

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560805

研究課題名(和文)重水素による格子間原子集合体一次元運動の促進効果

研究課題名(英文)Promotive effects of deuterium on one dimensional glissile-motion of interstitial clusters

研究代表者

小野 興太郎 (ONO, Kotaro)

島根大学・その他部局等・名誉教授

研究者番号：40106795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、照射損傷によって金属中に形成され転位ループの動的挙動に対する重水素の効果について基礎的知見を得ることを主たる目的とした。

低放射化核融合炉候補材料Fe-9Cr-2Wを中心に、高純度Fe等の試料に、重水素イオンや電子線を照射し、形成された転位ループの動的挙動の電子顕微鏡その場観察や、重水素の熱離脱特性を測定した。その結果、重水素の転位ループからの熱離脱とループの一次元移動挙動には密接な関係があることが判明し、その詳細を調べた。これらの結果は、重水素(あるいはその複合体)による転位ループの核形成促進効果と、ループ転位上に偏析したこれらのもたらす移動促進効果を示唆している。

研究成果の概要(英文)：This work aimed at studying effects of deuterium on glissile motion of dislocation loops formed by irradiation-induced damages in metals.

Dynamic behavior of interstitial-type dislocation loops in Fe-9Cr-2W ferritic alloy, high purity Fe specimens etc. were studied by in-situ irradiation of 5-10 keV deuterium ions or electrons, and in-situ TEM observation. Thermal desorption spectroscopic study of irradiated deuterium was also performed using a quadrupole mass spectrometer. It was found that de-trapping of deuterium from dislocation loops and start of their glissile motion were closely correlated, and these details were studied. The obtained results suggest that deuterium atoms (or their complexes) promote nucleation of dislocation loops, and that precipitated these atoms (or complexes) on the loop dislocation suppress the precipitation of alloy elements under the irradiation and induce the thermal glide motion of the loop following the de-trapping of deuterium atoms from the loop.

研究分野：金属物性

キーワード：照射損傷 重水素 核融合炉材料 電子顕微鏡観察 熱離脱特性 格子欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

将来のクリーンなエネルギー源として期待される核融合炉を実現させるために、耐照射損傷特性の優れた炉材料の開発が必要である。そのためには、炉材料中に導入される重水素やヘリウムが損傷組織の発達挙動に及ぼす影響について体系的に十分把握しておく必要がある。このことは、炉構造材料の機械的性質の劣化の問題だけでなく、燃料リサイクリングや炉壁からのガス放出とプラズマ制御の問題としても重要である。

最近、純鉄中の格子間原子集合体あるいは転位ループは、その滑り方向に一次元運動することが理論的に予測され<sup>1)</sup>、実際我々は電子線照射によって形成された転位ループの一次元運動を電子顕微鏡観察により定量的に明らかにした<sup>2)</sup>。その結果 [111] 方向への往復運動が明らかになり、その移動度を見積もったが、理論的予測とはかなりかけ離れていた。その原因はループへの不純物の偏析によると結論された。同様な不純物効果は、Y. Sato 等<sup>3)</sup> によっても明らかにされたが、転位ループに偏析した重水素やヘリウムも一次元運動に重要な影響を及ぼす可能性があるが、これまで、このような影響を調べる研究は全く行われておらず、新たな研究の展開が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究は、低放射化核融合炉構造材料やプラズマ対抗材料を中心に、その基礎研究となる純鉄などの純金属について、照射によって形成された転位ループの動的挙動、特に一次元運動におよぼす重水素の効果を調べることを主たる目的とする。重水素効果との比較のためにヘリウムや合金元素の効果などについても調べ、総合的に転位ループの動的挙動に対する重水素の効果を明らかにすることを旨とする。

## 3. 研究の方法

試料は、Fe-9Cr-2W 低放射化フェライト合

金、W、高純度 Fe、Cu 等で、これらに 5 - 10 keV の  $D_2^+$  や  $He^+$  イオンを電子顕微鏡直結型の加速器で照射した。照射温度は、220 - 300K である。照射後の昇温による損傷組織（転位ループやバブル）の変化や動的挙動を連続観察し、ビデオに記録した。

イオン照射の結果と比較するために超高压電子顕微鏡による電子線照射を行い、転位ループの挙動を観察した。また、注入ガス原子の挙動を把握するために同様に照射した試料からの重水素ガスの熱離脱特性を四重極質量分析装置を用いて測定した。

## 4. 研究成果

(1) Fe-9Cr-2W の結果<sup>4), 5)</sup>

### ① 熱離脱特性とループ挙動の相関

Fe-9Cr-2W 試料に 10 keV の  $D_2^+$  イオンを室温で  $2.0 \times 10^{20} D^+/m^2$  照射した後、6 K/min の昇温速度で昇温したときの重水素の熱離脱特性と試料組織の電子顕微鏡写真を対比させたものが図 1 である。これから 415 K 付近に大きいピークをもつ重水素の放出があることが分かる。一方電子顕微鏡写真からは、このピーク温度に対応して微少な転位ループが消滅していることが分かる。

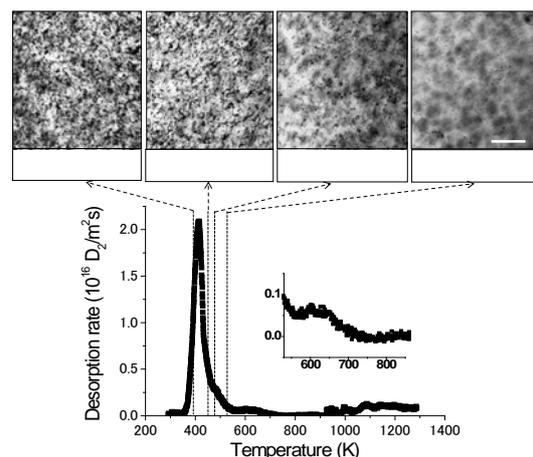


図 1. 重水素の熱離脱特性と組織変化

重水素バブルは、図 2 に示すように、直径 2nm 以下のものが観察され、660 - 800K の間で消滅している。これらのバブルの消滅に伴う重水素の放出は、図 1 内の拡大図に示す

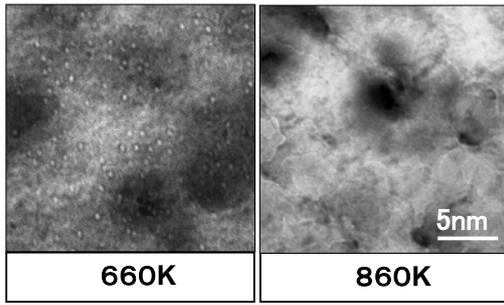


図2. 重水素バブルコントラスト像

極微量の放出に対応していると思われる。従って、以上の結果は、重水素の熱離脱と転位ループの消滅が密接に関係していることを示唆していると思われる。

重水素の放出ピークの形状や温度の照射量依存性から、放出ピークは、重水素の転位ループからの離脱によって律速された一次反応の放出過程であることが結論できる。このとき離脱に必要な活性化エネルギー  $E_D$  は

$$\ln\left(\frac{T_P^2}{\beta}\right) = \frac{E_D}{kT_P} + \ln\left(\frac{E_D}{kA}\right) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\beta$  は昇温速度、 $T_P$  はピーク温度、 $k$  はボルツマン定数である。 $\ln(T_P^2 / \beta)$  を  $1/T_P$  の関数としてプロットしたものが図3である。この勾配から、離脱に必要な活性化エネルギー  $E_D = 0.63 \pm 0.02$  eV と求めることができた。この値は、本代表者が以前に報告した純鉄中の転位からの水素の離脱エネルギー  $0.51$  eV よりやや大きく、合金元素の影響

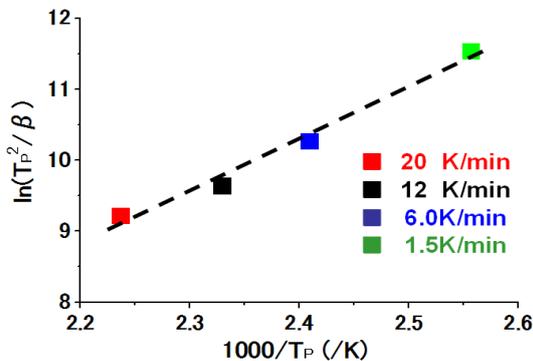


図3. ピーク温度項のアレニウスプロット

が考えられる合理的な値と思われる。

重水素の全保持量は、ループ密度の飽和（捕獲サイトの飽和）とともに飽和傾向をもつことも図4から分かり、重水素の転位ループへの捕獲を裏付けている。

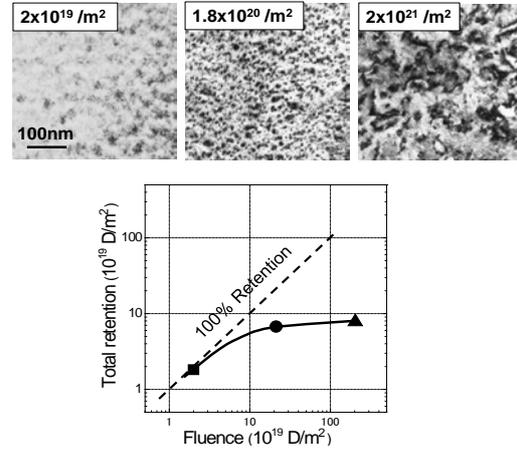


図4. 全重水素保持量とループ組織

## ②重水素、ヘリウム、電子線照射の比較

転位ループの挙動に及ぼす重水素の効果の詳細を調べるために、Fe-9Cr-2W 試料に  $10$  keV の  $D_2^+$  や  $He^+$ 、あるいは  $1$  MeV の電子線を照射し、形成された格子間原子型転位ループの昇温に伴う挙動の変化を電子顕微鏡観察し比較した。

図5は、室温で  $D_2^+$  イオンを  $1.8 \times 10^{20}$   $D^+/m^2$  照射後昇温したときのループ組織の変化を示す。これから  $400$  K 付近からループの消滅が始まり、 $674$  K では、小さいループが合体して大きくなったループがいくつか見られる。これらは  $b = a/2[111]$  タイプのループである。

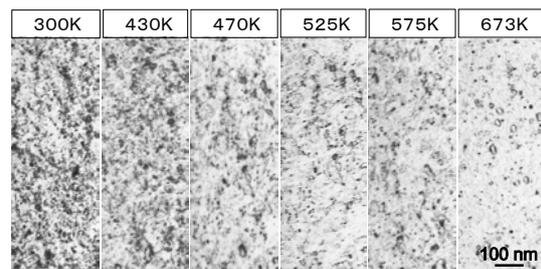


図5. 昇温による転位ループの消滅

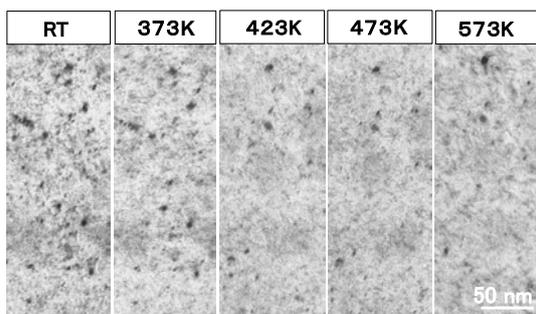


図6. 同一視野でのループの移動・消滅

図6には、 $6.0 \times 10^{19} \text{ D}^+/\text{m}^2$ 照射したときの同一視野のループ像を示す。ループの消滅の様子がよりよく分かる。これらの[111]方向への一次元運動が観察された。

He<sup>+</sup>イオンを照射したときの転位ループの挙動の様子を図7に示す。最後の拡大写真で分かるように微少なバブルが沢山存在する。この場合には、バブルのピン止め効果により650 K程度以上からループが消滅し始めることが分かる

重水素イオン、ヘリウムイオン、電子線照射によって形成されたループ密度の焼鈍温度依存性を図8に比較して示す。電子線の場合には、照射誘起偏析によりループ転位芯に不純物雰囲気形成されループの消滅を困難にしているものと思われる。

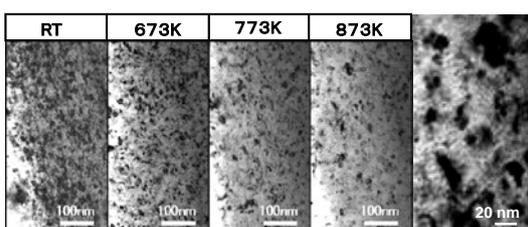


図7. He イオン照射した試料中の転位ループの昇温に伴う変化

以上の結果を総合すると、転位芯に偏析した重水素あるいは重水素—空孔複合体が転位歪み場を変化させ、合金元素の偏析を抑制する可能性があり、このことが、重水素のループからの熱離脱にともなって、ループの移動消滅を容易にした要因と考えられる。これ

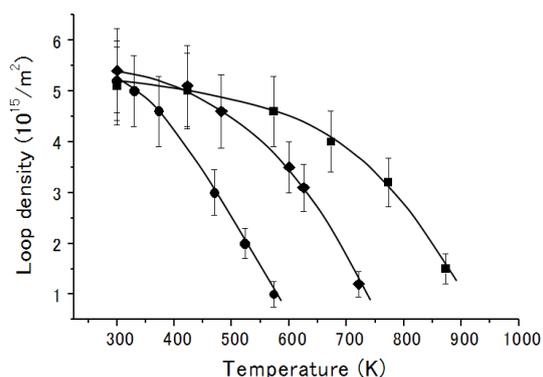


図8. 重水素、ヘリウムイオン、電子線照射によって形成された転位ループの密度変化

等の成果は、合金系での刀状転位の滑り運動に対する重水素の効果を示す貴重な成果と思われ、Birnbaum 等<sup>6)</sup>の水素—転位相互作用モデルを補完するものと考えられる。

## (2) 純鉄の結果

5、10 keV の重水素を照射した純鉄（公称99.999%）からの重水素の熱放出特性を図9に示す。興味ある結果は、隣接した温度（347 K と 389 K）に二つの放出ピークが現れたことである。このピークは10 keV 照射の場合に、より明瞭に観測された。

純鉄の場合の転位ループの核形成は、残留不純物とともに重水素によっても促進される。例えば、10 keV 照射では、比較的照射初期に核形成され次第に成長する  $b=a/2[111]$  タイプのループと、照射量とともに密度が増加する微少なループがあり、前者は不純物の影響によるもの、後者は、重水素の影響によ

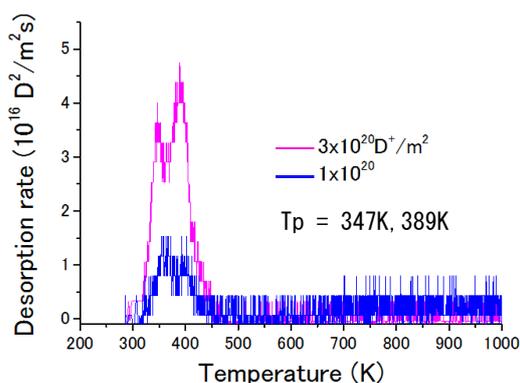


図9. 重水素ガスの熱離脱特性。

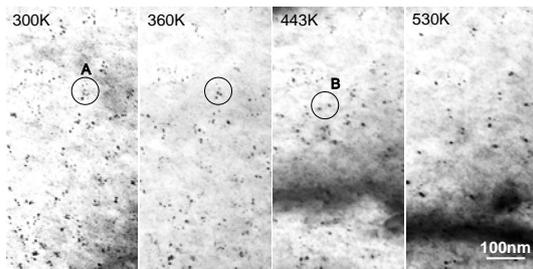


図 10. 重水素照射によって形成された転位ループの移動・消滅

り促進された核形成によるものと思われる。一方 5 keV 照射では、損傷速度が低いので、不純物の影響を受けて発生したループ数が相対的に多い。10 keV 照射した試料を昇温したときの転位ループの移動消滅の様子を図 10 に示す。微少なループが 360 K 付近で消滅している事が分かる。

また照射量が比較的多い ( $2 \times 10^{20}$  D<sub>2</sub><sup>+</sup>/m<sup>2</sup>) 試料の、昇温による組織変化を図 11 に示す。この観察結果と、重水素の熱離脱ピークを対応させてみると、350 K 付近のピークは、重水素の関連した核から発生したと思われる比較的小さいループの移動と周囲のループへの吸収、390 K 付近のピークは、比較的小さいループの大きいループへの吸収に伴う合体粗大化過程と密接に関連していることが分かった。

以上のように、純鉄に照射された重水素は、転位ループの核形成と比較的弱いが一定の移動抑制作用をしている。一方、在留不純物の影響はループへの偏析状況によって異なり、低温から～650 K の広範囲の移動を律速

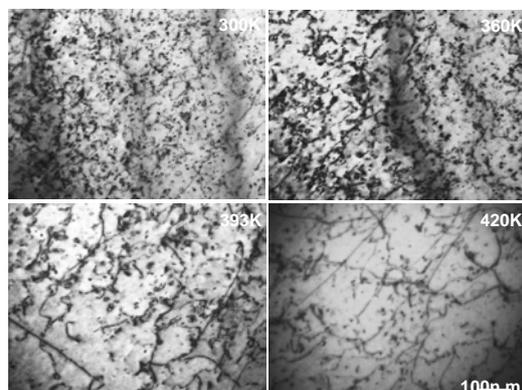


図 11.  $2 \times 10^{20}$  D<sub>2</sub><sup>+</sup>/m<sup>2</sup> 照射した Fe 中の転位ループの昇温による変化

している。

#### <引用文献>

- 1) Y. N. Osetsky, D. J. Bacon, A. Serra *et al.*, *Philos. Mag.* 83(2003)61-91.
- 2) K. Arakawa, K. Ono, M. Issiki, *et al.*, *Science*, 318(2007)956-959.
- 3) Y. Satoh, H. Abe, S.W. Kim, *Phil. Mag.* 92(2012)1129-1148.
- 4) 主な発表論文等 ①
- 5) 主な発表論文等 ②
- 6) H. K. Birnbaum, P. Sofronis, *Mat. Sci. Eng.* A176(1994)191-202.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件) 全て査読あり。

- ① K. Ono, M. Miyamoto, F. Kudo, Release of deuterium from irradiation damage in Fe-9Cr-2W irradiated with deuterium ions, *J. Nucl. Mater.*, 452(2014) 46 - 50. Doi:10.1016/j.jnucmat.2014.04.043
- ② K. Ono, M. Miyamoto, K. Arakawa, S. Matsumoto, F. Kudo, Effects of precipitated helium, deuterium and alloy elements on glissile motion of dislocation loops in Fe-9Cr-2W ferritic alloy, *J. Nucl. Mater.*, 455 (2014)162-166. Doi:10.1016/j.jnucmat.2014.05.022
- ③ M. Miyamoto, S. Mikami, H. Nagasima, N. Iijima, D. Nishijima, R.P. Doerner, N. Yoshida, H. Watanabe, Y. Ueda, A. Sagara, Systematic investigation of the formation behavior of helium bubbles in tungsten, *J. Nucl. Mater.*, in press.
- ④ K. Ono, M. Miyamoto, S. Hasuiki, T. Nakano, H. Kurata, Ellipsometric and spectroscopic study of degradation of optical properties in Mo mirror irradiated with deuterium and /or helium ions, *J. Nucl. Mater.* in press
- ⑤ K. Arakawa, T. Amino, M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi, and H. Mori,

One-dimensional glide motion of naked nanoscale  $1/2\langle 111 \rangle$  prismatic dislocation loops in iron, ISIJ International, 54(2014) 2421-2424, doi.org/10.2355/isijinternational.54.2421

- ⑥ S.L. Dudarev, K. Arakawa, X. Yi, Z. Yao, M.L. Jenkins, M. R. Gillbert, P.M. Deriet, Spatial ordering of nano-dislocation loops in ion-irradiated materials, J. Nucl. Mater. 455(2013) 16-20. Doi:10.1016/j.jnucmat.2013.02.032
- ⑦ Y. Sakoi, M. Miyamoto, K. Ono, M. Sakamoto, Helium irradiation effects on deuterium retention in tungsten, J. Nucl. Mater. 442(2013)S715-S718. Doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.10.003

その他 2 件

[学会発表] (計 1 2 件)

- ① K. Ono, M. Miyamoto, S. Hasuike, T. Nakano, H. Kurata, Ellipsometric and spectroscopic study of degradation of optical properties in Mo mirror irradiated with deuterium and /or helium ions, 21th Int. Conf. on Plasma Surface Interaction, May 26-30, 2014, Kanazawa Ongakudo, Kanazawa
- ② 荒河一渡、山田哲也, Cosmin Marinica, Laurent Proville, Francois Willaime, 田中信夫, 荒井重勇, 山本悠太, 保田英洋, 森博太郎, 網野岳文、ナノ転位の一次元すべり拡散における量子効果の検出、日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会、2014 年 5 月 11-13 日、幕張メッセ、千葉
- ③ 荒河一渡、水素関連欠陥のダイナミックスの TEM 観察、日本金属学会春期公演大会 (第 156 回) 2015 年 3 月 18-20 日、東京大学、東京都
- ④ Kotaro Ono, Mitsutaka Miyamoto, Kazuto Arakawa, Fumiaki Kudo, Release of

deuterium from irradiation damages in Fe-9Cr-2W ferritic alloy irradiated with low energy deuterium ions, 14th International Workshop on Plasma Facing Materials and Components for Fusion Applications, May 13-17, 2013, Jülich, Germany,

- ⑤ Kotaro Ono, Mitsutaka Miyamoto, Kazuto Arakawa, Shin-ichi Matsumoto, Fumiaki Kudo, Effects of precipitated helium, deuterium or alloy elements on glissile motion of dislocation loops in Fe-9Cr-2W ferritic alloy, 16th International Conference on Fusion Reactor Materials, Oct. 21-25, 2013, Beijing
- ⑥ 小野興太郎、宮本光貴、荒河一渡、松本信一、工藤史晃、電子線、重水素、ヘリウムイオン照射した Fe-9Cr-2W 中の転位ループの熱的安定性とガス放出、日本金属学会 2013 年春季学術講演大会、東京理科大学、東京都、2013 年 3 月 27-29 日
- ⑦ Kazuto Arakawa, In-situ TEM study of dynamics of dislocation loops in Fe and Fe-9Cr alloy, GETMAT (Generation IV and Transmutation Materials), Sept. 17-19, 2013, Berlin, Germany

その他 5 件

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野 興太郎 (ONO, Kotaro)  
島根大学・名誉教授  
研究者番号：40106795

### (2) 研究分担者

荒河 一渡 (ARAKWA, Kazuto)  
島根大学・総合理工学研究科・准教授  
研究者番号：30294367

### (3) 研究分担者

宮本 光貴 (MIYAMOTO, Mitsutaka)  
島根大学・総合理工学研究科・准教授  
研究者番号：80379693