欠陥の大きさと濃度を変え、更に様々な水素チャージ条件で固溶水素濃度を変化させる。様々な条件で実験を行い、ダイバータの様々な部位に相当する環境下の機械的特性変化のデータを揃える。そのことがダイバータの中で水素によって最も劣化する部分を特定することに繋がる。核融合炉を安定して運転するために、本研究は重要な意味を持つ。そこで、本研究では以下の4点を達成することを目的とする。

- (1) 電子線照射したタングステンの機械的特性が固溶水素濃度(照射欠陥が捕獲する水素数の変化)に応じて変化することを示し、そのメカニズムを明らかにすること
- (2) 様々な条件でイオン照射と水素チャージを実施し、温度に勾配があるダイバータ内部の環境を幅広く模擬して、機械的特性変化を得ること
- (3) 表面硬さだけでなく様々な試験法(引張試験と圧縮試験)を用い、試験法によらず機械的特性変化の傾向が普遍的なものであることを示すこと
- (4) ダイバータの中で強度特性が水素によって最も変化する部分を特定すること

3. 研究の方法

本研究では(株)アライドマテリアル製の純度99.95%の単結晶タングステン($t3.5 \times B21 \times L20mm$)から直径3mm、 $t0.5mm$ のディスク状の試料をレーザー放電加工により切り出した。この試験片両面を $9\mu m$ 、 $3\mu m$ 、 $1\mu m$ のダイヤモンドスラリーで機械研磨した。 $0.08\mu m$ のコロイダルシリカを用いて最終仕上げを行った。(1)の目的を達成するため、本研究で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て電子線照射を行った。電子の加速エネルギーは8MeVである。電子ビームが当たることで試料は発熱するが、水冷されており、試料温度は363K以下に保たれた。また、照射時間は10h、20h、40h、56.5h、70hであり、電子の照射量はそれぞれ 3.46×10^{22} 、 6.93×10^{22} 、 1.39×10^{23} 、 1.53×10^{23} 、 $1.46 \times 10^{23}/m^2$ である(損傷量に換算すると、 3.36×10^{-4} 、 6.73×10^{-4} 、 1.35×10^{-3} 、 1.49×10^{-3} 、 29×10^{-3} dpaである)。なお、70時間の照射量だけ別の時期に照射しており、ビーム電流や照射中の試料温度が異なるため、照射時間は長い、照射量が低くなっている。電子照射によって主に原子空孔が導入されるが、水素チャージ前に573Kで240hの真空中熱処理を実施して水素チャージ前に原子空孔をある程度拡散させた。この熱処理後に、573Kで480hの真空中熱処理と、同じ温度と時間で5.8MPaの水素中で熱処理した試料をそれぞれ作製した。陽電子消滅寿命測定を実施して照射と熱処理で形成した原子空孔集合体の大きさを調査し、マイクロビッカース硬さ試験を実施した。押し込み荷重は0.98N、押し込み時間は10s、試験回数は12回、試験温度は室温であった。(2)の目的を達成するため、京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置(DuET)を用いた。6.4MeVの Fe^{3+} イオンを $6.59 \times 10^{19}/m^2$ まで照射した(損傷量は損傷ピーク位置(表面から約 $1.7\mu m$)で5 dpa)。また、照射温度は573K、773K、1023K、1273Kであった。照射後に、鹿児島大学において、543Kで圧力0.1、5.8MPaの水素ガスに100h曝して水素チャージを行った。硬さ試験には東北大学金属材料研究所に設置されているNanoIndenter G200でバーコピッチ圧子を用いて試験を行った。連続剛性測定法(CSM)を用いて、深さ $2\mu m$ までの硬さのプロファイルを連続的に取得した(12点)。試験温度は298K(室温)で、ひずみ速度は0.05/sであった。(3)の目的を達成するため、集束イオンビーム装置を用いてマイクロピラーを作製した。また、同様に平行部のサイズが $1 \times 1 \times 10\mu m$ となる微小引張試験片を集束イオンビーム装置を用いて作製した。

4. 研究成果

(1)電子線照射実験

図1に電子線照射後に真空中で熱処理し、真空中と5.8MPa水素中で追加して熱処理した単結

晶タングステンの陽電子寿命値とマイクロビッカース硬さを示す。56.5h までは照射時間の増加とともに陽電子寿命値と硬さが上昇した。この硬さの上昇は照射欠陥のサイズが大きくなったためであると考えられる。70h 照射材については陽電子寿命値が短くなっているが、この試料のみ他の試料とは異なる時期に異なる照射チャンパーを用いて照射したため、試料温度が低く、照射量も異なる可能性がある。そのため、単純には比較できないが、空孔集合体が成長せず、陽電子消滅では検出が難しい格子間原子集合体の濃度が高くなったため、硬くなったと考えられる。また、ここでは図の掲載を割愛するが、いずれの試料も真空中で熱処理をすると、熱処理時間が長くなるにしたがって陽電子寿命値が長くなる。つまり、原子空孔集合体のサイズが大きくなる。それに対して、水素中での追加の熱処理によって、追加熱処理前よりも陽電子寿命値が短くなる。この原因として、空孔型欠陥が水素を捕獲することと、水素が原子空孔の移動を妨げて原子空孔集合体の成長が阻害されることが考えられるが、陽電子寿命値が低下することから前者の影響が大きい。硬さの変化を見ると、300ps 以上の陽電子寿命値が得られる原子空孔 8 個以上から成る原子空孔集合体[2] (40h 照射材と 56.6h 照射材) が水素を捕獲しても硬化しないことを示している。それに対して、10h 照射材や 70h 照射材のように、真空中で合計 720h の熱処理をした後でも、複空孔程度のサイズの空孔集合体が形成していない場合は、その欠陥が水素を捕獲すると硬くなる。

(2)イオン照射実験

笠田らは各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している[3]。その提案された式をもとに得た 573K 照射材、773K 照射材、1023K 照射材、1273K 照射材のバルク相当硬さの深さ分布を図 2 に示す。573K 照射材では、水素チャージ後に押し込み深さが 100nm から 500nm の範囲でバルク相当硬さが上昇した。しかし、水素チャージ圧力に対するバルク相当硬さの違いは明確にはみられなかった。この傾向は多結晶タングステンをを用いた結果と一致した[4]。773K 照射材においては、イオン照射によって 573K 照射材よりも硬くなった。1023K 照射材では、773K 照射材よりも更に硬くなった。1273K 照射材では 1023K よりも硬さが低下した。照射温度が高くなると、一般に点欠陥集合体のサイズは大きくなり、濃度は低下する[5]。また、点欠陥集合体のサイズが大きくなり、その濃度が高くなるほど硬くなる[6]。1023K 照射までは、点欠陥集合体のサイズの上昇が硬化の主要因であり、1273K 照射ではその濃度の低下が顕著となったため軟化したと考えられる。しかし、773K 以上の温度では水素チャージによって硬くなることはなかった。573K ではタングステン中の原子空孔の拡散速度がとても低いため、照射後に原子空孔が残っているが、773K 以上の照射温度では照射後には原子空孔が残っていないと考えられる。電子線照射実験の結果とあわせて考えると、573K での水素チャージによる硬化の原因は、原子空孔や小さな原子空孔集合体が水素を捕獲して、それらがより強く転位の移動を阻害したた

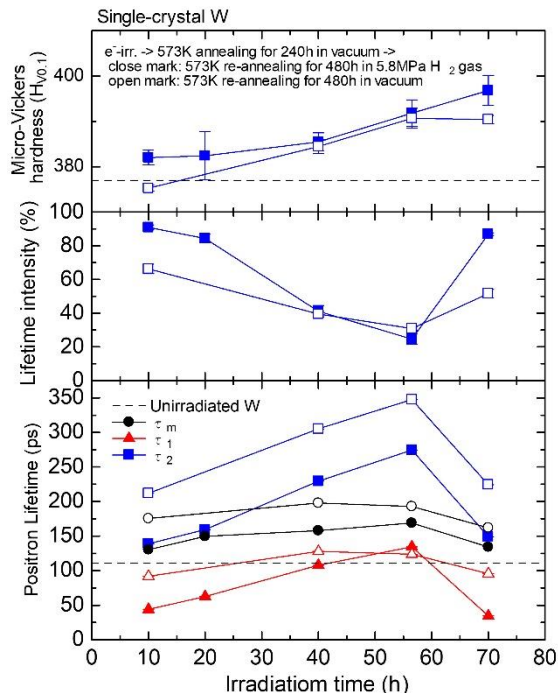


図 1. 電子線照射後に真空中で熱処理し、真空中と 5.8MPa 水素中で追加して熱処理した単結晶タングステンの陽電子寿命値とマイクロビッカース硬さ

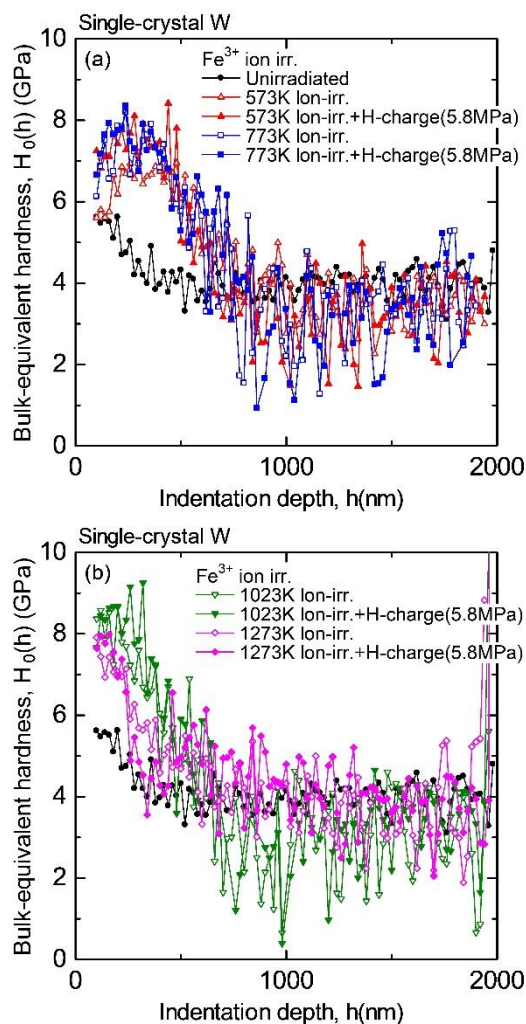


図 2. 573K 照射材(a)、773K 照射材(a)、1023K 照射材(b)、1273K 照射材(b)のバルク相当硬さに及ぼす水素チャージの影響

めであると考えられる。

(3)微小引張試験と微小圧縮試験

本研究ではイオン照射で損傷が生じる領域が深さ $2\mu\text{m}$ と浅かった。その領域でマイクロピラーを作製し、圧縮試験の実施を試みたが、ピラー高さが低く、それに伴ってピラー直径も小さくせざるを得なかった。そのため、ナノインデントを用いてもピラーに生じる圧縮荷重を検知できなかった。次に、微小引張試験を実施した。573K 照射材において試料を切り出して引張強度を測定したが、ナノインデンテーションの結果とは異なり、水素チャージの有無によって引張強度は変化しなかった。また、イオン照射の有無による引張強度の変化ですら観察できなかった。試験片が小さすぎたため、変形による転位の発生が試料ごとに異なり、イオン照射の有無による強度変化ですら観察できなかった可能性が考えられる。照射領域を考えると、これ以上大きな微小試験片を作製することが難しいと考えられる。また、良いデータを得るために照射を実施できる照射場の確保が難しいことから、微小試験技術の実施を諦めた。

(4)ダイバータの中で強度特性が水素によって最も変化する部分の特定

以上の結果から、原子空孔や小さな原子空孔集合体が形成する 573K 程度の低温で照射される領域において、空孔型欠陥が水素を捕獲すると硬さが上昇することが分かった。これはダイバータの冷却管近傍において水素によって硬化することを意味する。一般に強度と延性はトレードオフの関係にあるため、水素が存在する中で硬化と延性がどのような関係にあるのかを解明する必要があるが、その結果次第で核融合炉の設計において本研究の効果を考慮する必要が出てくる。今後はより実機の運転環境に近づけて、ヘリウムバブルが形成する環境下で実験を行う予定である。

参考文献

- [1] S. Mitsui, J. Jpn. Inst. Met. 6 (1942) A250.
- [2] T. Troev et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 267 (2009) 535.
- [3] R. Kasada et al., Fusion Eng. Des 89 (2014) 1637.
- [4] K. Sato et al., J. Nucl. Mater. 560 (2022) 153483.
- [5] M. Kiritani et al., J. Nucl. Mater. 216 (1994) 220.
- [6] E. Orowan, Institute of Metals: London, (1948), Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Qiu Xu, Huaqing Guan, Shaosong Huang, Zhihong Zhong, Atsushi Yabuuchi, Koichi Sato	4. 巻 261
2. 論文標題 Mechanical Properties and Hydrogen Embrittlement Resistance of the High-Entropy Alloy CrFeMnNiCo and Its Subsystems	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi B	6. 最初と最後の頁 2400162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.202400162	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 Xiangyu Wu, Sosuke Kondo, Hao Yu, Takuya Nagasaka, Ryuta Kasada	4. 巻 462
2. 論文標題 Mechanical properties of the W coating and interface of vacuum-plasma-sprayed W-ferritic steel joints under shear and bending loads	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 129468
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2023.129468	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 M. Hatakeyama, Y. Asai, D. Nakato, M. Nishimura, Y. Hatano, S. Sunada, K. Sato	4. 巻 38
2. 論文標題 Evaluation of hydrogen embrittlement in ODS-Cu, Cu-Cr-Zr, and Cu-Cr alloys using slow strain rate technique test	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nuclear Materials and Energy	6. 最初と最後の頁 101580
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nme.2024.101580	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 -

1. 著者名 Shintaro Hirayama, Koichi Sato, Daiji Kato, Hiroto Iwakiri, Masatake Yamaguchi, Yoshiyuki Watanabe, Takashi Nozawa	4. 巻 31
2. 論文標題 Effect of uniaxial tensile strain on binding energy of hydrogen atoms to vacancy-carbon-hydrogen complexes in α -iron	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nuclear Materials and Energy	6. 最初と最後の頁 101179
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nme.2022.101179	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 -

1. 著者名 Q. Xu, K. Murotani, L.M. Luo, K. Sato, H. Tsuchida	4. 巻 555
2. 論文標題 Effects of Mo/Zr addition on deuterium retention in W-Y2O3 alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2021.153141	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 Koichi Sato, Ryuta Kasada, Atsushi Kiyohara, Masashi Hirabaru, Kenichi Nakano, Kiyohiro Yabuuchi, Masahiko Hatakeyama, Qiu Xu	4. 巻 560
2. 論文標題 Change in nanoindentation hardness of polycrystalline tungsten irradiated with Fe ions or electrons by hydrogen gas charging	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 153483
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2021.153483	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5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 K. Sato, K. Ueno, D.C. Geng, R. Kasada, M. Ando, K. Yabuuchi, Q. Xu, M. Hatakeyama, Y. Watanabe, T. Nozawa
2. 発表標題 Effect of hydrogen on mechanical properties in single-crystal tungsten irradiated with Fe ions at high temperatures
3. 学会等名 21th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-21) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Taniguchi, K. Sato, D. Kato, H. Iwakiri, Y. Watanabe, T. Nozawa
2. 発表標題 Binding energy of hydrogen atoms to vacancy-carbon-hydrogen complexes in α -iron under uniaxial compressive and hydrostatic strain
3. 学会等名 21th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-21) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野健太郎、佐藤紘一、D.C. Geng、笠田竜太、藪内聖皓、Q. Xu、畠山賢彦
2. 発表標題 Feイオンを照射した単結晶タングステンの水素添加による硬さの変化
3. 学会等名 日本金属学会 2023年春期大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Hirayama, K. Sato, D. Kato, Y. Watanabe, T. Nozawa
2. 発表標題 Effect of elastic strain on the stability of vacancy-carbon-hydrogen complexes in α -iron
3. 学会等名 20th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Sato, M. Hirabaru, M. Onoue, M. Hatakeyama, Q. Xu, Y. Watanabe, T. Nozawa
2. 発表標題 Effect of Carbon on Quantitative Evaluation of Hydrogen Atoms Trapped at Vacancy-type Defects Using Positron Annihilation Spectroscopy in Tungsten
3. 学会等名 20th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-20) (国際学会)
4. 発表年 2021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	笠田 竜太 (Kasada Ryuta) (20335227)	東北大学・金属材料研究所・教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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