

TSUBAME 共同利用 平成 23 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 金属中の格子欠陥の構造と相互作用に関する第一原理計算  
 First-principles calculations for structure and interaction of lattice defects in metals

大澤 一人  
 Kazuhito Ohsawa

九州大学応用力学研究所  
 Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University  
 URL <http://www.riam.kyushu-u.ac.jp>

タングステンは高い融点と耐摩耗性、そして低い水素溶解度という特徴を持つ金属である。そこで、タングステンは核融合炉でもプラズマ対向材料が最も激しい照射を受けるダイバーター材料として有望視されている。そこで、そのような過酷な照射環境でのタングステンの特性が研究されている。さらに、一般に水素雰囲気中では金属の空孔生成エネルギーは低下するので、いわゆる空孔の超多量生成が観察される。本研究ではタングステン中の空孔の超多量生成を研究した。第一原理計算を使い空孔と水素の結合エネルギーを求めた。特に、熱平衡状態を仮定して空孔濃度の温度や水素濃度に対する依存性を計算した。

Tungsten has properties of high melting point, high sputtering resistance, and low hydrogen solubility. Therefore, tungsten shows promise as divertor armor tiles installed in a fusion reactor where the plasma facing materials are exposed to the most severe irradiation. So, the tungsten properties have been examined in such severe irradiation circumstance. In addition to it, so-called superabundant vacancy creation induced by hydrogen is observed due to the decrement of vacancy formation energy in the hydrogen circumstance. In the present work, the superabundant vacancy creation in tungsten is investigated. The binding energies are estimated by first-principle calculations. In particular, the dependence of vacancy concentration on the temperature and hydrogen concentration is calculated by assuming thermal equilibrium condition.

*Keywords: tungsten, hydrogen, fusion reactor, vacancy, first-principle calculations*

## 背景と目的

金属の強度や腐食性、耐久性といった性質は金属そのものの性質ではなく、格子欠陥の挙動から決まるものが多い。そこで金属中の格子欠陥(点欠陥・転位・界面など)の構造や不純物(水素・酸素・添加元素など)と欠陥との相互作用は重要な研究課題である。現在計画中の核融合実験炉 ITER で起こる照射損傷の構造や、プラズマから注入される水素(水素同位体)の吸蔵・捕獲に関する現象に関する研究にも格子欠陥が重要な役割を果たしている。特に、核融合炉では最も激しい照射を受けるダイバーターという部位がある。タングステンは高い融点、耐摩耗性、低い水素溶解度という特性を持ち、ダイバーターを作る材料として有望である。しかしながら、核融合炉のような強烈的な照射環境でもそのような良好な性質が維持できるかが問題となっており、実験や計算によるタングステンと水素に関する研究が盛んに行われている。本研究では、密度汎関数法に基づいた第

一原理計算を使って空孔の生成エネルギーや空孔と水素の結合エネルギーを求めた。さらに熱平衡状態を仮定することでタングステン中で起こる空孔の超多量生成[1]、またそのとき生成される空孔濃度の温度および水素濃度に対する依存性を計算した。

## 概要

### (1) 計算方法と結合エネルギー

本研究では第一原理計算の汎用コードである、Vienna ab-initio simulation package (VASP) を使って密度汎関数法に基づく計算を行った[2]。スーパーセルは  $3 \times 3 \times 3$  の BCC 格子で 54 個の格子点に空孔が 1 個含まれている。平面波の cut-off は 350eV、k 点密度は  $5 \times 5 \times 5$ 、収束条件は個々の原子に働く力が 0.003eV/Å 以下になるまで格子緩和を繰り返した。空孔と水素の総結合エネルギーは次のように定義した。

$$E_{\text{tot}} = E[\mathbf{M}_{n-1}\mathbf{V}] - E[\mathbf{M}_{n-1}\mathbf{H}_m\mathbf{V}] + m(E[\mathbf{M}_n\mathbf{H}^T] - E[\mathbf{M}_n])$$

ここで、 $E$  はスーパーセルの凝集エネルギー、 $M$ 、 $V$ 、 $H$  はそれぞれ金属原子、空孔、水素原子を表す。特に、 $H^T$  は金属に固溶した水素原子を表す。また  $n$  と  $m$  は金属原子の個数と水素原子の個数を表す。本計算のスーパーセルでは  $n = 54$ 、 $M$  はタングステンである。

**(2) 空孔中の水素の安定構造**

鉄やタングステンの結晶は BCC 構造を持っている。図 1(a) で示すように、BCC 構造の金属中に入る侵入型原子の代表的な安定位置は T サイトと O サイトである。計算によると水素が格子間原子として固溶する時には T サイトが安定である。一方で空孔に水素が捕獲される場合は図 1(b) のように O サイトの近傍の方が安定である。また、図のように水素は空孔に捕獲されると空孔の内表面に内側から吸着するような構造を持つ。これは複数個の水素が捕獲された時も同様である。

従来の定説では 2 個以上の水素が空孔に捕獲されても基本的に水素は空孔内部の O サイト近傍が安定であると考えられてきた。空孔内には 6 個の O サイトが存在するため、水素原子も 6 個まで捕獲されると考えられていた。その場合、6 個の水素の安定構造は図 2(a) のように正八面体構造をする。この考え方はほとんどの BCC 金属ではほぼ正しく第一原理計算による検証も済んでいる。しかし、タングステンは特別で図 2(b) のように 6 個の水素が正八面体からかなり歪んだ構造が基底状態になる。さらに、図 3 は水素の個数に対するタングステン空孔と水素の総結合エネルギーである。水素が 6 個以上でも結合エネルギーは増加し続け、12 個で最大になる。よってタングステン空孔中には水素は 12 個まで捕獲される[3,4]。

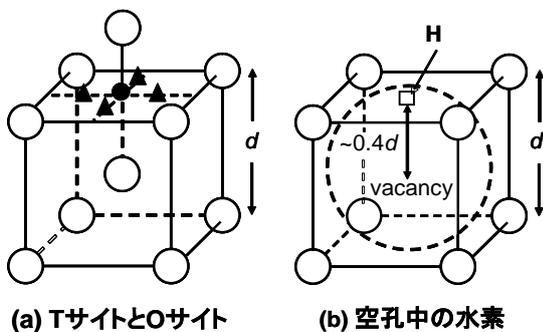


図1: (a) BCC 金属の T サイト(▲)と O サイト(●)。 (b) 空孔内の水素の安定な位置。  $d$  は格子定数。

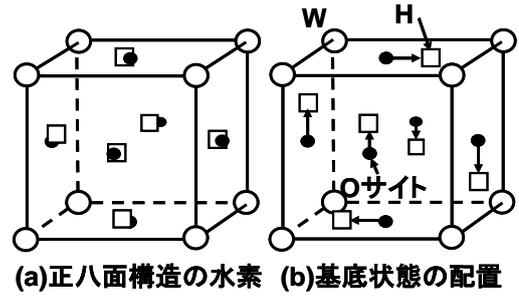


図2: (a) 6 個の水素が空孔内の O サイト近傍を占有し正八面体構造をとったもの。 (b) タングステン空孔内の 6 個の水素の基底状態。

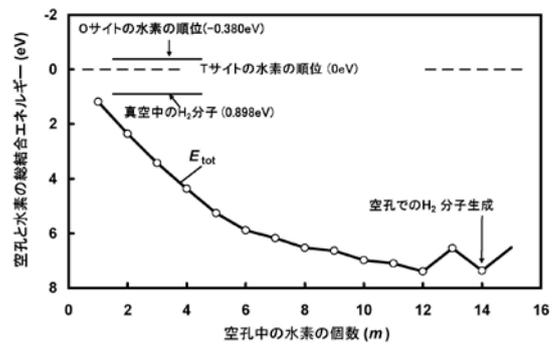


図 3: タングステン空孔と水素の結合エネルギー。 T サイトの水素を基準の 0eV にした。

**(3) 有限温度の効果**

第一原理計算は絶対0度の状態を対象にしている。しかし、実際には有限温度の効果が必要な役割をする。熱平衡状態を仮定し、自由エネルギーを導入することで温度の影響を導入することができる。

$$F = U - TS$$

ここで、 $U$  は内部エネルギーでこの系の場合は空孔形成エネルギー  $E_f$  から空孔と水素の結合エネルギーを引いたものである。ここで、 $E_f = 3.145\text{eV}$  と見積もられた[4]。

エントロピー  $S$  には振動などの様々な要素が貢献すると考えられる。しかし、本研究では簡単のために空孔や水素をどこの置かに関連した配置のエントロピーだけを考慮する。たとえば、タングステン原子の総数が  $N_0$ 、熱平衡で生成した空孔の個数を  $N$  とすると空孔を結晶内のどこに配置するかの場合の数は

$$N_0 + N C_N$$

配置のエントロピーを計算する式は複雑なのでここでは詳しくは記述しない。ただし、配置の全場合の数を  $\Omega$  とするとボルツマンの関係式よりエントロピーは次のように計算できる。

$$S = k_B \ln \Omega$$

### 結果および考察

タングステン中に生成される熱平衡空孔の密度は図 4 のようになる。空孔密度は結晶内の水素密度が大きいく程大きくなる。これは空孔と水素の結合エネルギーの分だけ空孔の生成エネルギーが低下し、空孔の超多量生成が起きていることを示している[1]。また図 4 によると、空孔密度は 300K の方が 900K よりも広い範囲で桁違いに大きくなる。水素が存在しない場合、空孔密度はボルツマン分布に従うので、温度が高いほど熱平衡空孔の密度が大きい。しかし、水素が存在するときは逆のことが起こる。これは水素が空孔に捕獲されるより、結晶全体に分布した方が配置のエントロピーが大きく、高温では自由エネルギーに大きく反映されるためである。

タングステンは本来、水素をほとんど溶解しない金属である。従って、大量の水素がその内部に侵入することはない。しかしながら、核融合炉では高エネルギーの水素(水素同位体)が高エネルギープラズマ粒子の形でタングステン内部に相当量侵入してくることが予想されている。実際にタングステンに水素を重照射した模擬実験では原子の個数比で数パーセント程度の水素がタングステンの内部に残ることが報告されている[5]。図 4 で予想した現象が実際に起きる可能性は十分ある。

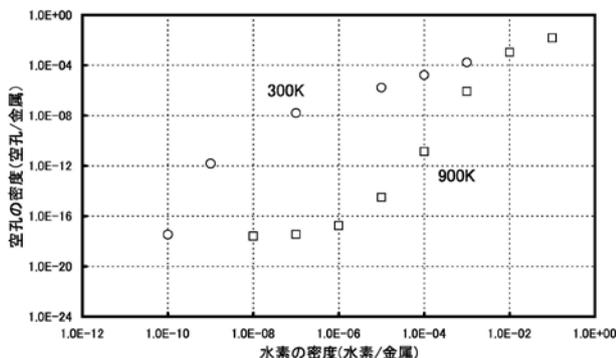


図 4: 300K と 900K におけるタングステン中の水素密度 (個数比) に対する空孔密度 (個数比)。

### まとめ、今後の課題

核融合炉の中でも最も激しい照射を受けるダイバーターの材料であるタングステンと水素に関する研究を行った。

- (1) 一般に BCC 金属の空孔には水素は最大で 6 個まで捕獲される。しかし、タングステンの空孔には絶対 0 度で 12 個もの水素が捕獲される。
- (2) BCC 金属の空孔内で水素は O サイト近傍が安定である。しかし、タングステン空孔では水素の数が増えると O サイトから外れた位置が安定である。
- (3) 熱平衡状態を仮定し有限温度での空孔密度とその温度や水素濃度に対する依存性を計算した。水素のために空孔の生成エネルギーが低下し、いわゆる空孔の超多量生成が起こる。

空孔に多くの水素が捕獲されることや空孔の超多量生成が起こることが、タングステンの核融合炉材料として不適格であるということには必ずしもならない。しかし、本研究のような数値計算を使って核融合炉に適した材料の研究開発をすることは今後の重要な課題である。現在、タングステンやモリブデンのような高融点・低水素溶解度の VI 族の遷移金属を主成分にした合金の研究が行われている。今後は合金中の水素や空孔生成に関する研究をしてゆきたい。

### 謝辞

東京工業大学学術国際情報センター共同利用推進室の皆様、特に松本豊さんには利用に関する相談に関してお世話になりました。また、本研究は科学研究補助金基盤研究 C(20560616)の援助を受けている。

### 引用文献

- [1] Y. Fukai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1640 (1994).
- [2] G. Kresse *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [3] K. Ohsawa *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 184117 (2010).
- [4] K. Ohsawa *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 094102 (2012).
- [5] V. Kh. Alimov *et al.*, J. Nucl. Mater. **375**, 192 (2008).