



## News Letter No.25, March 9, 2012

ニュースレター第 25 号をお届けします。  
タングステン-水素相互作用研究会の報告です。



### 目次

I. はじめに (研究会開催の主旨)	田辺 哲朗 1 頁
II. プログラム	3 頁
III. 発表要旨	各発表者 4 頁
(発表されたビューグラフは特定領域ホームページの「プロジェクト資料」に掲載)	
<a href="http://tritium.nifs.ac.jp/project/index.html">http://tritium.nifs.ac.jp/project/index.html</a>	

### I. はじめに (研究会開催の主旨)

田辺哲朗

ITER では DD フェーズでもダイバータには、炭素を使用しないで、DT フェーズ同様タングステン (W) にすることが検討されております。これは、W への水素蓄積が炭素へのそれに比べて約 2 桁程度低いとの予測のもとであります。従来の水素溶解と拡散・透過のデータからは、確かに水素蓄積は低いと予測されますが、最近のイオンやプラズマ打ち込みの研究では、イオンの飛程よりもはるかに深いところまで水素が進入する、あるいは TDS ではかなり高温での放出ピークが出現することが報告されるなど、W 中の水素の挙動には通常の金属ではあまり見られない現象が見られ、理解が進んでいるとは言えません。そこで国内で W-水素系を研究対象とされている方々にご参集いただき、これまでに得られている最新のデータを紹介していただくと共に、それらの結果に関する議論により、W 中の水素挙動について理解を含め、あわよくば、W 中の水素挙動をモデル化し、水素蓄積量評価ができるようにしたいとの思いから、研究会を開催いたしました。

思えば、私自身、1988 年に炭素材をプラズマ対向壁として使用するための指針[1]を示した後、炭素への多量の水素蓄積への危惧から、約 20 年前に高 Z 材を PFM として開発する必要性を提唱しました[2]。しかし、W の材料としての問題点を知れば知るほど[3]、炭素の方が良い[4]のではと思う今日この頃ですが、ITER では W に向かってまっしぐらの状況になっており、タングステンの研究はまだ十分でない現実を鑑みると、W 使用に対して非常に危ぶみを感じています。

ITER で、炭素を使わないようにしようとするのは、DT フェーズでのトリチウム取り扱いのライセンスが W ダイバータを前提に取得されていることから、最初から W ダイバータにしてしまってコストダウンをはかるため (Political Reason と言うしかありません) と聞き及んでおります。私自身は、W ダイバータはあまりにリスクであり、最初は炭素ダイバ

一タにするべきと強く主張していますが、巷の経済情勢のためか ITER へのコストダウンへの圧力は強力なようです。ただし最近開始された JET での ITER を模した壁（第一壁がベリリウム、ダイバータに W）を使った実験の結果によっては修正もあり得るようです。

今回の研究会は W-H 相互作用の研究に限ったもので、集まっていた皆様は、主として Scientific interest あるいは Scientific importance の観点から研究されている方々であります。JET の結果がどうなるろうとも、Science としての、W-H 相互作用の研究から得られるものは ITER へはもとより、さらに将来に役立つ物であることは論を待たず、この W-H 相互作用の研究が実り多い物になることを願ってやみません。

一方で、やはり ITER へのインプットを出して行きたいと思っています。ITER ダイバータでの水素フラックスは非常に高く、現在先生方が実験されているフルエンスに匹敵します。約 3-4 桁ほどの外挿が必要です。この点を踏まえて、是非、外挿性のある研究結果と、可能ならばその外挿予測を発信していただけますようお願い申し上げます。

#### 参考文献

- [1] Miyahara, T. Tanabe, Graphite as plasma facing material, J. Nucl. Mater. **155-157** (1988)49-57.
- [2] T. Tanabe, N. Noda, H. Nakamura, Review of high Z materials for PSI application, J. Nucl. Mater. **196-198**(1992)11-27.
- [3] T. Tanabe, M. Akiba, Y. Ueda, K. Ohya, M. Wada, V. Philipps, On the utilization of high Z materials as a plasma facing component, Fusion Eng. and Design, **39-40** (1998) 275-285.
- [4] T. Tanabe, On the possibility of ITER starting with full carbon, Fusion Eng. and Design, **81** (2006) 139-147



研究会出席の皆様



## 核融合炉実現を目指したトリチウム研究の新展開

Tritium Science and Technology for Fusion Reactor

略称 核融合トリチウム 領域番号 476

## II. 「W-H 相互作用研究会」プログラム

平成 24 年 2 月 25 日 (土) 九州大学箱崎キャンパス旧応用原子核棟 (4 階講義室)

発表時間	講演タイトル	発表者氏名 (敬称略)	発表者所属(略称)
9:00-9:25	はじめに	田辺哲朗	九大院総合理工
9:25-9:50	重水素同時照射下におけるスパッタリング現象が及ぼす水素同位体挙動の解明	大矢泰久	静岡大
9:50-10:15	タングステン堆積物中の水素挙動	片山一成	九大院総合理工
10:15-10:40	被覆タングステンへの水素蓄積と炭素の影響	福本正勝	原子力機構
10:40-10:50	休憩		
10:50-11:15	Experiment and modeling of deuterium trapping in W materials exposed to low energy plasma	Alexander Rusinov	九大院総合理工 (九大応力研)
11:15-11:40	Retention of hydrogen isotopes in damaged tungsten	Vladimir Alimov	富山大水素センタ ー
11:40-12:05	VPS タングステンの水素同位体保持特性	波多野雄治	富山大水素センタ ー
12:05-12:30	タングステン中の重水素透過	上田良夫	阪大院工
12:30-12:45	討論		
12:45-13:30	昼食休憩		
13:30-13:55	深さ分析から得られるタングステン中の水素挙動に関する情報	大塚哲平	九大院総合理工
13:55-14:20	タングステンにおける照射欠陥および加工欠陥による水素の捕捉・放出挙動	吉田直亮	九大名誉教授
14:20-14:45	タングステンにおける重水素トラッピングサイトの同定	徐 虬	京大原子炉
14:45-15:00	休憩		
15:00-15:25	コメント(Wの水素脆性等)	栗下裕明	東北大金研
15:25-15:50	タングステン結晶中の欠陥挙動における水素原子の影響~第一原理計算からのアプローチ	加藤大治	核融合研
15:50-16:15	タングステン空孔と水素の結合に関する第一原理計算	大澤一人	九大応力研
16:15-16:45	総合討論		

### III. 発表の要旨

#### 0. はじめに

田辺哲朗 (九大総合理工)

研究会開始に当たって、タングステンをダイバータ材として使用することを念頭に、材料としての性質、および水素の相互作用についてまとめた。

#### 1. 重水素同時照射下におけるスパッタリング現象が及ぼす水素同位体挙動の解明

大矢恭久 (静岡大学理学部)

タングステンにおける重水素及び炭素同時照射下における重水素リサイクリングに関して滞留のみならずスパッタリング放出粒子化学形のマスバランスを考慮し評価した。その結果、炭素照射による W-C 結合の形成がバルクへの重水素拡散を低減するとともに、C-C 結合の分解によりその一部が  $CD_4$  として放出することが示された。また、照射領域である表面近傍の重水素滞留量の飽和によりスパッタリング放出粒子の化学形が変化することが見出された。炭素前照射と比較して、重水素・炭素同時照射では照射した炭素が直接重水素と相互作用し、 $CD_4$  が低フルーエンスでも生成することが示された。今後照射エネルギーを変化させた際の放出粒子挙動についても検討する予定である。

#### 2. タングステン堆積物中の水素挙動

片山一成 (九大院総合理工)

水素プラズマスパッタ法により形成されたタングステン堆積物における水素同位体挙動に関する実験結果を報告した。W 堆積物は数 nm の微結晶粒から成りバブルが多く存在する。水素捕捉量 H/W は堆積物作製条件により  $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$  程度であった。水素は結晶粒界やバブルに捕捉されていると考えている。W 堆積物作製時の水素ガス圧を高くすると堆積物の空隙率は増加するが捕捉される水素捕捉量は減少した。これは堆積物の成長表面にプラズマから入射される水素のエネルギーが、中性ガスとの衝突により減少したことに起因すると考えている。

#### 3. 被覆タングステンへの水素蓄積と炭素の影響

福本正勝 (原子力研究開発機構)

被覆タングステンに重水素・炭素混合イオンビームを照射し、被覆タングステン中の水素の蓄積と脱離挙動を調べた。炭素イオンの割合が 0.1 % 以下において、試料温度が 500 K の場合には表面から ~15  $\mu\text{m}$  付近に重水素が蓄積した、試料温度が 700 K の場合には重水素はほとんど蓄積しなかった。また、試料温度が 500 K の場合、炭素イオン割合の増加と共に重水素の蓄積量は一度低下したがその後増加した。試料温度が 700 K の場合、重水の蓄積量は炭素イオンの割合と共に単調に増加した。蓄積した重水素は  $C_xD_y$  のような炭化水素の状態でも放出されていることがわかり、~1300 K まで加熱することで水素と共に炭素も除去できる可能性が見出された。

#### 4. Experiment and modeling of deuterium trapping in W materials exposed to low energy plasma

Alexander Rusinov (九大院総合理工、九大応力研)

Trapping in different kind of W materials from high flux low energy deuterium plasma has been investigated by means of thermal desorption spectroscopy (TDS). Three kind of W samples were used in the study: W rolled foil, bulk W with different rolling directions with respect to the surface and plasma sprayed W layers. It is shown that TDS spectra of D<sub>2</sub> from W foil and bulk W samples exposed to the plasma at the same conditions are substantially different in the retention and in the peak positions and the reason is unknown yet. TMAP7 modeling showed that TDS for bulk W samples can be fitted using trapping limited release when diffusion of detrapped atoms can be neglected. The detrapping energy is about 2 eV that is typical for D trapped on the surfaces of voids/pores. TDS of W foil can be fitted with traps distribution taking into account diffusion process with the trapping energy of near 1.6 eV that is typical for vacancies. Retention in the bulk W sample with perpendicularly elongated grains is about 5 times larger than that with parallel elongated grains. This effect could be explained by different migration ability along the grain boundaries inside the bulk. The retention in the plasma sprayed layers is extremely high at elevated irradiation temperatures contrary to the bulk W. This could be crucial for using plasma sprayed W layers as plasma faced materials. TDS spectra of D<sub>2</sub> in this case are located at high temperature region (900-1400K) that could be explained by trapping on surfaces of numerous cracks and voids enriched by impurities at high concentration.

#### 5. The effect of displacement damage on deuterium retention in tungsten exposed to D atoms and D<sub>2</sub> gas

Vladimir Alimov (富山大水素センター)

Polycrystalline ITER-grade W and recrystallized W were irradiated with 20 MeV W ions to a fluence of  $8 \times 10^{17}$  W/m<sup>2</sup> at room temperature. As a result, the near-surface layer of the samples was damaged to 0.5 displacements per atom (dpa) at the damage peak situated at a depth of 1.35 μm. The damaged W samples were exposed (i) to D<sub>2</sub> gas at a pressures of 1.2 and 100 kPa and temperatures in the range from 673 to 1073 K and (ii) to D atoms at 403-573 K in DC glow discharge (the W sample placed on an anode was exposed with D atoms at a flux of  $\sim 1.9 \times 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>s). The deuterium depth profiles in the D<sub>2</sub> gas/D atom exposed W samples were determined by the D(<sup>3</sup>He,p)<sup>4</sup>He nuclear reaction at different <sup>3</sup>He ion energies allow D depth profiles to be measured to depths of up to 6 μm. Information about deuterium detrapping energies was obtained from thermal desorption measurements.

After exposure both to D atoms and D<sub>2</sub> gas, the damage zone extending to about 2 μm become decorated with retained deuterium. The D concentration in the damage zone



depends on exposure temperature,  $T_{\text{exp}}$ , and, at temperatures above 600 K, on a concentration of D in solution.

The thermal desorption spectra of deuterium obtained after exposure both to  $\text{D}_2$  gas and D atoms at  $T_{\text{exp}} = 403\text{-}973$  K consist of a main peak centered at 900-1000 K (depending on the exposure temperature) and a shoulder at 1100-1200 K. The high trap energy (2.1-2.2 eV) is thought to correspond to atomic D trapping at inner walls of nano-sized voids.

## 6. VPS タングステンの水素同位体保持特性

波多野雄治 (富山大水素センター)

日米科学技術協力事業核融合分野 TITAN 計画で取得された中性子照射 W 中の重水素 (D) 保持特性に関する実験結果、およびこれまでに報告されているイオン照射実験の結果より、W 中の照射欠陥による水素同位体捕獲効果について考察した。イオン照射実験では  $500^\circ\text{C}$  以上の高温では水素同位体保持量が著しく減少するとの報告もあり、高温では W 中のトリチウム滞留が問題とならないとの楽観論があるものの、中性子照射材ではそのような高温での保持量低下は見られず、慎重な研究が必要であることを示した。加えて、このような差異が生じるのは、高温では欠陥中に捕獲される水素同位体濃度が温度のみならず固溶水素同位体濃度にも依存し、後者が実験条件に敏感に依存するためであると結論した。中性子照射実験で得られた捕獲サイト密度および捕獲エネルギーより実効的な水素同位体の拡散係数を見積もり、単純なベーキング処理ではトリチウムの除去が困難であることを明らかにした。また、軽水素・重水素に捕獲サイトを占有させることでトリチウムの実効的拡散係数を増大させ、より効率的に除染を行える可能性があることも示した。

## 7. タングステン中の重水素透過

上田良夫 (阪大院工)

タンングステン中の重水素透過現象について、重水素単独イオン照射、及び重水素/ヘリウム、重水素/炭素の混合イオン照射により調べた。

熱処理温度  $900^\circ\text{C}$  以上の純 W ( $900^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $2000^\circ\text{C}$ ) について、定常透過フラックスに大きな違いは見られなかった。また、この時の律速過程は、イオン入射面、及び透過面とも拡散律速であり、TMAP シミュレーションコードにより結果を良く再現できる。

重水素/ヘリウム混合照射の場合は、He バブルが表面に形成されこの結果、透過は最大 1 桁程度減少した (800 K)。入射フラックス依存性より、イオン照射面の律速過程は、再結合であると考えられる。

一方、重水素/炭素の混合照射の場合は、透過フラックスは炭素なしの場合に比べて大きく増加し、最大で 2 桁程度増加した。また 700 K 付近で最も増加量が大きく、強い温度依存性を示した。入射フラックス依存性を調べたところ、700 K 以上では、入射フラックスと透過フラックスがほぼ比例関係にあったが、610 K の時は、透過フラックスの入射フ

ラックスに対する依存性は弱い。この結果は、Brice-Doyle のモデルを単純に当てはめただけでは説明がつかない。

## 8. 深さ分析から得られるタングステン中の水素挙動に関する情報

大塚哲平 (九大院総合理工)

極微量のトリチウムを含んだ水素プラズマを 393 K~573 K でタングステン表面に曝露することにより、タングステンに水素を注入し、その深さ分布をトリチウムイメージングプレート法により測定した結果について報告した。得られた水素深さ分布は、最表面から深さ 1  $\mu\text{m}$  程度までの極表面近傍への吸着 (捕獲) 水素成分、これよりやや深い sub mm (< 1 mm) 深さの表面近傍への捕獲水素成分、さらに 1 mm 深さよりも深い領域への拡散進入成分に分けられることを示した。また、昇温または等温でのタングステンからの水素放出からタングステン中の水素捕獲座の水素捕獲エネルギーを求める場合には、各成分の空間 (深さ) 分布、それらの相対量比およびその時間推移を詳細に調べる必要があることを述べた。

## 9. タングステンにおける照射欠陥および加工欠陥による水素の捕捉・放出挙動

吉田直亮 (九大名誉教授)

中性子照射環境下に置かれた W のトリチウムリテンションを理解するための基礎研究として、高エネルギー重イオン (2.4MeV-Cu<sup>2+</sup>) 照射及び強加工にされた W 中の格子欠陥と注入重水素の捕捉について調べた。

室温において 1dpa 程度重イオン照射された W には直径が数 nm から 10nm 程度の微細な転位ループの他に直径 1nm 以下のナノボイドが高密度に発生し、重水素の強い捕捉サイトになることがわかった。ナノボイドに捕捉された重水素は 600~850K の温度領域で放出されることを確認した。注入重水素の放出ステージはこれ以外に 330~420K、420~580K にも見られ、これらは照射や加工によって導入された転位 (ループ) や原子空孔などに捕捉されていたものと推察される。

原子空孔の熱的な拡散が期待できない温度領域でもボイドが大量に形成されることは非常に重要である。カスケード衝突が頻繁に起こる中性子や重イオンによる照射ではカスケード衝突時に数個までの原子空孔集合体が形成されうことは良く知られており、原子空孔濃度が飽和状態近く ( $\leq 5 \times 10^{-3}$ ) まで上昇する 1dpa 以上の照射ではカスケード衝突による局所的な激しい格子擾乱により衝突領域の原子空孔が集合しナノボイドを形成する可能性は十分考えられる。

## 10. タングステンにおける重水素トラッピングサイトの同定

徐 虬 (京大原子炉)

核融合炉に用いられる材料は、プラズマ中の水素同位体やヘリウムなどのガス原子と接触する環境におかれる。特にダイバータ部では、ガス原子によるスパッタに曝され、より

多くのガス原子が材料中に蓄積されることが想定される。ガス原子が材料中の欠陥と結びついた場合、材料の力学的特性を低下させる水素脆化が進む。また、蓄積されるガス原子の内でもトリチウムは、放射能を有している為、メンテナンス上、大きな障害となる。従って、金属中の欠陥と水素の相互作用を調べることは重要である。

本研究では、核融合炉のダイバータ部での使用が見込まれるタングステンを対象とし、その空孔型欠陥と重水素との相互作用に注目した。そして、タングステン中の重水素トラッピングサイトの同定とその結合エネルギーの算出を目的とした。

電子照射を行った試料に対し、1 keV で重水素を導入した試料の TDS スペクトルから、昇温速度 1 K/sec の場合、単空孔の重水素放出ピークは 550 K 近傍に存在することが分かった。この結果を用いて、他の TDS スペクトルを解析し、620 K および 850 K 放出ピークはそれぞれ、転位および転位ループ、ボイドの放出ピークであると決定した。

以上の結果から、今後、試料の作製条件を工夫することで、転位やボイドなど、他のトラッピングサイトについても、精確な結合エネルギーが算出できると考えられる。それにより、タングステンと重水素の相互作用についての理解がさらに進むことが期待される。

## 11. 水素脆化と水素リテンションについて

栗下裕明 (東北大金研)

筆者の知る限り、タングステン (W) の水素脆性を示す実験結果は報告されていない。水素脆化を明らかにするためには、中性子照射以外の方法で格子欠陥を導入して脆化に及ぼす格子欠陥の影響を調べ、次に水素を溶解させて、脆化に及ぼす水素の効果を調べる方法が有効と思われる。なお、結晶粒界や転位、空孔等の格子欠陥を容易に導入可能なメカニカルアロイング (MA) を水素雰囲気で行うことにより、W 中に約 3 at% の水素が溶解する。

一方、MA-HIP-GSMM 法により作製した、再結晶状態で室温延性を示す TFGR W-1.1%TiC について、PISCES による重水素プラズマを照射 (300°C, ~55eV,  $10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{25} \text{ D/m}^2$ ) した結果、TFGR W-1.1%TiC は多くの格子欠陥を含むにもかかわらず、市販の純 W に比較して D の蓄積量が 2 桁程度少なかった。この理由解明にはさらなる研究が必要であるが、TFGR W-1.1%TiC の結果は、水素蓄積を抑制し得る組織の存在を示唆しており、重要である。

## 12. タングステン結晶中の欠陥挙動における水素原子の影響

～第一原理計算からのアプローチ

加藤大治 (核融合研)

なぜ、タングステンの原子空孔と水素原子が強く結合するのか、単原子空孔に複数の水素原子が結合する可能性、原子空孔同士の結合 (クラスタリング) に与える水素原子の影響などについて、第一原理 (密度汎関数理論) 計算に基づいて考察した。



### 13. タングステン空孔と水素の結合に関する第一原理計算

大澤一人 (九大応力研)

核融合炉のダイバーターは激しい照射を受けるために、高融点で耐摩耗性に優れ、低水素溶解度という特徴を持つタングステン(W)によって被覆される予定である。しかし、WとHの相互作用は他の金属と比べてかなり特殊である。本研究ではそのことを明確にするために、Wも含む全てのBCC構造を持つ遷移金属(V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe)中の空孔での水素捕獲に関する第一原理計算を行った。計算の結果 $T=0\text{K}$ では、ほとんどのBCC金属の空孔には最高で6個のHが捕獲され、それは従来の計算結果と一致する。しかし、Moでは10個程度、Wでは12個ものH原子が安定に捕獲される。しかも、MoはWと同様にプラズマ対向材料としては重要な材料と考えられている。この原因は6族金属の異常に低い水素溶解度のせいであると考えられる。つまり照射などの方法で無理に注入された水素は空孔などの隙間があればそこに移動し捕獲(偏析)されることで、大きな溶解熱を解放して安定化する。計算では6族金属の場合1eV程度も安定化され、そのため多くのHが空孔に集まると考えられる。