

Title	核融合炉材料のイオン照射効果
Author(s)	奥田, 修一
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1243
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

核融合炉材料のイオン照射効果

奥 田 修 一

目 次

第1章	序 論	1
	参考文献	5
第2章	プラズマ・壁相互作用	6
2.1	緒 言	6
2.2	不純物、損傷問題	6
2.3	プラズマから壁表面への放射	9
2.4	表面現象と腐食収率	10
2.5	壁材料	13
2.6	結 言	14
	参考文献	15
第3章	実験装置及び試料	16
3.1	実験装置	16
3.1.1	イオン源及び加速装置	19
3.1.2	照射容器	19
3.1.3	測定器	21
3.2	試料とその性質	22
3.2.1	試料の準備	22
3.2.2	モリブデン中の水素	24
3.2.3	試料のスパッタリング収率	25
	参考文献	28
第4章	金属表面に於ける不純物の密度分布測定法の開発	29
4.1	緒 言	29
4.2	後方散乱の理論	32
4.3	後方散乱測定法の適用条件	36

4.4	測定方法	41
4.4.1	後方散乱スペクトルの測定	41
4.4.2	その他の実験条件	44
4.5	結言	45
	参考文献	47
第5章	モリブデン表面に打ち込まれた水素、ヘリウムの密度分布	48
5.1	緒言	48
5.2	高速イオンの金属中での挙動	50
5.2.1	入射イオンの飛程分布	50
5.2.2	イオン照射による損傷の分布	53
5.2.3	水素分子イオン照射	55
5.3	実験方法	55
5.4	実験結果	56
5.4.1	入射水素の密度分布	56
5.4.2	入射ヘリウムの密度分布	59
5.5	考察	64
5.5.1	入射水素の捕捉状態	64
5.5.2	入射ヘリウムの捕捉状態	65
5.5.3	入射原子の密度分布とブリストリング	67
5.6	結言	69
	参考文献	70
第6章	水素、ヘリウムイオン照射による金属表面の腐食	72
6.1	緒言	72
6.2	実験方法	74
6.3	実験結果	76
6.3.1	モリブデンの表面腐食	76

6.3.2	ステンレス鋼の表面腐食	84
6.4	考 察	92
6.4.1	過去の結果と本実験の結果との比較	92
6.4.2	水素、ヘリウムイオンによる腐食結果の比較	93
6.4.3	モリブデンの腐食過程	94
6.4.4	残された問題点	98
6.4.5	核融合炉壁表面での異常腐食の評価	98
6.4.6	水素イオンのステンレス鋼に対するスパッタリング 収率の測定	99
6.4.7	ステンレス鋼に於ける異常腐食	100
6.4.8	プラズマ装置に於けるステンレス鋼容器壁表面での 異常腐食の評価	100
6.5	結 言	101
	参考文献	103
第7章	水素イオン照射による特異なブリストアの形成	104
7.1	緒 言	104
7.2	実験方法	105
7.2.1	装 置	105
7.2.2	試 料	106
7.2.3	測定方法	106
7.3	実験結果	107
7.3.1	特異なブリストアの形状	107
7.3.2	特異なブリストアの形成条件	109
7.3.3	二重照射の効果	109
7.3.4	結晶粒界の亀裂	114
7.3.5	試料組織との関係	114

7.4	考 察	-----	115
7.4.1	特異なブリストタの形成機構	-----	115
7.4.2	照射中の水素の動的挙動	-----	119
7.4.3	核融合炉壁表面に於ける特異なブリストタの問題	-----	120
7.5	結 言	-----	122
	参考文献	-----	124
第8章	結 論	-----	125
	謝 辞	-----	130
	本研究に関連する発表論文	-----	131
	本研究に関連する学会講演	-----	132

第1章 序 論

核融合に関するプラズマ閉じ込めの研究に於て、磁場閉じ込めによるトカマク方式の開発が進み、これに伴って最近十年間、核融合炉の概念設計の作業が進められている。炉の構成材のうち真空容器壁は、炉工学的見地から最も厳しい条件を受けるものの一つと予想され、この壁材の使用限界が、むしろ閉じ込め方式やプラズマ条件に制限を与える状況にある。従ってこれらの相互関係を考慮しながら核融合研究を進めなければならないと考えられる。例えば両者の関係を示す例を掲げると、容器壁から放出される金属や炭素、酸素等の不純物による放射損失が現在のトカマクプラズマに於て50~90%にも達すると言われ、また腐食の抑制にダイバータを非常に高い効率で用いた場合でも、このような閉じた系での核融合は非常に困難であるとする見方がある。¹⁾ また材料の構造材の見地から言えば、経済的な要求から壁材の負荷として導かれる 2 MW/m^2 及び寿命 $30\sim 50\text{ MW}\cdot\text{年/m}^2$ を満たす材料は現時点では存在せず、使用経験の豊富な316形ステンレス鋼では $10\text{ MW}\cdot\text{年/m}^2$ 程度が限界であると考えられている。²⁾ このように材料は炉の経済性を重視する考えから限界に至る使用が要求され、その寿命の見積りが必要である。このためには動力炉条件での材料試験を欠く事ができないが、それには動力炉自身が必要であるという矛盾を生ずる。従って、様々な角度からデータを集積し、それに立脚した推定がプラズマ側の研究と並行して絶えず行なわれなければならない。

真空容器壁材の使用条件は、ブランケット側及びプラズマ側の境界条件を決定する意味に於て重要である。この使用条件に制限を与える原因としては、構造材としての性質の劣化及びプラズマへの不純物混入を掲げる事ができる。これらは、中性子照射や熱負荷による損傷、疲労及び壁材表面の損傷や他の

表面現象に起因する。このうち後者は、プラズマの保持、制御に関係が深く、プラズマ実験装置の大形化に伴って現在特に重要性を増してきた問題であって、望ましい特性を有する材料の開発と共に、現象とその機構の解明が急務である。

本論文の第2章に於て、プラズマと壁材表面との相互作用についての概説を行ない、ここで特に重要であり、しかも研究が遅れている二つの課題を取り上げる。即ち、壁材表面を数種の粒子が同時に衝撃した場合の競合効果 (Synergistic effect) とそれを模擬した高線量率効果の研究及び材料の加工の際に生じる組織の影響を調べる研究である。このような研究の対象となる諸現象の解明には、プラズマ粒子が壁表面に打ち込まれてから拡散する迄の挙動が理解されなければならず、この研究の重要性についても述べる。また研究対象とする材料として、核融合炉壁の有効な候補材で高融点金属のモリブデンを、そして現在各種プラズマ装置で用いられているステンレス鋼を取り上げ、その特性を概説する。

第3章では、この研究に用いた、水素、ヘリウムイオン照射装置の特徴について述べ、各実験に共通する事柄、即ち各種測定器の特性、試料の性質、加工法、研磨条件及びスパッタリングに関するデータ等について記述する。

第4章では、プラズマ粒子の壁表面での挙動に関する研究で重要となる、水素、ヘリウムの金属表面に於ける密度分布を測定する方法を取り上げる。この密度分布は現在迄主として、高エネルギーの入射イオンと試料中の被測定原子との核反応を利用する方法によって求められてきた。³⁾ しかしこの方法は、本質的に分解能が悪いという欠点を持っている。これに対して、陽子の後方散乱法を用いて測定する例も報告されているが、⁴⁾ 測定器の原因により十分な分解能が得られていない。今回、この方法に類似の、新しい測定法を開発したので、この方法の特徴や適用範囲について論述する。

第5章では、多結晶モリブデン表面に打ち込まれた水素、ヘリウムの密度

分布を上述の測定法を用いて求めた結果について述べる。このような密度分布に関する研究は、現在迄主として、金属の密度と比較してはるかに低密度で捕捉された場合に対して行なわれてきた。本実験では、高密度での分布を測定し、これ迄測定が行なわれていない焼鈍後の分布の変化を調べた。このような入射粒子の動的挙動についての研究は、核融合炉壁表面の研究に於て最も重要なものの一つと考えられる。ここで得られた知識は、以下の各章に明らかにされる諸現象の解明のために利用される。

壁材表面の現象を調べる上で重要な研究課題として第2章に於て指摘した線量率効果に関して過去に於て行なった実験で、著者らは、水素イオンを多結晶モリブデンに比較的高い線量率で照射した結果、異常腐食 (Erosion enhancement) が起こる事を認めた。^{5,6)} これは金属の表面損失が物理的スパッタリングのみによる場合の数倍になるもので、高線束の粒子衝撃が予想される表面の腐食を考える上で、また第一壁等に於ける多種の粒子の競合効果を見積る上で重要な現象である。しかし、この現象については断片的な結果しか得られていないので、原因や機構はほとんど理解されていない。第6章では、照射条件を変化させて得られた実験結果に基づき、この現象のより十分な把握のためにその機構についての議論を行なう。

プラズマ装置の容器壁として用いられるステンレス鋼を水素イオンで衝撃した際の表面腐食の研究は、主に Behrisch らによって行なわれ、⁷⁾ 温度、線量率のはっきりした記述はないが、全てスパッタリングによるものとして、従来の研究結果との良い一致を見ている。しかし、プラズマ装置の大形化に伴って、温度、線量率依存性の研究が重要となりつつある。それは、モリブデンの場合の異常腐食がステンレス鋼に於ても起こるとすると、これがやはり深刻な問題となる可能性があるからである。このために本研究では、ステンレス鋼の水素イオンによる照射実験を行なった。この結果を同じく第6章に記述する。

最後に、本論文の第7章では、多結晶モリブデンの試料組織に関して行なった実験について論述する。過去に於て、水素の放電雰囲気に置かれた金属表面にブリストタに似た変形が報告されており、^{8,9)}これは試料の組織に深いつながりのある現象ではないかとの推定がなされた。⁹⁾この現象は、放電雰囲気に関係し、核融合炉、装置の多くの壁表面で起こる可能性があるために、新たな表面現象として重要である。本研究では、放電雰囲気で起こるこの現象を一種の水素粒子の照射効果と見なす事ができるという観点から、モリブデン試料に幅広いエネルギーで水素イオンを照射して、表面の観察を行なった。この結果に基づいて、このような特異な現象の起こる機構についての考察を行なう。

第1章参考文献

- 1) G. L. Kulcinski and G. A. Emmert: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 31.
- 2) E. E. Bloom, F. W. Stigler, P. J. Maziasz and J. O. Stigler: Nucl. Tech. 31 (1976) 115.
- 3) 小沢国夫、山田貞衛：日本原子力学会誌 19 (1977) 570.
- 4) J. Roth, R. Behrisch and B. M. U. Sherzer: Appl. Phys. Letters 25 (1974) 643.
- 5) T. Kimura, J. Kobayashi, S. Okuda and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2479.
- 6) T. Kimura, S. Okuda and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 7) R. Behrisch, J. Bohdanský, G. H. Oetjen, J. Roth, G. Schilling and H. Verbeek: J. Nucl. Mater. 60 (1976) 321.
- 8) I. A. Khan, K. J. Dietz, F. Waelbroeck and P. Wienhold: J. Nucl. Mater. (to be published).
- 9) V. P. Pinchuk, A. N. Gorban and V. G. Kornich: Sov. Phys. Tech. Phys. 19 (1974) 808.

第2章 プラズマ・壁相互作用

2.1 緒言

核融合炉壁表面の損傷 (Damage) 及び腐食 (Erosion) により、プラズマ及び材料の立場からそれぞれ不純物によるプラズマ汚染、構造材としての性質の劣化の二種の問題を生じる。本章ではこれらの問題について概説し、プラズマと壁表面との相互作用について研究を行なう上で最も重要となる課題を明らかにする。

2.2 不純物、損傷問題

様々な機構に基づいてプラズマ中に混入した不純物は、炉の運転条件に種々の影響を及ぼす。この不純物には、壁表面に付着している酸素や炭素、壁材を構成する元素、壁表面から再放出 (Reemission) された粒子等が含まれ、これらの種類や量は壁材の構成に依存する。このうち水素同位体は、広義の不純物として、燃料の再循環 (Recycling) や温度条件に影響を及ぼすため、プラズマの制御に関係する。これに対し、比較的高い原子番号を持つ金属等の不純物の混入は、炉の着火 (Ignition) に重大な影響を及ぼす。この影響を見積る上で重要な因子となるプラズマの実効電荷 (Effective Z)、 Z_{eff} は、不純物を含む D-T プラズマに対して次式で与えられる。¹⁾

$$Z_{\text{eff}} = \frac{1 + \sum_i f_i z_i^2}{1 + \sum_i f_i z_i} \quad (2.1)$$

ここで f_i は、プラズマに含まれる i の種類の不純物イオンの密度と D-T プラズマの密度との比である。但し D と T のイオン密度は等しいと考える。 z_i は、不純物イオンの電荷を示している。この式に示されるように、 Z_i

あるいは f_i の増加は、プラズマの Z_{eff} の増加をもたらす。これに伴ってプラズマの抵抗も増加するが、この場合にプラズマ密度、温度の分布がひずむなど、定常運転の制御面に影響がある。また Z_{eff} が増加する事により、プラズマのエネルギーが電磁波の放出によって失われる放射損失が増加する。そして例えば $Z_{\text{eff}} \geq 9$ でトカマク炉では着火し得ないという見積りがある。¹⁾ これは、 $Z_i = 26$ とした純粋な鉄の不純物を考える時、2.1式により $f_i = 0.018$ に対応する。プラズマからの制動放射によるエネルギー損失率(不純物がある時とない時との比)は次式で与えられる。²⁾

$$R = 1 + f_i (z_i + z_i^2) + f_i^2 z_i^3 \quad (2.2)$$

経済的な D-T 炉の運転を行なうために R は 1.2 を超えてはならないと仮定すると、この場合やはり純粋な鉄の不純物に対して $f_i = 0.00028$ 以下に保たねばならない事になる。

一方、特に第一壁では、長期の運転の後にその一部が失われる事は、構造材としての性質上問題である。例えば Kaminsky の試算によると、³⁾ 第一壁の厚みを 3mm とし、強度等の特性に著しく影響を及ぼさない程度の金属表面層の損失を全厚みの 20%、即ち 0.6mm とすれば、炉の寿命 6 年に対し年間 0.1mm 程度の損失に押えなければならない。

以上のような不純物のプラズマ中への集積、構造材表面の損失を見積る際に必要となるのは、プラズマからの放射の種類や強度、壁の表面現象の種類及びその現象に基づいて壁表面から放出される不純物の量である。今、プラズマからの粒子束を $\Phi_p(E, \alpha)$ とする。ここで μ は、粒子の種類を表わしており、 E 及び α はそれぞれ入射エネルギー及び壁表面への入射角である。また表面現象 Δ によって一個の入射粒子に対して放出される粒子の数を $S_{p\mu}(E, \alpha)$ とすると、両者の積を μ, Δ について加える事により、単位体積の壁面から単位時間に放出される粒子数は次式で与えられる。

	粒子種	線 束 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	平均エネルギー (keV)
トカマク装置 TFTR	D	$2.6 - 5.2 \times 10^{16}$	4.0 - 6.0
	T	$2.6 - 5.2 \times 10^{16}$	4.0 - 6.0
	He	$3.6 - 7.2 \times 10^{12}$	3500
	n	$3.6 - 7.2 \times 10^{12}$	14100
	制動放射	$0.04 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	
トカマク デザイン炉 UWMAK-I (5000 MW _{th})	D	6.4×10^{13}	23.0
	T	6.4×10^{13}	23.0
	He	1.7×10^{11}	100.0
	n	4.7×10^{12}	23.0
	n	9.4×10^{13} 3.4×10^{14}	14100 100 - 14100
ミラー デザイン炉 (200 MWe)	D	5.4×10^{14}	550
	T	3.2×10^{14}	580
	He	3.5×10^{13}	1200
	n	8×10^{13}	14100
	e ⁻	9.3×10^{14}	58
	制動放射 シンクロトン放射	$2.6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ $225 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	
テータピンチ デザイン炉 (1440 MWe)	n	1.7×10^{14}	14100
	制動放射(パルス当り)	6×10^{14} $7.1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$	$100 < E < 14100$
レーザー 装置	n	1.8×10^{14}	14100
	制動放射(パルス当り)	$8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$	

表 2.1

トカマク装置、⁴⁾ トカマクデザイン炉、⁵⁾ ミラーデザイン炉、⁶⁾ テータピンチデザイン炉、⁷⁾ レーザー装置⁸⁾ の第一壁、真空容器壁へのプラズマ放射

粒子種	最大線量率 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	平均エネルギー (keV)	熱負荷 (MW)
D^+	2.37×10^{16}	9.8	10
T^+	3.27×10^{17}	9.8	136
He^+	3.27×10^{14}	13.3	0.15
e^-	3.51×10^{17}	2.0	44

表 2.2 TETR⁹⁾ のダイバータ壁への粒子衝撃

$$n = \sum_{\nu} \sum_{\mu} [\Phi_{\nu}(E, \alpha) S_{\mu\nu}(E, \alpha)] \quad (2.3)$$

この n は、プラズマ中の不純物密度を求める際に欠かせない因子である。従って、プラズマ、壁相互作用の研究の主たる目的はこの Φ, S を求める事である。

2.3 プラズマから壁表面への放射

前述の $\Phi_{\nu}(E, \alpha)$ がどのような値になるかについては、炉の基本的概念の定まらない現在では、大雑把な推定の域を出ない。この値は、装置や炉の形式(トカマク、ミラー、テータピンチ、慣性核融合装置)、デザイン(幾何学的因子、電流、温度、磁場)、運転条件(パルス、準定常、定常)などの因子によって変化し、同じシステムでも条件の違いで数値も大きさが異なる事もあり得る。各プラズマ装置やデザイン炉に於ける Φ の値を表 2.1 に示す。この値は、真空容器壁、第一壁でのものであるが、形式や条件によってかなりの差異が見られる。またダイバータ壁に於ける値を表 2.2 に示すが、壁表

面はかなりの高線量率でプラズマ粒子の衝撃を受ける事が特徴である。他に中性粒子入射のビーム緩衝壁、リミターの表面では、さらに高線束の粒子衝撃が予想される。

放射粒子は通常、等方的に壁面を衝撃すると考えられるが、プラズマの軌跡がかたよりを示すような場合には、 β 線や α 粒子が壁面のある部分に集中して局所加熱を生ずる例も報告されている。¹⁰⁾

2.4 表面現象と腐食収率

プラズマ中に汚染物質が放出される過程には、図 2.1 に示すような様々な現象が考えられる。このうち核融合炉やプラズマ装置の起動時に重要となるのは、イオンや原子の衝撃による脱離 (Desorption)、物理的及び化学的スパッタリング (Physical and chemical sputtering)、蒸発 (Evaporation)、光子照射による脱離 (Photo-desorption)、光電子による脱離、蒸発、光触媒反応であり、炉の燃焼が始まるとブリスト表皮のはくり、気体の再放出、中性子によるスパッタリング等の現象が加わってくる。現在、それぞれの現象について $S_{ps}(E, \alpha)$ を求める研究が行なわれ、2.3 式に基づいて、壁面を離れる汚染物質の量を見積るための実験が進められている。しかし、核融合炉壁に於て最も重大な問題と考えられる、多種粒子による競合効果についてはほとんど知られておらず、この効果が主になる場合には、2.3 式のような個別の取扱いでは律する事ができない。

一方、炉壁として用いられる材料には、その一片を理想的な条件で照射して試験を行なった結果からは必ずしも類推できないような表面現象を生じる可能性がある。例えば、壁材に応力がかかった場合、不純物を多く含む場合、加工条件によって欠陥や組織を有する場合等において、各々に特有の現象が考えられる。

金属表面に於けるプラズマ粒子の挙動もまた、壁表面の腐食と共に重要な

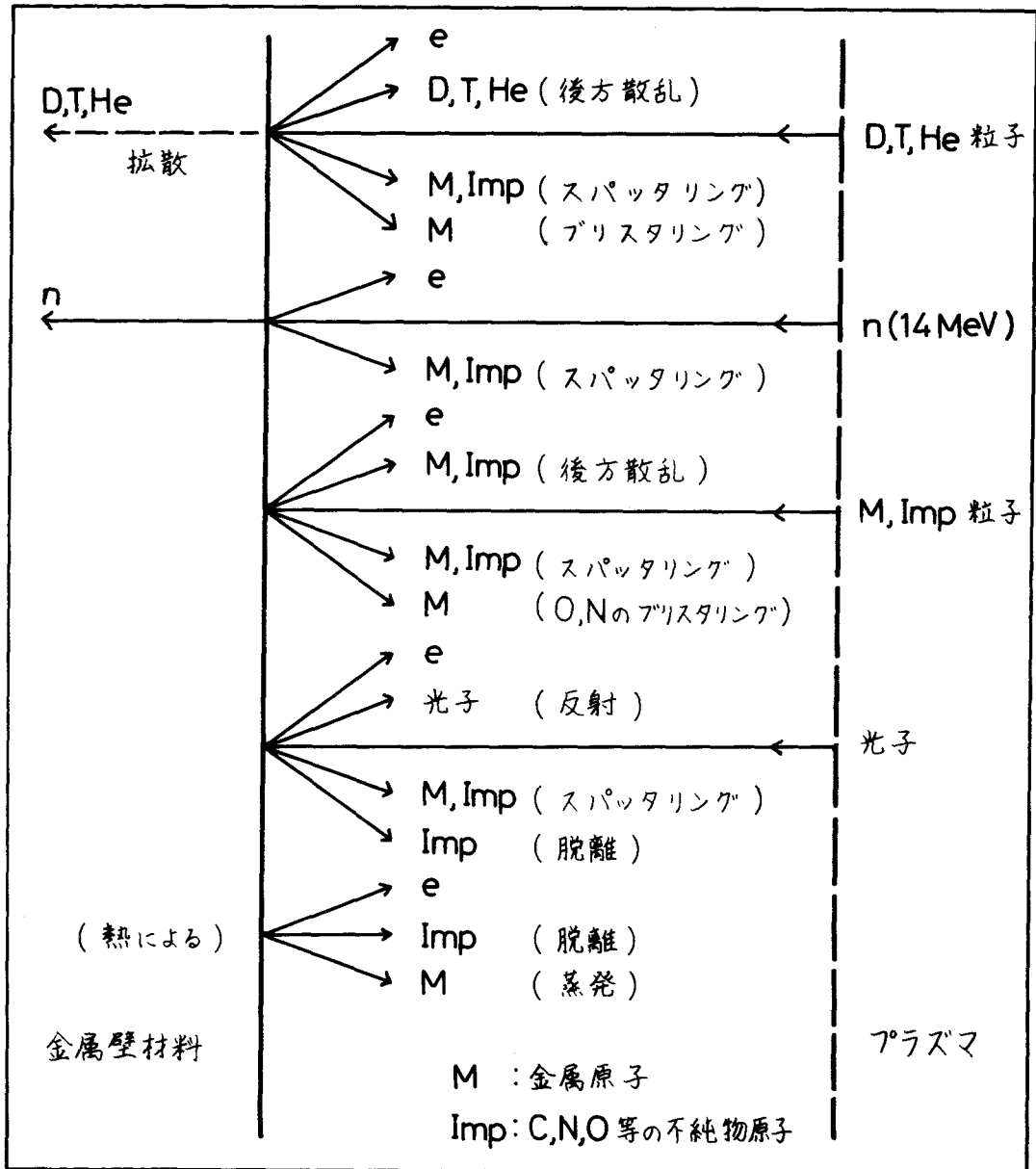


図 2.1 核融合炉壁の表面現象

研究課題である。壁表面に打ち込まれてエネルギーを失い、再びプラズマ側へ放出される粒子の挙動に関する知識は、プラズマの制御を行なう上で必要

	特性的にすぐれた材料	特性的に劣る材料
照射損傷と寿命 スウェリング 脆性 表面特性	Ti, V, Mo, SS C, Nb, V, Ti, SS V, Ti, Al, C	Nb, Al, C Mo, Al SS, Nb, Mo
冷却材やトリチウムとの両立性 Li He H ₂ O T	Ti, V, Nb, Mo, SS SS, Ti, Mo, Al, C SS, Al, Ti Mo, Al, SS	Al, C Nb, V C Ti, V, Nb, C
機械的、熱的特性 降伏強度 破断強度 クリープ強度 熱応力	Mo, Nb, V, Ti, SS SS, Ti, Al Mo, V, Ti, SS Mo, Al, Nb, V	Al, C V, Nb, Mo, C C, Al, Nb Ti, SS, C
加工性、溶接	SS, Al, Ti	Nb, V, Mo, C
使用経験	SS, Al, Ti, C	Mo, Nb, V
価 格	C, Al, SS, Ti	Mo, Nb, V
誘導放射能	V, C, Ti, Al	SS, Nb, Mo

表 2.3 核融合炉の壁材に要求される条件と、それを満たす材料¹¹⁾

である。また壁表面に打ち込まれたプラズマ粒子の状態は、その後の拡散に大きな影響を及ぼすと考えられる。燃料のトリチウムは炉の系内部で処理されなければならない元素であるために、これが壁材内を拡散して冷却材、ブランケット側への程度の量が失われるかについての見積りを行なう必要がある。従って、固体表面に打ち込まれたプラズマ粒子の終始の挙動の研究が重要となる。

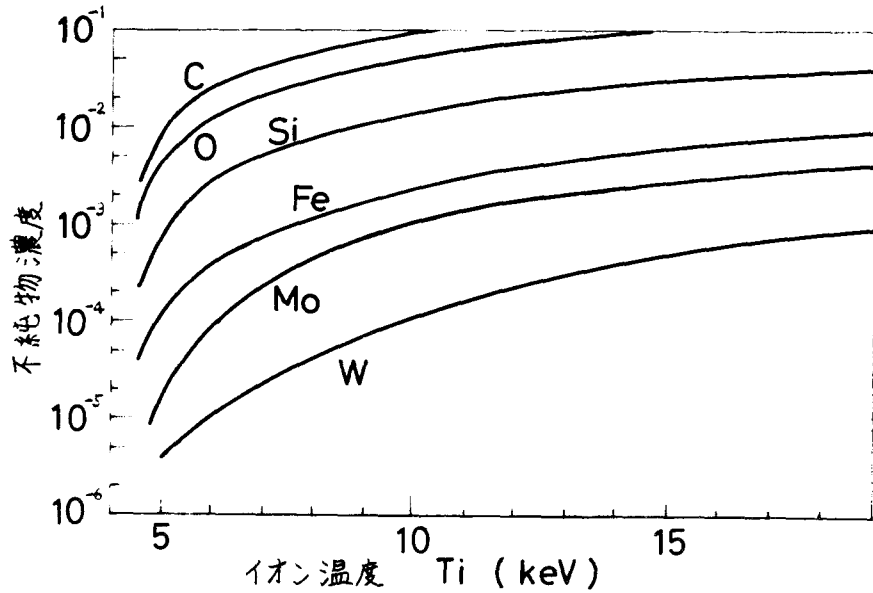


図 2.2 放射損失の観点から炉の着火条件を満たす臨界の不純物濃度¹²⁾ (プラズマ密度との比)

2.5 壁材料

核融合炉の壁材として要求される条件と、それを満たす材料を表 2.3 に掲げる。この表に見られるように、全てに於て十分な特性を有する材料は存在せず、最終的な評価は、炉のデザインとの関係でなされるであろう。但し、材料の寿命や不純物の混入を中心に考えた場合に最も重要となるのは、照射損傷及び腐食の評価である。この意味で現在、高融点金属の使用が主として考えられており、モリブデンは候補材料の一つとして重要である。

放射によるプラズマのエネルギー損失の観点から、炉の着火の条件を満たす臨界の不純物濃度を各元素について図 2.2 に示す。この図によれば、炭素のような低い原子番号の元素は、重い金属に比べると数桁多くプラズマ中に混入し得る。このような結果から、壁材として低い原子番号の元素(炭素、

ケイ素) から成る物質を積極的に用いる考えがある。しかし、これも壁表面から放出される原子の数との関係から最適条件を見出さねばならず、やはり腐食に関する S の値の評価によって決定される。

一方、現在及び近い将来に於けるプラズマ実験装置では、真空容器壁の受ける条件、運転条件は、核融合炉の場合に比べてはるかに緩いので、加工性が良く技術的にも確立しているステンレス鋼の使用例が多い。しかし、合金であるために表面現象は複雑で、装置の運転と並行して研究が行なわれている現状であるが、実験例は乏しい。

2.6 結 言

以上、この章で、プラズマと壁表面との相互作用の問題とその研究の現状について概説したが、ここで最も重要な課題は、表面現象の究明と腐食量の測定である。特に現在、研究がほとんどなされていない線量率効果、競合効果についてのデータの集積が必要である。また材料の加工条件などに起因して新たに生じる可能性のある表面現象の調査も、材料開発の上で欠かす事ができない。さらに、このような諸現象の解明のため、あるいはプラズマ粒子の再循環について調べるために、壁表面に打ち込まれたプラズマ粒子の挙動についての研究がなされなければならない。

第2章参考文献

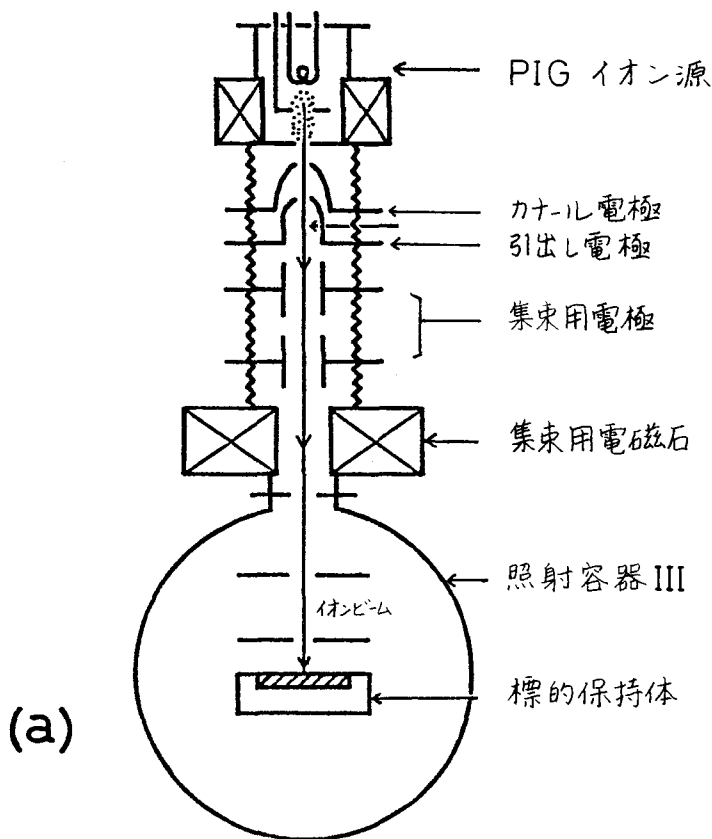
- 1) J. Hogan and J. F. Clarke: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 1.
- 2) M. Kaminsky: IEEE Trans. Nucl. Sci. 18 (1971) 208.
- 3) M. Kaminsky: Proc. IAEA Conf. Tokyo (1974) CN 33/S3-3.
- 4) Princeton Plasma Phys. Lab.: Private Communication (Two Component Torus-Joint Conceptual Design Study).
- 5) G. Kulcinski and G. A. Emmert: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 31.
- 6) J. D. Lee: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 76.
- 7) R. Krakowski, F. W. Clinard, Jr. and F. L. Ribe: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 54.
- 8) J. A. Maniscalco: Trans. Amer. Nucl. Soc. 22 (1975) 66.
- 9) G. L. Kulcinski et al.: Fusion Research Program Rept. UWFD-191 Wisconsin (1977).
- 10) P. H. Rebut, R. Dei-Cas, P. Ginot, J. P. Girard, M. Hugnet, P. Lecoustey, P. Moriette, Z. Sledziewski, J. Tachon and A. Torossian: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 16.
- 11) R. W. Conn: J. Nucl. Mater. 76&77 (1978) 103.
- 12) R. Jensen and D. E. Post: Nucl. Fusion 17 (1977) 1187.

第3章 実験装置及び試料

3.1 実験装置

本研究に於て用いたイオンビーム照射、散乱実験装置を図3.1(a)及び(b)に示す。この装置は、従来、中性粒子の散乱実験、プラズマ粒子検出器の開発研究のために使用されていたものを、核融合炉材料に於ける表面現象の研究のために高線量率イオン照射装置として改良したものである。

PIGイオン源(Phillips ionization gauge)¹⁾で生成した気体元素のイオンは、引出し、加速、集束を行なった後、図3.1(a)に示した照射容器



IIIの中で標的を照射する。図3.1(b)に示した装置配位に於ては、分析用電磁石で不純物イオンや不要の同種イオン(水素の場合)を除去した後、照射容器Iの中で照射を行なう。散乱実験では、照射容器IIにビームを導入し、散乱したイオンを静電偏向板によってエネルギー分析して、改良 Daly 形のイオン検出器^{2,3)}及びシンチレーション計数器を用いて計数する。図3.2(a)に装置全体の写真を、また(b)に照射容器IIに取り付けた後方散乱イオンのエネルギー分析器の写真を示す。

以下に、イオン源及び加速装置、照射容器、測定器の特性及び幾何学的配

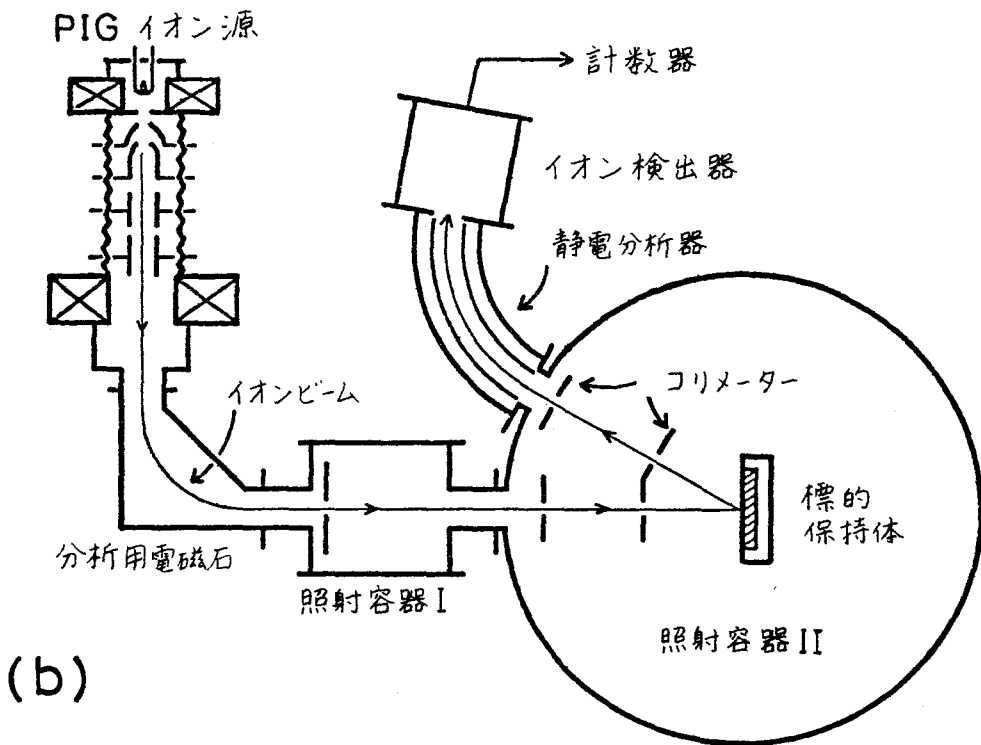
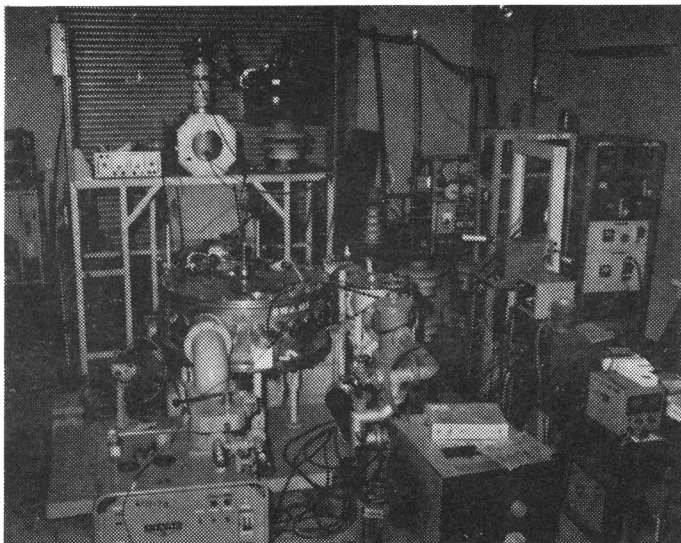


図3.1 実験装置の構成
 (a) 照射実験
 (b) 照射、散乱実験

(a)



(b)

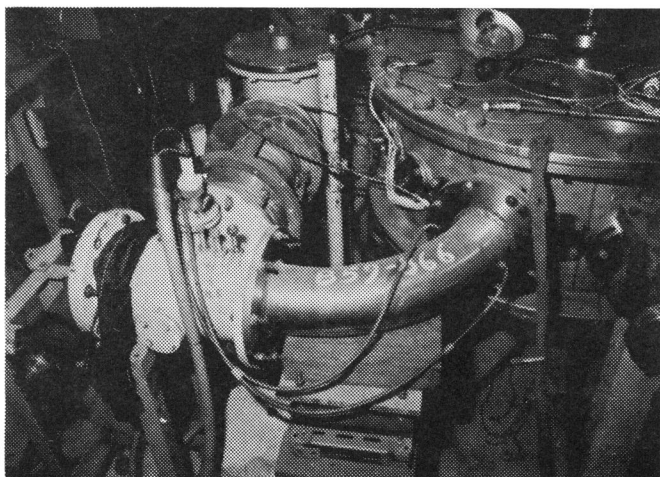


図 3.2 実験装置の写真

(a) 全 容

(b) 後方散乱イオンのエネルギー分析器

位について詳述する。

3.1.1 イオン源及び加速装置

イオン源は、フィラメント陰極、陽極及びフィラメントと同電位の陰極から成り、磁場に沿った電子のPIG運動で気体を電離するPIGイオン源である。この特徴は、内部で生成されるイオンに与えられるエネルギーが比較的低い事で、数十 eV 以下に押えられる。また引出し電極の前にカナル電極を設け、ビーム量を幅広く制御できる。ビームは原理的に、全ての気体元素のものが得られるが、本実験では水素及びヘリウムを用いた。水素の場合、電離の際に、陽子の他に分子イオンが生成される。この引出し後の割合は、5% H_1^+ 、65% H_2^+ 、30% H_3^+ であった。またヘリウムでは He^+ のみが測定された。加速電圧は、電源及び電極間の電圧保持の制限から、50 keV 以下に押えられる。引出し可能な電流値は 10 mA/cm^2 である。加速後のビームは、図 3.1 (a) に示したように、集束電極による電場、そしてさらに磁場を用いて集束する。

3.1.2 照射容器

照射容器 I ~ III の使用条件を表 3.1 に示す。これらの容器は、油拵ポンプで差動排気し、さらに液体窒素トラップを用いて真空度の向上を計った。照射中はいずれの場合も、イオン源からビーム構成元素の気体が流入し、真空度が幾分悪くなる。照射容器 III, II, I の順にビーム量が少なくなるのは、ビームの発散による電流密度の減衰による。

照射容器 II では、試料は中心部に装着し、側壁に設けた散乱測定窓の部分に静電分析器を設置した。各照射容器に於て、試料は石英管で電氣的に絶縁したタングステンフィラメントを用いて傍熱加熱し、試料温度は主にクロメルアルメル熱電対で測定した。この熱電対は、標的保持体のステンレス鋼に

照射容器	I	II	III
真空度 (Torr)			
照射時	$4\sim 6 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}	2×10^{-6}
非照射時	1×10^{-6}	$2\sim 4 \times 10^{-6}$	$1\sim 2 \times 10^{-5}$
ビーム電流(mA/cm ²)	≤ 2	≤ 0.2	≤ 3
使用ビーム直径(mm)	5	11	5
試料温度(°C)	≤ 1000	≤ 1200	≤ 900
ビームの質量分析	されている	されている	されていない
使用実験	金属の腐食(第6章) 不純物イオン入射 (第4,5章)	焼 鈍 後方散乱測定 (第4,5章)	特異ガラスの観察 (第7章)

表 3.1 照射容器 I ~ III の使用条件

取り付けた。

第7章に述べる水素イオン照射実験では、数百 eV の低エネルギーイオンを数 mA/cm² の高線量率で照射する必要があるために、照射容器 I と異なる配置を用いた。300 eV 以下のエネルギーでの照射の場合、図 3.1 (a) に示した装置でカナル電極を除き、引出し電極上に試料を装着した。そして、試料にプラズマに対して負電圧をかけてイオンを引出し、ビーム量を放電強度を変化させることによって制御した。この場合の照射面積は 2 cm² である。ここで、試料の加熱、温度測定は行なっていないが、イオンのエネルギーが低いために温度上昇は 100°C 以下であると見積られる。水素イオンビームは、質量分離用磁場を通しておらず、5% H₁⁺、65% H₂⁺、30% H₃⁺ で構成されていると推定される。20 keV での照射についても条件を等しくするために、照射容器 III が用いられた。試料の位置は図 3.1 (a) に示した通りである。この場合にも、ビームの質量分離装置は特に設けていない。

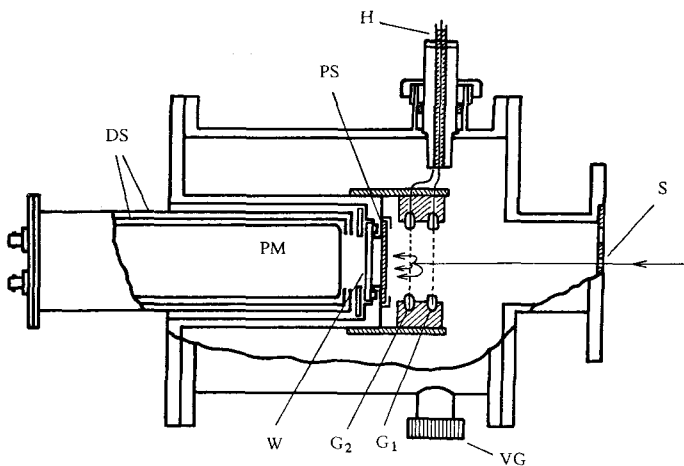


図 3.3

イオン検出器

S スリット

G 金属メッシュグリッド

PS シンチレータ

W ガラス窓

PM 光電子増倍管

DS 遮蔽

H 高圧入力端子

VG 真空度測定孔

3.1.3 測定器

(1) 後方散乱イオンのエネルギー分析器

図 3.1 (b) に示した照射容器 II での後方散乱測定に於て、標的表面上で散乱を受けた陽子は、静電偏向分析器を通してエネルギー分析を行なった後、改良 Daly 形のイオン検出器^{2,3)}を用いて測定した。この検出器では、図 3.3 に示すように、金属メッシュにイオンを衝突させ、放出した二次電子を加速した後、シンチレータ、光電子増倍管を通して計数する。散乱陽子のエネルギー分布は、この陽子の計数率を、標的を照射する陽子ビームの電流値で規格化して、この値を静電偏向板に加える電圧に対してプロットした結果から得る事ができる。静電分析器のエネルギー分解能は、偏向板の両端に設置されたスリットの幅で決まり、本実験では $E/\Delta E \sim 100$ であった。

(2) 他の測定器

照射後の試料表面、エッチングを行なった後の試料表面は、走査形電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) あるいは光学顕微鏡を

用いて観察した。前者の場合に、放出されるX線を測定するEPMA(Electron probe microanalysis)の手法を用いて、表面に存在する元素の同定を行なった。

試料表面の凹凸の測定には、表面粗さ計(Roughness gauge)、Taly Surf IVを用いた。この深さ分解能は $200\sim 300\text{ \AA}$ 以下であると推定されるが、触針式であるために、走査方向の分解能が悪く、微視的凹凸への対応はできない。表面にこのような凹凸がある場合の誤差は、表面の観察結果から推定された。

3.2 試料とその性質

3.2.1 試料の準備

本研究に於て用いた金属試料は、多結晶モリブデン及びステンレス鋼である。前者は、焼結材と電子ビーム溶解材の二種で、いずれも鍛造、圧延を行なったもの、また後者はSUS 316及びYUS 170⁴⁾(新日本製鐵株式会社)で、一般に市販されている材料を用いた。YUS 170は、通常のステンレス鋼に窒素を添加しているのが特徴で、次のような特性を有する。

- (1) SUS 316に比べ、孔食性に優れている。
- (2) SUS 316に比べ、硫酸、塩酸に対する耐食性に優れている。
- (3) オーステナイト系である。
- (4) 他のオーステナイト系ステンレス鋼の約1.5倍の機械的強度がある。

試料は各々、一枚の板材より切出した。試料の厚みは、SUS 316が1mm、他は2mmである。

試料表面はいずれも、エメリー研磨紙、アルミナ粉末による機械研磨の後、さらに電解研磨を行なった。各試料の組成、研磨の条件を表3.2に示す。

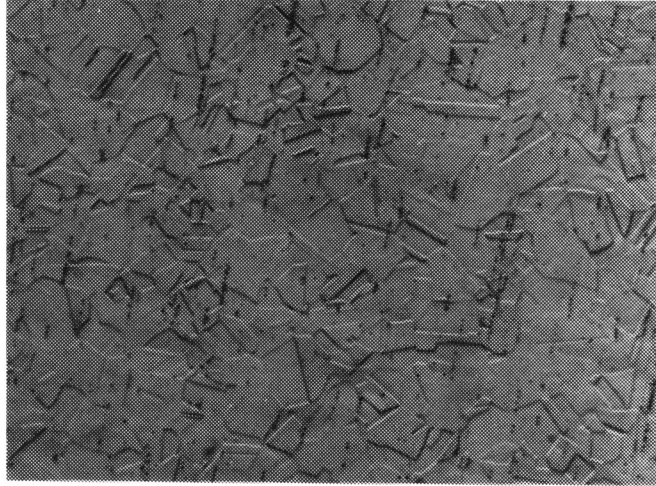
SUS 316、YUS 170を電解エッチした表面の光学顕微鏡写真を、それ

金 属	モリブデン	ステンレス鋼	
組 成	Mo 99.9000	SUS 316	YUS 170
	C 0.0050	C < 0.08	0.031
	O 0.0050	Si < 1.00	0.82
	N 0.0010	Mn < 2.00	1.59
	Si 0.0100	P < 0.045	0.020
	Fe 0.0040	S < 0.030	0.009
	Ni 0.0030	Ni 10.00~14.00	13.45
		Cr 16.00~18.00	24.70
	Mo 2.00~3.00	0.93	
	N	0.360	
電解研磨条件			
溶 液	濃硫酸	濃硫酸15cc + 酢酸55cc + 水30cc	
陰 極	炭 素	炭 素	
温 度	常温付近	60 ~ 70 °C	
電流密度(A/dm ²)	10 ~ 20	10 ~ 20	
時間 (s)	10 ~ 20	10 ~ 20	

表 3.2 本研究で用いた金属試料の組成及び電解研磨条件

ぞれ図 3.4 (a) 及び (b) に示す。両者共、粒界と共に小突起が数多く見られる。これらは、前者の場合に方向性を持って配列している事から、金属の加工の際に形成したものであると考えられる。SUS 316 で炭化物、酸化物、金属間化合物の析出が見られるという結果が報告されており、^{5,6)} これらの突起に対応づける事ができる。但し、EPMA 分析の結果、この小突起上及び他の平坦な部分では、ステンレス鋼の成分である Si、P、S、Cr、Fe 及び Ni の量の比には差異が認められなかった。なお、YUS 170 の表面に於ける Cr の Fe に対する存在比は、SUS 316 の場合の約 1.7 倍であった。これは、構成元素の存在比を比較した結果とほぼ一致している。

(a)



100 μm

(b)



100 μm

図 3.4 電解エッチした金属表面の光学顕微鏡写真

(a) SUS 316

(b) YUS 170

3.2.2 モリブデン中の水素

本研究に於て、多結晶モリブデンを各実験を通じて使用し、実験結果は、様々な現象の機構を解明するために総合的に検討された。この意味で、モリブデンについての基礎データとして、水素の拡散係数 D_H 及び溶解度 S_H は

重要である。これらについては、過去の実験結果の比較から最も適した値を選び、次式で表わされている。⁷⁾

$$D_H = 0.02 \exp(-7400/T) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (3.1)$$

$$S_H = 0.0011 \exp(-3400/T) \quad (\text{atm}^{-1/2}) \quad (3.2)$$

ここで、Tは試料温度である(絶対温度で表わす)。

3.2.3 試料のスputタリング収率

高エネルギーイオンの金属原子に対するスputタリング収率(Sputtering yield)、即ち一個の入射粒子に対してスputタリング過程で放出される金属原子の数は、腐食による表面原子の損失、照射中の表面位置の後退を考慮する上で重要である。

物理的スputタリング収率は、入射粒子の標的中の衝突モデルに基づいて、Sigmundによって解析的に求められているが、⁸⁾ この値を実験結果と比較すると、核融合研究で重要となる軽元素イオン照射の場合に、金属原子に対する収率について過大評価する傾向がある。この点を補うために、彼の理論を基礎にし、実験結果による補正を施した式が、Smithによって提出された。⁹⁾ これによると、標的物質に垂直にイオン照射を行なった場合のスputタリング収率は、次のように与えられる。

$$S = \frac{20}{U_0} Z_1^2 Z_2^2 \frac{M_1}{M_2} \frac{E}{(E + 50 Z_1 Z_2)^2} \quad (3.3)$$

U_0 : 表面の標的原子の結合エネルギー

Z_1 : 入射粒子の原子番号

M_1 : 入射粒子の質量数

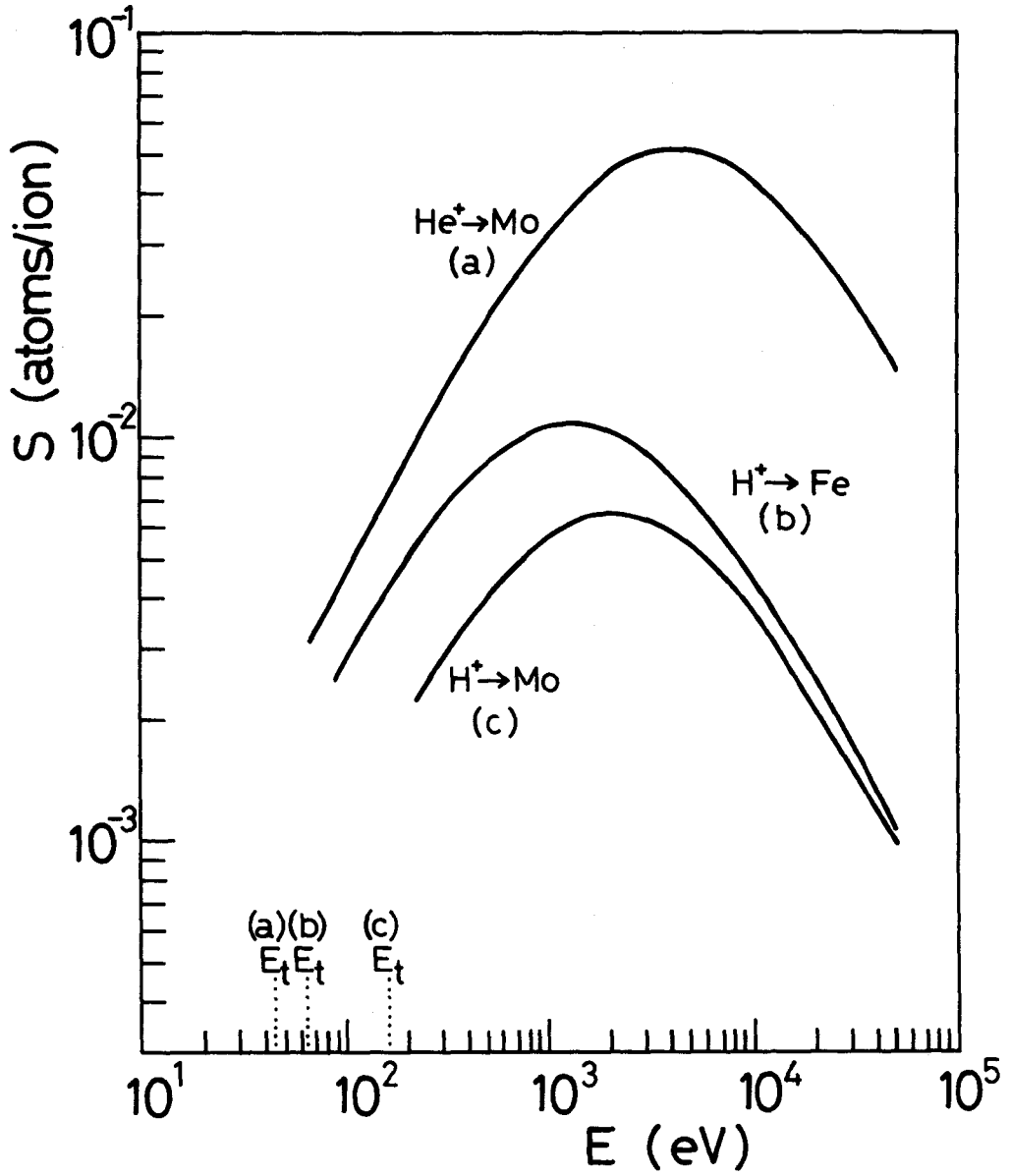


図 3.5 物理的スパッタリング収率 S の入射エネルギー E 依存性

Z_2 : 標的原子の原子番号
 M_2 : 標的原子の質量数
 E : 入射エネルギー

また入射エネルギーが低い場合、物理的スパッタリングの起こるしきいエネルギー (Threshold energy) E_1 は、簡単な衝突モデルにより次式で与えられる。

$$E_1 = \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} U_0 \quad (3.4)$$

ここで U_0 として、モリブデンで 6.8 eV、鉄で 4.3 eV の値を用いた場合には、水素、ヘリウムイオンの物理的スパッタリング収率及び E_1 を 3.3 及び 3.4 式を用いて計算した結果を図 3.5 に示す。

第3章参考文献

- 1) B. Cheon: Jpn. J. Appl. Phys. 5 (1966) 628.
- 2) T. Kimura and H. Akimune: Tech. Repts. Osaka Univ. 26 (1976) 35.
- 3) T. Kimura and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 2129.
- 4) Nippon Steel Corp.: Private Communication.
- 5) B. Weiso and R. Stickler: Met. Trans. 3 (1972) 851.
- 6) J. E. Spruiell, J. A. Scott, C. S. Ary and R. L. Hardin: Met. Trans. 4 (1973) 1533.
- 7) R. E. Stickney: The Chemistry of Fusion Technology, ed. D. M. Gruen (Plenum Corp., New York, 1972) p. 241.
- 8) P. Sigmund: Phys Rev. 184 (1969) 383.
- 9) D. L. Smith: J. Nucl. Mater. 75 (1978) 20.

第4章 金属表面に於ける不純物の密度分布測定法の開発¹⁾

4.1 緒言

第2章に概説したように、金属表面に打ち込まれた水素、ヘリウム等の軽元素の不純物は、核融合炉壁材料の表面の性質やプラズマに対して様々な影響を及ぼすために、このような不純物の分布状態の測定が重要な研究課題となる。

固体内への水素、ヘリウムの導入、保持、損失に関連する現象と、その解析のための実験手段を表4.1に示す。²⁾ これらのうちでイオンビーム分析は、分析感度の良さ、深さ方向の分解能の良さなどのために多く用いられている手段である。この方法は、さらに次の三つの方法に大別される。

- (1) 核反応を利用する方法
- (2) イオン誘起X線放出を利用する方法
- (3) イオンビームの後方散乱を利用する方法

これらの方法の特性を表4.2に示す。³⁾ 核融合研究に関連した水素、ヘリウムの固体表面での密度分布に関する情報を得る方法としては、(2)及び(3)の方法は、測定子として用いるイオンに対するこれらの軽元素の反応断面積が小さいので、ほとんどの場合、(1)の核反応を利用する方法がとられてきた。この方法では、金属中に捕捉された原子に対し、数MeV程度のエネルギーを持つ測定子イオンを打ち込み、例えば $H(^{19}F, \alpha\sigma)^{16}O$ 、⁴⁾ $^3He(d, p)^4He$ ⁵⁾ のような核反応を利用して、放出される粒子のエネルギー分布から内部の不純物原子の密度を知る事ができる。また格子間のチャンネルリングを利用して、不純物原子の捕捉位置の決定なども行なわれている。しかし(1)の方法の欠点として、分布の絶対量の測定が困難である事、分解能が核反応の共鳴エネルギーの幅や放出粒子のエネルギー幅で決まり、数百Åから

H, He の挙動	対 象	測定手段
導 入 イオン注入 拡 散 核 変 換	照射欠陥 格子位置	イオン分析 NMR 中性子回折
保 持	移 動 欠陥での捕捉 気泡形成 脆 化	イオン分析 NMR 気体透過度 透過電顕
損 失	アリスタリング フレーキング 再 放 出 母材料の損失	走査電顕 気体分析

表4.1 固体内へのH, Heの導入、保持、損失に関連する現象と、それらの測定手段

	後方散乱法	共鳴核反応を用いる方法	蛍光X線を用いる方法
分析可能元素	すべての元素	共鳴核反応を起こす元素	$Z > 4$
最小分析濃度	$10^{18}/\text{cm}^3$	$10^{16} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$	$10^{14}/\text{cm}^3$
分析感度	$10^{-2} \sim 0.1$ 原子層	0.1~1 原子層	>0.1~1 原子層
深さ分解能	200Å (Si(Li)検出器) <10 Å (静電分析器)	100 ~ 200 Å	あまりよくない

表4.2 イオンビーム分析法の分類と特性

1000 Å 以上になるために、表面から比較的浅い場所での分布を正確に調べられない事、測定ビームのエネルギーが高いために、標的の温度上昇の点から高線量率での入射ができない事、さらに損傷の面から、多量の入射ができず、複数回の測定に耐えない事等がある。このため、表面付近の不純物の分布を比較的早く、また繰り返し測定する必要がある場合には適さない。一方、(3)に示した後方散乱を利用する方法はほとんど用いられていないが、これは、この方法が通常、測定子と被測定原子との弾性衝突を利用しており、この場合、水素やヘリウムのような軽元素の散乱断面積が重元素に比べて非常に小さいために測定が困難であるという理由による。

ところで最近、後方散乱法を用いる方法で、測定子に対する軽元素不純物の電子的阻止能 (Electronic stopping power) と金属の阻止能との比が、上述の散乱断面積に対する両者の比に比べるとはるかに大きい事を利用し、ニオブ表面でのヘリウムの密度分布を測定する方法が報告された。⁶⁾この方法では、測定子である数百 keV の陽子の入射を行なう場合、標的の電子的阻止能がこのようなエネルギー領域では、ほぼエネルギーによらず一定となる事を利用している。そして、表面に不純原子が分布している金属試料に対して散乱粒子のエネルギー分析を行ない、得られた電子的阻止能の、不純物を含まない金属のものからの増加量からこの不純物原子の密度分布を求めている。従って、測定子の被測定原子による弾性散乱を無視し、後者の電子的阻止のみに注目する点で、むしろ軽元素に対して有効となる。ただこの方法では、散乱粒子を半導体検出器で測定した場合の分解能が深さ 100 Å 程度に対応する事から、表面近傍に分布している場合に正確さを欠く一方、測定子のエネルギーが比較的高いので、核反応を用いる方法の場合と同じ理由により、焼鈍をしながら密度分布の変化を調べる場合に必要な、迅速な、しかも複数回の測定は行なう事ができない。

本研究に於て、不純物の入射と測定とを同一加速装置を用いて行なう必要

から、比較的低いエネルギー（数十 keV）の陽子による後方散乱法を用いて、金属表面から 1000\AA より浅い部分に分布している水素、ヘリウムの密度分布を測定する方法を開発した。前述の方法に対してこの方法では、より低いエネルギーの陽子を測定子として用い、電子的阻止能が入射エネルギーの平方根に比例する領域を利用する。この際、散乱粒子のエネルギー分析には半導体検出器は使えず、静電分析器を用いた測定が必要となる。この場合、密度分布の深さ方向の分解能は、静電分析器の分解能によって決まり、原理的には無制限に良くする事が可能である。また測定の際の温度上昇や表面付近の損傷が比較的少なく、測定用イオンビームの線量率を上げる事により測定に要する時間を短縮できる。従って、不純物の密度分布の焼鈍による変化を測定する場合のような、測定対象となる原子の動的挙動を調べる研究に適するという長所がある。本章では、この測定方法の原理、精度等に関する考察や測定の際の問題について論述する。

4.2 後方散乱の理論

一種の元素より成る固体表面に陽子を入射した場合の後方散乱粒子のエネルギー分布は、McCrackenとFreemanによって解析的に求められた。⁷⁾ 彼らは、散乱粒子が固体内で受けたエネルギー損失の過程を、固体の構成原子との唯一度の弾性散乱とそれ以外の飛跡に沿った電子的阻止によるエネルギー損失との二つの過程に分類し、前者によってのみ粒子が偏向を受けるといいう単一偏向モデル (One-deflection model) を用いて計算を行ない、実験結果との比較的良い一致を見た。本研究ではこのモデルを、二種の元素によって構成される物質に適用した。

水素やヘリウム等の不純物原子が、一元素より成る均質な金属表面に打ち込まれ、これらが深さ方向に不均一分布しているような二種の元素より成る系を考える。図 4.1 に示すように、測定を目的としてこの試料の表面に垂直

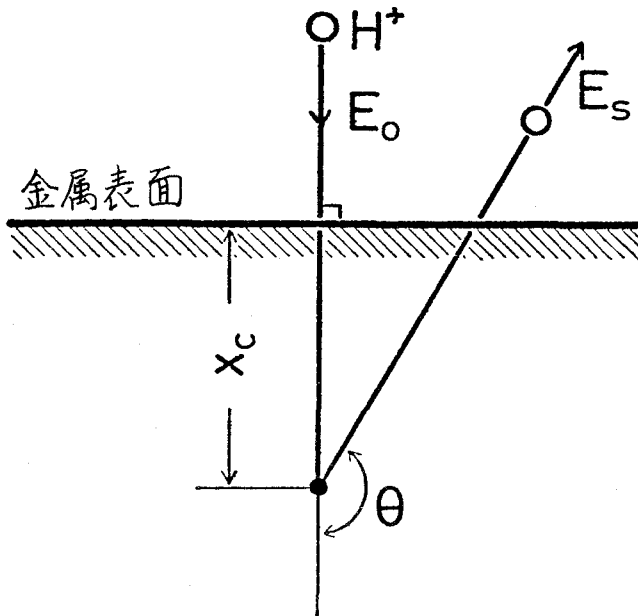


図4.1

単一偏向モデルに従う入射陽子の挙動

にエネルギー E_0 を持つ陽子を入射し、これが表面からある方向へ再び放出される場合、その金属中での挙動について考察する。この入射粒子が、表面から x_c の深さで偏向を伴う唯一度の弾性散乱を受け(偏向角 θ)、その他の金属中での飛跡に沿っては、偏向を伴わない電子的阻止のみによる減速を受けると仮定する。比較的低いエネルギーの入射イオンに対する標的原子の電子的阻止能は、Lindhard と Scharff によりイオンのエネルギーの平方根に比例する事が示されている。⁸⁾ これは、入射イオンが陽子の場合に、入射エネルギーが 40keV 以下に於て良い近似である事が示されている。⁹⁾ このようなエネルギー領域では、標的の金属原子及び不純物原子の電子的阻止能 S_1 及び S_2 はそれぞれ次のように表わす事ができる。

$$S_1 = n_1 K_1 E^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

$$S_2 = n_2 K_2 E^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

ここで n_1 及び n_2 は、それぞれ原子の密度、 E は測定子のエネルギー、係数 K_1 及び K_2 はそれぞれの原子の種類によって決まり、 E に依存しない。今考えているように、均質な金属中で不純物原子が深さ方向に分布している場合には n_1 は一定値をとり、 n_2 は表面からの深さ x の関数として $n_2 = n_2(x)$ と表わす事ができる。二成分系に対する電子的阻止能は Bragg の法則¹⁰⁾により、各成分原子の電子的阻止能の和として次式により与えられる。

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 \\ &= (n_1 K_1 + n_2(x) K_2) E^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

即ち、測定子の入射後のエネルギー損失率は次のようになる。

$$-\frac{dE}{dx} = (n_1 K_1 + n_2(x) K_2) E^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

弾性散乱の起こる $x = x_c$ の深さに達する迄に、測定子は電子的阻止のみにより 4.4 式に従ってエネルギーを失い、この散乱を受ける直前には、この測定子のエネルギーは次のようになる。

$$E_c = \left(E_0^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \int_0^{x_c} (n_1 K_1 - n_2(x) K_2) dx \right)^2 \quad (4.5)$$

ここで E_0 は、測定子の入射エネルギーである。金属原子と偏向角 θ で弾性衝突した直後、測定子のエネルギーは $R^2 E_c$ となる。 R は良く知られているように次式で表わされる。

$$R = \frac{m_p \cos \theta + (m_1^2 - m_p^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{m_p + m_1} \quad (4.6)$$

ここで、 m_p と m_1 はそれぞれ測定子として用いた陽子の質量数 ($m_p = 1$) 及び金属原子の質量数である。測定子と不純物原子との弾性衝突は、後者が水素やヘリウムのような原子番号の低い元素である時には、金属原子との衝突に比べ十分無視できる。これについては、具体的に元素を示して後述する。測定子は散乱の後再び表面に達する迄、電子的阻止のみを次の割合で受ける。

$$\frac{dE}{dx} = -\sec \theta (n_1 K_1 + n_2(x) K_2) E^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

その後、次式で表わされるようなエネルギーを持って表面から放出される。

$$E_s = \left\{ R E_c^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \int_0^{x_c} (n_1 K_1 + n_2(x) K_2) \sec \theta dx \right\}^2 \quad (4.8)$$

以上は、一個の測定子が放出される迄のエネルギー損失についての解析であるが、多数の測定子の入射に対して放出される粒子のエネルギー分布を求めるには、個々の測定子の挙動について確率的取り扱いが必要である。それは、 $x = x_c$ に於ける弾性散乱の確率に帰着する。散乱衝突の微分断面積を $\sigma(E_c, \theta) dx_c d\omega$ とすると、測定子が再び表面からエネルギー $E_s \sim E_s + \Delta E_s$ 、角度 θ 、立体角 $d\omega$ の中に散乱される確率は次のように表わす事ができる。

$$N(E_s) d\omega dE_s = \sigma(E_c, \theta) \left(-\frac{dx_c}{dE_s} \right) n_1 d\omega dE_s \quad (4.9)$$

ところで、4.5式及び4.8式を用いると E_c 及び dx_c/dE_s は、それぞれ次のように表わす事ができる。

$$E_c = \left(\frac{E_s^{\frac{1}{2}} - E_0^{\frac{1}{2}} \sec \theta}{R - \sec \theta} \right)^2 \quad (4.10)$$

$$-\frac{dx_c}{dE_s} = \frac{1}{(R - \sec \theta)(n_1 K_1 + n_2(x_c) K_2) E_s^{\frac{1}{2}}} \quad (4.11)$$

これらを 4.9 式に代入すると次のようになる。

$$N(E_s) d\omega dE_s = \sigma \left(\frac{E_s^{\frac{1}{2}} - E_0^{\frac{1}{2}} \sec \theta}{R - \sec \theta}, \theta \right) \times \frac{n_1 d\omega dE}{(R - \sec \theta)(n_1 K_1 + n_2(x_c) K_2) E_s^{\frac{1}{2}}} \quad (4.12)$$

$n_2 = 0$ 、即ち不純物を含まない金属の場合の $N(E_s)$ を $N_0(E_s)$ と表わすと、4.12 式より次式が得られる。

$$\frac{n_2(x_c)}{n_1} = \frac{K_1}{K_2} \left(\frac{N_0(E_s)}{N(E_s)} - 1 \right) \quad (4.13)$$

また x_c は 4.11 式及び 4.13 式により次式で与えられる。

$$x_c = \frac{1}{(R - \sec \theta) n_1 K_1} \int_{E_s}^{R^2 E_0} \frac{dE_s}{\frac{N_0(E_s)}{N(E_s)} E_s^{\frac{1}{2}}} \quad (4.14)$$

4.13 式及び 4.14 式に示されるように x と $n_2(x)$ は、 $N_0(E_s)/N(E_s)$ を用いて対応づける事ができる。換言すれば、 $N_0(E_s)$ と $N(E_s)$ を相対的に測定する事によって、金属表面の不純物原子の密度分布を求める事ができる。

4.3 後方散乱測定法の適用条件

二成分系の電子的阻止能に対して 4.3 式で用いた Bragg の法則には、化学結合、格子の構造等についての配慮はなされていない。この式の妥当性は十分に調べられていないが、実験的に得られた系の電子的阻止能についての

誤差は通常 2~5% であり、¹¹⁻¹³⁾ C、N、O、F についての結果で 5~13% に達する場合がある。この事は、化学結合の強さに関係していると考えられるが、本研究のように水素やヘリウムがモリブデン中に捕捉されている場合には、二種の成分間の化学的親和性が小さいと考えられる事から、誤差は 5% 以内であると推定される。但しこれは、気体の阻止能の測定が精度良く行なわれていないために実験的には確かめられていない。

入射イオンに対する標的原子の電子的阻止能は次式で与えられる。⁸⁾

$$S_e = \xi_e \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{\frac{2}{3}} - Z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{3}{2}}} 8\pi e^2 a_0 \left(\frac{E}{E_h}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\xi_e \approx Z_1^{\frac{1}{6}}, \quad E_h \approx 25 \quad (\text{keV}) \quad (4.15)$$

Z_1 : 入射イオンの原子番号

Z_2 : 標的原子の原子番号

e : 素電荷

a_0 : Bohr 半径

この式の適用範囲は

$$E \lesssim Z_1^{\frac{4}{3}} M_1 \cdot 25 \quad (\text{keV}) \quad (4.16)$$

とされている。4.15式は広汎な適用性を有してはいるが、 Z_1 、 Z_2 が共に低い場合には誤差が大きい。4.1 及び 4.2 式に於ける K の最も有効な値とこれらの式が適用できるエネルギー範囲とを求めるために、陽子入射に対するモリブデン、水素、ヘリウムの電子的阻止能の入射エネルギー依存性を、図 4.2(a) ~ (c) に示す。ここでは 4.15 式によって計算された結果、そして Northcliffe と Freeman による半経験的結果⁹⁾ 及び Phillips¹⁴⁾ による測定結果を示した。これらは必ずしも良い一致を示していないが、主として測定結果に基づき、破線で示したものを採用する。4.16 式の適用範囲は、陽

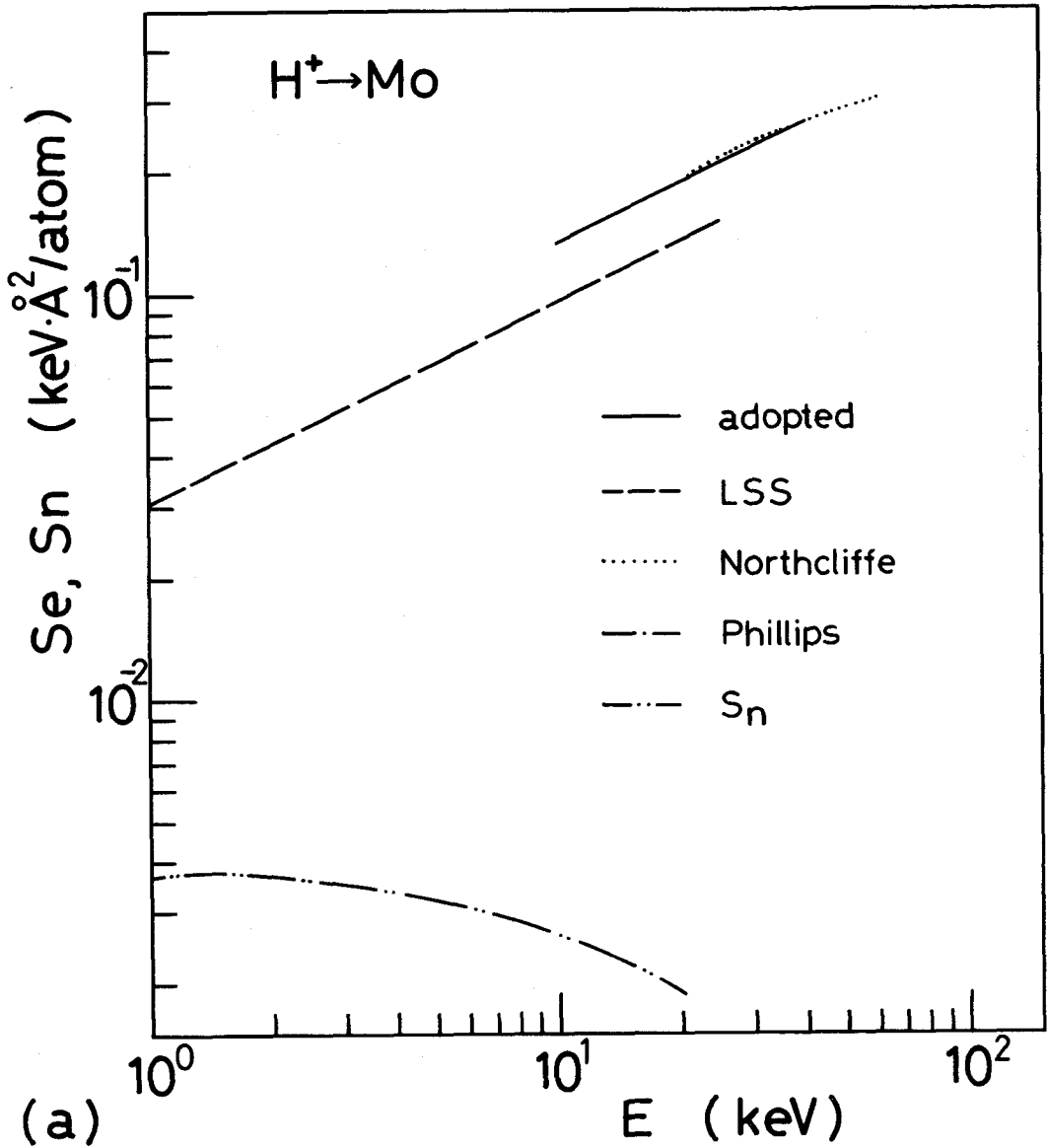
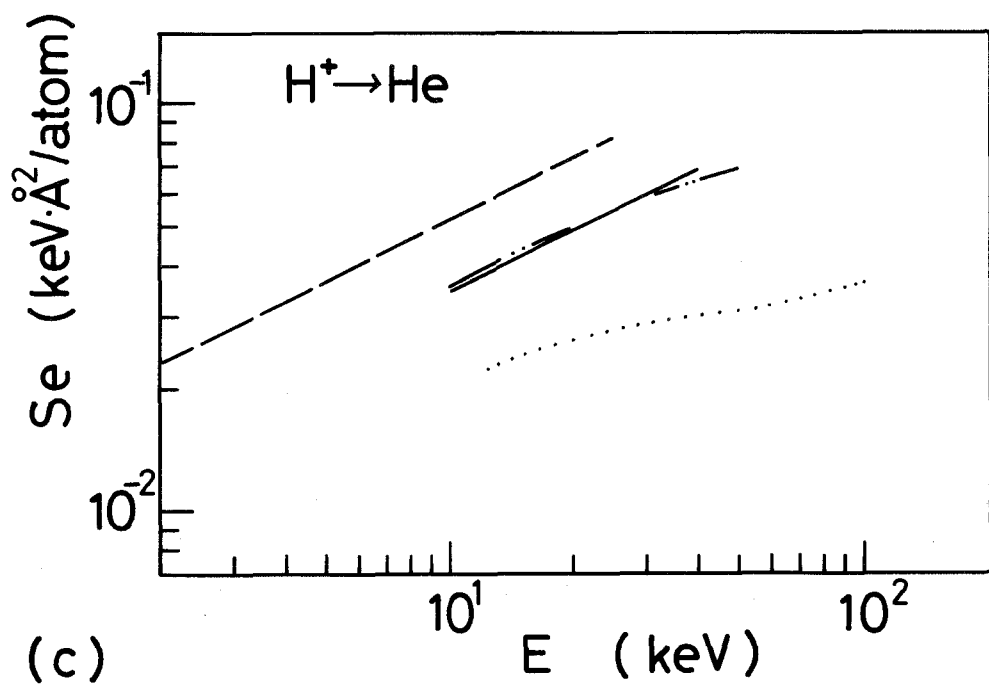
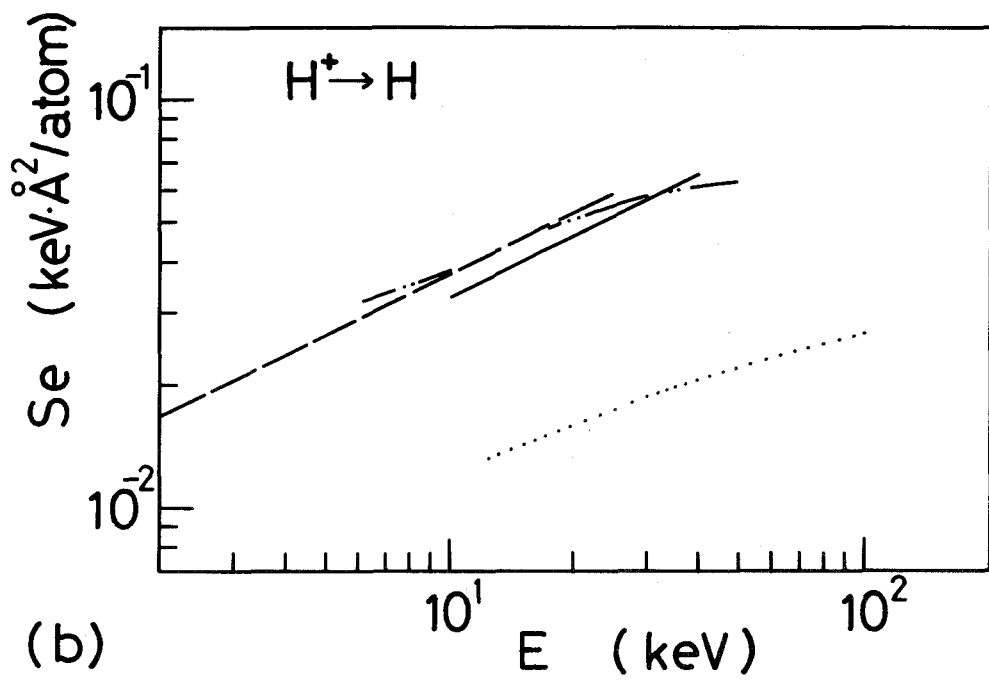


図4.2 陽子に対する、(a)モリブデン、(b)水素、(c)ヘリウムの電子的阻止能 S_e 及び (a)モリブデンの核的阻止能 S_n のエネルギー依存性



子とモリブデンとの組み合わせでは $E \leq 25 \text{ keV}$ であるが、図 4.2 に示したように陽子のエネルギーが 40 keV 迄の範囲でも K の値を適当に選べば、4.1 及び 4.2 式は良い近似となる。

ところで、このような測定子陽子のエネルギーに対する制限は、測定できる不純物原子の深さに制限を与える。即ち 40 keV 以下の陽子では、不純物原子が試料表面から 1000 \AA 以下の深さに分布している場合に限られる。これは、入射陽子のうちで深さ 1000 \AA 以上の部分で散乱されたものは、再び表面に達する迄に電子的阻止によってかなりのエネルギーを失うために多重散乱を受ける確率が高くなって、単一偏向モデルの適用範囲からはずれるといふ理由による。この多重散乱は、標的の核的阻止能 (Nuclear stopping power) の増加と共に起こり易くなる。陽子に対するモリブデンの核的阻止能のエネルギー依存性を図 4.2 (a) に示す。¹⁵⁾

また不純物原子は、測定子に対する微分散乱断面積が金属原子のものに比べて無視できる程度である必要から、比較的低い原子番号を有するものに限られる。例えば Rutherford 散乱を仮定すると、陽子に対する水素、ヘリウム、酸素原子の微分散乱断面積は、それぞれモリブデン原子のもの 0.06% 、 0.2% 及び 3.6% であり、少なくとも水素やヘリウムからの散乱は十分無視できる事がわかる。

測定の際、陽子の入射面積はブリスタや金属の結晶粒のような微視的構造に比べて十分大きい。このため、試料表面にブリスタが形成されて表面形状の均一性が失われる時、もしブリスタの形成された部分とそうでない部分で不純物原子の深さ分布が異なるとすると、測定して得られた結果はこのいずれの分布とも異なるものになる。しかし現在、このような微視的領域に対して密度分布を測定する直接的な方法はなく、また間接的に推定するために必要となるブリスタ形成の機構に関する知識も不十分である。このような理由から、ブリスタが形成され、表面に平行に不純物密度の不均一を生じた場合

に求められた不純物の深さ方向の密度分布を、フリスタの形成されていない表面に対する密度分布と比較する事によって、むしろ不均一性の原因となる現象についての情報が得られるものと期待される。

4.4 測定方法

4.4.1 後方散乱スペクトルの測定

後方散乱の実験は、図 3.1(b) に示した照射容器 II を用いて行ない、散乱角 $\theta = 150^\circ$ 、立体角 $\Delta\omega = 2 \times 10^{-4} \text{sr}$ 、内に散乱される粒子について測定を行なった。測定子には 25~40 keV のエネルギーの陽子を用い、線量率約 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、一回の測定に於ける入射線量は入射面積 1cm^2 に対し約 $2 \times 10^{-4} \text{C}$ である。この線量の値は、不純物として試料表面に打ち込まれていたイオンの線量に比べ十分小さい。また、測定の間にはスパッタされる試料表面層の厚みも、図 3.5 に示したスパッタリング収率によれば 1\AA 以下である。以上のようにこの方法では、測定の際の試料の破壊が十分少なく、分布の変化を連続的に、繰返し調べる事が可能である。

測定に用いた入射陽子の数で中性粒子を含む後方散乱粒子のエネルギー分布を規格化すると、 $N_0(E_s)$ と $N(E_s)$ の相対値が得られる。本実験では、散乱された中性の水素原子は測定していないが、不純物イオンの入射実験の前後、即ち $N_0(E_s)$ と $N(E_s)$ を測定する時点で、試料表面からある一定のエネルギーで後方散乱される陽子と中性粒子との比が変化しないと仮定すると、後方散乱陽子のエネルギー分布もまた、 $N_0(E_s)$ と $N(E_s)$ の相対値を与えると考えてよい。この仮定の有効性は直接には確かめられていないが、一つの試料に対し、異なるエネルギーを持った陽子を用いて測定した $n_2(x)/n_1$ を比較する事によって間接的に確かめられた。

多結晶モリブデンに不純物として 12 keV の H_3^+ を線量率 $0.18 \text{mA}/\text{cm}^2$ 、線量 $0.95 \text{C}/\text{cm}^2$ 、試料温度 170°C で打ち込む前と後の試料に対して、25

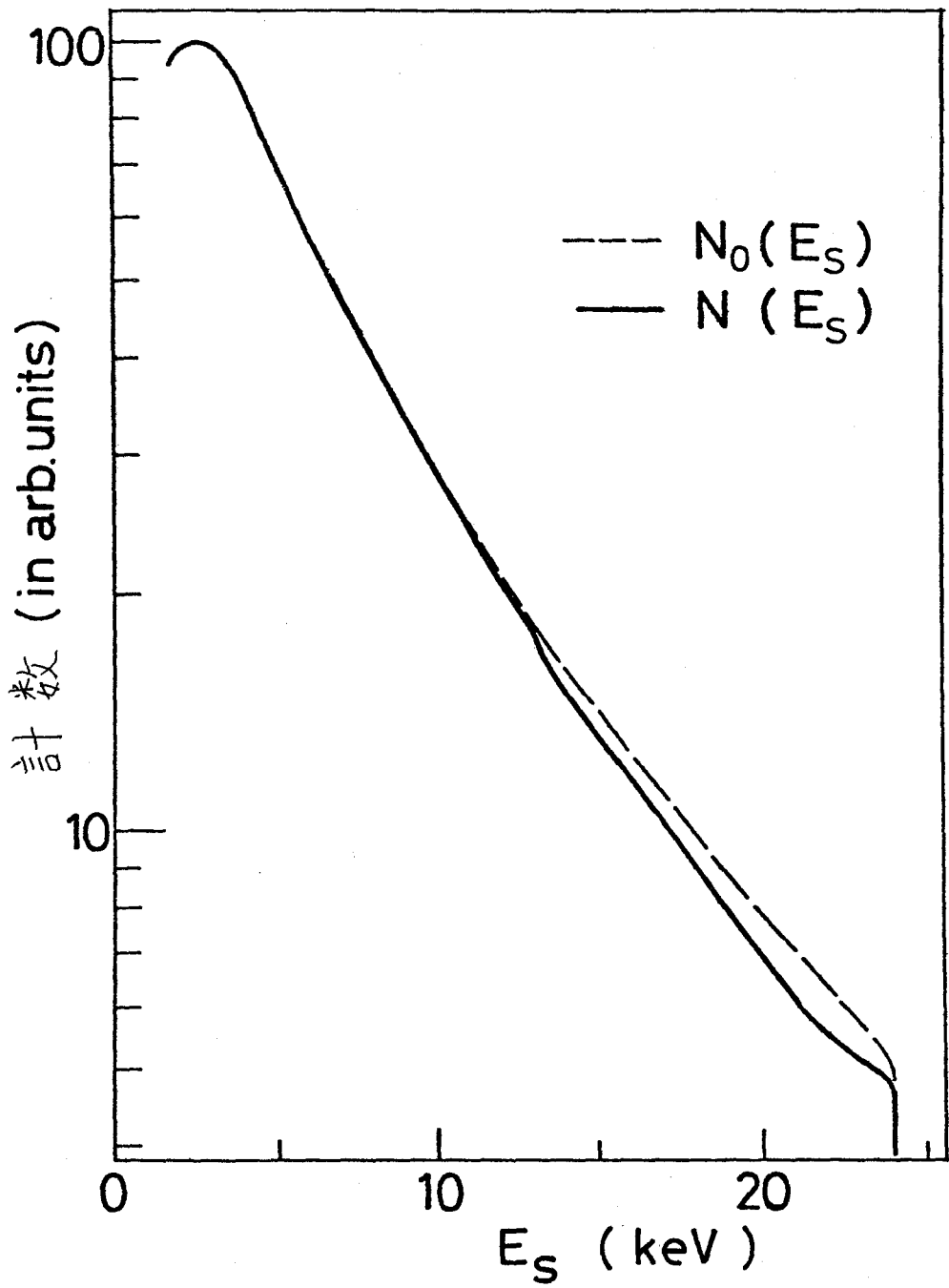


図4.3 多結晶Moに12 keV H_3^+ を線量率0.18 mA/cm^2 、線量0.95 C/cm^2 、試料温度170°Cで打ち込む前 ($N_0(E_s)$)と後 ($N(E_s)$)に於ける25 keVの陽子の後方散乱エネルギー分布

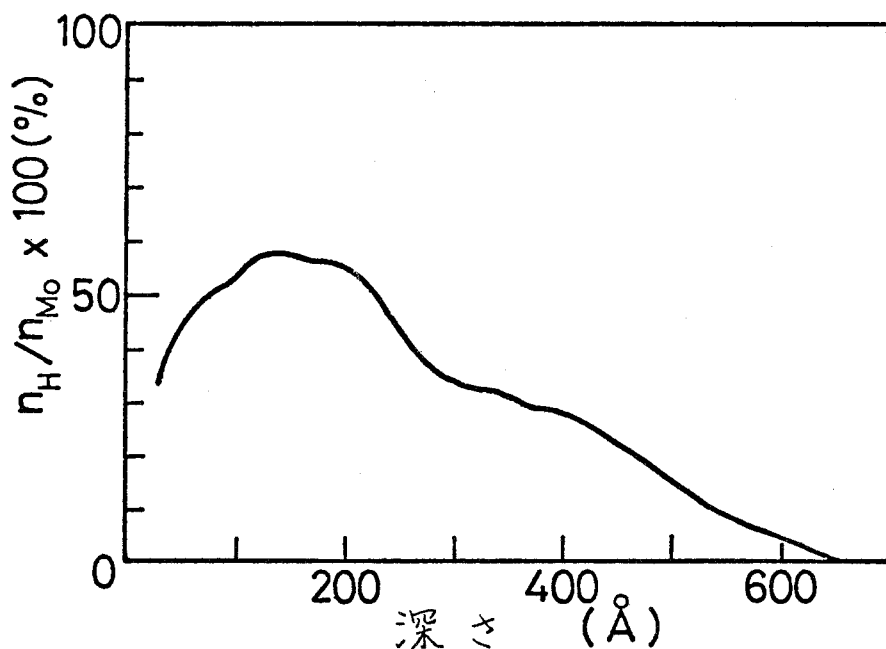


図4.4 図4.3に示した散乱エネルギー分布より求めた水素原子の深さ分布
 n_{Mo} : Mo 原子の密度
 n_H : H 原子の密度

keVの陽子を入射した場合の散乱粒子のエネルギー分布を図4.3に示す。これら二つの分布曲線は、それぞれ $N_0(E_s)$ 及び $N(E_s)$ に対応する。但しこの図は、説明のために改めて描かれたもので、微細構造を十分に表わしていない。このような分布曲線から、不純物水素原子の密度分布を4.13及び4.14式

に従って計算した結果を図4.4に示す。この方法による n_2/n_1 の測定誤差は $\pm 5\%$ 以下であると考えられ、これは主として、入射ビームの線量率の変動、測定器関係の電源の出力変動に起因するもので、改善が可能であろう。

この測定の際に、散乱陽子のエネルギー分布の高エネルギー側での遮断エネルギー (Cut off energy) は、入射エネルギーの値の変動に伴って変動し、また測定器の分解能に応じてある程度の幅を持つ事も考え合わせると、最大300eV程度の変動幅を持つと推定される。そしてこの値は、密度分布に於て、約 30\AA の深さに対応する。これに伴う表面での測定誤差は、散乱エネルギー分布の遮断部の急な傾斜にほぼ比例するために非常に大きなものとなるので、約 30\AA 迄の表面近傍の密度分布は、得られた結果より除外する。

4.4.2 その他の実験条件

不純物原子の入射に先立って、金属試料の表面に機械研磨、電解研磨を施した後、図3.1(b)に示した照射容器II内の真空中で 900°C 以上で30分間焼鈍して、試料の加工、研磨過程で表面付近に含まれる事が予想される水素、酸素等の気体原子を除く。試料の冷却の後に後方散乱粒子のエネルギー分布を測定し、これを清浄金属に対する分布 $N_0(E_s)$ とする。この試料を図3.1(b)に示した照射容器Iに装着して不純物イオンの入射を行なった後、再び照射容器IIIに装着し、捕捉された不純物の密度分布に対して後方散乱測定を行なう。この間、試料表面は合計約20分間空気に曝されるが、これによる清浄金属についての後方散乱陽子のエネルギー分布の変化は認められなかった。

後方散乱測定を行なう間、試料は室温から 400°C 迄のある一定の温度に保たれる。この場合、室温より高い温度に保つのは、不純物原子の分布の高温での焼鈍による変化を調べる時、測定のつど測定温度迄自然冷却をしなけ

ればならないが、これに要する時間を比較的短くするためである。

照射容器IIIで、試料に室温付近で長時間陽子を照射すると、表面に炭素化合物と推定される付着物が見られた。そしてこの場合、散乱エネルギー分布の遮断エネルギーが低下した。これは、比較的低い原子番号の元素の付着によって、入射イオンが電子的阻止を受け、このエネルギー損失分だけ低いエネルギーで金属に入射するために生じた効果と考えられる。このような変化は、不純物原子の密度分布に於て、表面付近の密度を大きく見過ぎる誤差をまねく可能性がある。しかしこのような付着物は、 400°C 以上での照射、あるいは本研究に於けるような短い時間の照射に対してはほとんど認められず、この影響は無視できる。

4.5 結 言

金属表面に捕捉された軽元素の不純物原子の密度分布を知る方法として、イオンの後方散乱を利用する測定法を開発した。この方法は、比較的低い入射エネルギーを持った測定用の陽子に対し、後方散乱陽子のエネルギー分布を清浄金属表面及び不純物を含む金属表面について相対測定し、両者を比較する事により不純物原子の密度分布を求めるもので、密度分布を導くために、入射粒子に単一偏向モデルを適用した。

この測定法の特徴は次の通りである。

- (1) 不純物原子の測定子に対する電子的阻止能を利用しており、従来の後方散乱法よりも特に軽元素に対する検出効率が良い。
- (2) 測定の際の試料の破壊が十分少なく、試料温度の上昇等の影響もほとんど無視できるので、被測定原子の変化に対応する迅速な測定が可能である。
- (3) 原理的には、密度分布の深さ方向の分解能は測定器の分解能によって決まり、無制限に良くする事が可能である。

(4) 密度の絶対値を得る事ができる。

一方、この方法の適用範囲は次の通りである。

(1) 測定用の陽子のエネルギーが40 keV以下で、これに対応して不純物が金属表面から深さ1000 Å以内に分布している場合。

(2) 金属が一種の元素から成る場合。

(3) 被測定不純物は一種の元素から成り、原子番号が金属原子のものより十分低い場合。

第4章参考文献

- 1) S. Okuda T. Kimura and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 465.
- 2) 小沢国夫、山口貞衛: 日本原子力学会誌 19 (1977) 570.
- 3) 伊藤憲照、森田健治: 日本原子力学会誌 18 (1976) 119.
- 4) D. A. Leich and T. A. Tombrello: Nucl. Instrum. Methods. 108 (1973) 67.
- 5) R. Behrisch, J. Bottiger, W. Eckstein, U. Littmark, J. Roth and B. M. U. Scherzer: J. Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 199.
- 6) J. Roth, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer: Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 643.
- 7) G. M. McCracken and N. J. Freeman: J. Phys. B2 (1969) 661.
- 8) J. Lindhard and M. Scharff: Phys. Rev. 124 (1961) 128.
- 9) L. C. Northcliffe and R. F. Schilling: Nucl. Data Tables A7 (1970) 233.
- 10) W. H. Bragg and R. Kleeman: Phil. Mag. 10 (1905) 318.
- 11) W. Whaling: Handbuch der Physik, ed. S. Flugge (Springer, Berlin, 1958) Vol. 34, p. 193.
- 12) D. A. Thompson and W. D. Mackintosh: J. Appl. Phys. 42 (1971) 3969.
- 13) R. A. Langley and R. S. Blewer: Nucl. Inst. Methods 132 (1976) 109.
- 14) J. A. Phillips: Phys. Rev. 90 (1953) 532.
- 15) J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff and P. V. Thomsen: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 33 (1963) No. 10.

第5章 モリブデン表面に打ち込まれた水素、ヘリウムの密度分布¹⁾

5.1 緒言

核融合炉壁表面に打ち込まれたプラズマ粒子の挙動を調べる事は、2章で明らかにしたように、種々の問題と関連して重要な意味を持つ。その一つは、プラズマ粒子の再循環である。打ち込まれた気体原子はただちに表面から放出される訳ではなく、飛程の位置から格子間を拡散し、損傷を受けた部分で捕捉されたり、気泡として蓄積されたりする。現在迄、このような挙動の測定には、試料を真空中で焼鈍し、再放出された気体を質量分析器で測定する方法が主として用いられてきた。^{2,3)} しかし、この方法によって得られるのは入射粒子の平均的な挙動であって、試料表面からの深さ方向の分布に関する情報は得る事ができない。このような情報は、主として核反応を利用した測定の結果得られているが、これは、入射粒子が打ち込まれた後の時間的变化を調べるのに適した方法ではない。このような事から、4章に述べた方法の長所を生かして入射粒子の密度分布及びその動的挙動を共に測定する事は非常に重要であると言える。またこの外にも、壁材表面に於けるブリスタリングのような現象の解明や、トリチウムの外部へのもれの推定など、多方面に役立つ知見が得られるであろう。このような幅広い実験対象のうち、本実験に於ては、主として二つの主題を中心に取り上げた。一つは、水素イオン照射によるモリブデン表面でのブリスタリングである。図5.1は、以前に著者らが行った実験の結果で、多結晶モリブデン表面でブリスタの形成される条件を示しているが、500°C以上の温度に於てもブリスタが観察されている。^{4,5)} しかしこのような高温では、水素は拡散によって容易に失われ、ブリスタは形成されないと考えられていたし、通常の拡散モデルからもブリ

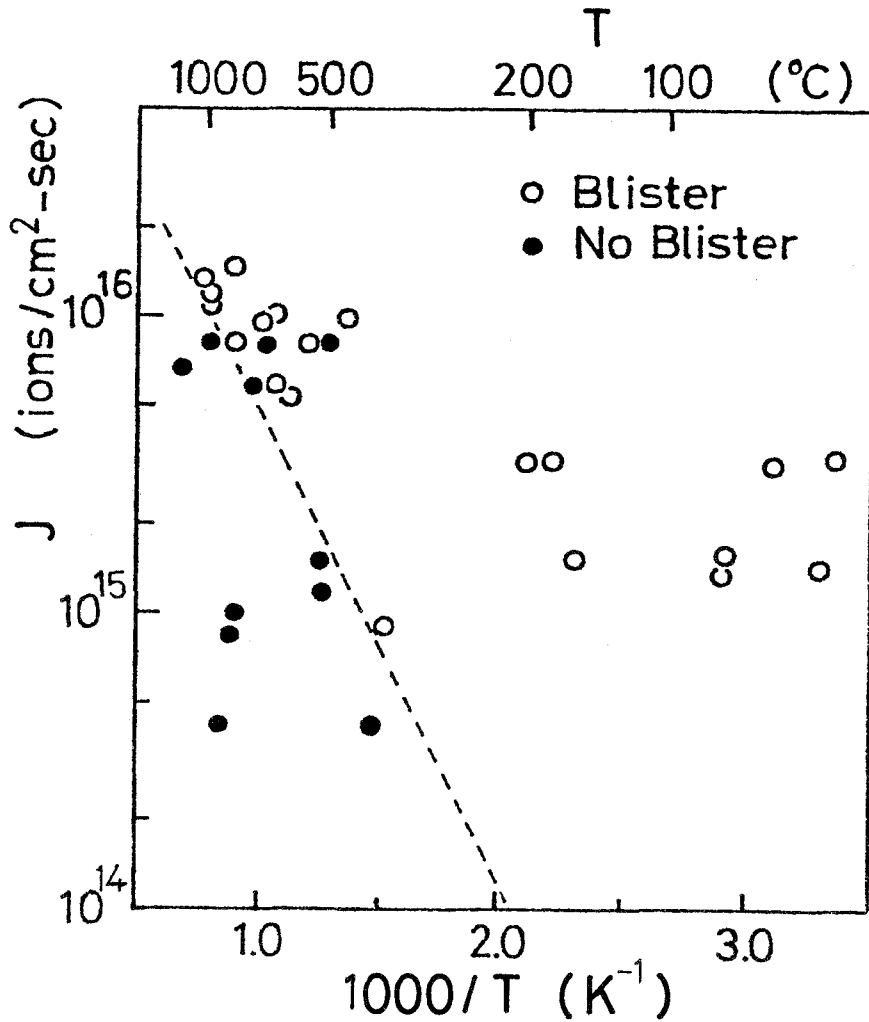


図5.1 多結晶Moに20 keV H_2^+ を照射した場合のブリストタ形成の試料温度 T 、線量率 J 依存性⁴⁾

- ブリストタが観察された場合
- ブリストタが観察されなかった場合

スタ形成は理解できない。⁴⁾ この現象を明らかにするために、モリブデン表面に水素イオンを打ち込んだ時の挙動を調べる事が重要となる。

もう一つの研究主題は、ヘリウムに関するものである。ニオブ表面に 5 keV でヘリウムイオンを打ち込んだ場合に測定されたヘリウムの密度分布は、通常の飛程分布の形と異なり、理論的に見積られる深さ方向の飛程の約 3 倍程度の深さに極大値を持つ。⁶⁾ これは、入射ヘリウムの飛程付近のものが何らかの理由によって失われるためではないかとの推測も行なわれているが、⁷⁾ 十分な解析は行なわれていない。この事実に関連して、ヘリウムイオンの入射エネルギーが比較的低い場合には、形成されたブリスタの表皮の厚みがイオンの深さ方向の飛程の数倍になるという報告もあり、⁸⁾ 両者が深いつながりを持つ可能性がある。この現象を明らかにするために、入射ヘリウムの焼鈍に伴う挙動を調べる必要がある。

水素及びヘリウムについての上述のような諸問題を明らかにするために、本実験では、多結晶モリブデンにこれらのイオンを打ち込み、本研究で開発した方法を用いて深さ方向の密度分布を測定した。またこの方法の利点を生かし、焼鈍による分布の変化を測定し、原子の捕捉状態についての知見を得た。この結果とブリスタリング等の表面現象との関係についての議論を行なう。

5.2 高速イオンの金属中での挙動

5.2.1 入射イオンの飛程分布

金属表面への高速イオンの入射実験を行なう場合、そのイオンが金属内部でエネルギーを失って静止する(厳密には金属の温度に対応するエネルギーになる)位置とそのばらつきの程度は、照射に伴って起こる諸現象を理解するための基本的な因子となる。本研究では、実験結果の検討を行なう場合に、Lindhardらの理論(LSS理論)⁹⁾を基礎として計算された深さ方向の飛

程 (Projected range) 及びそのばらつき (Straggling) の値を用いた。以下にその計算の概要を述べる。

イオンが金属中でエネルギーを失う過程には、イオンと金属原子の原子核との、遮蔽クーロン場を介する弾性衝突によるものと、軌道電子の励起による非弾性衝突によるものとの二種類があり、これらを独立な過程として取り扱う。前者は、イオンの飛跡の偏向及び金属原子のはじき出し損傷に関係し、比較的低いエネルギーで支配的であり、後者は、いずれの効果も小さく、エネルギー損失のみが重要となる。4.15式に示したように、この電子的阻止能は、比較的低いエネルギーに於て、イオンのエネルギーの平方根に比例するが、図 4.2 (a) に示したように、この関係は本研究の照射条件で十分成り立つ。¹⁰⁾ 一方、核的阻止能もエネルギーの関数として表わされており、この関数の数値解析や関数近似が行なわれている。¹¹⁾ これらを用いて計算された水素ヘリウムの深さ方向の飛程の平均値 R_p 及びそのばらつき ΔR_p の結果を、モリブデンについて図 5.2 (a) 及び (b) に示す。

イオンの飛程の分布は、確率的な取り扱いに基づいて、次式で示すようなガウス分布であると考えられる。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2}\right) \quad (5.1)$$

ここで x は、金属表面からの深さを表わす。またこの分布は規格化されている。一例として、陽子をモリブデンに打ち込んだ場合の飛程分布を図 5.3 に示す。このような比較的低いエネルギーに於ては、 ΔR_p の R_p に対する割合が比較的大きく、分布は表面に迄大きくばらついた形になっている事がわかる。

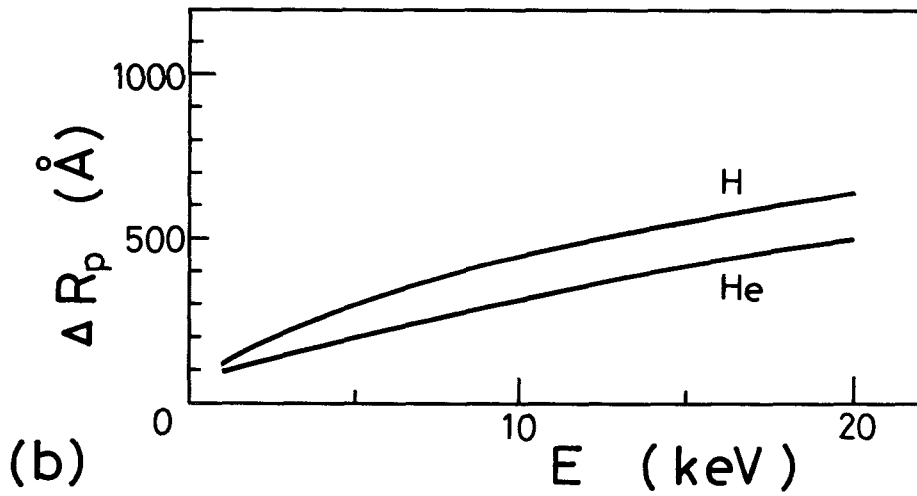
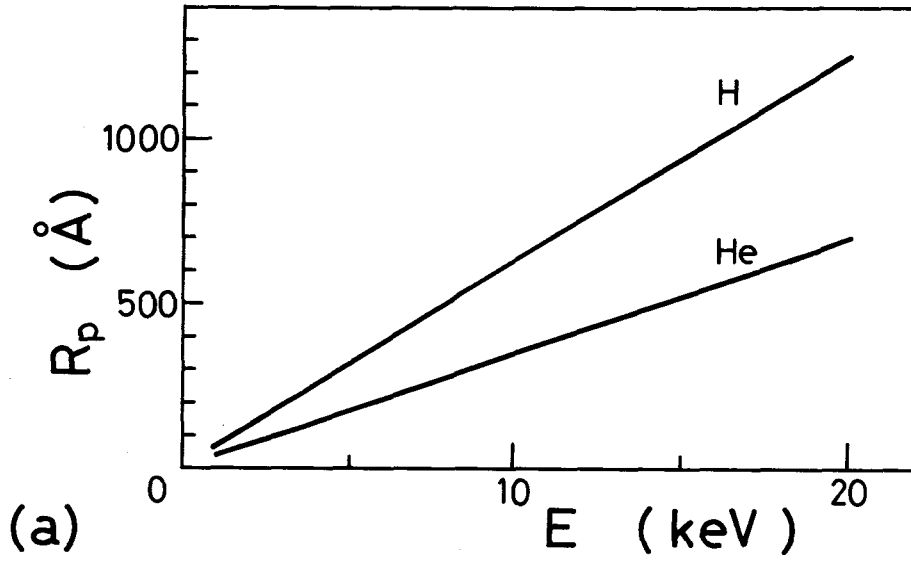


図 5.2 LSS 理論に基づいて計算した水素、ヘリウムのもリブデン中での深さ方向平均飛程 R_p とそのばらつき ΔR_p の入射エネルギー E 依存性

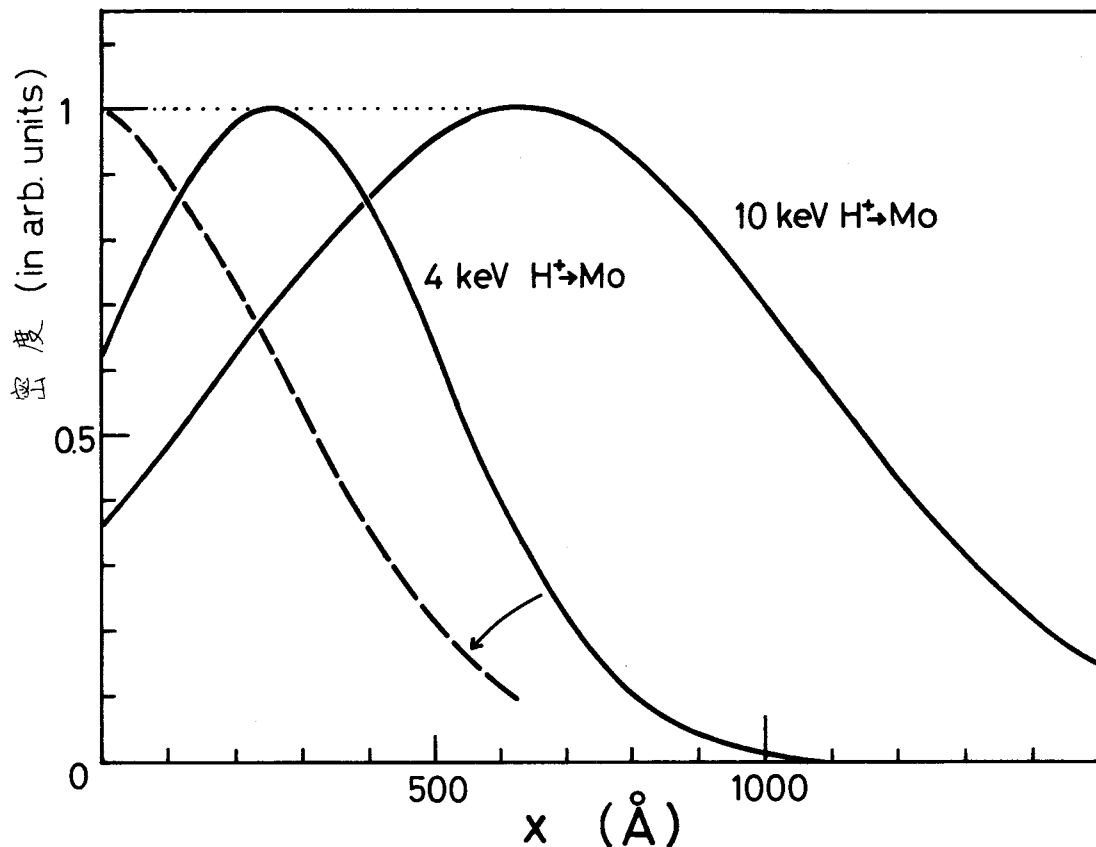


図5.3 LSS理論に基づいて5.1式より得られた、陽子のモリブデン中での飛程分布(実線)
 入射エネルギー 4, 10 keV
 4 keV入射の場合に5.3式より計算された損傷分布(破線)
 (分布はいずれも規格化している)

5.2.2 イオン照射による損傷の分布

核融合炉壁の表面現象の研究に関連して、照射イオンによる金属表面の損傷の分布は、水素、ヘリウム、の拡散挙動、捕捉挙動等の基本的な考察を行なう上で重要な因子となる。本研究に於ける実験結果の解析を行なうために、

従来主として重イオン照射に対して用いられてきた方法¹²⁾によって損傷分布の推定を行なった。

損傷に寄与する照射粒子のエネルギー損失過程は核的なものである。照射イオンに対して、試料の単位深さ当りの核的阻止能を $S_{pn}(x)$ とする。5.1 式の分布 $f(x)$ を考慮した場合、深さ x の部分にある金属原子に、核的阻止過程によって与えられるエネルギーの平均値は、近似的に次のように書ける。

$$\langle S_{pn}(x) \rangle \approx \int_0^{\infty} f(z) S_{pn}(z, x) dz \quad (5.2)$$

ここで、 $S_{pn}(z, x)$ は、深さ方向の飛程 z を持つイオンの、 x の深さでの S_{pn} の値を示している。損傷量が深さ x に於ける $S_{pn}(x)$ に比例すると仮定すると、この深さでの損傷の dpa (Displacements per atom) 値は次のように表わす事ができる。

$$N_d(x) = \kappa \frac{\langle S_{pn}(x) \rangle}{2 E_d} \frac{\Phi}{N}, \quad \kappa \approx 0.8 \quad (5.3)$$

ここで、 E_d は格子原子が変位するためのエネルギーのしきい値、 Φ は照射イオンの線量、 N は金属原子の密度である。この式に基づいて、4 keV の陽子をモリブデンに照射した場合に計算された損傷分布を、図 5.3 に破線で示す。照射イオンが軽元素の場合には、金属原子が変位するためのしきいエネルギーを与えるために必要なイオンのエネルギーが比較的高いため（例えば、モリブデンに対して水素イオンでは最低 1.6 keV 必要である）、実際の損傷分布は図 5.3 に示したものよりも、全体が 100 Å 程度表面に移動した分布になると推定される。このように、求められた分布は、やや粗い近似によるものであるが、実線で示した入射粒子の分布に比べ、より表面付近に損傷が集中している事を示している。

5.2.3 水素分子イオン照射

本実験に於て、標的試料に水素イオンを打ち込む際、特に低いエネルギーで高い線量率を必要とする場合には、 H_3^+ の分子イオンを用いた。これはイオン源の性質上、分子イオンの生成される割合が大きい上に、一個のイオンに複数個の水素原子を含むからである。分子イオン照射と同じ条件での陽子照射との間には、スパッタリング、ブリストリング等の表面現象に於ける差異は観測されていない。50 keV以下のエネルギーを持つ水素のような軽いイオンを比較的重い元素から成る金属の表面に照射する場合、金属原子に与えられる反跳エネルギーは比較的小さく、一個の一次反跳原子(Primary knock-on atom)によって起こる衝突カスケードの占める領域が非常に小さい。このため、水素分子イオン照射の場合、その分子を構成するそれぞれの原子によって形成されるカスケード同志が重なる確率は、無視しうる程度である。即ち、各々の原子の、金属中での衝突に於ける互いの影響が無視できると考えられる。従って、本研究で取り上げる表面現象に対して、 H_2^+ や H_3^+ のような分子イオンの照射は、対応するエネルギーを持った陽子の照射と等価であると考え事ができる。

5.3 実験方法

本実験で用いた後方散乱測定法については4章で論述した。従って、ここでは本実験に於ける試料の取扱いを中心に述べる。

本実験では、標的試料として多結晶モリブデンを用いた。これは、電子ビーム溶解による板材であり、その大きさは15mm x 15 mm x 2mmである。試料表面にはイオン入射に先立ち、機械研磨、電解研磨を行ない、4章に述べた方法により、真空焼鈍を行なった。標的には、11mmの直径の不純物イオンビームを入射した。これらのイオンのエネルギーは、 He^+ では8 keV以下、 H_3^+ では12 keV以下であった。

不純物イオン入射後の試料について焼鈍実験を行なう場合、二種の焼鈍法を用いた。それは等温焼鈍法 (Isothermal annealing) と、一定時間の等温焼鈍を一定温度ずつ上昇させて行なう方法 (Isochronal annealing) とである。後者の方法を用いたのは、測定時の温度を一定にする必要があるからである。測定は各々約4回ずつ行なった。焼鈍後、測定温度迄の冷却は自然冷却であるので、 400°C を超える焼鈍の場合には、この冷却時間を短くするために、 400°C で測定を行なった。この結果、昇温、冷却に要する時間は、焼鈍時間に比べて十分短くなった。焼鈍条件は、実験結果と共に述べる。

5.4 実験結果

5.4.1 入射水素の密度分布

多結晶モリブデン表面に打ち込まれた水素の密度分布の測定結果を、図5.4及び5.5に示す。これらの図で、横軸には測定時の表面からの深さを(この表面はスパッタされ、不純物の入射前に比較してやや後退している)、また縦軸には $n_{\text{H}}/n_{\text{Mo}}$ をとった。ここで n_{H} , n_{Mo} は、それぞれ金属中の水素原子及びモリブデン原子の密度を表わし、 n_{Mo} は一定の値とする。

図5.4に実線で示す分布は、 H_3^+ イオンを次のような条件で打ち込んだ結果得られたものである。入射エネルギー 12 keV 、線量率 0.18 mA/cm^2 、線量 0.95 C/cm^2 、試料温度 170°C 。この図で $n_{\text{H}}/n_{\text{Mo}}$ の値は0.6に達するが、深さ 600 \AA 迄に比較的高密度に捕捉されている水素原子の、入射原子の総数に対する割合は0.8%にすぎない。分布は、 R_p よりやや浅い所に極大を持ち、5.2で述べた方法で計算し、スパッタリングによる表面の後退を考慮した損傷分布(破線で示す)にむしろ良く一致している。

さらに高い温度に於ける入射の結果を図5.5に実線で示す。試料温度が 510°C である事を除いて、イオンの入射条件は図5.4のものと同じである。

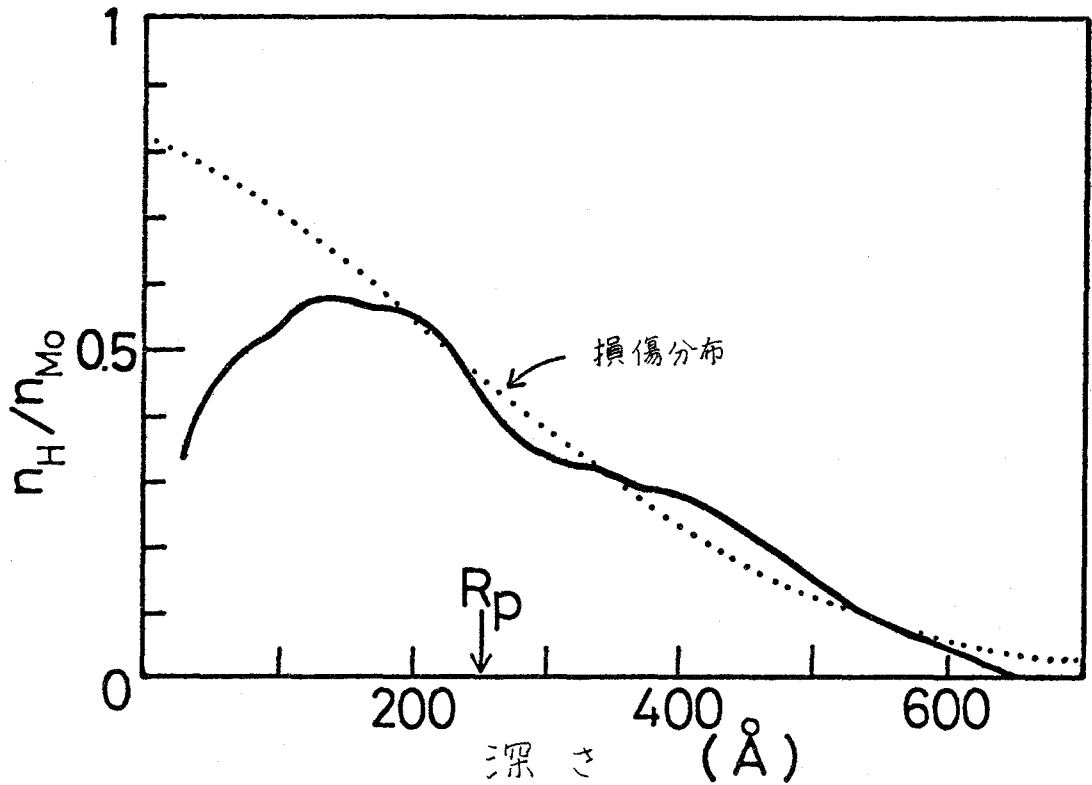


図 5.4 多結晶Mo 表面に打ち込まれた水素の密度分布 (実線)

入射イオン 12 keV H_3^+ 、線量率 0.18 mA/cm²、線量 0.95 C/cm²、試料温度 170 °C

スパッタリングによる表面の後退を考慮して 5.3 式より計算された損傷分布 (破線)

この結果を図 5.4 に示した結果と比較すると、 n_H/n_{Mo} の極大値はほぼ同程度の値をとり、その位置もやはり R_p に比べて浅く、比較的高密度の分布も 400 Å の深さに迄しか達していない。図 5.5 で捕捉された水素の安定性を調べるために、入射の際の試料温度と同じ 510 °C で 30 分間等温焼鈍した

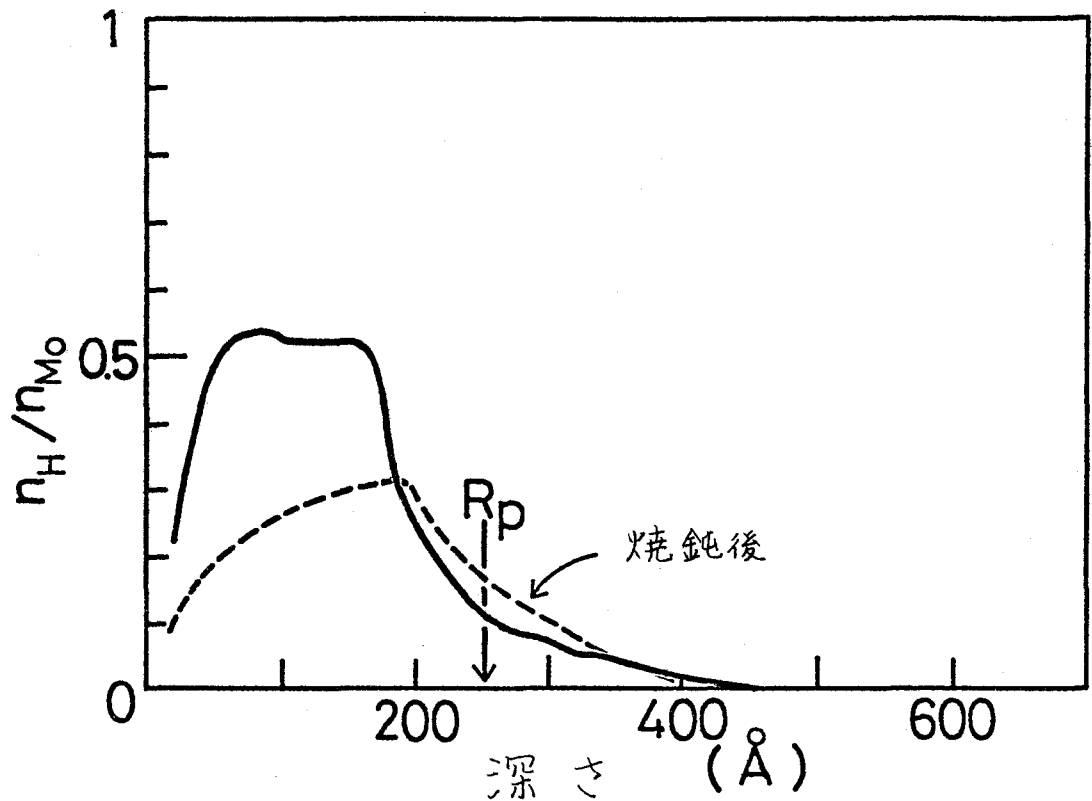


図5.5 多結晶 Mo 表面に打ち込まれた水素の密度分布 (実線)
 入射イオン 12 keV H_3^+ 、線量率 0.18 mA/cm²、線量 0.95 C/cm²、試料温度 510 °C
 510 °C で 30 分間焼鈍した後の分布 (破線)

後の分布を測定し、これを破線で示した。この結果、焼鈍後の分布の形の変化は比較的少なく、表面付近に捕捉されている水素原子の約 30% が失われている。

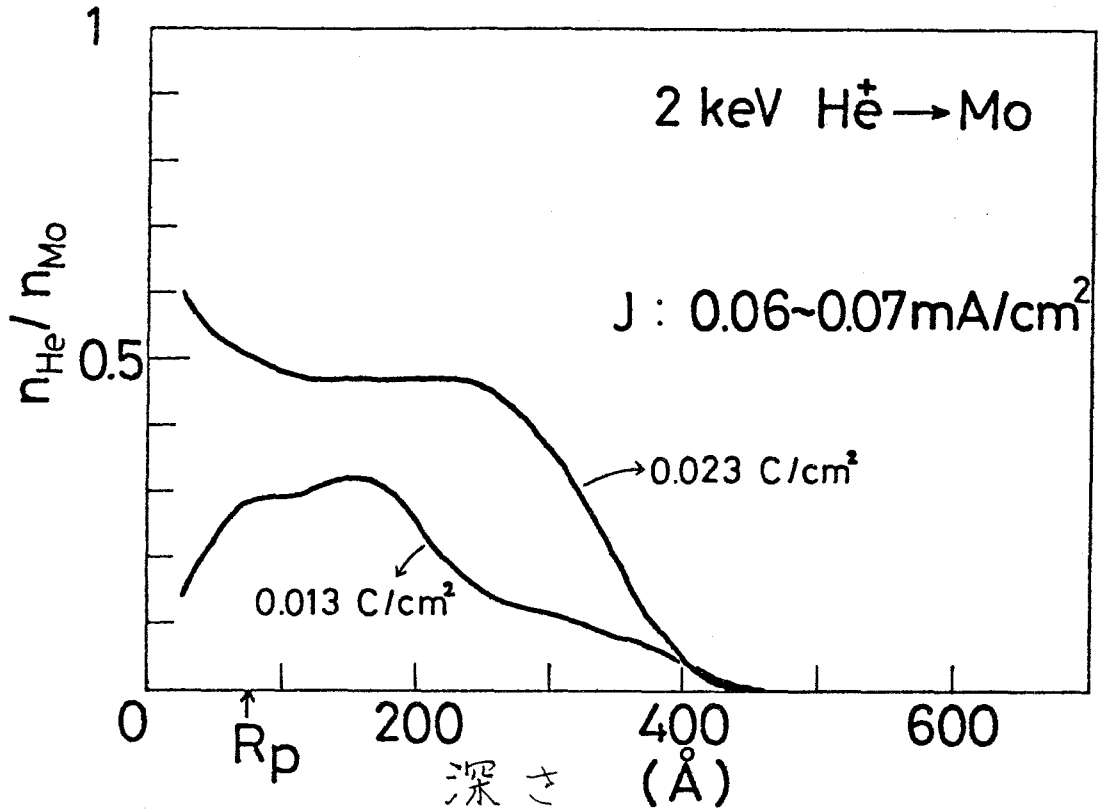


図 5.6 多結晶 Mo 表面に打ち込まれたヘリウムの密度分布

入射イオン 2 keV He^+ 、線量率 0.06 ~ 0.07 mA/cm^2 、線量 0.023 C/cm^2 (上の曲線) 及び 0.013 C/cm^2 (下の曲線)、試料温度 20 °C

5.4.2 入射ヘリウムの密度分布

多結晶モリブデン表面に打ち込まれたヘリウムの密度分布の測定結果を、図 5.6 及び 5.7 に示す。これらの図で、横軸には測定時の表面からの深さを、縦軸には $n_{\text{He}}/n_{\text{Mo}}$ をとった。ここで n_{He} は、金属中のヘリウム原子の密度を

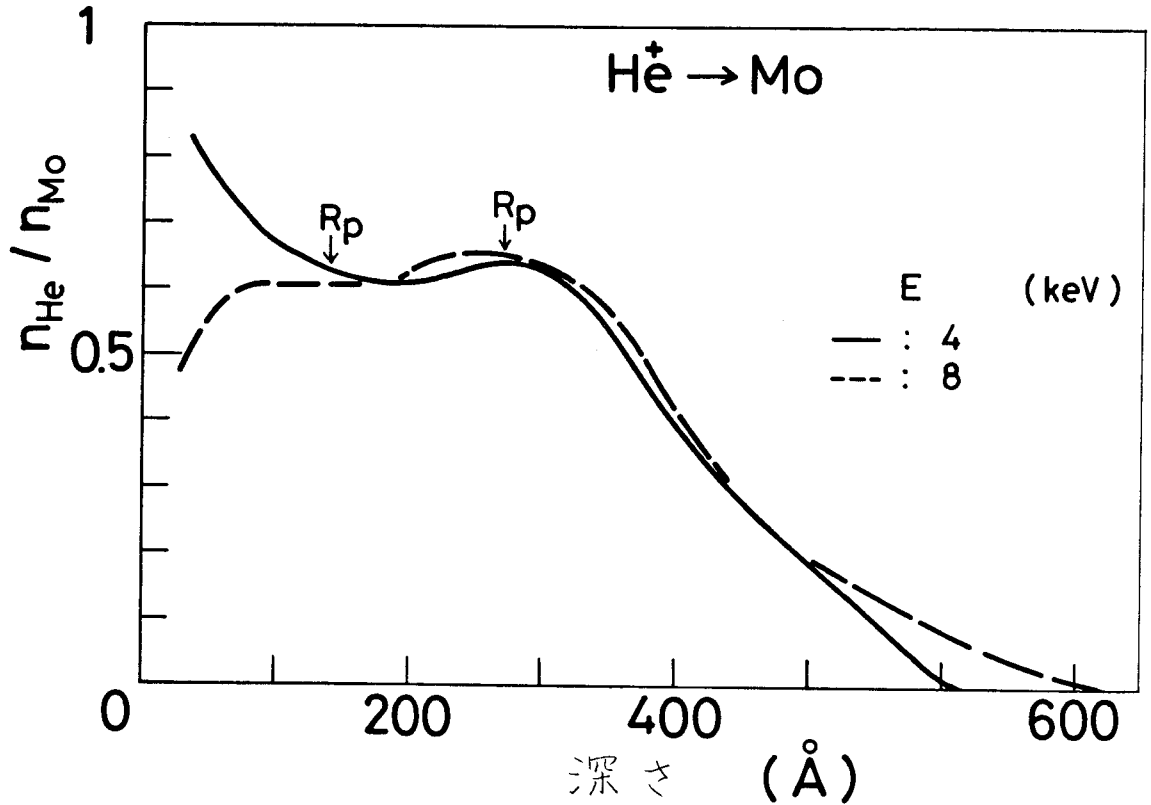


図 5.7 多結晶 Mo 表面に打ち込まれたヘリウムの密度分布

入射イオン He^+ 、エネルギー 4 keV (実線) 及び 8 keV (破線)、線量率 0.03 ~ 0.04 mA/cm^2 、線量 0.045 C/cm^2 、試料温度 50 °C

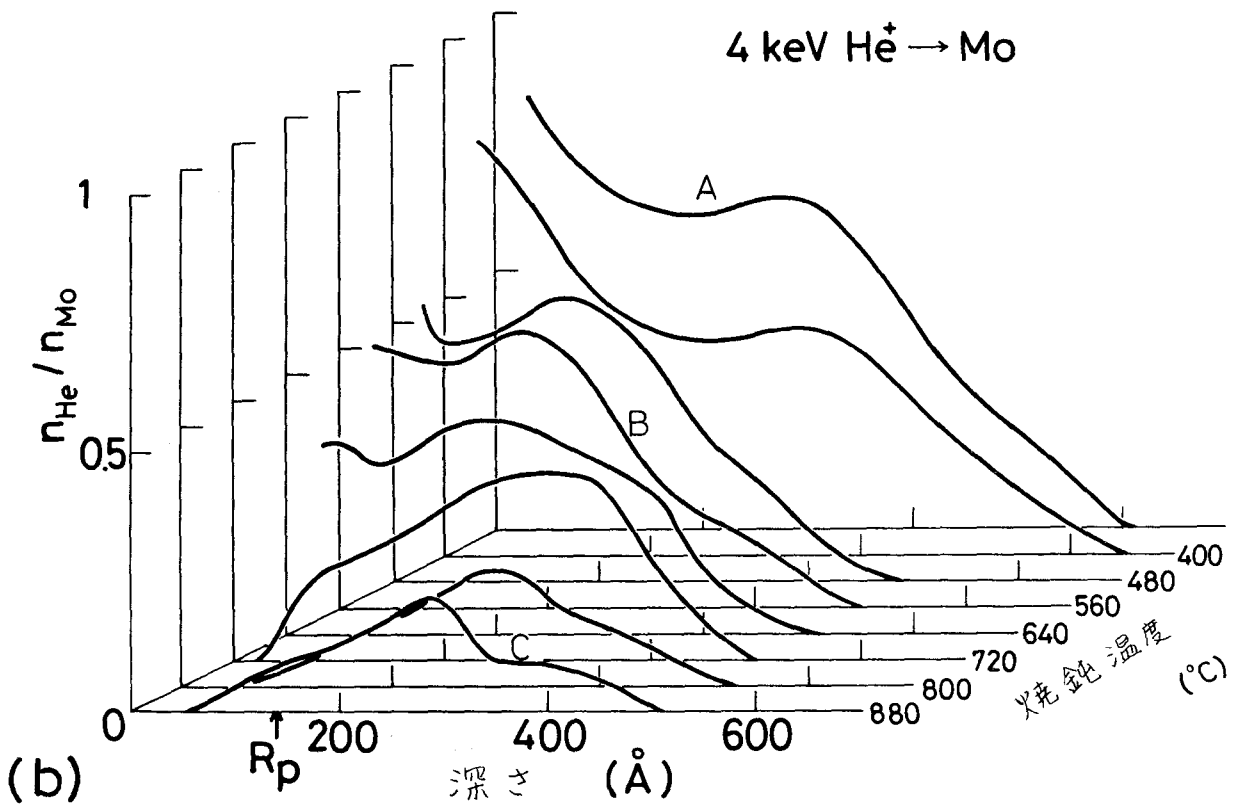
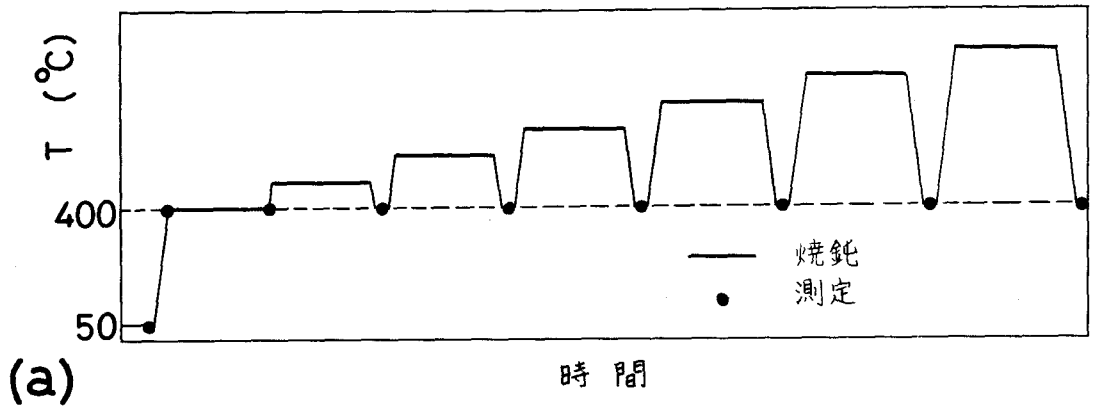
表わす。

図 5.6 に示した分布は、 He^+ イオンを線量のみを変えて打ち込んだ結果得られたものである。入射条件は、エネルギー 2 keV、線量率 0.06 ~ 0.07 A/cm^2 、線量 0.023 C/cm^2 (上の曲線) 及び 0.013 C/cm^2 (下の曲線)。

試料温度 20°C である。 $n_{\text{He}}/n_{\text{M}_0}$ の極大値は上の曲線で約 0.5、下の曲線では約 0.3 であり、ほぼ線量に比例して増加している。表面付近 400 \AA 迄の深さに比較的高密度に捕捉されているヘリウム原子の入射総数に対する割合は、両曲線共、約 70% に及び、これは図 5.4 に示した水素の場合に比べて約 2 桁大きい。一方、分布の形についての特徴は、図 5.2 に示したヘリウムイオンの深さ方向の飛程 R_p に比べて、2 ~ 3 倍の深さの部分に極大値を持つ事である。これは水素の場合とは逆である。この極大値をとる深さの R_p からのずれの程度は、線量が高い上の曲線の方が顕著である。そしてさらに、表面付近の密度も上の曲線で高い値を示している。

ヘリウムの密度分布の形と入射エネルギーとの関係調べた結果を図 5.7 に示す。 He^+ イオンの入射条件は次の通りである。入射エネルギー 4 keV (実線) 及び 8 keV (破線)、線量率 $0.03 \sim 0.04 \text{ mA/cm}^2$ 、線量 0.045 C/cm^2 、試料温度 50°C 。ここで $n_{\text{He}}/n_{\text{M}_0}$ の値は $0.6 \sim 0.7$ に達しており、表面付近 500 \AA 迄に比較的高密度で捕捉されているヘリウムの入射総数に対する割合は約 60% で、図 5.6 の結果と差異はない。これらの分布で特徴的なのは、異なるエネルギーに対する二つの曲線の形状が良く似ているという事である。そしてこの結果、分布が極大値をとる深さが 8 keV のものでは R_p とほぼ等しいが、4 keV のものでは R_p の約 2 倍になっている。また表面付近の分布には、明らかな差異が認められる。このように、4 keV の分布が図 5.6 の上の曲線に類似の特異性を示している。

図 5.7 で特異な分布を示している、4 keV で打ち込んだものについてヘリウムの捕捉状態を調べるために、焼鈍実験を行なった。入射後の試料の温度を、図 5.8 (a) に示すように変化させ、 400°C より 80°C 毎に各々 30 分ずつ焼鈍を行なった後の分布の変化を図 5.8 (b) に示す。この図でそれぞれの分布は、各横軸の右に示した温度で焼鈍した後の分布である。この図は、高温に於ける焼鈍の結果残留しているもの程、安定に捕捉されている事を示



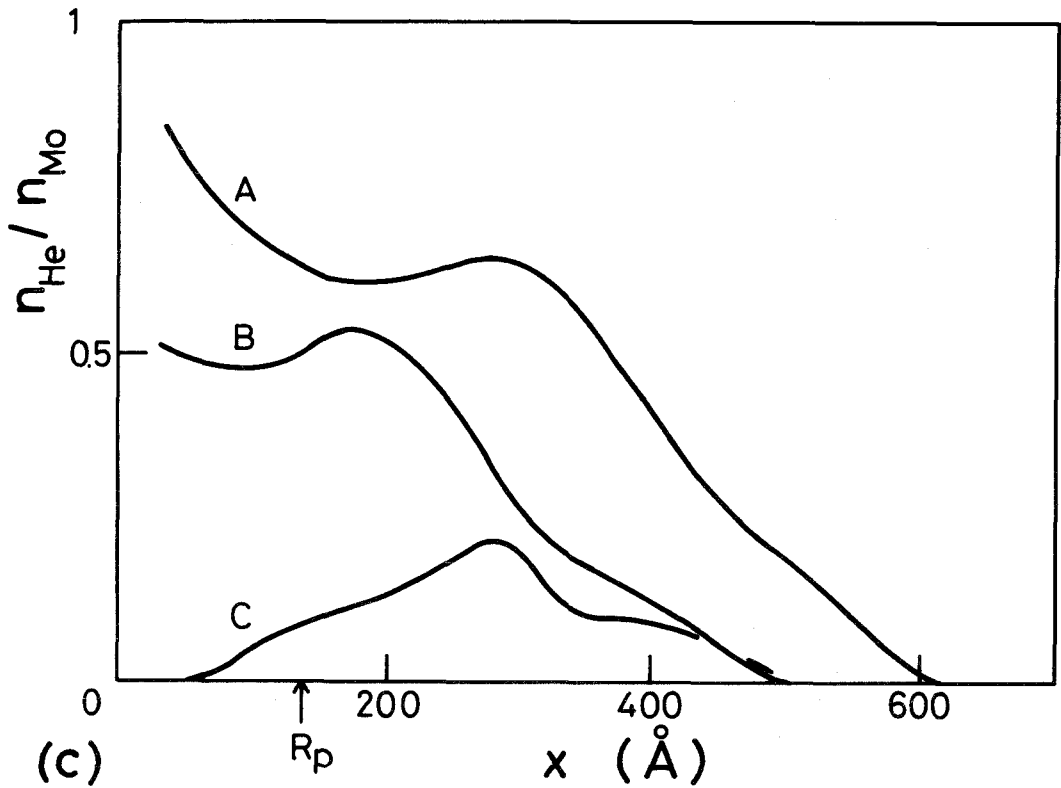


図 5.8 多結晶 Mo 表面に打ち込まれたヘリウムの密度分布 (図 5.7 の実線) の焼鈍後の変化
 (a) 焼鈍の際の温度変化 (焼鈍時間、各 30 分)
 (b) 横軸右端に示す温度に於ける焼鈍後の分布
 (c) 特徴的な三つの分布

しているが、焼鈍温度を上げるにつれて二つの大きな変化が認められる。その一つは 400~480°C の焼鈍に於ける変化、そして他の一つは 640~800°C の焼鈍に於ける変化であり、それぞれの変化の前後で分布曲線は、特徴的な三つの曲線 A、B、C に分ける事ができる。これらを新たに同一座

標に描いたものが図 5.8(c) である。R_p は、B の曲線が極大値をとる深さと比較的良く一致している。また C の分布は、A の分布のピーク付近に極大値を持っている。

5.5 考 察

5.5.1 入射水素の捕捉状態

本実験に於て得られた多結晶モリブデン中の水素密度は、 n_H / n_{M_0} の値で最大値 0.5~0.7 という高い値をとる。このような値は、水素が金属の格子間位置にあって、通常の拡散モデルに従うという仮定の下では説明する事ができない。一例として、図 5.5 に示した密度分布について考察すると、イオン入射時の試料温度 510°C に対して 3.1 式で与えられる拡散係数を用い、 $x = 250 \text{ \AA}$ 付近での n_H の平均の傾きから計算された水素原子の拡散流束は $3 \times 10^{22} \text{ H/cm}^2 \cdot \text{s}$ となり、入射の際の線量率と比較すると約 9×10^6 倍も大きい値となる。このように、表面付近に打ち込まれる水素の量と表面付近より失われる量とが明らかに釣り合わず、捕捉された水素に対して単純な拡散モデルが適用できない事がわかる。この事は焼鈍実験によって確認された。図 5.5 に示したように、510°C に於て 30 分間焼鈍した後、表面付近に捕捉されている水素原子の約 30% が失われた。この平均の損失流束は、 $1.2 \times 10^{13} \text{ H/cm}^2 \cdot \text{s}$ となり、入射の線量率に比べて約 300 倍小さい。以上の結果は、水素原子が格子間位置にあるのではなく、さらに安定に捕捉されている事を示している。

水素の密度分布は図 5.4 に示したように、入射イオンの飛程分布よりむしろ損傷分布に良く一致している。このような結果は、やはりモリブデンに水素を打ち込んだ場合に、核反応を利用する方法を用いて Picraux らによって得られており、¹³⁾ 予備照射によって導入された損傷の位置に水素が捕捉される実験結果が報告されている。従って、水素は照射によって生じた損傷や

空孔に比較的安定に捕捉されていると推定される。しかし、図5.4に示した分布で、表面付近に比較的高密度に捕捉された水素の、入射総数に対する割合は0.8%にすぎない。このため飛程位置に打ち込まれた水素は、ほとんどが拡散によって失われて、一部が損傷部に捕捉されたと考える事ができる。このような結果から、核融合炉壁表面での水素の再放出に関するブリストリングのような現象は、主として損傷分布に基づいて理解されるであろう。

5.5.2 入射ヘリウムの捕捉状態

図5.6の上の曲線に見られるように、ヘリウムの密度分布は水素の場合と異なり、入射イオンの飛程分布に比べてより深く分布している。この分布は、5.2で言及したような、飛程分布に比べてより浅い部分に位置する損傷分布とも一致しない。このようなヘリウムの密度分布の特異性は、4 keVのヘリウムイオンを多結晶ニオブ表面に打ち込んだ場合にも報告されている。⁶⁾また他の報告では、飛程付近のヘリウムだけが何らかの理由で表面から失われる結果、飛程分布のピークが下がって、分布のピークがより深い部分に拘るという説明を試みているが、⁷⁾ この場合ブリストアの表皮のはくりは認められておらず、その外のヘリウムの損失機構として妥当なモデルは提出されていない。

図5.6に認められるように、低線量でのヘリウムの密度分布は飛程分布に近く、分布の形の変化は、線量が増すと顕著に表われる。しかし、入射ヘリウムが捕捉される割合は線量によらずほぼ一定で、このような特異な分布の原因が、分布のピーク付近のヘリウムの、表面からの損失によるものとは考えられない。従って、この特異性は、 R_p より浅い部分及び R_p より深い部分でのヘリウムの集積によるものと考えられる。この場合のヘリウムの捕捉状態に関する知見は、焼鈍実験の結果から得られる。

図5.8(c)に示したように、表面付近に捕捉されたヘリウムの密度分布は、

その安定性の増加に伴ってA、B、Cの三つに分類される。本実験のようにブリスタリングの臨界線量付近での入射の場合に、気泡が高密度に集積していると考えられるが、¹⁴⁾ここでAからBへの変化は、このような気泡を介するヘリウムの拡散に基づくと推定される。そして、対象となるのは気泡内部で気体として存在する原子で、実験結果より、これらは主として入射イオンの R_p より浅い部分と R_p より深い部分、 $2R_p$ 付近とに多く、特に後者で顕著である事がわかる。さらに高温での焼鈍の結果、 $2R_p$ の深さの部分が特に安定である事がCの分布で示されているが、これは空孔に捕捉されたヘリウムであると推定される。⁶⁾

今注目している特異な密度分布で、ヘリウムの集積が認められる R_p より浅い部分及び R_p より深い部分では、入射ヘリウムの飛程分布の傾斜が特に大きくなる事から、この特異性を格子の受けるひずみに基づいて考察してみよう。

ヘリウムのように常温での拡散がほとんど無視し得るような原子が金属に打ち込まれた時、これらは飛程位置からほとんど拡散しないであろう。図5.6に示した分布で、表面付近に比較的高密度に捕捉されたヘリウムの、入射総数に対する割合は70%にも及び、この結果は、拡散で失われるヘリウムの量が非常に少ない事を示している。従って、上述のようなヘリウムの分布の特異性が線量の増加と共に顕著となる事を考え合わせると、入射に際し、ヘリウムはまず飛程分布の形をとって分布し、線量が増した時の分布は、密度の上昇に伴う二次的効果であると考えられる。ヘリウムが金属原子と同程度の密度で捕捉されると、金属の格子はかなりのひずみを生ずるが、このひずみが深さ方向に変化する場合に表面に平行な横方向応力が生ずる。そして応力を緩和する方向に空孔あるいは気泡が移動して飛程分布の傾きの大きい部分に集積すると考えると、この部分では気泡や空孔に捕捉される形でヘリウムが存在するであろう。この事は、ここでのヘリウムが気泡及び空孔に捕

捉された状態で存在するという、図5.8から得られた結果に対応している。

以上のようなモデルを考えた場合、入射ヘリウムの特異な分布はヘリウム密度の深さ方向の勾配の絶対値に依存するであろう。この事は、図5.6に示したように、この特異性が線量の増加によって顕著になるという結果によって裏づけられる。また図5.2に示したように、飛程のばらつき ΔR_p は入射エネルギーと共に増加するので、一定の入射線量に対しては、入射エネルギーが低い程密度分布の傾斜は大きく、分布の特異性が顕著になるはずである。図5.7で得られた結果は、この推論と矛盾しない。

以上の結果から、ヘリウムの特異な分布は、飛程分布を保った入射ヘリウムの二次的挙動によるものと考えられる。このように、核融合炉壁表面での再放出に関するブルスタリングのような現象は、ヘリウムの場合には飛程分布に基づいて理解されるであろう。

5.5.3 入射原子の密度分布とブルスタリング

ブルスタリングは、水素やヘリウムの照射によって形成された気泡が成長して表面層を变形する現象であると考えられるが、気泡が成長する機構については定性的な議論に留まっている。表面層が機械的に变形する機構としては、成長した気泡の内圧によるとする内圧モデル (Gas pressure model)¹⁵⁾と、照射による表面層のスウェリングに起因する応力場のためであるとする横方向応力モデル (Lateral stress model)¹⁶⁾が考えられている。本実験の結果は、ブルスタリングの機構を考える上でいくつかの重要な知見を与えると考えられるので、この観点から、得られた結果の検討を行なう事にする。

水素イオン照射によるモリブデン表面のブルスタは、図5.1に示したように500°C以上の温度に於ても観察されている。このような高温では、水素は容易に拡散して失われるために、ブルスタリングの原因となる高圧の気泡

の成長は考えられないとされていた。しかしこのような温度に於て、水素が比較的安定に、しかも高密度で捕捉されている結果が図 5.5 に示されている。但し、水素の拡散を考慮すると、気泡内に気体として存在する水素は既に失われ、損傷や空孔に比較的安定に捕捉された水素だけが測定されたと見るべきである。このような表面状態で高圧気泡が形成される原因として考えられるのは、水素の拡散の抑制である。水素イオンの入射表面層では、高密度で安定な水素の捕捉や損傷のために、格子の状態が純粋な金属のものと大きく異なっていると予想される。このような状態に対して、水素の拡散が抑制されると考えると、通常の拡散係数に基づく推定により高温では気泡の内圧がブリスタ形成に十分な程度に上昇しない、⁴⁾ と考える事は必ずしも妥当ではない。

既に述べたように、水素は損傷部に捕捉されると考えられる。そしてこの分布は、飛程分布より浅い部分に位置している。ブリスタリングに寄与する水素の密度分布がピークを持つ部分で気泡の成長が著しいと考えると、ブリスタはこの損傷の分布に依存して R_p 付近かそれより浅い部分で形成されるはずである。この事は、本実験のように比較的溫度が高く、水素の拡散が激しい場合だけに当てはまるが、このような場合の水素ブリスタの表皮の厚みについては、報告されていない。

モリブデン表面でのヘリウムによるブリスタリングの臨界線量は、Evans によってまとめられているが、¹⁴⁾ 本実験に於けるヘリウムの線量は、ほぼこの臨界線量に一致する(約 0.02 C/cm^2)。従って、本実験で認められたように、図 5.8 に示した分布の $2R_p$ 付近でのヘリウム気泡の特に著しい集積は、ブリスタリングと関係していると推定される。即ち、ヘリウムのブリスタは、飛程の分布の傾斜が最大となる部分で形成されると考えられる。

5.6 結 言

多結晶モリブデン表面に H_3^+ を 12 keV 以下で、また He^+ を 8 keV 以下のエネルギーで打ち込んだ場合の水素、ヘリウムの密度分布の測定を後方散乱法を用いて行なった。この結果、水素とヘリウムの挙動に大きな差異が認められた。

水素イオン入射の結果。

- (1) 捕捉された原子の密度は、最大で金属原子の 50~60 at % に及んだ。
- (2) 密度分布は損傷の分布にほぼ一致し、510 °C に於ても比較的安定に捕捉された。
- (3) 入射粒子のうち、表面付近に捕捉される割合は 0.8% であった。
- (4) 核融合炉壁表面での再放出に関するブルスタリングのような現象は、損傷の分布に基づいて理解される。
- (5) 比較的高い温度に於ける高圧の気泡の形成は、損傷部での水素の拡散の抑制によって説明できる。
- (6) ブリスタは損傷分布に基づいて、 R_p 付近かあるいは R_p より浅い部分に形成されると考えられる。

ヘリウムイオン入射の結果。

- (1) 捕捉された原子の密度は、最大で金属原子の 60~70 at % に及んだ。
- (2) 密度分布は R_p の数倍の深さで極大をとり、損傷分布、飛程分布とも一致しない。
- (3) 入射粒子のうち、表面付近に捕捉される割合は 70% であった。
- (4) 密度分布が極大となる部分では、気泡が集積していると考え

られる。

- (5) ヘリウムの特異な分布は、飛程分布の密度勾配が大きくなったために生じた横方向の応力を緩和するために、気泡や空孔が移動して集積した結果であると考えられる。
- (6) 核融合炉壁の表面での再放出に関するブリスタリングのような現象は、飛程分布に基づいて理解される。
- (7) ブリスタは、飛程分布の傾斜が最大となる部分で形成されると考えられる。

第5章参考文献

- 1) S. Okuda, T. Kimura and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 465.
- 2) E. V. Kornelsen: Rad. Effects 18 (1972) 227.
- 3) S. K. Erents and G. Carter: Vacuum 17 (1967) 15.
- 4) T. Kimura, S. Okuda, J. Kobayashi and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 5) T. Kimura, J. Kobayashi, S. Okuda and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys 15 (1976) 2479.
- 6) J. Roth, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer: Appl. Phys. Letters 25 (1974).
- 7) B. Terreault et al.: J. Nucl. Mater. 68 (1977) 334.
- 8) J. Roth, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer: J. Nucl. Mater. 53 (1974) 147.

- 9) J. Lindhard, V. Nielsen and M. Scharff: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 36 (1968) No. 10.
- 10) L. C. Northcliffe and R. F. Schilling: Nucl. Data Tables A7 (1970) 233.
- 11) K. B. Winterbon, P. Sigmund and J. B. Sanders: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 37 (1970) No. 14.
- 12) G. L. Kulcinski, J. J. Laidler and D. G. Doran: Rad. Effects 7 (1971) 195.
- 13) S. T. Picraux, J. Bottiger and N. Rud: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 176.
- 14) J. H. Evans: J. Nucl. Mater. 61 (1976) 1.
- 15) R. Behrisch, J. Roth and B. M. U. Scherzer: Proc. Int. Symp. on Plasma Wall Interaction (Julich, 1976) 391.
- 16) S. K. Das, M. Kaminsky and G. Fenske: J. Nucl. Mater. 76&77 (1978) 215.

第6章 水素、ヘリウムイオン照射による金属表面の腐食^{1,2)}

6.1 緒言

核融合炉壁表面は、表2.1、2.2に示したような高エネルギー粒子の衝撃を受け、この結果、プラズマ中への不純物の混入、損傷や腐食による壁材の機械的性質の劣化などが重大な問題となる。現在、この問題についての研究はしだいに進んできているものの、核融合炉条件での研究は行なわれておらず、個々の現象が別々に議論されているにすぎない。例えばブリスタリング、スパッタリング等の現象については、実験例が不足しているばかりでなく、ほとんどが単一元素を低線量率、低線量で照射した場合の研究にとどまっている。

核融合炉壁表面の腐食量を真に見積るためには、各入射粒子の競合効果を調べる必要がある。このような研究は、大がかりな装置を必要とするので比較的困難であるために、多種の粒子が総和としては高い線束で入射する点に注目して、著者らは、モリブデン表面を高エネルギーの水素イオンで衝撃した時の線量率の効果を調べた。^{3,4)} この実験はまた、中性粒子入射の際のビーム緩衝壁やリミター、ダイバータ壁のように、プラズマ粒子が高線束で衝撃する場合の腐食量の見積りにも直接関係する。実験の結果、比較的高い線量率で腐食によって失われる金属表面の原子の数が、普通得られている物理的スパッタリングによる数に比べ、数倍にも及ぶ異常腐食が認められた。しかしこの実験では、イオンビームに質量分離用磁場をかけていなかったため、他種の水素イオンや不純物イオンが含まれていた上、エネルギーも20 keVに固定されているなど不十分な点が多く、特に腐食とブリスタリングとの関係が不明瞭であった。このような理由から本実験では、質量分離用磁場を通して単一種イオンビームを取り出した後もなお高い線量率が得られるように

装置を改造して照射実験を行ない、イオンのエネルギーを変化させてモリブデンの腐食の量を調べた。さらに、ヘリウムイオンによる照射も行ない、水素イオンに対して得られた結果と比較した。

一方、合金では、単一元素の金属に比べて様々な表面現象の機構がはるかに複雑となる事が予想される。プラズマ実験装置では多くの場合、真空容器としてステンレス鋼が用いられており、装置が大形化して壁表面の条件が厳しくなるに従い、ステンレス鋼の照射に伴う表面現象についての研究の必要性が増してきている。にもかかわらず現在迄、ただスパッタリングに関する研究や表面観察が行なわれているにすぎない。

京都大学核融合プラズマ研究所*で建設されている大形のトーラスプラズマ装置、ヘリオトロンE (Heliotron E)⁵⁾では、真空容器として耐食性の強いステンレス鋼 YUS 170 を用いる(3章)。この材料について、種種の機械的性質が調べられているが、プラズマ粒子の衝撃に対する表面現象についての実験は行なわれていない。この装置の中性粒子入射の緩衝壁では、等価電流値 100 mA/cm^2 程度の高エネルギー(30 keV)水素粒子の衝撃が予想され、この場合の不純物金属原子のプラズマ中への混入が重大な問題となる。しかし、ステンレス鋼の壁面が受ける高線量率粒子照射の効果を調べた実験例はない。このため、このような壁面での表面腐食現象は予想できず、現在迄に得られているステンレス鋼や鉄に対するスパッタリング収率をそのまま適用できるか否かについて判断できない。

本研究では、現在運転中及び建設中のプラズマ実験装置の壁材の表面腐食を調べるために、316形ステンレス鋼(SUS 316)及びYUS 170に水素イオンを照射し、照射条件を変化させて、それに伴う表面の腐食量の変化を調べた。そして、表面観察の結果と合わせて、モリブデンの場合との比較

* 京都府宇治市五ヶ庄 〒611

を行なう。

6.2 実験方法

標的試料表面の腐食収率は、入射粒子1個りに失われた標的原子の数として定義される。そして、一度の照射実験を通じての平均腐食収率は次式で与えられる。

$$S = \frac{N l}{\Phi} \quad (6.1)$$

ここでNは、標的原子の密度で、モリブデンについては 6.6×10^{22} 原子/cm³、ステンレス鋼については 8.6×10^{22} 原子/cm³である。また、 Φ は入射イオンの線量、 l は照射により失われた標的原子層の厚みである。この l の値は次のような方法で測定した。照射の際、図3.1(b)に示した照射容器I内に設置した標的試料の直前に、幅0.3mm、長さ7mmのニオブスリットを置き、これを通じた0.3mmの幅のビームを試料に垂直に照射する。この照射の結果、標的表面の原子が失われて、図6.1に示すようにビームの形を反映した0.3mmの幅の溝ができる。この溝を横切って表面形状を測定すると、図6.2に示すような結果が得られ、この溝の深さが l に対応する。

表面形状の測定には表面粗さ計を用いたが、触針式であるため微視的な凹部に対応できず、結果として l を小さく見積る可能性がある。この事柄に起因する測定誤差は、表面形状の測定結果と、表面の観察結果に於ける微視的凹凸との比較によって推定した。また、照射表面のスウェリングによっても測定結果を小さく見積る可能性を生ずるが、このスウェリングの見積りは、スパッタリングのみの起こる条件において得られた結果を、図3.5に示したスパッタリング収率と比較する事により行なった。測定誤差のほとんどの部分は、一つの試料に対して異なる場所から得られた測定結果のばらつきによ

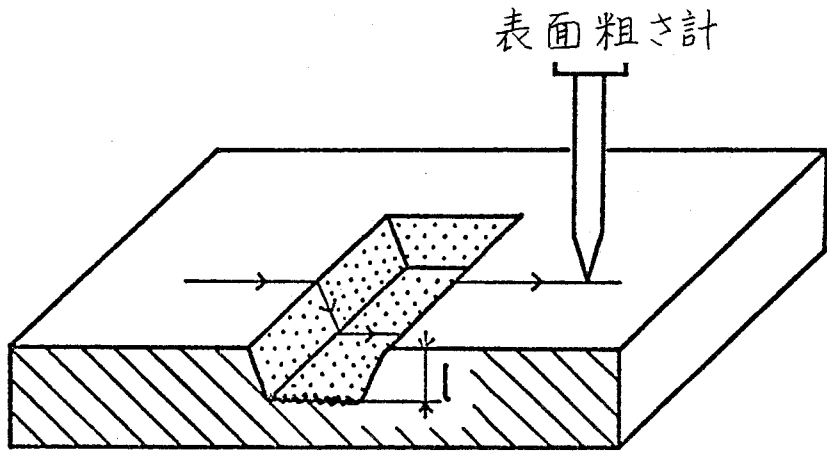


図 6.1 腐食溝の深さの測定法

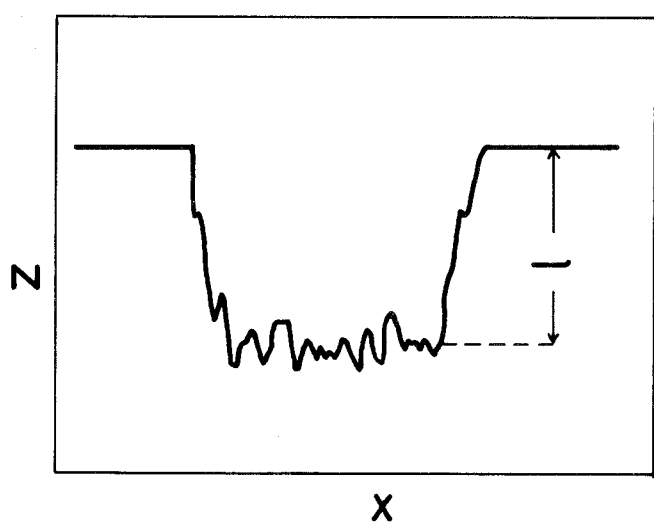


図 6.2 腐食溝断面形状の測定結果
(概念図)

るものである。

照射実験に用いた試料、即ち、電子ビーム溶解材の多結晶モリブデン、SUS 316、YUS 170 はいずれも表面を機械研磨した後、電解研磨を施したものである。図3.4に見られるようなステンレス鋼表面の小突起によって、照射表面の腐食収率を見積る際に生じる誤差は十分小さい。

照射イオンとして、モリブデンの場合には He^+ イオン及び H_2^+ イオンを、またステンレス鋼の場合には H_3^+ イオンを用いた。ここで水素分子イオンについて5.2で述べたように、一個の分子イオンに含まれる個々の原子のエネルギー及び線束が等価であれば、水素イオン種の差によって、腐食に関係する現象に差を生じるとは考えられない。

照射後の表面は、光学顕微鏡及び走査形電子顕微鏡を用いて観察した。

6.3 実験結果

6.3.1 モリブデンの表面腐食

高エネルギーイオン照射による多結晶モリブデンの表面腐食の照射線量及び線量率依存性を調べるために照射実験を行ない、その結果を図6.3(a)~(c)に示す。この図では、腐食層の厚み l と線量との関係を示した。図6.3(a)、(b)は、20 keV H_2^+ の照射結果で、照射条件は次の通りである。(a) — 線量率 1.1~1.4 mA/cm²、試料温度 500 °C。(b) — 線量率 2.0~2.1 mA/cm² (上の曲線)、1.0~1.3 mA/cm² (下の曲線)、試料温度 700 °C。一方、20 keV He^+ についての結果は図6.3(c)に示した。ここで上下の曲線の線量率は、それぞれ 1.2~1.3 mA/cm² 及び 0.6 mA/cm² であり、試料温度は 500 °C である。それぞれの図で破線は、図3.5に示した物理的スパッタリング収率が線量に依存せず一定の値をとると仮定した場合に、通常の物理的スパッタリングだけによって腐食を受ける表面層の厚みの計算値を、比較のために示したものである。これらの図からわかるように、表面の腐食

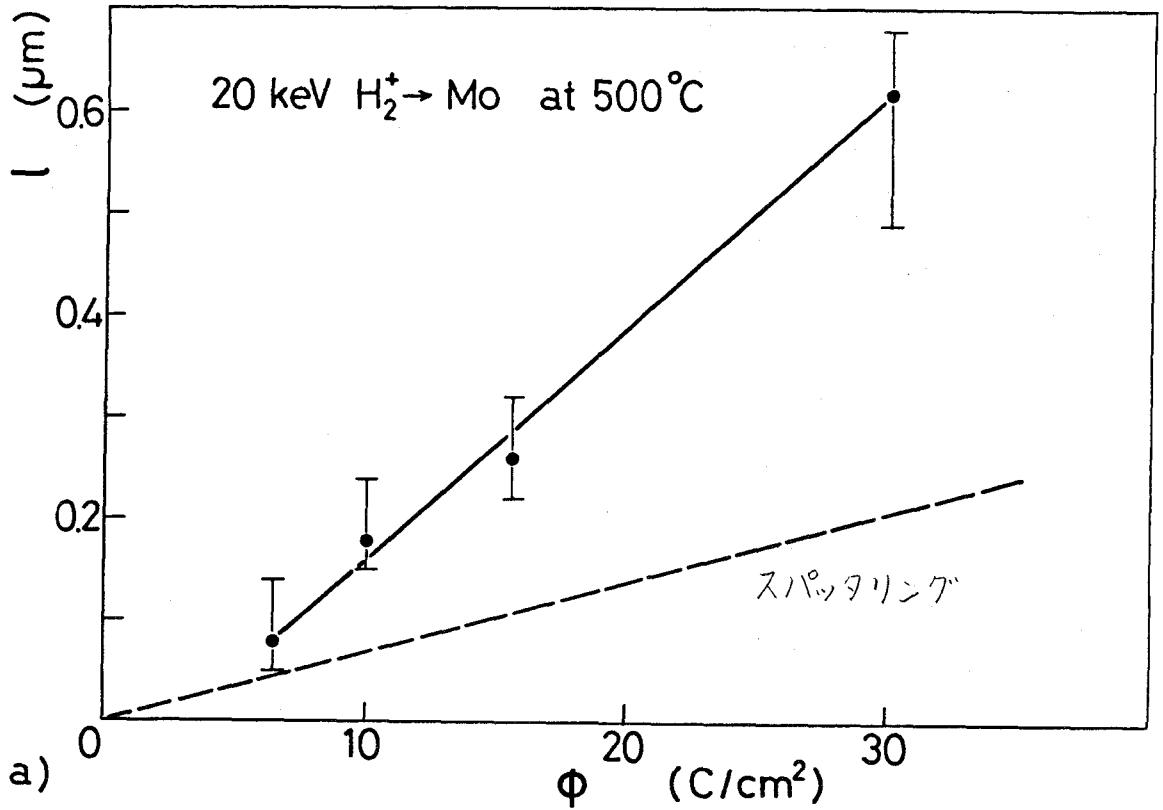
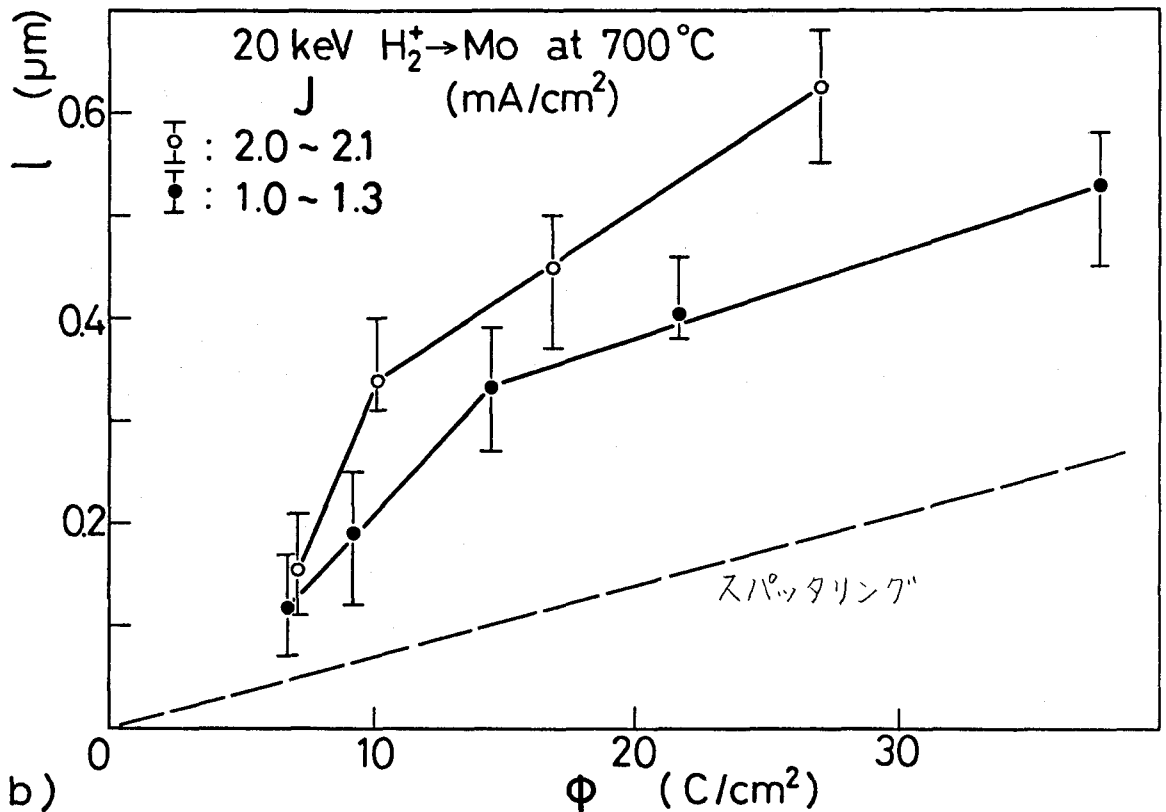


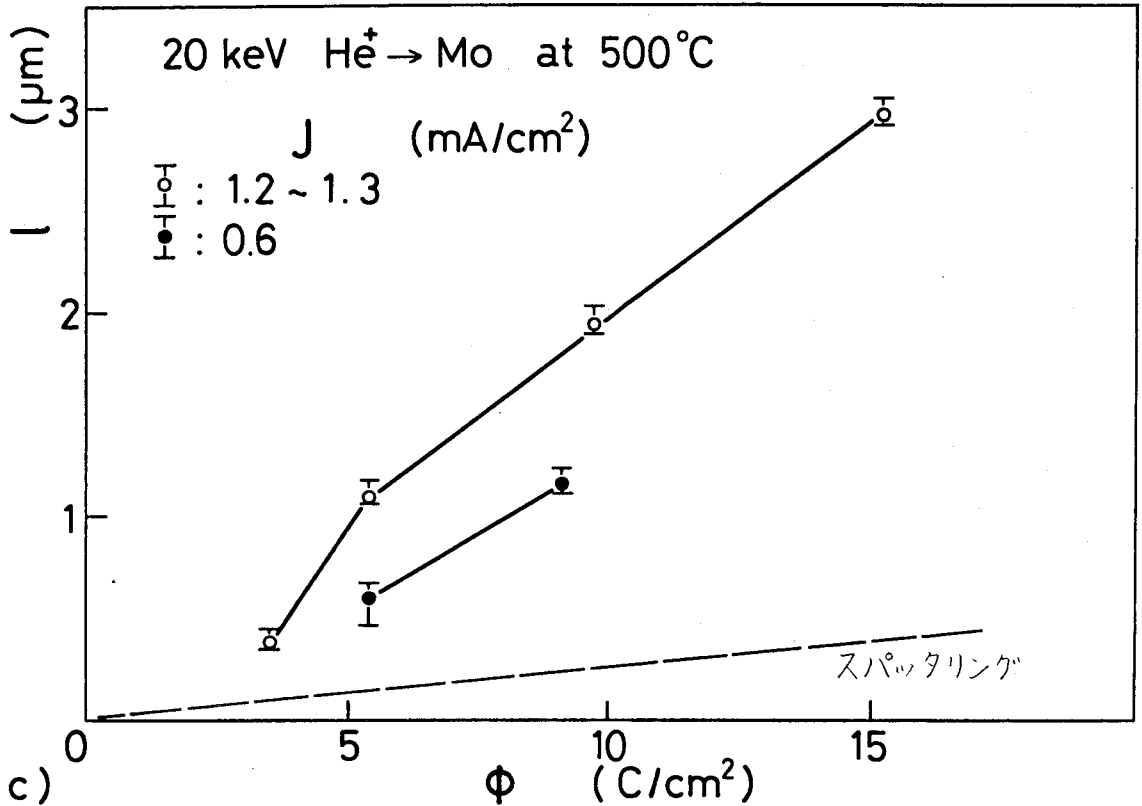
図 6.3 高エネルギーイオン照射によって失われた多結晶モリブデンの腐食層の厚み l と線量との関係。

- (a) 照射イオン 20 keV H₂⁺、線量率 1.1 ~ 1.4 mA/cm²、試料温度 500 °C
- (b) 照射イオン 20 keV H₂⁺、線量率 2.0 ~ 2.1 mA/cm² (上の曲線)、1.0 ~ 1.3 mA/cm² (下の曲線)、試料温度 700 °C
- (c) 照射イオン 20 keV He⁺、線量率 1.2 ~ 1.3 mA/cm² (上の曲線)、0.6 mA/cm² (下の曲線)、試料温度 500 °C

破線 物理的スパッタリングのみを仮定した場合の計算結果(図 3.5 に示したスパッタリング収率による)



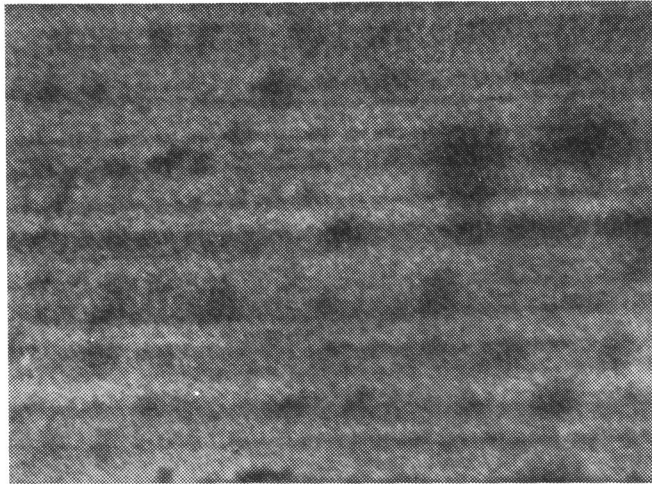
量は、水素、ヘリウムいずれの場合も線量率に依存して変化する。即ち、線量率が高い方が腐食量も多い。このような場合には、腐食収率がスパッタリング収率に比べて大きくなる異常腐食が認められる。この異常腐食が起こった場合の腐食過程は、線量の増加に従って三つの部分に分けられる。第一の部分は低い線量の部分で、ここでは測定されたものの精度が信頼性の限度を超えていると考えられるので、より高い部分に対して測定された値からの外挿により推定される。この結果、第一の部分の腐食量は、破線で示したスパッタリングによるものを超えない、つまり、腐食収率がスパッタリング収率を超えない事が認められている。そして、0.03~0.08 μm の金属表面層が失われて後、第二の部分に移る。図6.3に於て、曲線の傾きはその時点での



腐食収率に一致するが、第二の部分ではこの傾きが最大値をとり、腐食収率がスパッタリング収率の数倍の値を持つ異常腐食が起こっている事がわかる。さらに高い線量では、図6.3 (b)、(c) に認められるように、この異常腐食が幾分抑制され、曲線の傾きはややゆるやかになる。典型的な例として、図6.3 (b) の下の曲線では、傾きがスパッタリングを表わす破線の傾きにほぼ等しくなっている。これに対し、図6.3 (a) に示した曲線では、30 C/cm²の線量迄の照射で、抑制効果は認められなかった。

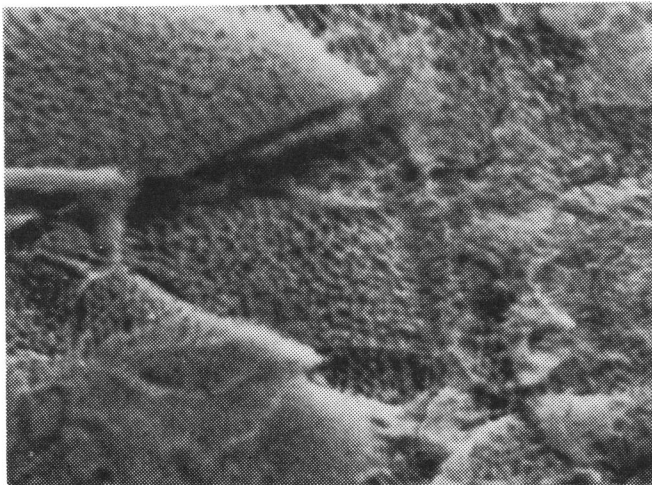
このような現象を別の角度から調べるために、照射後表面の観察を行なった。図6.4 (a)~(d) は、多結晶モリブデンの照射後表面の走査形電子顕微鏡写真である。それぞれの試料の照射条件は次の通りである。(a), (b) — 照

(a)



1 μm

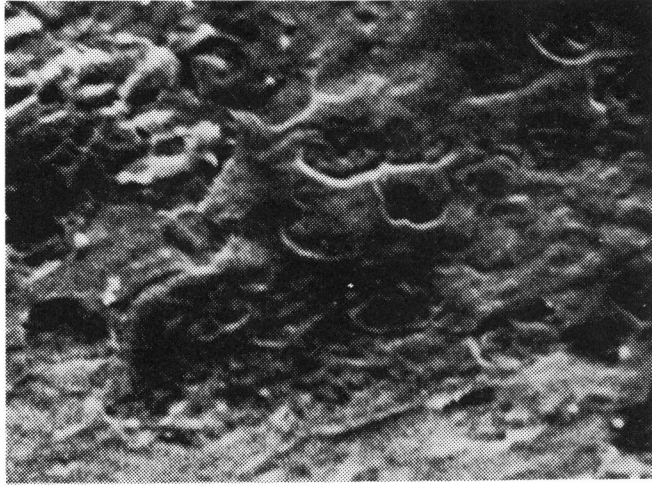
(b)



1 μm

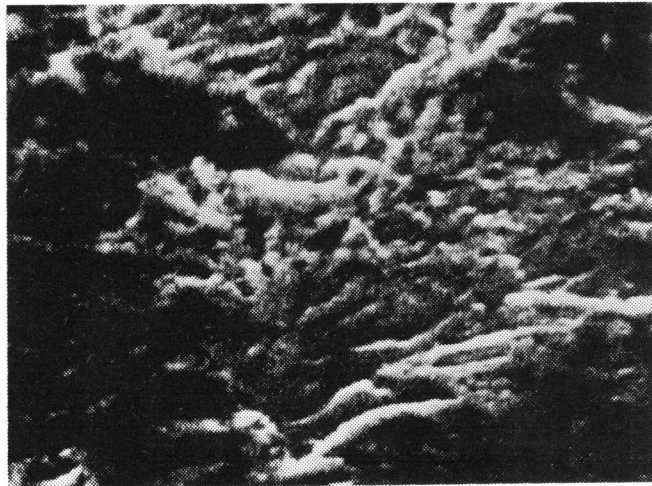
図 6.4 多結晶 Mo の照射後表面の SEM 写真
(a),(b) 照射イオン 20 keV H_2^+ 、線量率
1.1 mA/cm²、試料温度 500 °C、
線量 3.2 C/cm²(a) 及び 20 C/cm²(b)
(c),(d) 照射イオン 20 keV He^+ 、線量率
1.2 mA/cm²、試料温度 500 °C、
線量 1.1 C/cm² (c) 及び 3.5 C/cm²(d)

(c)



1 μm

(d)



1 μm

射イオン20 keV H_2^+ 、線量率 1.1 mA/cm^2 、試料温度 500°C 、線量 3.2 C/cm^2 (a)、 20 C/cm^2 (b)。 (c), (d) 照射イオン20 keV He^+ 、線量率 1.2 mA/cm^2 、試料温度 500°C 、線量 1.1 C/cm^2 (c)、 3.5 C/cm^2 (d)。これらの試料は、(a)と(c)が図6.3で認められる腐食過程の第一の部分に、また(b)と(d)が第二の部分に対応する。水素の場合、(a)の試料表面には、グリスタが研磨方向にできた筋に沿って形成されているが、この表皮は、は

くりしていない。これに対し (b) の試料の表面では凹凸が激しく、ブリストに似た微視的な小突起が一面に観察されるが、いずれもはくりした様子が認められず、ここでの腐食が個々のブリストの表皮のはくりによって起こっているようには見えない。またヘリウムの場合、(c) の試料表面での腐食は、(d) のもの程激しくはなく、比較的大きい径のブリストの表皮が失われた跡が所々に観察されるが、それ以外のブリストの形成は認められない。(d) の試料表面には激しい微視的凹凸が観察され、ブリストは判別できない。この場合でも、図 6.3 に示した異常腐食の過程が、個々のブリストの表皮のはくりによって進行しているのではないように見える。むしろ、ブリスト表皮のはくりは低線量の場合にだけ見られ、これが必ずしも異常腐食に寄与していない事が図 6.3 (c) との比較により示される。

異常腐食の性質を調べるために、多結晶モリブデン表面に水素、ヘリウムイオンを照射した際の腐食収率と、照射エネルギー及び試料温度との関係を調べた。図 6.5 に、ほぼ一定の線量率及び線量での照射に対して、6.1 式で計算される平均腐食収率と照射イオンのエネルギーとの関係を示す。上の曲線は He^+ による照射の結果で、線量率 $0.8 \sim 1.2 \text{ mA/cm}^2$ 、線量 $5 \sim 6 \text{ C/cm}^2$ 、試料温度 500°C のもの、下の曲線は、 H_2^+ による照射の結果で、線量率 $1.3 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$ 、線量 $18 \sim 22 \text{ C/cm}^2$ 、試料温度 700°C のものである。これらの曲線は、共に $20 \sim 30 \text{ keV}$ の所で小さな極大値を持つ。そして、 He^+ の平均腐食収率は、 H_2^+ のものよりおよそ 1 桁大きい。ところで、図 6.3 に見られるように、腐食収率は線量の増加と共に変化して、腐食過程の第二の部分で最大値 S_m を持つ。この値は、異常腐食の大きさを表わす量であるが、水素イオン照射の場合に S_m とエネルギーとの関係を図 6.5 に破線で示す。ここで、線量率、試料温度はそれぞれ下の曲線のものと同じである。この結果、 S_m は近似的に次式で表わす事ができる。

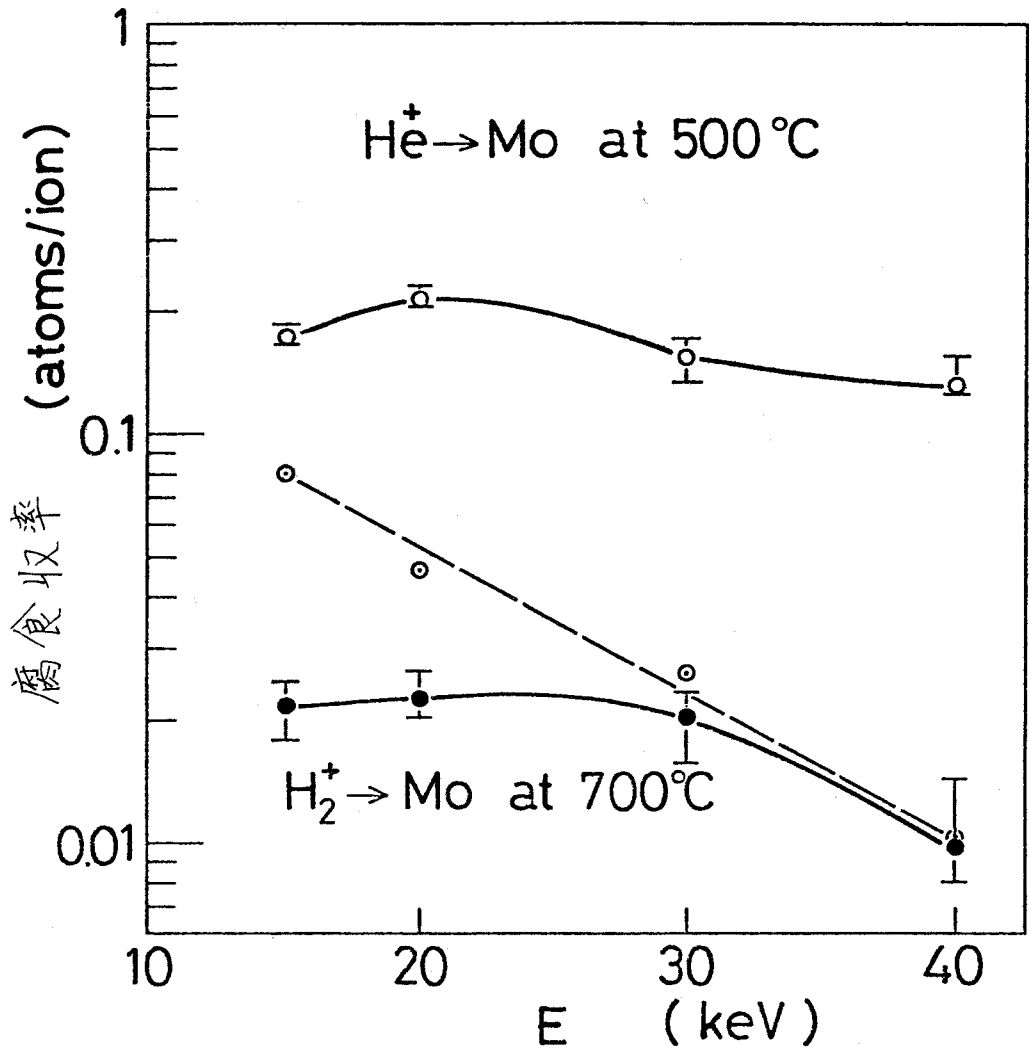


図 6.5 照射線量及び線量率をほぼ一定にした場合の多結晶 Mo に対する平均腐食収率の照射エネルギー依存性 (実線)。

上の曲線—照射イオン He⁺、線量率 0.8~1.2 mA/cm²、線量 5~6 C/cm²、試料温度 500°C

下の曲線—照射イオン H₂⁺、線量率 1.3~1.5 mA/cm²、線量 18~22 C/cm²、試料温度 700°C

図 6.3 に於ける第二の腐食過程での腐食収率 S_m (破線、条件は下の曲線と同じ)

$$S_m = 0.27 \exp(-0.082E) \quad (\text{Mo/ion}) \quad (6.2)$$

ここでEは照射イオンのエネルギーで、単位をkeVで表わす。

ほぼ一定の線量率及び線量に対して、平均腐食収率と試料温度との関係を示したものが図6.6である。この図で上の曲線は、20 keV He^+ による照射の結果で、線量率1.1~1.3 mA/cm²、線量5~7 C/cm²のもの、下の曲線は、20 keV H_2^+ による照射の結果で、線量率1.3~1.5 mA/cm²、線量19 C/cm²のものである。これらの曲線は、それぞれ約500°C、700°Cの所で小さな極大をとる。破線は、図6.3で示したような、水素イオンの最大腐食収率 S_m の温度依存性を示すもので、エネルギー、線量率は、それぞれ下の曲線のものと同じである。この結果 S_m は、近似的に次式で表わす事ができる。

$$S_m = 0.10 \exp(-1200/T) \quad (\text{Mo/ion}) \quad (6.3)$$

ここでTは試料温度で、絶対温度で表わす。

6.3.2 ステンレス鋼の表面腐食

本実験に於て、YUS 170 表面に水素イオンを照射した場合の試料表面の状態は、凹凸に関する特徴に基づいて、大きく二種類に分ける事ができる。図6.7 (a)~(d)に、その典型的な光学顕微鏡写真 (a) と (c)) 及び電子顕微鏡写真 (b) と (d)) を示す。ここで (a) と (b) 及び (c) と (d) はそれぞれ同じ試料で、これら二つの試料の照射条件は、それぞれ次のとおりである。(a), (b) — 照射イオン 30 keV H_3^+ 、線量率 0.54 mA/cm²、線量 6.1 C/cm²、試料温度 220°C。(c), (d) — 照射イオン 30 keV H_3^+ 、線量率 0.88 mA/cm²、線量 3.3 C/cm²、試料温度 500°C。前者の表面は比較的なめらかで、図3.4 (b) に示した、電解エッチを施した表面のように、結晶粒界及び小突

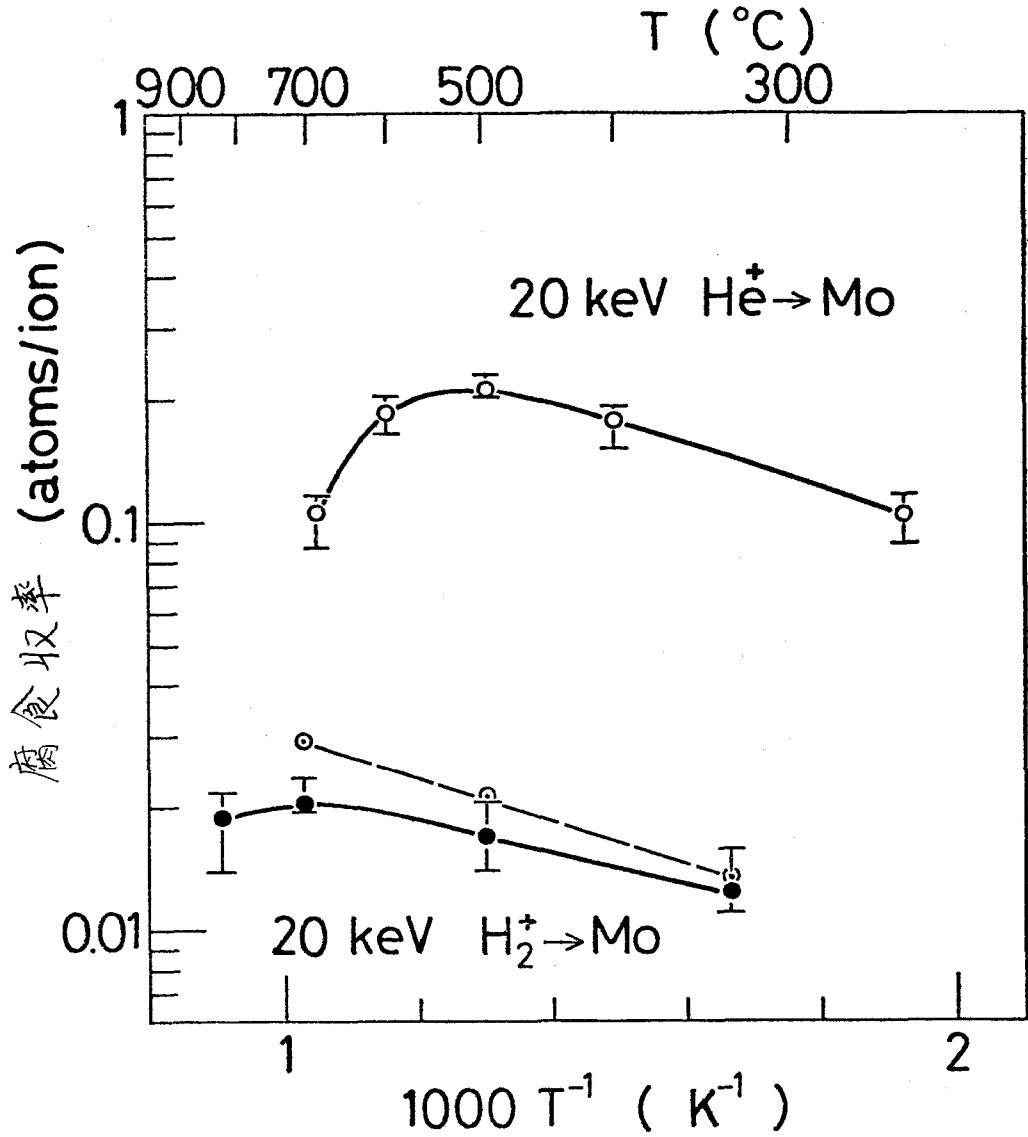
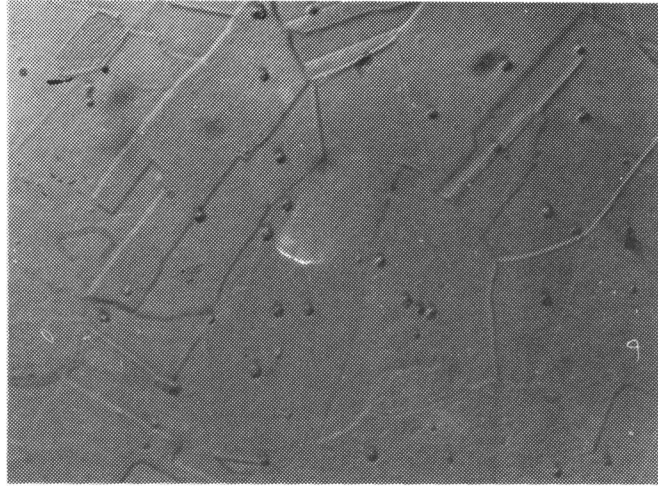


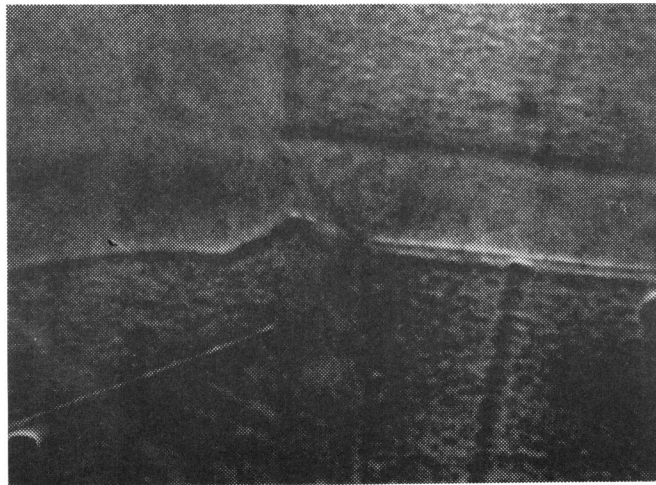
図 6.6 照射線量及び線量率をほぼ一定にした場合の多結晶 Mo に対する平均腐食収率の試料温度依存性 (実線)
 上の曲線—照射イオン 20 keV He^+ 、線量率 $1.1 \sim 1.3 \text{ mA/cm}^2$ 、線量 $5 \sim 7 \text{ C/cm}^2$
 下の曲線—照射イオン 20 keV H_2^+ 、線量率 $1.3 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$ 、線量 19 C/cm^2
 S_m (破線、条件は下の曲線と同じ)

(a)



10 μm

(b)



1 μm

図6.7 YUS170 に H_3^+ イオンを照射した場合の表面の光学顕微鏡写真 ((a), (c)) 及びSEM 写真 ((b), (d))

(a),(b) 照射エネルギー 30 keV、線量率 0.54 mA/cm^2 、線量 6.1 C/cm^2 、試料温度 220°C

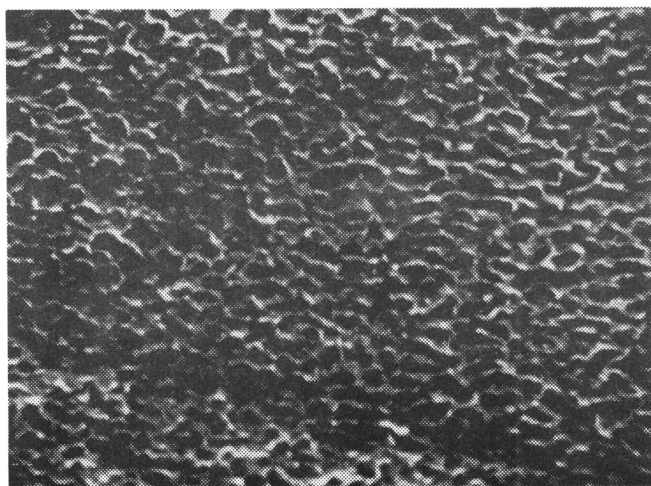
(c),(d) 照射エネルギー 30 keV、線量率 0.88 mA/cm^2 、線量 3.3 C/cm^2 、試料温度 500°C

(c)



10 μm

(d)



1 μm

起が点々と存在している様子が図 6.7 (a) に見られる。そして、いくつかの結晶粒表面には、高密度に微視的凹凸が観察される(図 6.7 (b))。しかし、凹凸のある結晶粒上で特に腐食が進んでいる様子は認められず、この凹凸と腐食との間には、特に関係がないように見える。これに対し後者の試料表面では、微視的凹凸が激しく(図 6.7 (c),(d))、この点に於ける結晶粒間の差異は認められない。

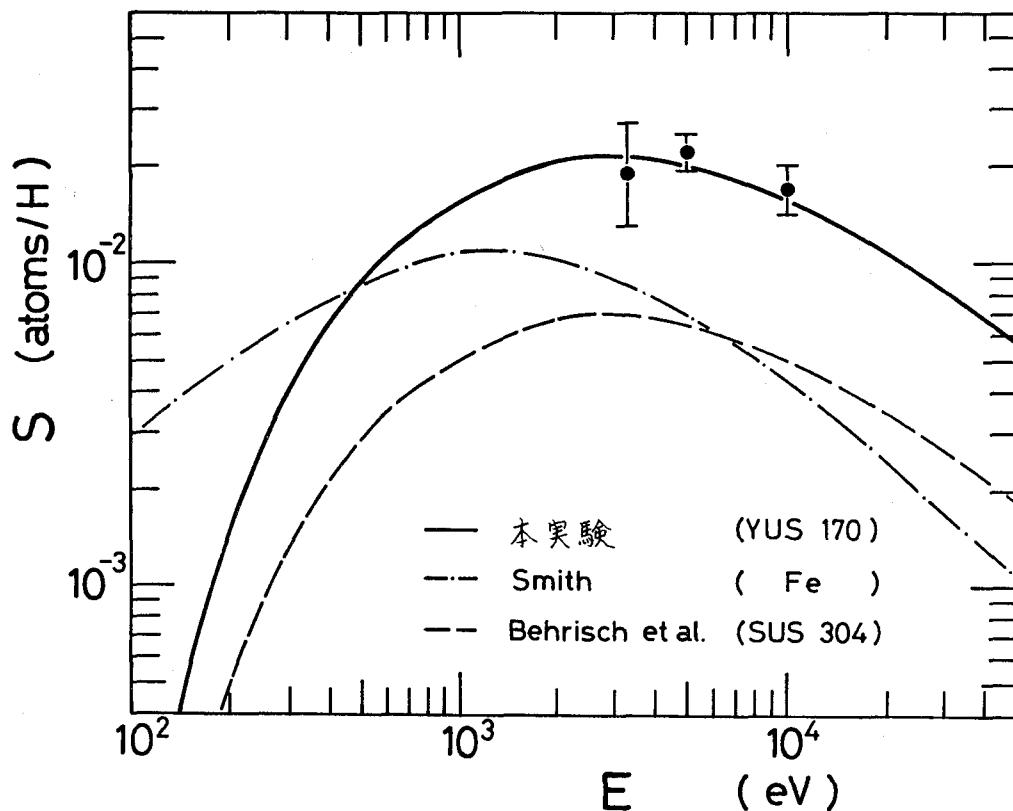


図 6.8 水素イオンのYUS170 に対するスパッタリング収率の照射エネルギー依存性 (S, E 共、照射イオン中の水素原子一個当りの値)

照射イオン H_3^+ 、線量率 $0.4 \sim 0.6 \text{ mA/cm}^2$ 、線量 $3 \sim 6 \text{ C/cm}^2$ 、試料温度 $150 \sim 220^\circ\text{C}$

--- Behrisch らによる SUS 304 に対する測定結果¹¹⁾

--- Smith による Fe に対する半経験則⁷⁾

YUS 170 の水素イオンによるスパッタリング収率を求めるために、試料の表面原子がスパッタリングのみで失われると考えられる条件、即ち、照射

後の表面が図 6.7 (a) 及び (b) に示したようになめらかであるような条件で照射した場合の腐食収率を測定した。この結果得られたスパッタリング収率を、照射イオンの原子 1 個 (H_3^+ を 3 個の水素原子と考える) 当りのエネルギーに対してプロットし、これを図 6.8 に示す。ここで、照射イオンは 10 ~ 30 keV H_3^+ 、線量率 0.4~0.6 mA/cm²、線量 3 ~ 6 C/cm²、試料温度 150 ~ 220 °C である。

一方、図 6.7 (c), (d) に示したような凹凸の激しい表面状態を与える照射条件に対して、6.1 式で計算される平均腐食収率を求めた。図 6.9 は、このような条件での SUS 316 及び YUS 170 に対する、1 個の入射原子の平均腐食収率と試料温度との関係を示したものである。ここで、照射イオンは 30 keV H_3^+ 、線量率 0.9~1.0 mA/cm²、線量 7~8 C/cm² である。この結果得られた、両試料に対する曲線は、いずれも 500~600 °C で極大値を持つ。そして、YUS 170 の最大の腐食収率は図 6.8 に於て、対応するエネルギーに対して測定されたスパッタリング収率の約 3 倍の値を持つ。このような異常腐食収率の温度依存性は、モリブデンの場合に図 6.6 に示した結果と定性的に良く似ている。

モリブデンの場合の異常腐食では、高線量照射の後、幾分抑制される効果が認められたが、長期にわたるプラズマ実験装置の運転の結果、YUS 170 に対する腐食収率がどう変化するかを見積るため、この材料の高線量での照射効果を調べた。異常腐食の起こる条件、即ち、図 6.9 で平均腐食収率が極大値を持つ条件に於ける 1 個の入射原子の平均腐食収率と照射線量との関係を図 6.10 に示す。照射イオンは 30 keV H_3^+ 、線量率 0.8~0.9 mA/cm²、試料温度 500 °C である。この図で認められるように、平均腐食収率は、線量 14 C/cm² (2.6×10^{20} H 原子/cm²) 迄ほとんど変化しない。この事は、失われる金属表面層の厚みが、照射イオンの線量にほぼ比例して増加する事を示している。

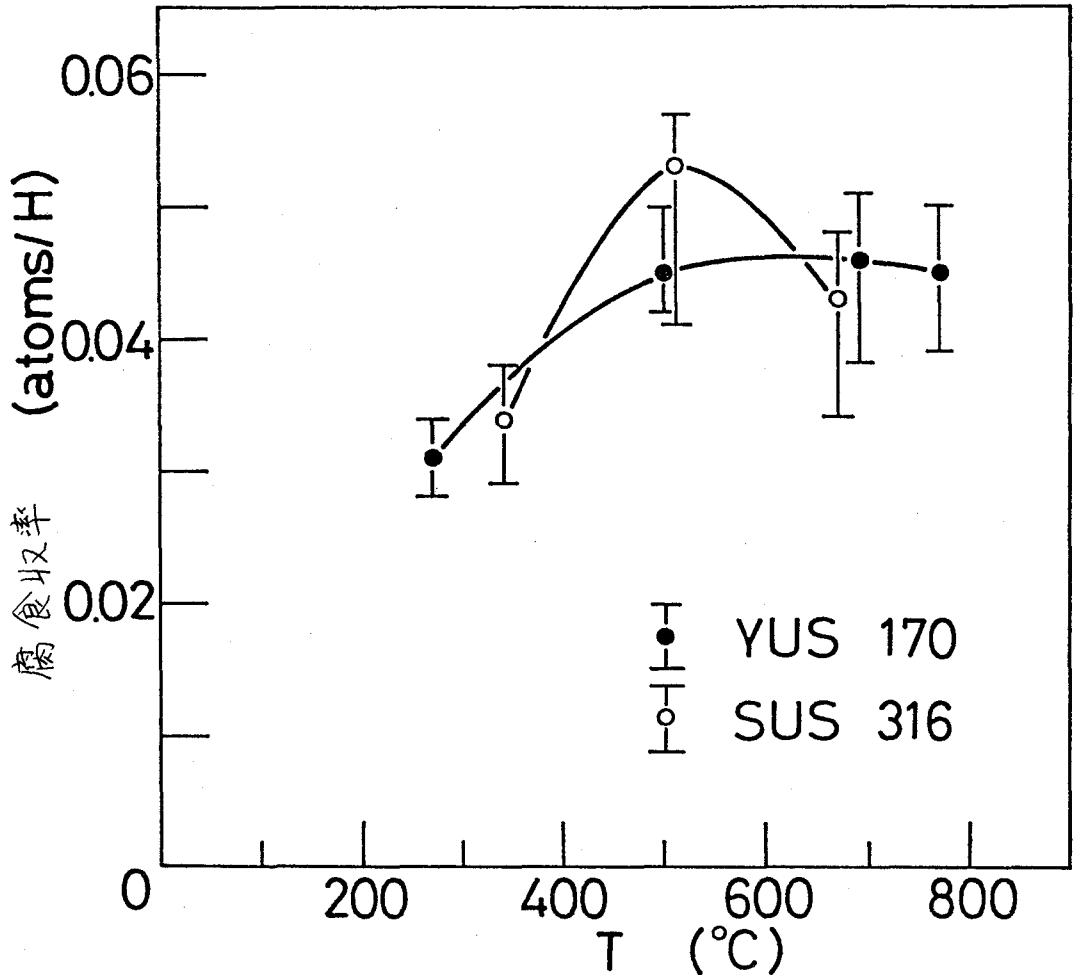


図 6.9 YUS170, SUS 316 に対する、一入射原子当りの平均腐食収率の試料温度依存性
照射イオン 30 keV H_3^+ 、線量率 0.9~1.0 mA/cm²、線量 7~8 C/cm²

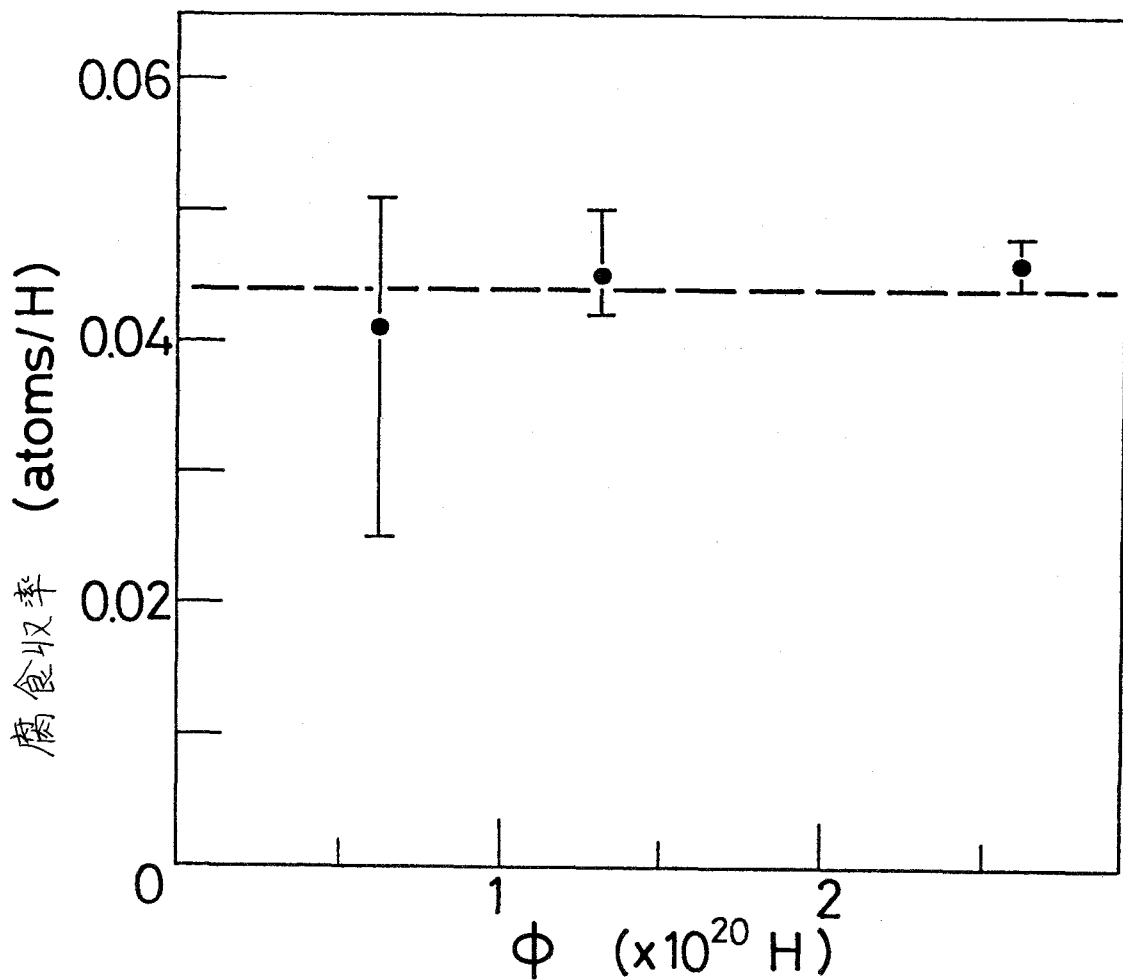


図 6.10 YUS 170 に対する、一入射原子当りの平均
 腐食収率の照射線量依存性
 照射イオン 30 keV H_3^+ 、線量率 0.8~0.9
 mA/cm²、試料温度 500 °C

6.4 考察

6.4.1 過去の結果と本実験の結果との比較

過去に於て著者らの行なった照射実験で得た結果の一つを図6.11に示す⁴⁾。これは、3.2に示した焼結材モリブデンの表面に20 keV H_2^+ イオンを試料温度700°Cで照射し、6.1式で計算される平均腐食収率と照射線量率との関係を表わしたものである。この図で J_c は、著者らの行なった他の実験で得られた、水素ブリスタの形成される臨界線量率を示しており、⁶⁾ J_c 以上の線量率で、平均腐食収率は急激に増加して異常腐食が認められる。この異常腐食の臨界線量率と J_c との一致により、ブリスタリングに基づいて異常腐食の機構の説明がなされた。

以上のような過去に於ける実験と今回の実験との条件の差については注意しなければならない。即ち、前者では図3.1(a)に示した照射容器IIIを用いたために、照射ビームは質量分離用磁場を通しておらず、異種の分子イオンがビームに含まれ、さらに微量の不純物イオンも含まれていた可能性がある。実験結果と比較すると、平均腐食収率の値が、同条件で行なわれた今回の結果に比べて数倍大きい事が分る。これについては、両実験条件の差に基づいて二つの原因が考えられる。その一つは、前者では、ビームに酸素等の比較的高い質量数の元素が含まれており、これによってスパッタリング収率が増大する事である。例えば酸素では、この収率が水素に比べて一桁以上大きいために、⁷⁾ 測定された水素イオンの腐食収率に過大評価を与える原因となる。他の一つは、試料の加工条件に基づくものである。本実験で用いた試料は、電子ビーム溶解によるもので、前の実験で用いたものと加工法が異なる。試料の加工条件と腐食収率との関係についてはほとんど知られていないが、次章に示すように、試料の組織がブリスタ形成に大きな影響を及ぼす事から、他の表面現象に対してもかなりの影響がある事が予想される。

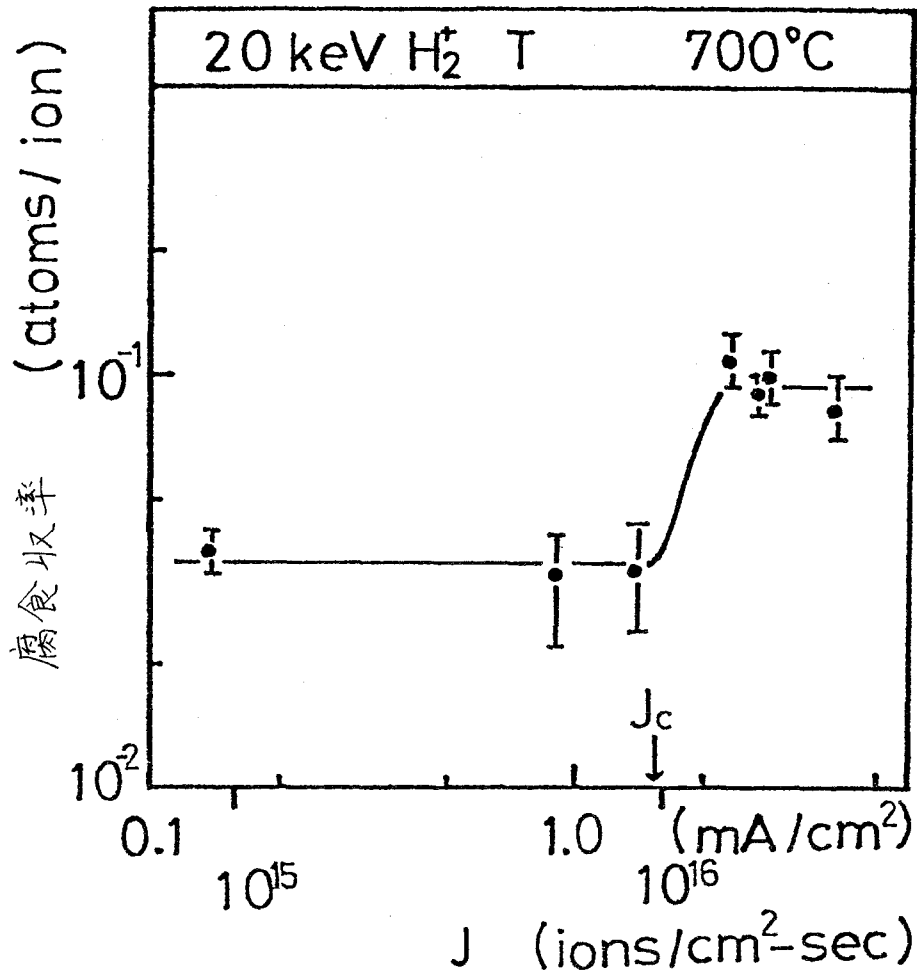


図 6.11 焼結材 Mo 表面に 20 keV H_2^+ を試料温度 700°C で照射した場合の平均腐食収率の線量率依存性 (著者らによる過去の測定結果)⁴⁾

6.4.2 水素、ヘリウムイオンによる腐食結果の比較

低線量の照射で形成されたブリスタの表皮は、ヘリウムイオンの場合には、はくりしている様子が観察されたが (図 6.4 (c))、水素イオンでは、はくりは見られなかった (図 6.4 (a))。しかし、金属表面の異常腐食が個々の

ブリスタ表皮のはくりによって起こるものではないように見られる事から、この両者の差異は、異常腐食とは直接関係していないと考えられる。水素及びヘリウムイオンの照射による腐食についての実験の結果は定性的に一致しており、両者は類似の過程に基づくと推定される。ただ、両者の定量的差異として、水素イオンの異常腐食の収率は、ヘリウムイオンのものに比べてほぼ一桁小さい。これは、水素の拡散係数がヘリウムのものに比べて非常に大きいために、入射イオンのうち、異常腐食に関与する割合が小さくなるためであると考えられる。即ち、後述のように、入射によって金属表面付近に捕捉された原子が異常腐食の原因であると仮定すると、異常腐食収率の差は、打ち込まれたイオンの総数に対して表面付近に捕捉される割合が、水素ではヘリウムに比べて二桁小さい(5章)という結果と関係づける事ができる。

核融合炉壁の研究に於ては、さらに、両イオンを同時に照射した際の競合効果について調べる事が必要となろう。

6.4.3 モリブデンの腐食過程

本実験の結果示されたように、照射によって失われた金属表面層の厚みは、線量率が比較的高く異常腐食の起こる条件の下では、照射線量と共に増加し、図6.12に概念的に示すように、腐食過程を三つの部分に分ける事ができる。図6.4(a)及び(c)に見られるように腐食過程の第一の部分では、ブリスタが観察されているものの、腐食収率はスパッタリング収率を超えないと推定される。そして異常腐食は、ほぼ $0.03\sim 0.08\mu\text{m}$ の厚みの金属表面層が失われた後に起こる。この値は、図5.2(a)に示した入射イオンの深さ方向の飛程、 $0.06\sim 0.07\mu\text{m}$ と同程度の値であり、この厚みの表面層がスパッタリングで失われてしまう迄に、飛程程度の厚みの表面層に於ける損傷や気泡の集積量は飽和し、この層に於て、塑性はほとんど失われていると推定される。異常腐食の過程を図6.13に示すモデルを用いて説明すると、

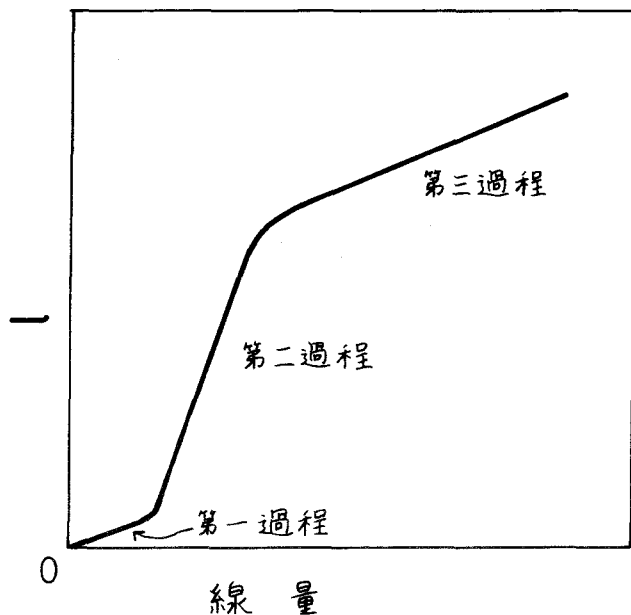


図6.12
異常腐食が起こる条件に
於ける1の線量依存性(概念図)

この状態は (b) に対応する。この異常腐食の原因として、黒鉛のような物質に見られる表面はくり (Flaking)⁸⁾ に類似した表面層のはくり過程が考えられる (図6.13 (c))。あるいは5章に示したように高密度で入射粒子が捕捉された場合、金属原子間の結合が欠陥や気泡によって弱められ、これらが表皮のスパッタリングに伴って表面に露出した時に、3.3式に基づくスパッタリング収率が増加したと考える事もできる (図6.13 (c'))。

異常腐食は、比較的高い線量率で起こり、これは拡散係数の小さいヘリウムの場合でも同じである。図6.11に示したように、異常腐食がほぼ、水素ブリスタの形成される臨界線量率J以上で起こる事から、ブリスタリングとの関係が重要であると考えられてきたが、本実験のこのようなヘリウムに対する結果を考え合わせると、異常腐食は、ブリスタリングとは直接的な関係を持たない線量率効果である事がわかる。

線量率効果は、表面付近での温度効果及び金属表面層の単位体積当りの入

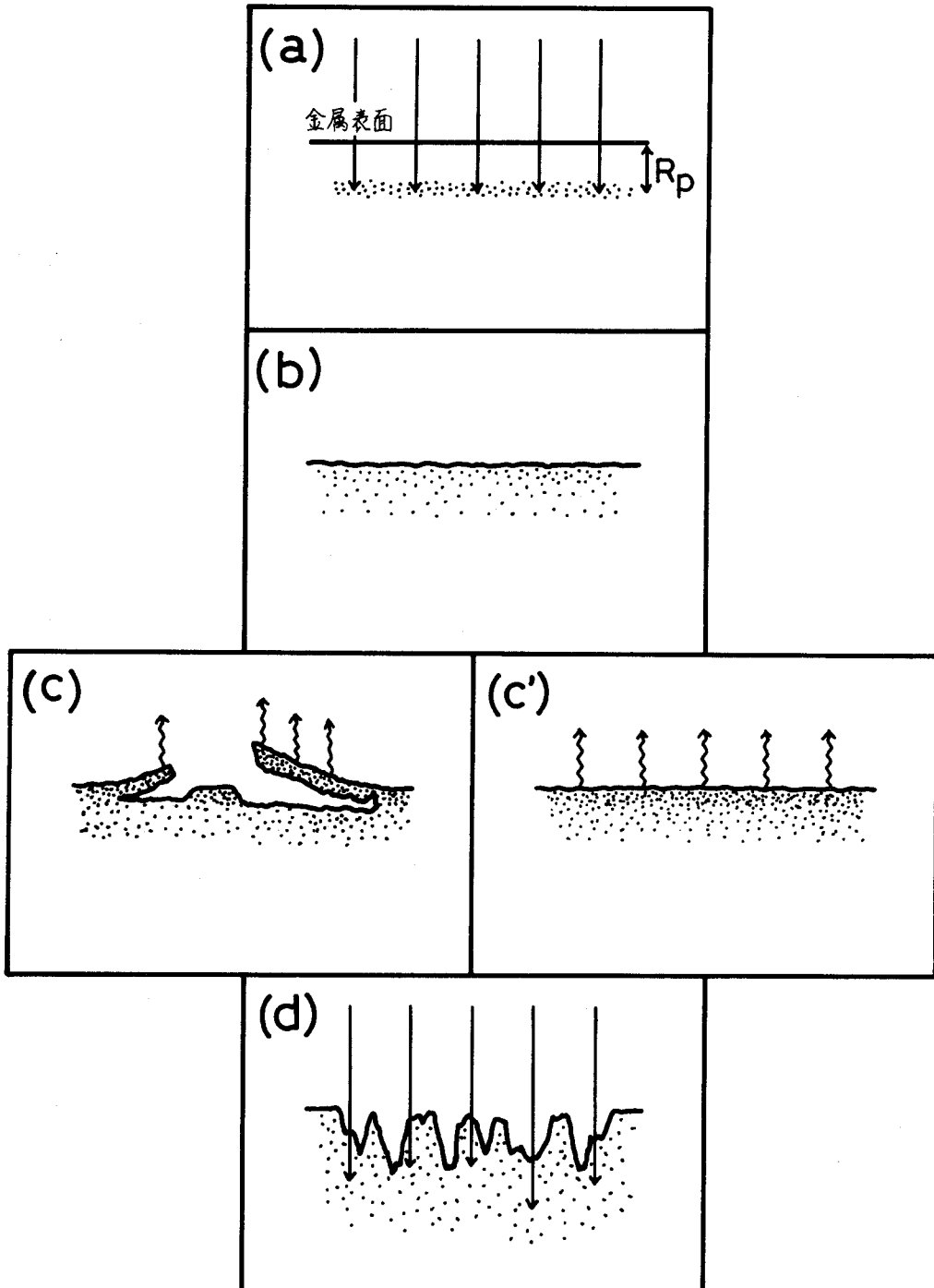


図 6.13 異常腐食のモデル

射率効果の二つに大別される。このうち前者については、異常腐食収率に対する温度効果として得られた6.3式と関係づけられる。温度効果はかつて、ブリスタ表皮の蒸発との関係に基づいて議論されたが、⁴⁾ 通常の熱伝導度を用いて計算すると、個々のブリスタの表皮の中央部に於ける照射中の温度上昇は 1°C 以下であり、100個程度のブリスタが連結した場合でも 100°C 程度にすぎない。従って、異常腐食のような顕著な効果は、線量率の変化に対して得られないものと考えられる。しかし、損傷を受けた表面層がはくりした時には、この金属片は、基体とわずかな部分で接触しているにすぎず、かなりの温度上昇が考えられる。

線量率効果の今一つの要素である単位体積当りの入射率は、特に水素では拡散との関係が深く、気泡の形成率に影響を及ぼす。この効果に関して考察しなければならない現象として、腐食過程の第二の部分の腐食収率が、6.2式に表わしたように照射エネルギーの増加に従って減少する事実を掲げる事ができる。この結果は、照射エネルギーが増加すると、深さ方向の飛程のばらつきが増加して(図5.2(b))、単位体積当りのイオンの入射率あるいは気泡の形成率が減少する事から定性的に理解される。

腐食過程に於ける第二の部分の異常腐食は、図6.12に示したように、第三の部分で幾分抑制される。ある場合には、図6.3(b)の下の曲線に見られるように、腐食収率がスパッタリング収率に等しくなる。このような効果は、腐食が進むにつれて激しくなる表面の微視的凹凸との関係から説明される。即ち、表面の凹凸が入射イオンの飛程のばらつきに比較して激しくなると、金属内のイオンの入射位置が表面の凹凸を反映してばらつき、このために表面領域の単位体積当りの入射率が低下する(図6.13(d))。異常腐食が抑制される原因は、このような実効的な入射線量率の低下にあると考えられる。この抑制効果の大きさは、図6.5あるいは図6.6に於て、水素に対する破線と実線の二つの曲線を比較する事により見積る事ができる。このうち

破線は、抑制されていない腐食収率を示し、実線は、ある線量に対して6.1式によって求められた平均的な腐食収率を示すので、両者の差は、この線量に於ける異常腐食の抑制効果の大きさに対応していると思なす事ができる。この比較の結果、抑制効果は高いエネルギー程、あるいは高い温度程顕著である事がわかる。

6.4.4 残された問題点

本実験で得られたようなモリブデンの異常腐食に関する結果は他に報告されていないために、データの不足によって、その機構の多くの部分が明らかでない。以上に議論された腐食機構には次のような問題が残されている。

- (1) 低線量での腐食収率の測定が行なわれていない。
- (2) 異常腐食の起こる臨界線量についてのデータが不十分である。
- (3) 表面凹凸の定量的な評価ができないうために、異常腐食の抑制効果との関係が定量的でない。
- (4) ヘリウムに関する実験データが不足している。

6.4.5 核融合炉壁表面での異常腐食の評価

最近のある報告によれば、核融合炉の初期の運転によって生じた壁表面の凹凸等によってブリスト形成が抑制され、ブリストリングによる激しい腐食は、それ以上は起こらないと推定されている。⁹⁾ また同様な考えに基づいて、材料表面に微視的な多条溝を作り、このような腐食を抑える研究も行なわれている。¹⁰⁾ しかし、本実験の結果によれば、比較的高い線量率に対する異常腐食は、比較的高い線量迄、完全には抑制されないし、図6.3(a)に示したような場合には、図6.4(b)に見られるように激しい凹凸ができてはいるにもかかわらず、この抑制効果はほとんど認められない。

核融合炉壁表面に於ける異常腐食に関して、次のような問題を掲げる事が

できる。

- (1) 高線量率の照射を受ける事が予想される、中性粒子入射の緩衝壁、リミター、ダイバータで特に重要となる。
- (2) 水素、ヘリウム等の衝撃を同時に受け、熱入力の大い第一壁では、異常腐食が促進される可能性がある。
- (3) 長期運転によっても軽減されない可能性がある。

核融合炉壁表面の腐食過程は、実際には応力等の他の多くの要因が加わるために、さらに複雑なものとなる事が予想される。

6.4.6 水素イオンのステンレス鋼に対するスパッタリング収率の測定

図6.7(a)、(b)に示したYUS170の照射表面は比較的なめらかであり、微視的な凹凸を持つ結晶粒表面に於ける腐食量は、なめらかな面に対する量を必ずしも超えない。この場合には、異常腐食は起こっていないと見なす事ができ、このようななめらかな表面に対する腐食収率は、スパッタリング収率であると考えられる事ができる。Behrischらの実験では、SUS304に対し水素イオンを照射した結果、やはりこのようななめらかな表面で得た腐食収率を、スパッタリング収率として報告している。¹¹⁾ この結果及び図3.5に示した陽子のスパッタリング収率の曲線を、比較のために図6.8に示す。本実験で得られたYUS170に対する収率は、これらの曲線のものより2~3倍大きい。この理由として、他のステンレス鋼と比べて、YUS170ではクロムを多く含み、しかも窒素を含んでいるために(表3.2)表面状態が異なっている事、あるいは表面の酸化による影響を掲げることができる。測定精度の点について考えると、一般に水素による金属のスパッタリング収率の測定を行なう場合、モリブデンのような収率の小さい金属では、表面粗さ計を用いる方法は精度が十分ではないが、ステンレス鋼では比較的精度良く求める事ができる。

プラズマ実験装置では、低エネルギーの水素のスパッタリング収率のデータが必要であるので、図6.8に示した本実験の結果を、同図に示したSUS 304 に対して Behrisch らが行なった実験の結果に基づいて外挿し、これを実線で示した。Smithによる曲線は、入射イオンの原子番号が低い場合、特に低エネルギーで実験結果からのずれが大きいので、外挿のために用いるのは不適當である。このような外挿の妥当性は次のように説明される。即ち、入射イオンと標的との組合せが決まっている時、スパッタリング収率は表面原子の結合エネルギーに反比例するが(3.3式)、異種のステンレス鋼では主としてこのエネルギーの値が異なると考える事ができ、この場合、図6.8に示されるエネルギー依存性の曲線の形状に変化はないと考えられる。

6.4.7 ステンレス鋼に於ける異常腐食

本実験の結果、図6.7(c)及び(d)に示したように、試料表面は激しい凹凸を伴う腐食を受け、図6.9に示した腐食収率で、等価な照射条件に対して得られたスパッタリング収率の約3倍にも及ぶ異常腐食が認められた。この異常腐食収率の温度依存性は(図6.9)、多結晶モリブデンに水素イオンを照射した場合に示したもの(図6.6)に良く似ている。そして、図6.4(b)の場合と同じような微視的な凹凸が見られる事等の共通点から、ステンレス鋼に於ける異常腐食を、モリブデンのものと類似の現象と見なす事ができる。

6.4.8 プラズマ装置に於けるステンレス鋼容器壁表面での異常腐食の評価

前節で議論したように、ステンレス鋼の異常腐食の性質がモリブデンの場合と似ている事から、この現象をやはり照射水素イオンによる線量率効果と見なす時、30 keV H_3^+ イオンによって異常腐食の起こる臨界線量率は、本実験の結果より0.6~0.7 mA/cm²であると推定される。これは10 keVの陽

子に対して $1.8\sim 2.1 \text{ mA/cm}^2$ と等価である。ヘリオトロン E 装置に於て、中性粒子入射の際に緩衝壁が受ける中性水素粒子線束は、等価電流値で 100 mA/cm^2 にも達し、この異常腐食の臨界線量率を 2 桁以上も上まわれる。この条件は、他のプラズマ装置についても同じであると考えられる。

モリブデンに対する実験結果に於て認められたような、表面の凹凸による異常腐食の抑制効果は、試料温度が高い程有効に働く。熱的特性の点からステンレス鋼の最大使用温度は 500°C 程度であるとされているが、¹²⁾ 水素イオンを照射した YUS 170 での実験の結果では、試料温度 500°C に対して図 6.10 に示されたように、比較的高い線量に於てもこの抑制効果は認められなかった。以上の結果から、プラズマ装置のステンレス鋼壁についての問題を列挙すると次のようになる。

- (1) 装置の大形化、中性粒子入射加熱法の適用に伴って、異常腐食の起こる可能性を重視しなければならない。
- (2) 壁の使用温度 (500°C 以下) では、長期の運転の後に生じた金属表面の凹凸による異常腐食の抑制効果は期待できない。
- (3) 装置のパルスの実験条件に於ける異常腐食収率に関しても調べる必要がある。

6.5 結 言

多結晶モリブデン表面に水素、ヘリウムイオンを比較的高い線量率で照射した場合、照射イオンの深さ方向の飛程と同程度の厚みの表面層がスパッタリングで失われた後、微視的表面凹凸を伴った異常腐食が起こる。この場合の腐食収率はスパッタリング収率の数倍大きく、また線量率と共に増加するので、この現象と線量率効果であると思なす事ができる。この収率は、水素イオンの場合には照射エネルギー E 、試料温度 T に依存して、それぞれ、 $e^{-\alpha E}$ 、 $e^{-E/T}$ に比例する。異常腐食は、個々のブリスタの表皮のはくりによっ

て起こるとは考えられず、例えば、塑性を失った表面のはくりと蒸発、気泡形成とスパッタリング等の複数の過程に関係していると見る必要がある。ヘリウムイオンによる腐食収率は、水素イオンのものに比べて1桁大きく、これは両者の金属中での拡散係数の相違に基づくものと考えられるが、両者による腐食についての結果は、定性的に良く一致している。

照射線量の増加に伴い、腐食収率は異常腐食の起こる部分で最大値をとるが、さらに線量が増して表面の凹凸が激しくなると、ほとんどの場合、幾分抑制される。これは、実効的な入射線量率の低下に起因すると考えられる。この効果は照射エネルギーが低くなる程、あるいは試料温度が高くなる程顕著である。しかし、試料温度 500°C で 20 keV H_2^+ を照射した時、 30 C/cm^2 に及ぶ線量でも異常腐食は抑制されなかった。この事は、核融合炉壁に於ける腐食の問題として重大で、さらに十分なデータの集積が必要である。

現在のプラズマ装置の容器壁として用いられているステンレス鋼についても、水素イオンの照射実験を行なった。YUS 170 に対するスパッタリング収率を測定した結果、SUS 304 及び鉄に対して報告されている値よりも2~3倍大きい値を得た。この相違の原因として、YUS 170 の、他のステンレス鋼との、クロム、窒素に於ける組成の差に基づく表面状態の差及び酸化による表面状態の差を掲げる事ができる。このスパッタリング収率が、照射後の試料表面が比較的なめらかであるような条件で照射した試料について測定されたのに対し、線量率 $0.9\sim 1.0\text{ mA/cm}^2$ で H_3^+ イオンを照射した場合のYUS 170、SUS 316 の表面の凹凸は激しく、この時の腐食収率は $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で最大値をとる。そしてこの値は、YUS 170 ではスパッタリング収率の測定値の約3倍に及び、明らかに異常腐食が認められる。このような異常腐食は、モリブデンの場合と良く似た性質を示している。また、 30 keV H_3^+ をYUS 170 に試料温度 500°C で照射し続けた場合に、異常腐食の抑制効果は 14 C/cm^2 の線量に達しても認められなかった。

ヘリオトロンE装置や他のプラズマ装置に於て、ステンレス鋼の異常腐食は、中性粒子入射の緩衝壁等で深刻な問題となる可能性がある。

第6章参考文献

- 1) S. Okuda and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 2) S. Okuda and H. Akimune: Plasma Phys. Lab. Kyoto Univ. Annual Rept. (to be published).
- 3) T. Kimura, J. Kobayashi, S. Okuda and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2479.
- 4) T. Kimura, S. Okuda, J. Kobayashi and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 5) Plasma Phys. Lab. Kyoto Univ. Annual Rept. (to be published).
- 6) T. Kimura, S. Okuda, J. Kobayashi and H. Akimune: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 7) D. L. Smith: J. Nucl. Mater. 75 (1978) 20.
- 8) Y. Higashida and K. Kamada: J. Nucl. Mater. 73 (1978) 30.
- 9) J. Roth, R. Behrisch and B. M. U. Scherzer: J. Nucl. Mater. 57 (1975) 365.
- 10) K. Sone et al.: J. Nucl. Mater. 76&77 (1978) 240.
- 11) R. Behrisch, J. Bohdanský, G. H. Oetjen, J. Roth, G. Schilling and H. Verbeek: J. Nucl. Mater. 60 (1976) 321.
- 12) Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-M 7300 (1977).

第7章 水素イオン照射による特異なブリスタの形成¹⁾

7.1 緒言

核融合炉壁表面の研究は、現在迄主として高エネルギー粒子が高い線束で衝撃する第一壁の候補材について行なわれ、スパッタリング、ブリスタリング、蒸発等の照射効果を中心に調べられてきた。しかし広義の金属表面の問題は、単に第一壁にとどまらず、真空系及び磁力線でプラズマとつながっているダイバータ壁、最近プラズマ加熱の中心として考えられている中性粒子入射のための粒子源の容器壁、電極等についても考慮しなければならない。そして、それぞれの条件の下で起こりうる現象についての研究が必要である。またこれら各部のデザインに応じ、使用される材料の加工法も多岐にわたると予想されるために、加工条件の違いとの関係も見逃す事のできない研究課題である。

最近、プラズマ装置の容器壁表面に吸着した酸素、炭素等の不純物のプラズマ中への混入が問題となり、水素を用いた放電洗浄によってこれらを除去する研究が進められているが、対象となるステレス鋼の表面で、ブリスタに良く似た現象が観察されたと報告されている。²⁾ また、類似の現象はrf放電によって生成した、水素原子を比較的高密度に含む雰囲気、モリブデン、銅、白金の表面を曝した場合にも報告されており、³⁾ 微視的スウェリングと記述されている。水素の放電雰囲気に関係したこのような現象は、核融合炉の構成要素である多くの金属材料表面に於て起こる事が予想されるため、その腐食への影響や発生機構についての研究が不可欠である。

このような現象についての実験例は他にほとんどなく、この機構についてはほとんど理解されていないが、例えば文献3に於て、微視的スウェリング現象が、水素の拡散モデルに基づいて一応の説明づけがなされている。それ

によると、放電によって生成された原子状水素は、分子に比べて容易に金属中に侵入するが、表面付近のある部分でこの水素原子が再結合すると、可動性を失って高圧の気泡を形成し、表皮を变形するに至るとしている。しかし、放電雰囲気に置かれた金属表面では、その放電に対応したエネルギーを持った水素原子やイオンによる照射が行なわれていると考えられ、この現象を一種の照射効果と見なす事ができる。従って、この観点からの考察が必要となる。ただここで問題となるのは、放電雰囲気での水素のエネルギーが広く分布している事である。最も重要な因子の一つであると推定される照射エネルギーに対する依存性を調べるためには、単一エネルギーの水素の照射実験を行なわなければならない。

上述の理由に基づいて、本実験では、エネルギーの定まった水素イオンビームを用いた。そして、焼結材の多結晶モリブデンに、20 eVから20 keV迄の水素イオンを比較的高い線量率で照射し、表面の観察を行なった結果、160 eV以上のエネルギーでの照射により、比較的大きい径のブリスタの形成が認められた。これらは放電雰囲気での微視的なスウェリングと形状が良く似ており、入射イオンの飛程付近に形成される照射ブリスタ (Radiation blister) の表皮よりほぼ二桁も厚い表皮を持つ事がわかった。この現象を解明するために、イオンのエネルギー、試料温度を中心とした照射条件との関係を調べると共に、試料組織に対する依存性を調べた。そして、この結果に基づいて、このようなブリスタの形成される機構、試料の加工条件の影響、核融合炉壁に於ける腐食問題について議論を行なう。

7.2 実験方法

7.2.1 装置

水素イオンを20 keVで照射する場合、図3.1(a)に示した照射容器Ⅲ内に試料を装着する。この試料は、タングステンフィラメントを用いたヒータ

一で加熱して温度制御を行ない、温度を熱電対で測定する。一方、300 eV以下での照射に於て、同図に示したイオン源下、加速電極の位置に試料を設置する。これは、低エネルギーで十分な線量率を得るため、この場合には温度の制御、測定は行なっていない。しかし、照射容器内での等価な照射実験により、この温度は50~100°Cと推定される。水素イオンビームは、5%の H_1^+ 、65%の H_2^+ 及び30%の H_3^+ を含んでいた。また雰囲気の真空度は $1\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr で、残留ガスはほとんど水素である。

7.2.2 試料

標的試料は全て焼結材の多結晶モリブデンで、一枚の圧延材から切り出した厚さ2mmのものである。照射に先立って、全ての試料の表面を機械的に、そしてさらに電解的に研磨した。本実験に於て、ほとんどの場合圧延面に照射を行なったが、照射効果の試料組織依存性を調べる実験では、圧延面に垂直な平面にも照射を行なった。照射をしていない試料のこのような垂直断面に、濃硫酸による電解エッチを施した場合の光学顕微鏡写真を図7.1に示す。この図で、圧延面に平行な平面を直線で示した。表面には圧延面に平行に縞模様が見られ、試料が層状構造を持っている事がわかる。また、これらに沿って小孔の列が見られる。このような構造は、焼結材が圧延によって層状を呈したためであると推定される。

7.2.3 測定方法

照射後に形成したブリスタの表面からの隆起の高さと、表面粗さ計を用いて測定した。測定後にブリスタが変形している様子は認められず、これは比較的精度が良い方法であると考えられる。表皮の厚みは、濃硫酸による電解エッチを表皮が失われる迄行ない、これに要した電解時間から求めた。電解による表面の侵食速度は、あらかじめ別の測定により求めた。照射表面の観

圧延面

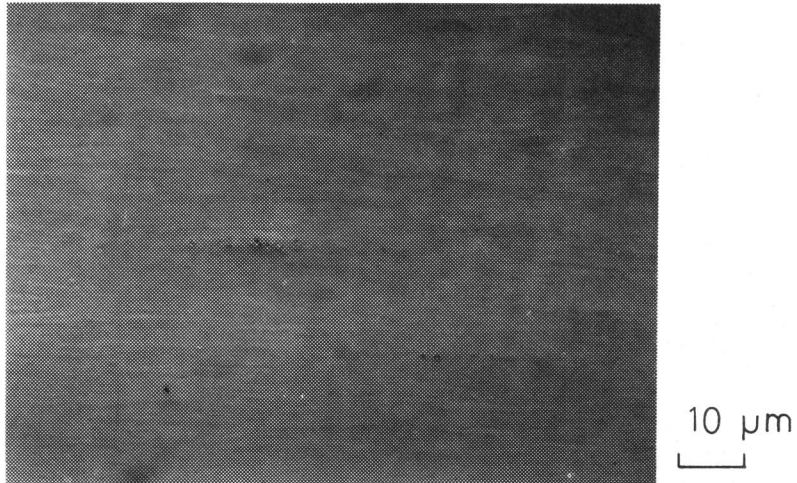


図 7.1 焼結材 Mo の圧延面に垂直な平面を電解エッチした後の表面の光学顕微鏡写真（圧延面に平行な平面を直線で示す）

察は、全て光学顕微鏡を用いて行なった。

7.3 実験結果

7.3.1 特異なブリスタの形状

図 7.2 (a) は多結晶モリブデンに 20 keV の水素イオンを照射した後の表面の光学顕微鏡写真である。照射条件は次の通りである。線量率 0.21 mA/cm^2 、線量 14 C/cm^2 、試料温度 110°C 。この図に見られるように、照射表面には比較的大きい径のブリスタが観察されるが、これらは必ずしも半球状の整った形をしておらず不ぞろいである。また、同一箇所重なって形成

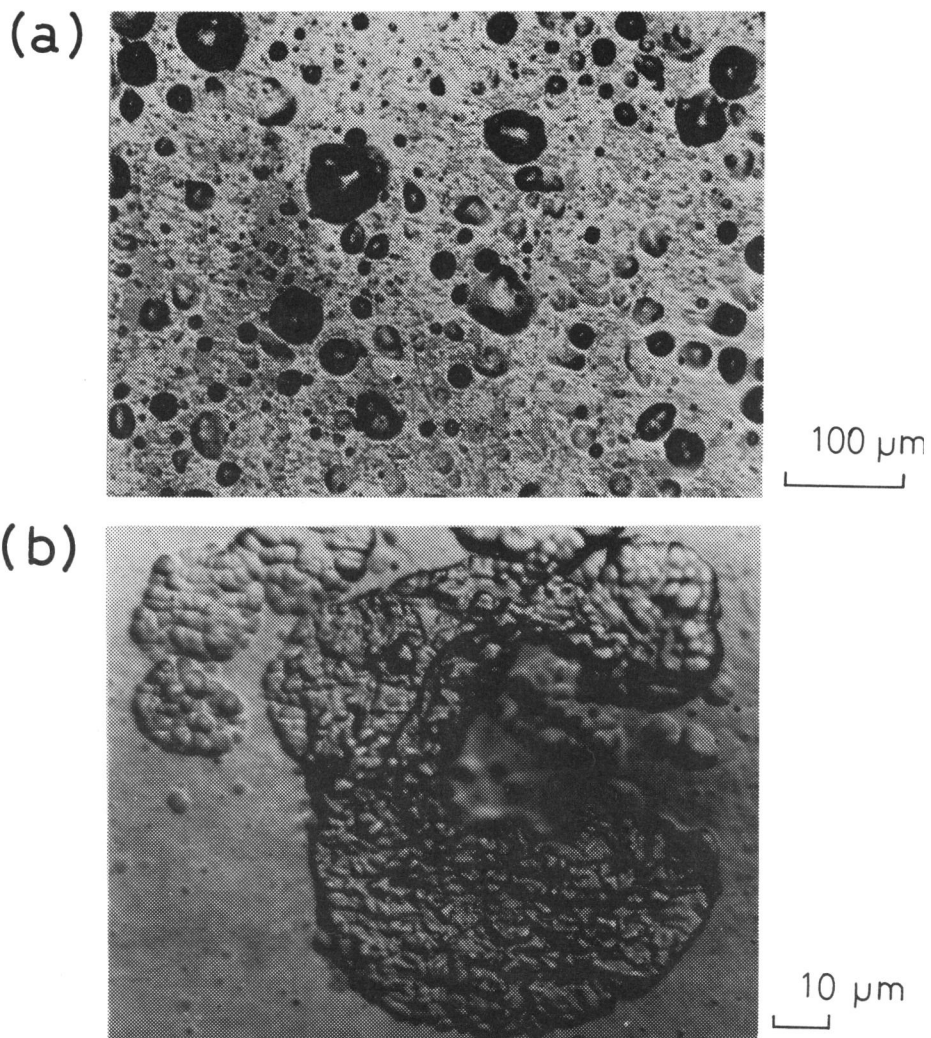


図 7.2 (a) 多結晶 Mo に 20 keV の水素イオンを線量率 0.21 mA/cm^2 、線量 14 C/cm^2 、試料温度 110°C で照射した後の表面の光学顕微鏡写真
 (b) さらにフリスタ表皮が失われる迄電解エッチした表面の光学顕微鏡写真

している様子も見られる。これらのブリストは、直径2~100 μm 、最大の
高さ3.6 μm 、各々の高さの直径に対する比0.01~0.08、表皮の厚み
0.7~4.5 μm であった。この厚みの値は、入射イオンの飛程付近に形成され
る照射ブリストの表皮に比べ二桁程度大きい。ブリストの占める面積は、照
射表面の約60%に及んでいる。また、ブリストの形成していない表面に見
られる微視的凹凸は、試料表面各部でのスパッタリング収率の微妙な差に起
因すると考えられる。図7.2 (b)は、(a)で示した試料の表面を、ブリスト
表皮の一部が失われる逆電解エッチした後の表面の光学顕微鏡写真であるが、
この図に見られるブリストの底面では、かなり凹凸が激しい。

7.3.2 特異なブリストの形成条件

図7.2に示したような比較的径の大きいブリストの形成と、水素イオンの
照射条件との関係について調べた結果を、図7.3及び7.4に示す。いずれも、
ブリストが観察された場合を○で、また観察されなかった場合を●で表
わしている。図7.3は、20 keVの水素イオンによる照射実験の結果を、線
量率と試料温度との関係に於て示したものである。この図から明らかなよ
うに、特異なブリストは420°C以下の温度で観察された。また、図7.4は、
試料を室温(50~100°Cと推定される)で照射した実験の結果を、線量率
と照射エネルギーとの関係に於て示したものである。この図から明らかなよ
うに、特異なブリストは、160 eV以上のエネルギーの場合に観察された。

7.3.3 二重照射の効果

高エネルギーの水素イオンを試料に照射すると、格子原子のはじき出しと
共に水素の比較的安定な捕捉が起こるが、このような状態の表面にさらに水
素イオンの入射を行なった場合、この水素の動的挙動を調べるために次のよ
うな実験を行なった。即ち、図7.2に見られるような特異なブリストが形成

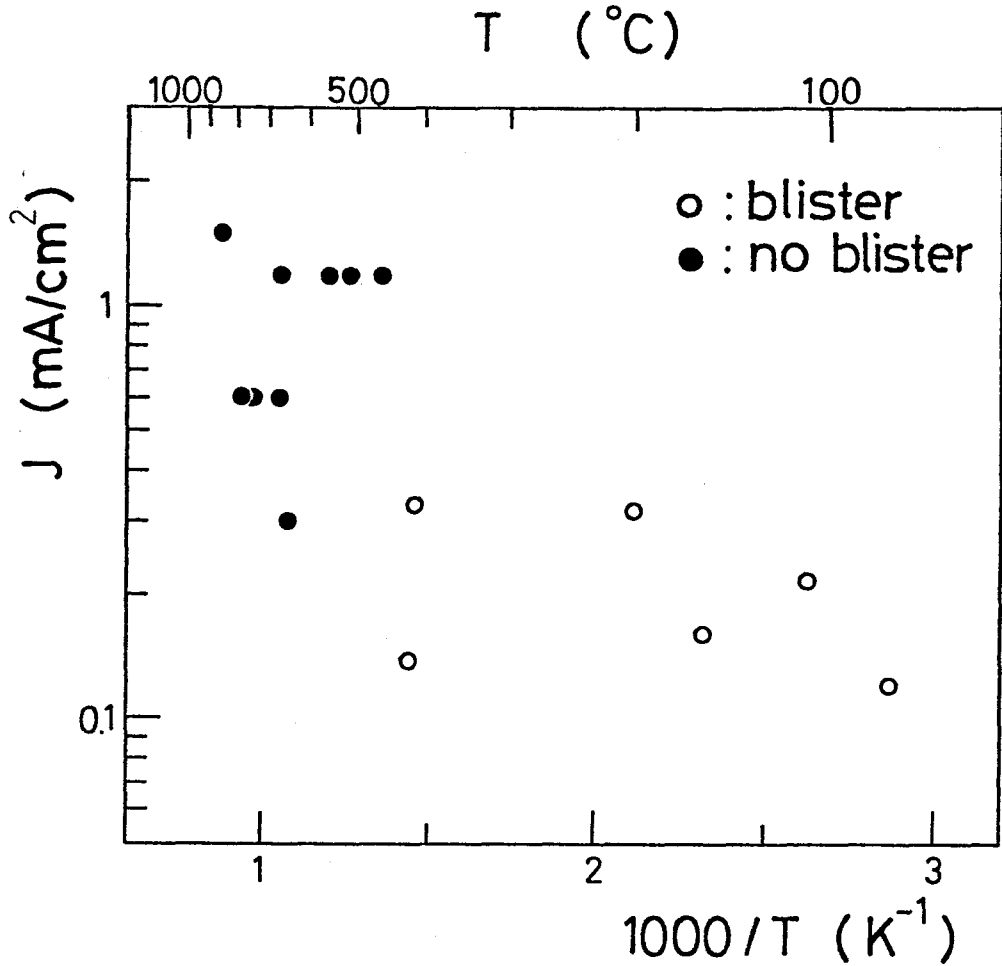


図 7.3 多結晶 Mo 表面に 20 keV の水素イオンを照射した場合、特異なブリストタ形成の線量率、試料温度依存性

- ブリストタが観察された場合
- ブリストタが観察されなかった場合

されない条件で水素イオンを予備照射した試料に、重ねて、ブリストタが形成される条件で水素イオンを照射して、試料表面の変化を調べた。図 7.5 (a)、(b) は、このような二重照射実験の結果を示す光学顕微鏡写真である。(a)、

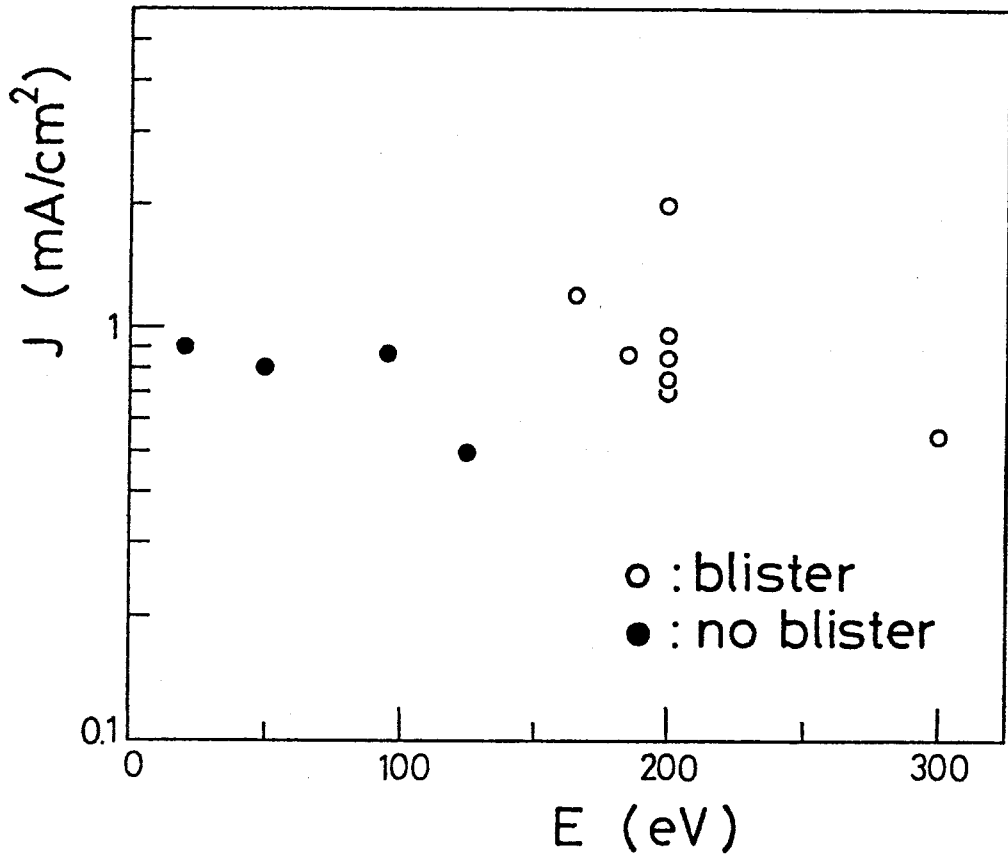
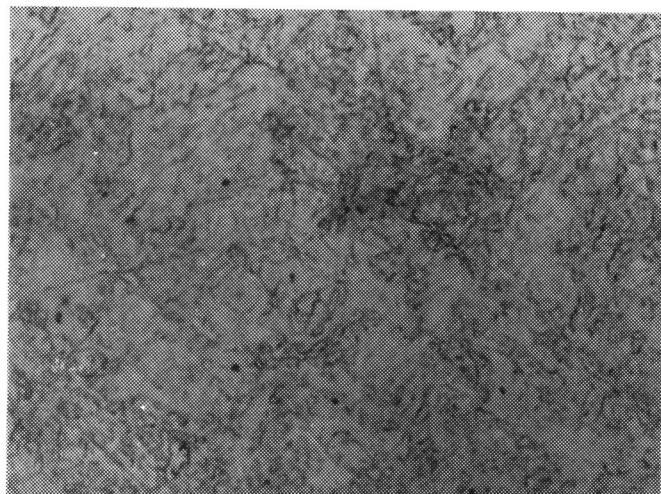


図 7.4 室温 (50~100°C と推定される) で多結晶 Mo 表面に水素イオンを照射した場合、特異なブリストタ形成の線量率、エネルギー依存性

- ブリストタの観察された場合
- ブリストタの観察されなかった場合

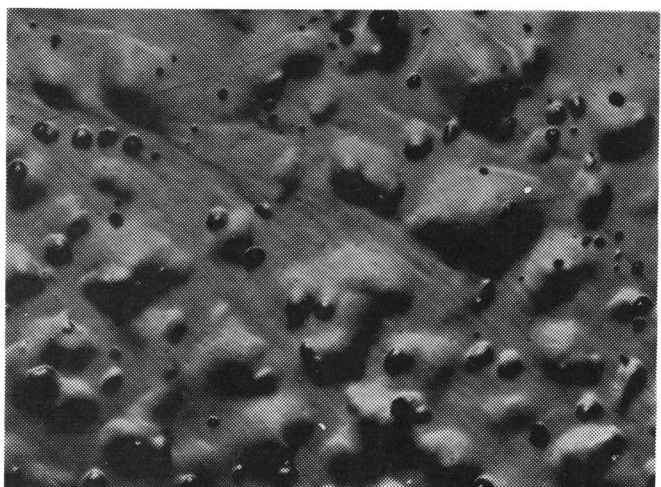
(b) 両試料に対し、まず次のような条件で予備照射を行なった。(a) — 照射エネルギー 20 keV、線量率 0.8 mA/cm²、線量 0.7 C/cm²、試料温度 510 °C。(b) — 照射エネルギー 50 eV、線量率 0.8 mA/cm²、線量 1.4 C/cm²、

(a)



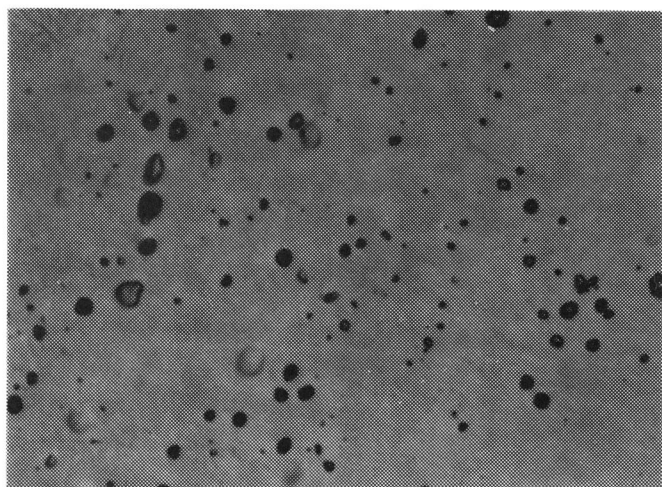
100 μm

(b)



100 μm

(c)



100 μm

図7.5 水素イオンによる多結晶 Mo 表面の二重照射
実験の結果を示す光学顕微鏡写真

- (a) 予備照射—照射エネルギー 20 keV、
線量率 0.8 mA/cm^2 、線量 0.7 C/cm^2 、
試料温度 510°C
第二の照射—(c)と同じ条件
- (b) 予備照射—照射エネルギー 50 eV、
線量率 0.8 mA/cm^2 、線量 1.4 C/cm^2 、
試料温度室温
第二の照射—(c)と同じ条件
- (c) 一度だけの照射—照射エネルギー 200
eV、線量率 0.7 mA/cm^2 、線量 1.3
 C/cm^2 、試料温度室温

試料温度室温。これらの予備照射の後、両試料共、図7.2に見られるような特異なブリスタは観察されなかった。そして(a)の試料表面は、微視的な凹凸を伴った腐食と幾分受けており(この様子は図7.5(a)に見られる状態とほとんど変わらない)、(b)の試料の表面にはほとんど変化が見られなかった。続いて両試料を次の条件で照射した。照射エネルギー 200 eV、線量率 0.7 mA/cm^2 、線量 1.3 C/cm^2 試料温度室温。照射後の表面を図7.5(a)、(b)に示す。なお、予備照射を行なわない清浄な表面に、同じ条件で照射を行なった試料表面の光学顕微鏡写真を、比較のために図7.5(c)に示す。この表面には、特異なブリスタが観察される。二重照射の結果、(a)の試料では、第二の照射の前後で表面状態の変化はほとんど見られなかった。図に認められる微視的凹凸は、前述の予備照射の際の表面腐食によるものである。この結果は、第二の照射によるブリスタ形成が、20 keVの水素イオンを用

いた予備照射によって抑制された事を示している。一オ (b) では第二の照射の後、図 7.5(c) に比べてさらに大きいブリスタ、直径 5~200 μm のものが見られた。この結果は、第二の照射によるブリスタ形成が 50 eV の水素イオンを用いた予備照射によって促進された事を示している。

7.3.4 結晶粒界の亀裂

比較的高い線量率では、図 7.2 に見られるような特異なブリスタと共に、特徴的な現象が観察された。図 7.6 に、多結晶モリブデンの照射表面の光学顕微鏡写真を示す。水素イオンの照射条件は次の通りである。照射エネルギー 200 eV、線量率 2.0 mA/cm²、線量 5 C/cm²、試料温度室温。この図に見られるように、結晶粒界に沿って亀裂が入り、結晶粒は幾分持ち上げられている。これが結晶粒である事は、スパッタリングによって現われた他の結晶粒の粒界との関係から明らかである。このような現象は、同じく 200 eV の水素イオンによる照射であっても、より低い線量率 0.7~1.0 mA/cm² では観察されず、この場合には、特異なブリスタのみが認められた。

7.3.5 試料組織との関係

以上得られた結果は全て、多結晶モリブデンの圧延面に照射した場合のものであるが、図 7.1 に見られる、試料の層状構造との関係を調べるために、この圧延面に垂直な平面に水素イオンを照射し、表面がどのように変化するかについて調べた。照射条件は次の通りである。照射エネルギー 170 eV、線量率 1.2 mA/cm²、線量 7 C/cm²、試料温度室温。図 7.4 に示したように、これは圧延面に対しては特異なブリスタが形成される条件であるが、実験の結果、このようなブリスタは観察されなかった。この結果は、ブリスタ形成が試料の層状構造に関係している事を示している。

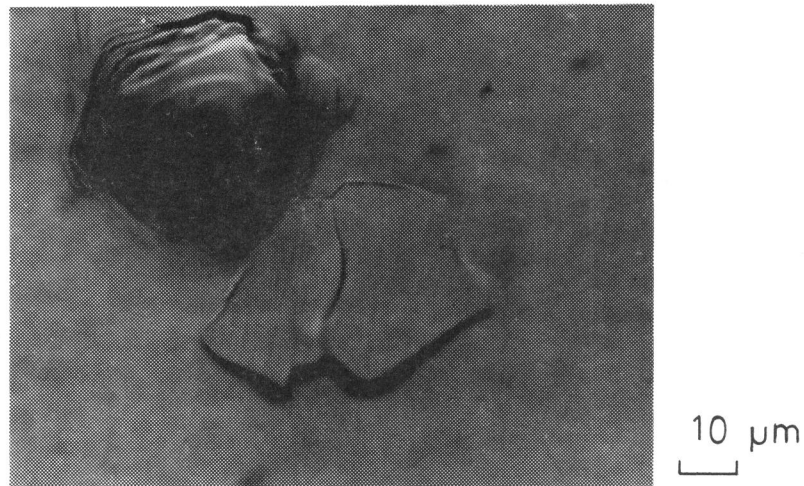


図 7.6 多結晶 Mo に 200 eV の水素イオンを線量率 2.0 mA/cm^2 、線量 5 C/cm^2 、試料温度室温で照射した後の表面の光学顕微鏡写真

7.4 考 察

7.4.1 特異なブリスタの形成機構

本実験で観察された特異なブリスタは、文献 2 に報告されている、水素の放電雰囲気曝した金属表面での微視的なスウェリングと酷似している。この放電実験に於ける水素の挙動を考えると、この実験が、放電に際してエネルギーを得た水素粒子による照射実験と等価であると見なす事ができ、本実験で観察された現象とこの微視的スウェリングとは、同じ機構に基づくものであると考えられる。

図 7.2 に見られる特異なブリスタの表皮の厚みは、金属中に於ける入射イオンの深さ方向の飛程に比べ、ほぼ 2 桁も大きい。従って、このようなブリスタの形成は、飛程付近に打ち込まれた水素が、より深い部分へ拡散した結果起こるものである事が示唆される。また、このようなブリスタの形成が、

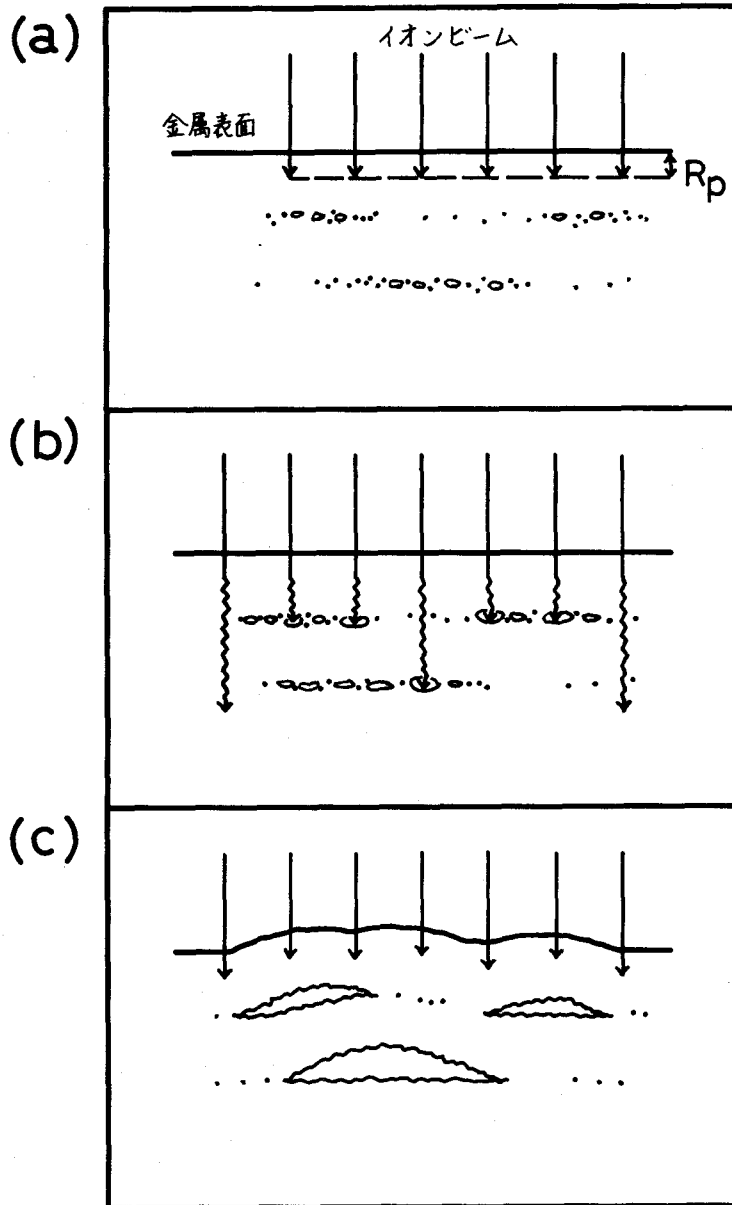


図 7.7 特異なブリストが形成される機構

試料の層状構造に依存する事を考え合わせると、このブリスタリングの機構は次のようであると推論できよう。即ち、図7.7に示すように、(a) 水素イオンの入射が行なわれ、(b) これらがさらに深い部分に拡散して、層状構造を持って配列している微視的小孔やその他の欠陥に捕捉されて高圧となり、(c) これらが比較的大きな気泡に成長し、表皮を变形してブリスタを形成する。この過程に於ける水素の挙動について考察すると、イオン生成の際、あるいは金属表面への入射の際に水素分子が解離し、これが金属中を原子状態で拡散して、ブリスタ形成部でこれらが再結合して可動性を失った結果高圧気泡を形成したと考える事ができる。ここで、分子状の水素が比較的安定である事に起因して高圧が生じる点に注目すると、この現象を二原子分子の再結合に特徴的な現象と見る事ができる。

ブリスタ内部の水素の圧力を見積るために、簡単な水素の拡散モデルを考える。金属試料表面に照射した水素イオンが全てその深さ方向の飛程 R_p の深さに打ち込まれ、その後熱的な拡散を行なうと仮定すると、水素の密度分布は定常状態で図7.8に示すようになる。この時、 R_p の深さで水素の密度は次のような最大値 n_m をとる。⁴⁾

$$n_m = \frac{J R_p}{D_H} \quad (7.1)$$

ここで J は、入射水素原子の線量率 (H_2^+ 、 H_3^+ はそれぞれ2個、3個の水素原子と見なす)、そして D_H は水素原子の金属中での拡散係数である。本実験で用いた試料の厚みは2mmで、これはブリスタが形成される深さに比べると十分大きい値で、定常状態では、このブリスタの形成される深さでの水素の密度は n_m に等しいと見なす事ができる。

図7.3、7.4に示したような照射条件のうち、特異なブリスタが形成される臨界条件を7.4式に当てはめる。即ち、図7.3に於て、照射エネルギー20

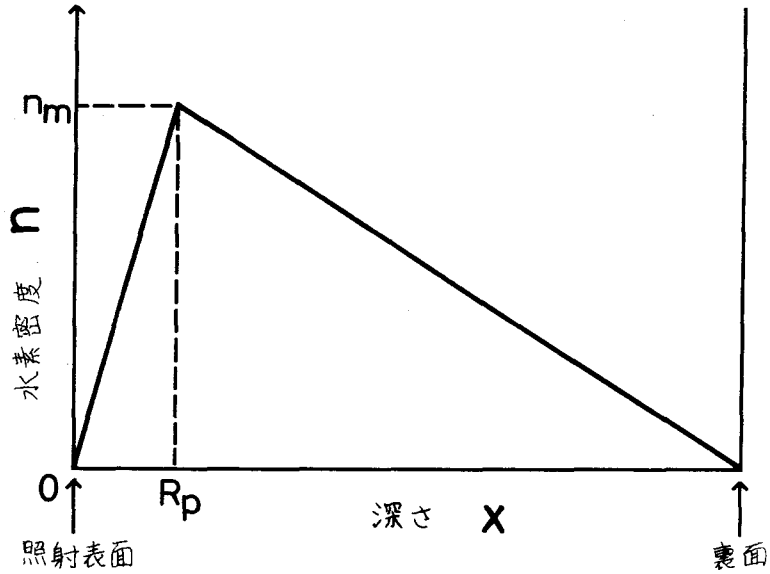


図 7.8 水素イオンの定常入射に対して理論的に求められた水素の密度分布

keV、線量率 0.14 mA/cm^2 、試料温度 420°C 、また図 7.4 に於て、照射エネルギー 200 eV 、線量率 0.70 mA/cm^2 、試料温度約 50°C の各値から 7.1 式に基づいて n_m の値を計算すると、それぞれ 2.6×10^{16} 及び $4.8 \times 10^{20} \text{ H原子/cm}^3$ となる。ここで拡散係数については 3.1 式で計算される値を用い、 R_p には、入射イオンを H_2^+ として図 5.2 (a) に示した値を用いた。ところで、金属中での水素と平衡状態にある水素気体の圧力 p_{H_2} は、水素の金属中での溶解度 S_{H} 、水素密度 n_{H} 、金属原子の密度 n_0 を用いて次のように表わされる。⁵⁾

$$p_{\text{H}_2} = \left(\frac{n_{\text{H}}}{S_{\text{H}} n_0} \right)^2 \quad (7.2)$$

但しこの式は、 P_{H_2} が十分小さい場合に適用できる。この式を用いて上記の n_m に対応する気体水素の圧力を求めると、それぞれ 3×10^{-3} 及び 7×10^{10} 気圧となる (S_H には 3.2 式で計算される値を用いた)。ここで後者の値は 7.2 式の適用範囲外にあるため、正しく評価する事はできない。一方前者では、この式の適用範囲にあると考えられるが、ブリストリングの起こるための値としてはあまりにも小さく、この 420°C でのブリスト形成は、通常の拡散モデルによっては理解できない。このような、理論とのずれを説明するためには、照射中の水素の挙動を決定する他の因子を考えなければならない。

7.4.2 照射中の水素の動的挙動

照射中に於ける金属中での水素原子のふるまいは、二重照射実験の結果から推定される。この結果示されたように、 200 eV の水素イオンで照射を行なうに先立ち、 20 keV で予備照射した場合には特異なブリストの形成は抑制され、逆に 50 eV で予備照射した場合には促進される効果が認められた。これは、照射効果、表面状態との関係に於て次のように理解される。

の水素イオンによる予備照射の際、照射効果を受ける領域は、第二の照射でイオンが打ち込まれる深さに比べて約 $60\sim 70$ 倍もの深さに及ぶ事が、飛程の比較によってわかる。但しこの領域は、本実験で示された特異なブリストが形成される位置に比べると十分浅い所に存在する。このような予備照射領域では、照射による損傷や比較的安定に捕捉された水素が存在するが、これらによって、第二の照射で打ち込まれた水素は拡散する過程で捕捉され、⁶⁾ またその拡散が妨げられるであろう (この議論は 5 章で行なわれた)。この場合、入射位置からブリスト形成位置への水素の拡散が抑制され、その位置の水素密度が十分上昇するために要する照射時間が長くなる結果、特異なブリストリングの抑制効果が認められたと推定される。これに対し 50 eV の

水素イオンの予備照射の際には、表面の数原子層が直接の影響を受けるにすぎず、しかもこのような低いエネルギーに対しては図3.5に示したように、表面原子の物理的スパッタリングの効果はほとんど無視できる。このような条件の下では、照射の際にビームに含まれている水素あるいは他の微量の不純物の表面吸着が無視できず、200 eVでの第二の照射に於て打ち込まれた水素は、表面から真空中へ拡散する時、このような吸着層に妨げられるであろう。この結果、水素の金属中に於ける密度の最大値は、3.1式の拡散係数から得られる n_m の値に比較して大きくなる。特異なブルスタリングは、このような理由から促進されたと推定される。もし以上のような拡散モデルが認められるならば、特異なブルスタリングは、照射領域での損傷あるいは水素の捕捉密度、そして例えば、酸化膜等の表面状態によって大きい影響を受けるであろう。さらに、試料の裏面に於ける水素の拡散条件も、7.1式で与えられる n_m に影響すると考えられる。

7.4.3 核融合炉壁表面に於ける特異なブルスタの問題

図7.6に示したように、比較的照射線量率が高い場合には、特異なブルスタリングと共に、結晶粒界に沿って亀裂を生じたものが観察される。このような現象は、高圧水素気体が結晶粒界に捕捉された場合に起こると考えられる。このような結晶粒は、さらに高い線量率での照射に於てはくりし、また失われるかもしれない。事実、多結晶モリブデンに高線量率で水素イオンをパルス照射した場合に、結晶粒がはじき出される現象が報告されている。⁷⁾ これらは、水素の再結合によるものとして、同じ範疇に属するものとする事ができる。

核融合炉壁表面に及ぼす特異なブルスタリングの影響を評価するために、図7.2に見られる、照射表面の60%を占めるブルスタの表皮を、全て腐食の対象として考えた場合の腐食収率の見積りを行なう。この表皮の平均の厚

みを $3\ \mu\text{m}$ と仮定すると、腐食収率は入射水素原子一個当り約 0.06Mo 原子となる。この値は、水素のモリブデンに対する物理的スパッタリング収率の約 20 倍に相当する。しかしこのようなブリスタリングは比較的低い線量でも起こり、さらに、予備照射で表面状態が変化している場合、即ち図 7.5 (b) に示したような場合には、さらに腐食収率の値がほぼ 1 桁大きくなる。

水素の放電雰囲気中に置かれた銅表面に於ても特異なブリスタリングと思われる現象が観察されるが、²⁾ プラズマ加熱のための中性粒子入射装置の電極部には銅が用いられるため、ここに新たな問題が提出される。それは、これらの電極表面が、水素の同位体である D, T の放電雰囲気中に置かれるばかりでなく、イオンの引出しのために加えられた高圧によってイオンの衝撃を受けるために特異なブリスタが形成される可能性がある事である。このブリスタが形成されると、数 μm に及ぶと推定される突起によって、加速電圧の保持体である電極の間に放電が誘起される可能性が生ずる。⁸⁾ しかし、この方面の研究は現在ほとんどなされていない。

一方、プラズマ粒子の再循環を考える時、特異なブリスタは水素の捕捉場として働き、壁面からの水素の再放出の量、速度に影響して、プラズマの制御を行なう上で重要な因子となる。

以上の事から特異なブリスタリングは、エネルギーを持った水素の衝撃を受ける多くの核融合炉材料にとって、重大な問題となる事が予想される。本実験の結果明らかにされた、特異なブリスタリングに関する核融合炉デザイン上の問題点を列挙すると次のようになる。

- (1) 特異なブリスタの形成は、試料の加工条件に依存する。
- (2) 特異なブリスタリングに寄与する水素は、スパッタリングを起こさないような低いエネルギーのものも含まれるために、放電雰囲気での照射も考慮する必要がある。
- (3) 照射ブリスタのように、照射エネルギーのばらつきによる抑

制効果は考えられない。

- (4) 表面状態によっては、現象がかなり促進される。
- (5) 金属中の水素密度と拡散との関係で、照射面とは逆の表面の条件にも依存する。
- (6) 20 keVのエネルギーでは、比較的低い線量率で形成される。
- (7) 水素の捕捉場として、プラズマの制御に影響を及ぼす。

特異なブリスタリングは試料の層状構造に依存する現象であるために、適当な加工条件の選択によって、これが起こりにくい条件を見出す事が可能であると考えられる。

7.5 結 言

圧延により、層状構造を呈する多結晶モリブデン焼結材の圧延面に20 eV ~ 20 keVのエネルギーの水素イオンを照射した時、160 eV以上で、比較的大きい径のブリスタが観察された。このうち20 keVの照射によって形成されたブリスタの特徴は次の通りである。

- (1) 形状は不ぞろいである。
- (2) 重なって形成される。
- (3) 最大直径100 μm 、最大高さ3.6 μm 、表皮の最大厚み4.5 μm 。

以上の諸点から、これらは照射ブリスタとは明らかに区別される。このブリスタの形成が、試料の層状構造に依存する事を考え合わせると、入射後拡散した水素原子が金属中の層状構造を持つ欠陥や小孔で再結合し、高圧気泡を生ずる過程として理解される。

この特異なブリスタは、20 keVでの照射の場合420°Cの高温でも形成され、この事は通常の拡散モデルからは理解できない。照射中の水素の動的挙動を調べるために行なった二重照射実験で、200 eVのエネルギーでの水

素イオン照射による特異なブリストリングについて次のような結果が得られた。

- (1) 20 keVでの予備照射によって抑制される。
- (2) 50 eVでの予備照射によって促進される。

この結果から、損傷や捕捉水素の密度、あるいは酸化膜等の表面状態が、特異なブリストリングの重要な因子になる事が明らかになった。

過去に於て報告されている、水素放電雰囲気曝された金属表面での微視的スウェリングは、低エネルギー照射による特異なブリストリングとして、また結晶粒放出は高線量率での類似の効果として同じ範疇に属すると考えられる。このような現象が核融合研究に於て重要となるのは次のような理由による。

- (1) 腐食収率が、スパッタリング収率の数百倍になる可能性がある。
- (2) 中性粒子入射装置の電極間の電圧保持に悪影響を及ぼす。
- (3) 水素の捕捉場として、プラズマの制御に影響を及ぼす。

第7章参考文献

- 1) S. Okuda and S. Imoto: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 2) I. A. Khan, K. J. Dietz, F. Waelbroeck and P. Wienhold: J. Nucl. Mater. (to be published).
- 3) V. P. Pinchuk, A. N. Gorban and V. G. Kornich: Sov. Phys. Tech. Phys. 19 (1974) 808.
- 4) G. M. McCracken and J. H. C. Maple: Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 919.
- 5) R. E. Stickney: The Chemistry of Fusion Technology, ed. D. M. Gruen (Plenum Corp., New York, 1972) p241.
- 6) G. M. McCracken and S. K. Erents: Application of Ion Beams to Metals, eds. S. T. Picraux, E. P. EerNisse and F. L. Vook (Plenum Corp., New York, 1974) p585.
- 7) Y. Nakamura, T. Shibata and M. Tanaka: JAERI-memo 7090.
- 8) G. H. Miley: Private communication in Lawrence Livermore Lab. UCRL-51749.

第8章 結 論

核融合炉壁表面とプラズマとの相互作用に関する現象のうち、現在に於ける最も重要な研究課題として、次の三つを掲げる事ができる。

- (1) プラズマ粒子の壁材表面に於ける動的挙動。
- (2) 核融合炉壁表面での競合現象、照射線量率効果。
- (3) 壁材の組織が表面現象に及ぼす影響。

本研究ではこれらの課題について実験を行ない、その結果、核融合炉条件での壁材の表面現象を理解するために重要な知見を得た。これらは次のようにまとめる事ができる。

(1) 金属表面に於ける不純物原子の密度分布測定法の開発

壁材の表面現象を調べるに先立ち、金属表面に打ち込まれた不純物原子の密度分布を、陽子の後方散乱法を利用して測定する方法を開発した。この方法は次のような特徴を持つ。

- (1) 不純物原子の電子的阻止能を測定対象とする方法で、弾性散乱を利用する通常の後方散乱法に比べて、軽元素に対する測定感度が高い。
- (2) 測定用陽子のエネルギーが比較的 low ($\leq 40 \text{ keV}$)、不純物入射の場合と同じ加速装置が使用できる。
- (3) 深さ方向の分解能は数十 \AA で、核分裂による方法に比べて高い。これは静電分析器を用いたためである。
- (4) 短時間で測定でき、しかも試料の破壊が無視しうる方法であるため、焼鈍法を並用して不純物の捕捉状態を調べる事が可能である。

但しこの新しい後方散乱法は、次のような場合にのみ適用できる。

- (1) 一種の元素から成る標的金属に、一種の元素の不純物が分布している場合。
- (2) 不純物が1000 Å以下の深さに分布している場合。
- (3) 不純物原子の原子番号が金属原子に比べて十分小さい場合。

(2) モリブデン表面に打ち込まれた水素、ヘリウムの挙動

多結晶モリブデン表面に12 keV H_3^+ 、2~8 keV He^+ を打ち込んだ場合に捕捉された原子の密度分布を、本研究で開発した後方散乱法を用いて測定し、焼鈍法の並用により次の事が明らかになった。

- (1) 水素、ヘリウム共に、密度分布の極大値は50~70 at % (金属原子との密度比)と高い。
- (2) 打ち込んだ水素の大部分は拡散し、1%程度が損傷部で捕捉される。これらの捕捉原子は500°Cの高温に於ても比較的安定である。
- (3) 打ち込んだヘリウムはほとんど拡散で失われず、入射飛程分布を保つ。そして、この密度分布の勾配がある程度大きくなると、その部分へ空孔あるいは気泡が拡散し、ヘリウムが気泡として集積する。

この結果から、水素の核融合炉壁表面での再放出に関する諸現象は主として損傷分布に依存し、ヘリウムでは主として飛程分布に依存すると考えられる。ここで、注目すべき現象の一つとしてブリストリングを取り上げると、本実験の結果に基づいて次のような推定がなされる。

- (1) 比較的高い温度で水素ブリストが形成されるのは、照射によって損傷を受けた表面層に於て、水素の拡散が抑制されるためである。

- (2) 水素ブリスタは、損傷分布に依存して飛程分布が、またはより浅い部分で形成される。
- (3) ヘリウムブリスタは飛程分布に依存して、その勾配の最大となる飛程より深い部分で形成される。

(3) 水素、ヘリウムイオンの高線量率照射によるモリブデン表面の腐食
多結晶モリブデンの表面に 1 mA/cm^2 以上の高線量率で $15\sim 40 \text{ keV}$ の水素、ヘリウムイオンを照射した場合に、腐食収率が物理的スパッタリング収率の数倍になる異常腐食が認められた。この現象について次のような特徴が明らかになった。

- (1) 異常腐食は、線量率効果と見なす事ができる。
- (2) 表面の損傷や捕捉原子の密度が十分な量に達した時に起こる。
- (3) 塑性を失った表皮のはくりとその蒸発のため、あるいは表面原子の結合エネルギーの低下でスパッタリング収率が増加するために腐食収率が増加すると考えられる。
- (4) 水素イオンの異常腐食収率は試料温度が高い程、また照射エネルギーが低い程大きい。
- (5) 腐食が進み表面の凹凸が激しくなると、実効的な入射線量率が低下して異常腐食が抑制される。この抑制効果は、試料温度が高い程、また照射エネルギーが低い程大きい。
- (6) 異常腐食の抑制効果は、高線量の照射でも認められない場合がある。

現在迄、異常腐食の効果は他に報告されておらず、核融合炉のデザインを行なう場合には、物理的スパッタリングを中心として、材料の表面現象が考えられてきた。本実験の結果は、ダイバータ壁、リミター、中性粒子入射に於ける緩衝壁のような高線束の粒子照射を受ける壁面に対して新たな問題を

提出した。また、多種の粒子が総和として高線束で照射される第一壁で、競合効果として異常腐食の起こる可能性を示唆した。

(4) 水素イオン照射によるステンレス鋼表面の腐食

ステンレス鋼表面に水素イオンを照射した場合の表面腐食を調べ、次のような結果を得た。

(1) 物理的スパッタリング収率の数倍の腐食収率を持つ異常腐食が認められた。

(2) 500°C以下で、異常腐食の抑制効果は認められなかった。この異常腐食はモリブデンの場合と同様、高線量率での照射の場合に起こると考えられるが、現在のプラズマ装置のステンレス鋼容器壁が受ける線束はこの値をはるかに上まわる場合がある。本実験の結果が示唆するように、ステンレス鋼壁表面に於ける異常腐食の抑制効果は、500°C以下では望めないために、今後のプラズマ装置の大形化に伴って、この現象はさらに重要な意味を持つであろう。

(5) モリブデンの試料組織に依存する表面現象

焼結材の多結晶モリブデンは、圧延面に平行な層状構造を持っている。この試料に水素イオンを照射した時、打ち込まれた水素原子がより深く拡散し、層状に存在する欠陥や小孔内で再結合して高圧気泡を作り、これらが成長して特異なブリストを形成する現象を観測した。この特徴は次の通りである。

(1) 照射ブリストより径が約二桁大きく、表皮も約二桁厚い。

(2) 比較的高い線量率では、結晶粒が持ち上がる現象も見られた。

(3) 特異なブリストは水素の拡散挙動に依存し、表面状態によって大きい影響を受ける。

このような現象は、過去に、水素放電雰囲気置かれた金属表面で観察され

てきたが、これは、照射に伴う現象として理解すべきである。特異なブリスタリングは、核融合炉壁表面のほとんどの部分で起こる可能性があり、試料の加工法に配慮する必要性を指摘した。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり井本正介教授には御懇篤な御指導を賜わりました。さらに佐野忠雄教授、川西政治教授には本論文の御査読を賜わり御指導を仰ぎました。本研究の初期には現在大阪大学吹田徳雄名誉教授に御指導頂き、また現在京都大学工学部秋宗秀夫教授には研究全般について終始細部にわたる御指導、御鞭撻を賜わりました。著者の在学中、品川睦明教授、関谷全教授、住田健二教授には広く原子力工学に関する御指導を頂き、さらに藤家洋一助教授、岡田東一助教授には研究について直接、間接の御指導を仰ぎました。本研究の遂行に際し、全炳国、布垣昌伸、木村豊秋、山本孝、井上登代一、小林次郎、浜本浩、濱野洋雄の諸氏をはじめ、プラズマグループの皆様には直接の御指導、御協力を賜わりました。試料の研磨については三宅正宣助教授に御便宜を頂き、田辺哲朗氏をはじめ井本研究室の皆様には有意義な御討論を頂きました。

本論文がこのように皆様の御指導、御協力の賜物である事を附記し、衷心より深く感謝の意を表明致します。

本研究に関連する発表論文

- (1) Surface Erosion of Molybdenum by Hydrogen Ion Bombardment; T. Kimura, J. Kobayashi, S. Okuda and H. Akimune; Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2479.
- (2) Observation of Blistering in Molybdenum by Hydrogen Ion Bombardment; T. Kimura, S. Okuda, J. Kobayashi and H. Akimune; Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- (3) Effect of Blistering on Surface Erosion of Molybdenum by Hydrogen Ion Bombardment; T. Kimura, S. Okuda, J. Kobayashi and H. Akimune; Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- (4) Depth Profiles of Implanted H and He in Metal Mo Determined with Backscattered Protons; S. Okuda, T. Kimura and H. Akimune; Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 465.
- (5) Surface Erosion of YUS 170 Bombarded with Energetic Hydrogen Ions; S. Okuda and H. Akimune; Plasma Phys. Lab. Kyoto Univ. Annual Rept. (to be published).
- (6) Formation of Large Blisters on Mo Surface Bombarded with Hydrogen Ions; S. Okuda and S. Imoto; Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- (7) Surface Erosion of Metal Molybdenum Bombarded with Energetic Hydrogen or Helium Ions; S. Okuda and H. Akimune; Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).

本研究に関連する学会講演

- (1) 水素イオンビーム照射による金属のブリスタリング I
物理学会、第 30 回年会 (1975) 5p-A-11
- (2) 水素イオンビーム照射による金属のブリスタリング II
物理学会、秋の分科会 (1975) 12p-P-13
- (34) 水素イオンビーム照射による金属のブリスタリング III, IV
物理学会、第 31 回年会 (1976) 5a-H-9,10
- (56) 水素イオンビーム照射による金属のブリスタリング V, VI
物理学会、秋の分科会 (1976) 8p-C-4,5
- (7) 核融合炉壁のエロージョンとブリスタリング
物理学会、第 32 回年会 (1977) 6p-S-4
- (8) 水素、ヘリウムイオンによる金属表面のエロージョン
物理学会、秋の分科会 (1977) 12a-J-1
- (9) 核融合炉壁のエロージョンと表面現象
核融合連合講演会、筑波 (1978) g-3
- (10) 金属表面に捕捉された H, He の分布とブリスタ形成
物理学会、第 33 回年会 (1978) 3p-CC15
- (11) 金属表面に捕捉された H, He の密度分布
物理学会、秋の分科会 (1978) 6a-CM7
- (12) 水素原子の再結合によるモリブデン表面のブリスタリング
原子力学会、昭和 54 年年会 (1979) G16