科学研究費助成事業

研究成果報告書

E

6 月 1 5 日現在 令和 元年

機関番号: 12102
研究種目: 基盤研究(B)(一般)
研究期間: 2014 ~ 2018
課題番号: 26289352
研究課題名(和文)照射損傷タングステンの水素吸蔵とその低減法の開発
研究課題名(英文)Hydrogen retention in radiation-damaged tungsten and development of retention reduction method
坂本 瑞樹 (Sakamoto, Mizuki)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号:30235189
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文):高エネルギーの銅イオンを様々な条件で照射したタングステンに対して重水素プラズ マを照射し、重水素吸蔵特性を明らかにした。銅イオン照射により約830Kに新しく出現した脱離ピークの原因と なる欠陥がナノボイドとベーカンシークラスターであることを示した。重水素吸蔵量の損傷レベル依存性から、 高フラックスの銅イオン照射では0.4dpaで飽和するが、低フラックスでは飽和傾向は見られないことを明らかと した。また、損傷形成と焼鈍を同時に行うことによる欠陥生成の抑制効果を示した。タングステン基板にクロム 層とタングステン層を蒸着した試料に対して重水素プラズマ照射を行い、蒸着層の重水素吸蔵特性を明らかとし た。

研究成果の学術的意義や社会的意義 核融合炉実現のための重要な課題のひとつにプラズマ対向壁へのトリチウム吸蔵の問題がある。原型炉のプラズ マ対向壁の材料として、タングステンは低水素吸蔵の特性を有するが中性子照射によりタングステン全体に水素 捕捉サイトが形成されることになる。このことにより、トリチウム吸蔵量は大幅に増加してしまう。タングステ ンの水素吸蔵に関する中性子照射効果のデータベースは極めて少ない。そこで、高エネルギーイオン照射による 実験により照射欠陥と重水素吸蔵特性の関係を明らかにすることは、中性子照射効果のデータベースを補完する 観点から意義がある。また、積極的に表面改質を活用して水素吸蔵量を低減する手法の開発も必要である。

研究成果の概要(英文):Deuterium (D) retention in tungsten (W) irradiated with 2.4 MeV Cu2+ ions under various conditions has been investigated. A new desorption peak appeared at ~830 K in thermal desorption spectra due to the heavy ion irradiation, which is attributed to nano-voids and vacancy clusters. The D retention in W irradiated with 2.4 MeV Cu2+ ions increased with the damage dose up to 0.4 dpa and then saturated in the case of high dose rate. On the other hand, the D retention increased with the damage dose in the case of low dose rate. The D retention in the irradiated W significantly reduced by simultaneous annealing with irradiation. Deuterium retention in W deposited with Cr and W has been investigated.

研究分野:プラズマ核融合

キーワード: プラズマ・核融合 水素吸蔵 照射損傷 タングステン 表面改質

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)1.研究開始当初の背景

核融合炉実現のためには、制御された核燃焼反応を安定して長時間維持しなければならない。 長時間核燃焼プラズマ運転の観点での課題のひとつにプラズマ対向壁へのトリチウムインベン トリーの課題がある。原型炉のプラズマ対向壁の材料として、タングステン(W)がその利点 (高融点、低損耗率、低放射化、低水素吸蔵等)から候補材となっている。しかし、プラズマ 対向材料であるタングステンは中性子による損傷を受け、その特性は変化していく。材料中で の中性子の衝突距離(>0.1m)は長いので、中性子照射損傷による影響は材料表面のみならず 奥行き方向にわたって材料全体に及ぶ。すなわち、中性子照射によりタングステン全体に水素 捕捉サイトが形成されることになる。このことにより、プラズマ対向壁のトリチウムインベン トリーが約 10kg になるという試算もある[1]。このようなトリチウムインベントリーの大幅な 増加は、安全の観点からもライセンスの観点からも許容されず、核融合炉実現に向けての大き な障害となることは明らかである。

核融合炉の構造材料への中性子照射効果(ボイドスエリングや照射硬化等)の研究や低放射 化材料の開発研究の進展に比べて、プラズマ対向材料(タングステン)の水素吸蔵に関する中 性子照射効果のデータベースは極めて少ない。このような状況の中で、IAEA ではタングステ ンの水素吸蔵に関する中性子照射効果の問題の重要性のために、核融合装置における照射タン グステンとプラズマとの相互作用に関する共同研究プロジェクト(IAEA CRP)が 2013 年から 進められ、中性子照射損傷または重イオン照射を受けたタングステン材料の微細構造変化とそ の水素同位体吸蔵への影響等に関するデータベースの構築が世界的に進められた。

2. 研究の目的

タングステンは原型炉のプラズマ対向材料の候補となっているが、中性子照射によるトリチ ウムインベントリーの増大が懸念され、安全性等の観点から大きな課題となっている。材料の 水素吸蔵に対する中性子照射の影響を抑制するためには、材料中の中性子照射損傷への水素捕 捉を抑制する手法の開発が必要不可欠である。本研究では、まず現象の理解のためにタングス テン内部損傷の微細構造と水素同位体吸蔵との関係を理解する。さらに、材料表面改質を積極 的に活用した水素同位体吸蔵量低減法の原理検証を行うこと及び素同位体を除去(クリーニン グ)する手法を開発することを目的とする。

研究の方法

本研究の目的を達成するために、2種類のタングステン試料を用いた。これらの試料に対して、小型プラズマ生成装置 APSEDAS を用いて重水素プラズマ照射を行い、その後の昇温脱離スペクトル測定により、水素同位体吸蔵特性を評価した。本研究で使用した試料及びプラズマ特性の詳細を以下に示す。

3.1 照射損傷タングステン試料

この試料ではタングステン中の損傷の影響を調べるため、潜在的な欠陥の少ない再結晶タン グステンを試料として用いた。アライドマテリアル社製のITER 仕様タングステン(99.99 wt.%、 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$)を、2,273K で1時間焼鈍して再結晶化させた。結晶粒の大きさは $10 \mu \text{ m} \sim 100$ $\mu \text{ m}$ の範囲であり、表面は焼鈍前に鏡面研磨されている。

この再結晶タングステンに照射損傷を与えるために、九州大学応用力学研究所のタンデム型 静電加速器を用いて、2.4MeVの Cu²⁺イオンを最大 4dpa

までタングステン試料に照射した。図1に SRIM コード で計算したタングステン中の照射損傷の深さ分布を示す。 この計算では、活性化エネルギーを 55eV とした。タング ステン中での損傷ピークは表面から約 400 nm の位置に あり、照射された銅原子はタングステン表面から約 550 nm 付近に最も高い割合で存在していることが分かる。

3.2 表面改質タングステン試料

材料表面改質を積極的に活用した水素同位体吸蔵量低 減法の開発のために、ITER 仕様タングステンの表面にク ロムとタングステンを PVD 法により蒸着した試料を作 成した。クロム酸化層は、水素の拡散障壁としての機能 を有することが知られており[3]、タングステ ンバルク層とタングステン蒸着層の間にク ロム酸化層を蒸着させることで、クロム酸化 層を越えてバルクタングステン層や内部損 傷層へと拡散する水素フラックスを減少さ せることが可能となると期待される。本研究 では、タングステン基板にクロムを蒸着した 後に自然酸化させてからタングステンを蒸 着した試料と、クロムを蒸着した後に酸素プ



図 1 SRIM コードより算出され た dpa と Cu/W の深度分布



図2 表面改質試料断面の TEM 画像と EDS による組成分析結果

ラズマを照射してからタングステン試料を蒸着した試料を作成した。クロムを自然酸化させた 試料作製後に試料を FIB 法により切り出して、その断面を TEM 観察と EDS 測定を行った結果 を図2に示す。クロム層の厚さは約 60nm、タングステン層の厚さは約 570nm であった。

3.3 プラズマ照射と昇温脱離スペクトル測定

今回実験に用いた小型プラズマ生成装置 APSEDAS は、真空容器の周りに2個の磁場コイル が設置されており、真空容器中心で最大約 0.05T の磁場を発生させることが可能である。真空 容器上部のヘリカルアンテナに 13.56MHz の高周波を印加することによって直径約 50mm のプ ラズマが生成される。試料は水冷式の無酸素銅ステージにタングステン押さえ板で固定される。 押さえ板には 8mm Φ の孔が開いており、この領域にプラズマが照射される。試料より約 100 mm 上方で静電プローブ測定を行い、プラズマの電子温度、密度、フラックスが評価される。重水 素プラズマ照射後に、試料を昇温脱離試験装置に移し、赤外線ゴールドイメージ炉を用いて 1173K まで 1K/s で昇温し、質量分析計により試料からの脱離ガス (M/e=3 and 4) を測定して重 水素の昇温脱離特性を調べた。質量分析計は、ヘリウムと重水素の2種類の標準リークを用い て較正した。

4. 研究成果

4.1 照射損傷タングステンの重水素吸蔵特性 再結晶タングステン試料に対して、2.4MeV の銅イオンを5 x 10¹⁵ Cu²⁺ m⁻² s⁻¹のフラック スで 0.1dpa, 0.4dpa, 4dpa の損傷レベルで照射 した試料と銅イオンを照射していない試料 の4種類の試料に対して、2x10²⁵Dm⁻²のフ ルエンスまで重水素プラズマを照射した。プ ラズマ照射のフラックスは約3.7 x 10²¹ D m⁻² s⁻¹であり、イオンのエネルギーは約 30eV、 試料表面温度は約 480K である。これらの試 料の昇温脱離スペクトルを図3に示す。銅イ オン照射をしていない試料の昇温脱離スペ クトルには、約520Kと約690Kにピークが あることが分かる。一方、銅イオンを照射し た試料では、約510K、約700K、約830Kの 3か所にピークがあり、約830Kに新しいピ ークが現れた。銅イオン照射されたタングス テンの TEM 観察では、表面直下に格子間型 転位ループ、ナノボイド、ベーカンシークラ スターが存在していることが確認されてい る [2]。銅イオン照射により新たに表れた脱 離ピークは、ナノボイドとベーカンシークラ スターに起因していると考えられる。

次に、銅イオンのタングステンへの照射フ ラックスの違いが重水素吸蔵特性に与える 影響を調べるために、上記の実験でのフラッ クスの 1/5 のフラックス $(1 \times 10^{15} \text{ Cu}^{2+} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$ で 0.4dpa まで照射した試料に対して、重水素 プラズマを2x10²⁵Dm⁻²のフルエンスまで照 射し、昇温脱離スペクトルを測定した。この 昇温脱離スペクトルは、約460 K、約630K、 約780Kに脱離ピークがあった。これらの脱 離ピークは高フラックス (5 x 10¹⁵ Cu²⁺ m⁻² s⁻¹) で照射した試料での脱離ピークよりも低い 温度となっていることが分かる。また、重水 素リテンションも低フラックスの方が高フ ラックスよりも約 3.5 倍小さいことが分かっ た。図4に示すように、Cu²⁺イオンの高フラ ックス照射では重水素リテンションが 0.4dpa 付近で飽和傾向を示すのに対し、低フラック ス照射の場合は、重水素リテンションが 2dpa まで増加し続けていることが分かる。これは Cu²⁺イオンのフラックスの違いにより損傷形 成プロセスに違いが生じる可能性を示唆し ている。

照射損傷形成に対する試料温度の影響を



図3 Cu²⁺イオン照射の損傷レベルの違い による重水素の昇温脱離スペクトルの比較。







図5 重水素吸蔵量の Cu²⁺照射時の試料温度 依存性。

調べるために、ヒーター付き試料台を用いて温度制御しながら室温、500K、873K で銅イオン 照射を行った。図5に重水素吸蔵量のCu²⁺照射時の試料温度依存性を示す。Cu²⁺照射時の試料 温度が上昇するほど重水素吸蔵量が減少することが示された。これまでの研究において、銅イ オン照射後の焼鈍による効果をTEM 観測により評価したものでは、873K までの焼鈍では格 子間型転位ループとナノボイドの形成に関しては明確な違いが観測されていなかった[2]。この ことから、損傷形成と焼鈍を同時に行うことによる欠陥生成の抑制が示唆された。

また、再結晶タングステンに対して 2.4MeV の銅イオンを 0.4dpa 照射後に重水素プラズマ を照射してから SIMS 計測を行い、銅イオンと重水素イオンの深さ方向分布を測定した。銅原 子の深さ方向分布は SRIM コードにより計算された分布と同様であること、重水素原子の深さ 方向分布は銅イオンの存在する領域にほぼ限られていることが明らかとなった。一方、銅イオ ンを照射していない再結晶タングステン試料に対して、同様の重水素プラズマ照射を行った後 の SIMS 計測では重水素原子は低濃度ではあるが銅イオン照射した試料の場合よりも奥深くま で存在していることが示された。これらの結果は、照射損傷による欠陥が水素を捕獲するとと もに水素の拡散を阻害している可能性を示唆している。

4.2 表面改質タングステンの重水素吸蔵特性

タングステン基板にクロム層とタングステン 層を蒸着した試料(W-Cr-W 試料)に対して重 水素プラズマ照射を行い、蒸着層の重水素吸蔵 特性を評価した。図6は2x10²⁵Dm⁻²のフルエ ンスまで重水素プラズマ照射した W-Cr-W 試料 と蒸着をしていない ITER 仕様タングステン試 料(非蒸着試料)の昇温前後に測定した M/e=4 (重水素)の質量分析器信号の時間変化を示し ている。W-Cr-W 試料の重水素自然放出量は、 非蒸着試料よりも1桁程度大きいことが分かっ た。図7に非蒸着試料とW-Cr-W 試料の昇温脱 離スペクトルの比較を示す。W-Cr-W 試料での 重水素放出は、非蒸着試料よりも低温側で起き ていることが分かる。このスペクトルを積分し て得られる試料の重水素吸蔵量は、W-Cr-W 試 料では 6.9 x 10²⁰ D m⁻²、非蒸着試料では 3.2 x 10²⁰ D m⁻² であり、W-Cr-W 試料の方が非蒸着試 料よりも約 2.2 倍の重水素を吸蔵したことが分 かった。これらの結果は、W-Cr-W 試料表面に は弱い結合の水素捕捉サイトが多くあることを 示唆している。

複数回のプラズマ照射後の SEM による表面 観察では多くのブリスタリングが観測されてお り、クロム層による水素拡散の低減により Cr 層と W 層の界面に重水素が滞留したことが示 された。今後、ブリスタリング抑制手法の開発 が課題となる。

4.3 タングステン中の水素同位体置換

W 表面に吸蔵された水素同位体の除去法開発 の一環として、ITER 仕様タングステンへの重水 素プラズマ照射(2 x 10²⁵ D m⁻²)後に約6 x 10²⁴ H m⁻²の水素プラズマを照射する同位体交換実験



図6 蒸着なしの試料と W-Cr-W 試料の昇 温前後に測定した、M/e=4 の質量分析器信 号の時間変化。



図7 非蒸着試料及び W-Cr-W 試料の昇温 脱離スペクトルの比較。重水素プラズマ照 射のフルエンスは、2 x 10²⁵ D m⁻²。

を行った。昇温脱離測定に用いる四重極質量分析計の HD の感度が D₂ と同じと仮定すると、水素プラズマ照射により W 試料中の重水素の約 23%が水素プラズマ照射によって除去されたことが分かった。

<参考文献>

- [1] D.G. Whyte, J. Nucl. Matet. Vol.390-391, 2009, 911.
- [2] H. Watanabe et al., J. Nucl. Mater. 455, 2014, 51.
- [3] Y. Ishikawa et al., Vacuum, Vol.47 (1996) 701.

5. 主な発表論文等

- 〔雑誌論文〕(計 2件)
- ① <u>M. Sakamoto</u>, A. Terakado, K. Nojiri, N. Ezumi 他 11 名, "Molecular activated recombination in divertor simulation plasma on GAMMA 10/PDX", Nuclear Materials and Energy, Vol. 12, 2017, pp.1004-1009. (査読有)

http://dx.doi.org/10.1016/j.nme.2017.05.001

② <u>M. Sakamoto</u>, A. Terakado, K. Nojiri, N. Ezumi, K. Oki 他7名, "Impact of Target Temperature on Hydrogen Recycling in Divertor Simulation Plasma of GAMMA 10/PDX Tandem Mirror", AIP Conference Proceedings, Vol. 1771, 2016, 060001. (査読有) http://doi: 10.1063/1.4964209

〔学会発表〕(計 20件)

- ① 鈴木佑、<u>坂本瑞樹</u>、江角直道他7名、「プラズマ照射によるタングステン表面変化の分光 エリプソメトリー測定」、2018.12.3-6、大阪大学コンベンションセンター
- ② Y. Suzuki, <u>M. Sakamoto</u>, S. Ino, N. Ezumi, Y. Nakashima, "Diagnostics for Surface of Tungsten Exposed to Deuterium Plasma by Spectroscopic Ellipsometry", 12th International Conference on Open Magnetic Systems for Plasma Confinement, 2018.8.27-31, University of Tsukuba, Japan
- ③ Y. Suzuki, <u>M. Sakamoto</u>, S. Ino, R. Sakamoto, M. Miyamoto, N. Ezumi, Y. Nakashima, "Development of a Spectroscopic Ellipsometry System for Real-Time and in-situ Diagnostics of Wall Surface", Plasma Conference 2017, 2017.11.20-24, 姫路商工会議所
- ④ S. Ino, <u>M. Sakamoto</u>, Y. Suzuki, <u>H. Watanabe</u>, <u>N. Ashikawa</u>, <u>M. Tokitani</u>, A. Terakado, N. Ezumi, Y. Nakashima, "Properties of Hydrogen Isotope Retention in Tungsten Deposited Layer", Plasma Conference 2017, 2017.11.20-24, 姫路商工会議所
- (5) S. Ino, <u>M. Sakamoto, H. Watanabe, M. Tokitani, N. Ashikawa</u>, Y. Oya, A. Terakado, N. Ezumi, Y. Nakashima, "Deuterium Retention in Tungsten Irradiated by 2.4 MeV Cu²⁺", 6th International Workshop on Plasma Material Interaction Facilities for Fusion Research, 2017.11.1-3, University of Tsukuba, Japan
- ⑥ <u>M. Sakamoto</u>, N. Ezumi, Y. Nakashima, A. Terakado 他 10 名, "Divertor Simulation and Hydrogen Recycling Study Utilizing End Region of the Tandem Mirror GAMMA 10/PDX", 1st Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, 2017.9.18-23, Chengdu, China
- ⑦ M. Sakamoto, H. Tanaka, S. Ino, H. Watanabe, M. Tokitani, "Deuterium retention in tungsten irradiated by heavy ions", 3rd Research Coordinated Meeting of Coordinated Research Project on Plasma-Wall Interaction with Irradiated Tungsten and Tungsten Alloys in Fusion Devices, 2017.6.27-30, IAEA Headquarters, Vienna, Austria
- ⑧ <u>坂本瑞樹</u>、寺門明紘、野尻訓平 他 6 名、「GAMMA 10/PDX における高温ターゲットを用い たダイバータ模擬実験」、第 33 回プラズマ・核融合学会年会、2016.11.29-12.2、東北大学青 葉山キャンパス
- (9) <u>M. Sakamoto</u>, H. Tanaka, <u>H. Watanabe</u>, N. Yoshida, <u>M. Tokitani</u>, S. Ino, A. Terakado, N. Ezumi and Y. Nakashima, "Hydrogen Isotope Retention in Tungsten Surface-Modified by Heavy Ion Irradiation, Helium bubbles and Tungsten Deposition", 26th IAEA Fusion Energy Conference, 2016.10.17-22, Kyoto International Conference Center, Japan
- 10 H. Tanaka, <u>M. Sakamoto, H. Watanabe, M. Tokitani, N. Ashikawa</u>, S. Ino, A. Terakado, N. Ezumi, Y. Nakashima, "Deuterium Retention in Heavy-Ion-Irradiated Tungsten Exposed to Low Energy and High Flux Plasma", 13th China-Japan Symposium on Materials for Advanced Energy System and Fission and Fusion Engineering, 2016.9.26-29, Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Hefei, China
- ① <u>M. Sakamoto</u>, A. Terakado, K. Nojiri, N. Ezumi, K. Oki 他7名, "Impact of Target Temperature on Hydrogen Recycling in Divertor Simulation Plasma of GAMMA 10/PDX Tandem Mirror, 11th International Conference on Open Magnetic Systems for Plasma Conference, 2016.8.8-12, Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, Russian Federation
- ② 伊能俊太朗、<u>坂本瑞樹、田中裕樹、渡邉英雄、時谷政行、芦川直子</u>、寺門明紘、野尻訓平、 江角直道、中嶋洋輔、「GAMMA 10 セントラル部に長期設置されたタングステン試料の水 素同位体吸蔵特性」、第 11 回核融合エネルギー連合講演会、2016.7.14-15、九州大学伊都キ ャンパス
- 13 田中裕樹、<u>坂本瑞樹</u>、<u>渡邉英雄</u>、<u>時谷政行</u>、伊能俊太朗、寺門明紘、江角直道、中嶋洋輔、「高エネルギー銅イオン照射されたタングステンの重水素吸蔵特性評価」、第11回核融合エネルギー連合講演会、2016.7.14-15、九州大学伊都キャンパス
- ④ 田中裕樹、<u>坂本瑞樹</u>、<u>渡邉英雄</u>、伊能俊太朗、寺門明紘、「ダイバータ模擬プラズマ実験装置における重イオン照射されたタングステンの重水素吸蔵特性評価」、2015.11.24-27、名古屋大学
- 15 <u>M. Sakamoto</u>, A. Terakado, K. Nojiri, K. Oki 他 11 名, "Hydrogen Recycling in the Divertor Simulation Plasma on GAMMA 10/PDX", 25th International Toki Conference, 2015.11.3-6, Ceratopia Toki (招待講演)
- In M. Sakamoto, H. Tanaka, S. Ino, <u>H. Watanabe, M. Tokitani</u>, R. Ohyama, A. Rusinov and N. Yoshida, "Hydrogen Isotope Retention in W Irradiated by Heavy Ions and Helium Plasma", 2nd Research Coordinated Meeting of Coordinated Research Project on Plasma-Wall Interaction with Irradiated Tungsten and Tungsten Alloys in Fusion Devices, 2015.9.8-11, Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

- 17 M. Sakamoto, R. Oyama, A. Rusinov and N. Yoshida, "Impact of Surface Modification (He bombardment and W Deposition) on Hydrogen Isotope Retention in Tungsten", 21st ITPA meeting on SOL/Divertor Physics, 2015.6.9-12, Princeton Plasma Physics Laboratory, Princeton, U.S.A.
- 18 M. Sakamoto, H. Tanaka, A. Terakado. R. Ohyama, N. Yoshida, <u>H. Watanabe, M. Tokitani</u>, "Impact of Surface Modification on Hydrogen Isotope Retention in Tungsten", 15th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Application, 2015.5.18-22, Centre de Congress, Aix-en-Provence, France
- M. Sakamoto, K. Oki, M. Yoshikawa, A. Terakado 他 12名, "Hydrogen Recycling Study Utilizing an End Region in GAMMA 10/PDX", Plasma Conference 2014, 2014.11.18-21, 朱鷺メッセ 新 潟コンベンションセンター(招待講演)
- 2 M. Sakamoto, H. Watanabe, M. Tokitani, "Discussion of Hydrogen Isotope Retention in Radiation-Damaged Tungsten", Plasma Conference 2014, 2014.11.18-21, 朱鷺メッセ 新潟コン ベンションセンター
- 6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:渡辺 英雄

ローマ字氏名:(WATANABE, hideo)

所属研究機関名:九州大学

部局名:応用力学研究所

職名:准教授

研究者番号(8桁): 90212323

研究分担者氏名:時谷 政行

ローマ字氏名: (TOKITANI, masayuki)

所属研究機関名:核融合科学研究所

部局名:ヘリカル研究部

職名:助教

研究者番号(8桁): 30455208

研究分担者氏名:芦川 直子

ローマ字氏名: (Ashikawa, naoko)

所属研究機関名:核融合科学研究所

部局名:ヘリカル研究部

職名:助教

研究者番号(8桁):00353441

※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、研究者個人に帰属されます。