



講座 核融合炉材料研究における透過型電子顕微鏡 (TEM)

3. TEMで見るヘリウムバブル

3. TEM Observation of He Bubble

宮本 光貴

MIYAMOTO Mitsutaka

島根大学 材料エネルギー学部

(原稿受付：2024年11月29日)

本講座では、核融合炉材料研究における透過型電子顕微鏡 (TEM) の役割について理解していただくことを目的としている。第2章でも述べられているように核融合炉材料に特徴的な照射損傷形態としてヘリウム損傷があげられる。ヘリウムは材料中に固溶せず結晶中を容易に移動する一方で、材料欠陥との相互作用が強く、材料中にバブルとして析出し、材料特性に多大な影響をおよぼす。本章では、材料中のヘリウムバブルを評価する上で極めて有用なツールである TEM とそれに併設した機器を用いた研究手法についてできるだけわかりやすく解説する。

Keywords:

He bubble, In situ, STEM-EELS, QMS, gas retention

3.1 はじめに

核燃焼環境下で使用される材料中には、燃料粒子の水素同位体の入射に加え、D-T反応や中性子照射による核変換により発生したヘリウムが混入する。閉殻構造をもつヘリウムは材料中に固溶せずに結晶中を容易に移動する一方で、空隙を好むといった性質から、原子空孔や転位、不純物原子といった材料欠陥と強い相互作用を有する。比較的高温で欠陥の易動度が高い場合や、あるいは低温においてもヘリウム濃度が高い場合は、ヘリウムは3次元的に集合し空洞の成長を伴い、ヘリウムバブルを形成する。その結果、材料の硬化や脆化に加え、体積膨張 (ポイドスウェリング) を引き起こすなど材料特性に著しい作用をおよぼすことが知られている。また、ヘリウムバブルは、水素同位体の強い捕捉サイトとしても機能し、炉心プラズマの燃料密度制御や炉の安全性にも少なからず影響することが懸念されている (詳しくは、本誌小特集[1]など)。現象の理解のためには、材料内部をミクロな視点からとらえることが不可欠であり、分析精度が高く、高解像度で試料を観察できる電子顕微鏡法が広く活用されている。特にTEMは、電子線を試料に透過することで試料内部の情報を得ることができることに加え、時々刻々と変化する構造の時系列観察にも適している。

本章では、金属中のヘリウムバブルを対象にしたこれまでの著者の研究についてわかりやすく解説する。TEMやその周辺機器に関する理解や、これからTEMを取り扱う方々の参考となれば幸いである。

3.2 ヘリウムバブルの観察方法

本講座の第2章でもすでに述べられているようにTEMにおいて試料中に入射した電子は試料との相互作用により一部が散乱する。この散乱現象に起因するコントラストを散乱コントラストと呼び散乱が強い部分では透過電子が減少し、暗く見えるようになる。したがって、散乱コントラストは、像を比較的単純かつ直感的に解釈可能である。TEM像にみられるコントラストには、さらに回折コントラストおよび位相コントラストがある。回折コントラストは散乱コントラストの一種ではあるが、回折現象に伴う電子の散乱により生じるコントラストをいう。また、位相コントラストは、透過電子と散乱電子、または回折電子が干渉しあうことによって生じるコントラストである。TEMにおいてヘリウムバブルのような試料内部の空洞を観察する場合には、その対象が比較的大きな場合 (>数10nm) は、散乱コントラストを用いることもできるが、微細な空洞を観察する場合には、散乱や回折の影響が小さくなるので位相コントラストを利用することになる。

位相コントラストについては、電子顕微鏡の試料端部から散乱される球面波と入射波が干渉して縞模様が生じるフレネルフリッジが代表例である。ただし、電子顕微鏡試料の端部は通常くさび形に加工されており、部分的に電子線が透過するために、フリッジコントラストを定量的に取り扱うことは困難である。バブルの観察においては、バブル周辺部を試料のエッジと同様に考えてフレネルフリッジを利用してコントラストを得るが、状況はより複雑である。ここでは正焦点ではバブル周辺のコントラストがほとんど消えて、不足焦点 (アンダー側) ではバブルの内側に明る

いコントラスト、過焦点（オーバー側）で暗いコントラストが観察されることを認めて実際の観察例を紹介する。なお、不足焦点にすると、フォーカスノブを反時計回りにまわし、対物レンズの電流値を下げることに対応する。

図1にヘリウムイオン照射によりタングステン試料中に形成したバブルを観察した明視野像を示す。(a)不足焦点ではバブルの内側に明るいフリンジが観察され、(b)正焦点ではフリンジがほとんど消え、(c)過焦点ではバブルの外側に明るいフリンジが現れ、内側が暗く見える。特に、小さなバブルでは、バブルそのものがフォーカスの変化に応じて明るいコントラストから暗いコントラストに変化していく。小さなバブルのサイズを評価する際は、正焦点付近でデフォーカス値を変化させた像を複数枚撮影しておいて判断の方が良い。なお、非点収差がある場合には、互いに直行する方向で焦点距離が異なるためバブル周辺部が均一なコントラストを示さない。図1(b)においても、弱い非点収差が残っている。このような場合には、対物レンズの焦点距離を振りながら、バブル周辺に同心円状にフリンジがアンダー側からオーバー側に推移するよう非点補正コイルを調整する必要がある。この意味では、試料内部に存在する球状のバブルを見れば、非点収差を取り除く補正操作が容易になる。

3.3 ヘリウムバブルの動的挙動

イオン銃が直結したその場観察TEMは、バブルの形成、成長、移動過程を実時間でとらえることができる強力なツールである。加熱ホルダーを併用することで、これらの温度依存性を評価して、現象を支配する活性化エネルギーの評価も可能である。ここでは、主にイオン銃直結型TEMを用いたその場観察について、金属中のヘリウムバブル挙動を対象にした著者の研究について紹介する。

図2に島根大学に設置されたイオン銃直結型TEMの外観を示す[2]。本装置は低エネルギーイオン銃と高分解能質量分析計を装備した汎用型TEM (JEOL, JEM-2010)で構成されており、照射下および昇温下での試料の微細組織変化を実時間でその場観察できるシステムとなっている。

ヘリウムバブルは、比較的高温下でブラウン運動することが、多くのFCC金属[3]やBCC-FeおよびFe-9Cr合金[4]において報告されている。図3には、その場TEM観察結果の一例として、573 Kでヘリウムイオン照射後に1073 Kに昇温した低放射化フェライト鋼 (F82H) 試料中

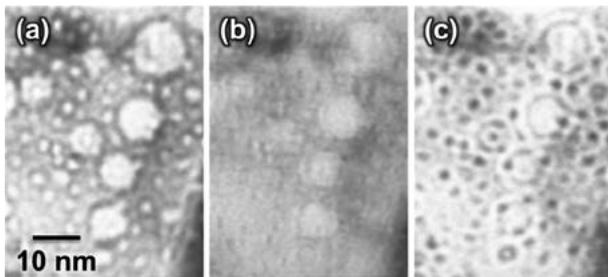


図1 タングステン中のヘリウムバブルの周辺部に観察されるフレネルフリンジ。(a)アンダー、(b)ジャスト、(c)オーバー側で撮影した明視野像。

のバブルの移動を表す連続写真(上)と、サイズ(直径 d)の異なる図中の3つのバブル(A, B, C)の位置を1秒間隔で測定した軌跡(下)を示す[5]。ただし、実際には高温下では試料の熱ドリフトが激しく、同一視野を一定時間観察し続けることが難しいため、不動の欠陥や大きなバブルをいくつか選び、それらの平均位置を原点としてバブルの位置を測定している。図からバブルがランダムな移動をしており、小さいバブルの方が、明らかに高い移動度を有していることが分かる。さらに、バブルの移動距離の二乗平均値 $\langle R^2 \rangle$ は、時間 t に対して比例関係を示し、バブルがブラウン運動していることが示された。図4には、873, 973および1073 Kで観察されたサイズの異なるいくつかのバブルについて求めた拡散係数 D のサイズ依存性を示す。いずれの温度域においても、バブルの拡散係数とサイズの間、概ね $D \propto d^{-4}$ となる関係が認められた。バブルの移動機構としては、バブルの拡散係数 D が d^{-2} に比例する蒸発拡散機構[6]、 d^{-3} に比例する体拡散機構[7]、および d^{-4} に比例する表面拡散機構[8, 9]が提唱されているが、本研究はバブルの移動機構が表面拡散に支配されていることを示している。さらに、バブルの拡散係数を

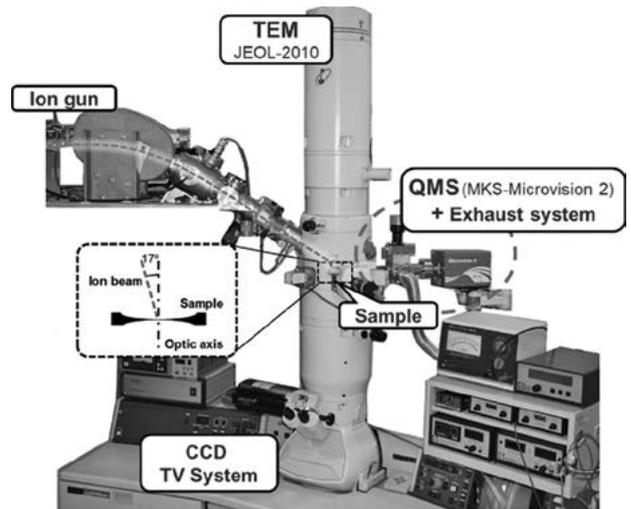


図2 質量分析計を導入したイオン銃直結型透過型電子顕微鏡。

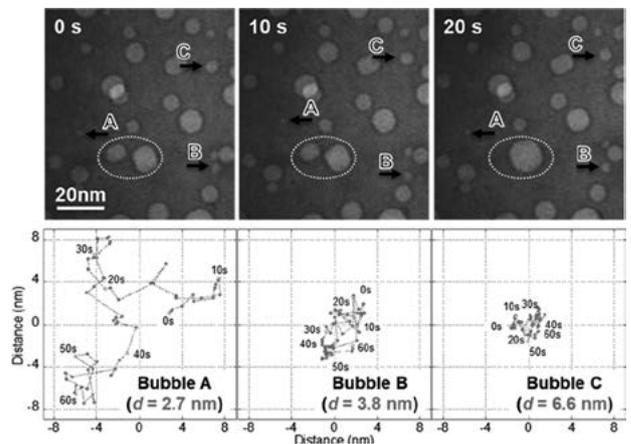


図3 F82H 鋼に573 K で5 keV-He⁺を照射後に1073 K まで昇温した際のヘリウムバブルの移動を示す連続写真(上)といくつかのバブルの軌跡(下)[5]。

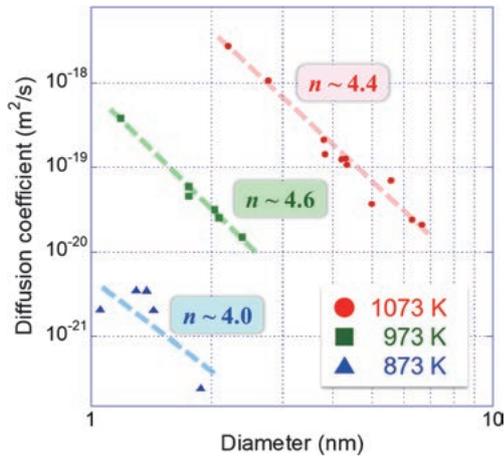


図4 各温度のF82H鋼中で観察されたバブルの拡散係数(D)のサイズ(d)依存性[5]. n は、 $D \propto d^{-n}$ としたときのフィッティングパラメータ.

$D = Ad^{-n} \exp(-E/kT)$ として実験データにフィッティングすると、バブルの移動に要する活性化エネルギーとして $E = 3.9$ eVを得た. このエネルギーは純鉄やモデル合金のそれより高く、その要因としては添加元素や不純物原子に起因してバブル内表面原子の拡散が抑制されたことなどが考えられるが、さらなる検討を要する.

3.4 高機能電子顕微鏡を用いたヘリウムバブルの観察

3.4.1 STEM-EELSによるヘリウムバブルの評価

STEM-EELS法は、細く絞った入射電子を試料上で走査し2次元画像を取得すると同時に、試料内の原子との相互作用によりエネルギーを失った電子の分光を行うことにより試料の組成や電子状態を分析する手法である[10]. 画像の取得には、入射電子のうち試料原子内の原子核からのクーロン相互作用により高角度に散乱された電子のみを円環検出器で検出することにより各試料位置における検出強度を2次元画像化する高角円環暗視野法 (High-Angle Annular Dark-Field: HAADF) を用いる. HAADF像のコントラストは試料中の原子の原子番号 (Z) に強く依存するため Z コントラストと呼ばれ、直感的に解釈しやすい像を得ることができる. さらに、入射電子線の一部は、試料内電子とのクーロン相互作用により電子励起を伴いエネルギーを失い、低角散乱される. この非弾性散乱電子を分光する電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) により、元素・電子構造の情報を同時に取得する. 現在では、レンズの球面収差を補正する技術やモノクロメーターの進歩により、元素種や電子状態を原子分解能で測定できるところにまで装置開発が進んでいる. 特に水素やヘリウムのような軽元素はEDSでは検出不可能なため、STEM-EELSは、これらの軽元素の存在状態を高い空間分解能で定量的に評価しうる最も有力な手法と言える.

著者等は、STEM-EELSを利用してタングステン中の重水素とヘリウムの保持挙動について調査した[11]. 図5に、室温でヘリウム照射後に、1573 Kでアニールし、ヘ

リウムバブルを成長させたのちに、さらに室温で重水素照射したタングステン試料のSTEM-EELSによって得られたHAADF像(上)と、図中に示された母相、およびバブル中央から得られたEELSスペクトル(下)を示す. ここで、HAADF像では、電子線経路中にバブルがあれば高角度散乱する電子が少なくなるために、バブルは暗く(黒いコントラストで)観察されている. バブル中央部から得られたEELSスペクトルには、タングステンの価電子の集団励起に起因したプラズモンピークに加え、重水素およびヘリウムのK-edgeのピークが検出されている. 先の述べたようにSTEM-EELSでは、各試料位置から得られたEELSスペクトルを取得しており、積分強度分布からこれらの軽元素の密度マップを得ることができる.

図6は、同一視野における(a)HAADF像と(b)試料の厚さ分布、および、(c)重水素、(d)ヘリウムの密度マッピング

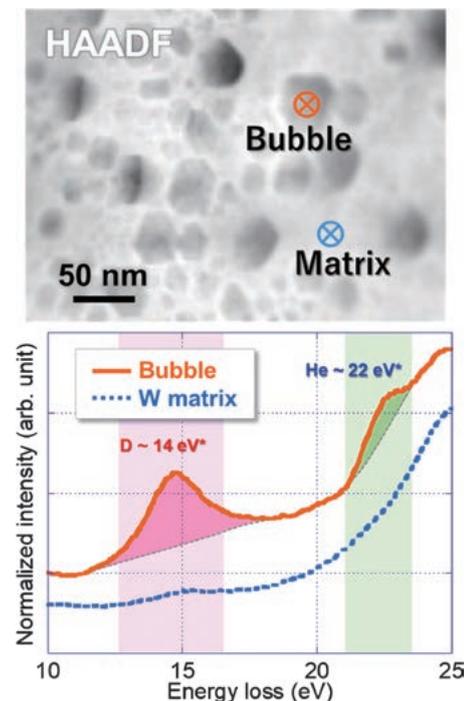


図5 タングステンに573 Kで5 keV-He⁺を照射後に1073 Kまで昇温した際のHAADF像(上)と、図中に示した母相およびバブル中心部で取得したEELSスペクトル(下)[11].

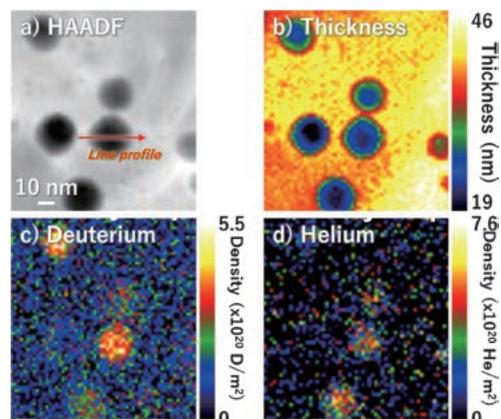


図6 バブルが形成したタングステンの(a)HAADF像と同じ領域から得られた(b)試料の厚さ分布、および、(c)重水素と(d)ヘリウムの密度マッピング.

グを示す。試料の厚さは、エネルギーを失うことなく各試料位置を透過してきた透過電子・弾性散乱電子によるゼロロスピークの積分強度から求めることができる。図からわかるようにバブル内に重水素とヘリウムが明確に局在している。図7にはHAADF像中に示した線上の(a)膜厚、(b)重水素、および(c)ヘリウム濃度の分布を示している。バブルがほぼ球状であり、重水素とヘリウムが、バブル中に一様に分布していることが分かる。タングステン中のヘリウムバブルが水素保持量増加の要因であることはこれまで多く指摘されていた[12,13]が、STEM-EELSは、その直接的な証拠を与える極めて有力な手段である。

3.4.2 質量分析計を導入したTEMによる微細組織とガス放出の同時計測

材料中のヘリウムバブルが昇温下でどのような挙動を示し、また内部のヘリウムが、何度でどのように乖離して放出するのかを知ることは核融合炉の燃料密度制御の観点からも興味深い。ここでは、図2に示した高分解能質量分析計を導入したTEMを用いて、室温で照射したF82H試料内に形成したヘリウムバブルの成長・消失過程の観察と、ヘリウム放出挙動の同時測定の結果について紹介する。

高分解能質量分析計を導入したイオン銃直結型TEM内でF82H鋼に室温で3 keV-He⁺を1 × 10²¹ He/m²照射後に1300 Kまで昇温した。図8には、昇温中のヘリウム放出率(上)、および、同時に観察した微細組織変化(下)を示している。なお、照射と昇温は同一のTEM内で行っているが、ヘリウムイオンビームは試料のみならず、試料ホルダーの一部にも照射されるため、照射後に試料をいったん取り出して、ガス出しを行った別のホルダーを用いて昇温実験を行っている。また、本装置では、試料近くのポートに高分解能四重極質量分析計(QMS, MKS社製Microvision Plus)を設置し、振動を抑えた差動排気により質量分析部が十分な真空度に保たれるように工夫している。試料はφ3 mmのディスクをジェット研磨法により中央部分を薄膜化した一般的なもので、照射面積はφ2.5 mm程度であるが、十分な感度でヘリウムを検出で

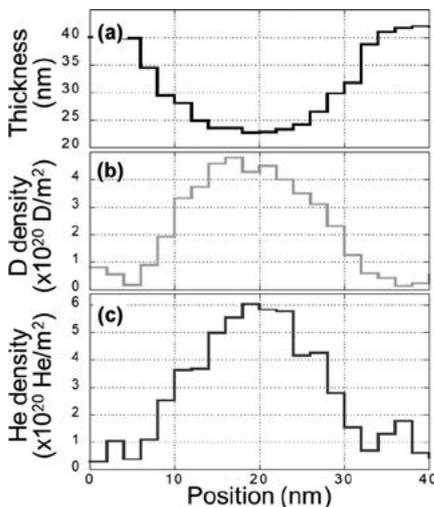


図7 タングステン中のバブルの直径方向で測定した(a)試料膜厚と(b)重水素、および(c)ヘリウム濃度のラインプロファイル。

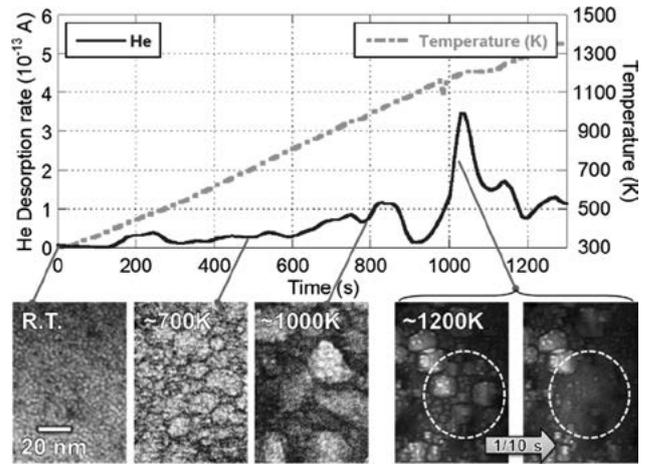


図8 質量分析計を導入したTEMを用いてF82H鋼に室温ヘリウム照射後、室温から1300 Kまで昇温した際のヘリウム放出率(上)と微細組織変化(下)。

きている。ヘリウム放出率と微細組織変化の同時評価の結果、ヘリウムバブルの成長・移動・消失に伴い、ヘリウムが放出されている様子が分かる。室温でヘリウム照射した試料内部には微細なヘリウムバブルが高密度に形成しているが、200~600 sの温度の上昇(400~700 Kに相当)により、隣接したバブル間で合体成長し、表面近傍のヘリウムバブルからヘリウムが放出される。さらに600~900 s(800~1000 Kに相当)では、比較的小さなバブルの移動が観察され、より大きなバブルへと合体成長するとともに一部は表面から消失する。先に述べたようにバブルはその大きさにより極端に易動度が小さくなるが、900 s以降(1000 K以上)では、大きなバブルが移動できるようになりバブルは表面で消失する。図には、1200 K程度で観察されたヘリウムバブルの消失をとらえた連続写真も示している。白い枠線で囲まれた領域のバブルが0.1 sのわずかな時間で消失している。ただし、上述のヘリウムバブルの合体や消失過程は、非常に速い現象であり、一般的なTEMその場観察用のカメラ(~30 frames/s)では、その詳細をとらえることができていない。最新のTEM用カメラでは、その性能の向上により高精細で2桁以上の高い時間分解能によるその場観察データの取得も実現されており[14]、このようなカメラの利用で現象の詳細な理解が進むことが期待される。

3.5 おわりに

本章では、TEMを用いたヘリウムバブルの観察手法を簡単に説明し、TEMとそれに併設した機器を応用した観察例について述べた。TEMでは数ミリにも満たない試料を精密ピンセットで取り扱い、様々な手法で薄膜化したものを、かなり大型の装置を使って観察することになり、これまでTEMに馴染みのない読者にとっては、一部のマニアの領域とのイメージがあるかもしれない。しかし、「視る」ことはあらゆる自然科学に取り組む最初の欲求であり、特に「その場観察」は、事後の材料評価では得られない直感的な結果が得られる。まさに「百聞は一見に如かず」である。幸い近年のTEMはコンピュータ制御技術の進歩や

高精細カメラの導入，周辺技術の進歩により操作は格段に簡単になっており，試料さえあれば誰でも簡単にデータ取得をすることができる．試料作製のハードルはあるかもしれないが，まずは身近なTEMユーザーにお声がけいただき，とりあえず視てみるから始めることをお勧めする．

参考文献

- [1] 吉田直亮 他：プラズマ・核融合学会誌 **81**, 12 (2005).
- [2] M. Miyamoto *et al.*, Phys. Scr. **2014**, 014028 (2014).
- [3] K. Ono *et al.*, J. Electron Microscopy **51**, S245 (2002).
- [4] K. Ono *et al.*, J. Nucl. Mater. **307-311**, 1507 (2002).
- [5] M. Miyamoto *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. **59**, 1168

(2022).

- [6] R. Kelly and E. Rurdil, Phys. Stat. Sol. **13**, 55 (1966).
- [7] M.E. Gulden, J. Nucl. Mater. **23**, 30 (1967).
- [8] E.E. Gruber, J. Appl. Phys. **38**, 243 (1967).
- [9] F.A. Nichols, J. Nucl. Mater. **30**, 143 (1969).
- [10] 治田充貴, 倉田博基：日本結晶学会誌 **61**, 7 (2019).
- [11] M. Miyamoto *et al.*, Nucl. Mater. Energy. **36**, 101484 (2014).
- [12] H. Iwakiri *et al.*, J. Nucl. Mater. **135**, 307 (2002).
- [13] Y. Sakoi *et al.*, J. Nucl. Mater. **442**, S715 (2013).
- [14] Gatan, Inc. の web サイト：
<https://www.gatan.com/jp/products/tem-imaging-spectroscopy>



みやもと みつ たか
宮本 光 貴

島根大学・教授。2004年九州大学大学院総合理工学府博士後期課程修了。博士（工学）。主な研究分野はプラズマ・壁相互作用。昨年度から新学部「材料エネルギー学部」に異動になりました。学部名称について学内では物議を醸しましたが、核融合炉材料を研究している身としてはしっくりきています。子どもにかまってもらえなくなったので、最近の週末はもっぱらサイクリング。