

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820435

研究課題名(和文)核融合炉ブランケット用機能性薄膜の液体リチウム鉛中水素同位体透過機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of hydrogen isotope permeation mechanism via liquid lithium-lead in functional coatings for fusion reactor blankets

研究代表者

近田 拓未(CHIKADA, Takumi)

静岡大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20614366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：核融合炉ブランケットにおける燃料生成・回収システムからのトリチウム透過損失を低減する研究として、鋼材上に成膜した酸化エルビウム薄膜試料を用いてリチウム鉛に接した状態で重水素透過試験を実施し、液体ブランケット環境におけるトリチウム透過低減被覆中の水素同位体透過挙動および化学挙動を調べた。液体リチウム鉛の存在によって気相とは異なる透過挙動が明らかになったことに加えて、酸化エルビウム薄膜上に作製した保護層による防食効果について知見を得た。

研究成果の概要(英文)：As a study on tritium permeation barrier in a fuel production and recovery system of a fusion reactor blanket, deuterium permeation measurements via liquid lithium-lead eutectic for erbium oxide coatings prepared on steel substrates have been performed to investigate hydrogen isotope permeation and chemical behaviors of tritium permeation barriers under liquid blanket environment. It was found that the permeation behavior via liquid lithium-lead was different from gas-phase permeation. In addition, the corrosion protection effect by the outer metal layer fabricated on erbium oxide coating has been indicated.

研究分野：先進エネルギー化学、核融合炉工学、トリチウム理工学

キーワード：トリチウム 水素 透過 リチウム鉛 薄膜 酸化エルビウム

1. 研究開始当初の背景

高い熱効率、炉構造の簡素化に有望とされ、ITER テストブランケットモジュールに導入予定の液体リチウム鉛 (Li-Pb) ブランケットは、高いトリチウム増殖性能、連続処理、水や空気との反応性の低さから現在世界の液体ブランケット研究の中心となっている。一方で、Li-Pb の低トリチウム溶解度に起因するトリチウム透過損失、および Li-Pb による構造材料の腐食の低減が、当該ブランケットシステムにおける重要な開発課題である。これらの課題を克服するために、筐体および配管にトリチウム透過および腐食を低減するために被覆処理を施すことが検討されており、1970 年代から現在まで酸化物、炭化物等の各種セラミックスが研究されてきた (文献)。しかし、透過低減性能は研究毎に 4 桁程度ばらつき、かつ Li-Pb による腐食の観点から、アルミニウム系被覆の他にはほとんど研究されていない状況にある。当該分野の問題は、過去の研究の多くが被覆の試作と性能評価のみに主眼が置かれ、薄膜の微細構造と水素透過挙動および液体金属中の化学挙動との対応関係が詳細に調べられておらず、被覆に求められる物理化学特性が統一的に理解されていないことであった。

2. 研究の目的

液体リチウム鉛 (Li-Pb) ブランケットシステムにおいて、構造材料からのトリチウムの透過損失とリチウム鉛による腐食はブランケット成立可否の鍵を握る致命的な問題である。トリチウム透過と腐食を低減するために、構造材料を機能性薄膜で被覆する技術が検討されている。本研究では、これまで非常に高い水素透過低減性能が確認されている酸化エルビウム被覆を用いて、液体リチウム鉛を介しての水素同位体透過挙動を調べることによって、より実用条件に近い環境下における被覆中の水素同位体透過機構を解明することを目的とする。また同時に、腐食低減に有望な被覆の多層化技術を進めることで、液体ブランケット開発に資する。

3. 研究の方法

図 1 にこれまでの研究で用いた気相型の重水素透過装置の概念図を示す。試料を挟んで真空容器を 2 つに分け、片側に重水素を一定圧力導入し、高真空中に連続排気しているもう片側に濃度勾配を駆動力に透過してきた重水素を四重極型質量分析計で測定する。試料は地面に対して垂直に設置しており、また細径の配管を使用しているため、液体金属を介して透過試験をするためには試料部の改造が必要となる。図 2 に改造後の試料部の概念図を示す。被覆試料が収まるように段差が施されているステンレス管に設置し、上下を溶接することによって真空を保つ。図 3 に試料溶接部の外観を示す。上部にはリチウム鉛を

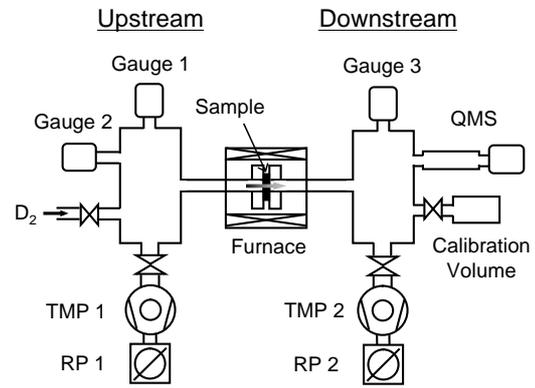


図 1 気相型水素透過装置の概念図

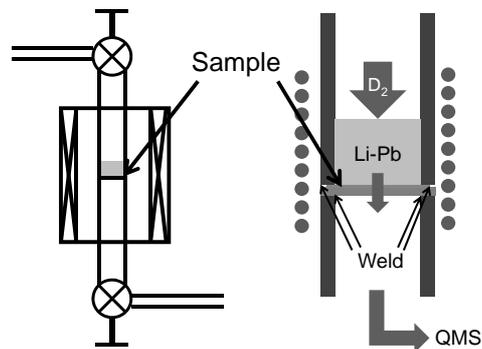


図 2 液相型透過装置試料部



図 3 液相型透過装置試料溶接部外観

導入のできるスペースがあり、未導入のガス透過および導入した液相透過試験の両者が実施可能となった。本研究では、基板に低放射化フェライト鋼 JLF-1 を用い、トリチウム透過低減被覆としてこれまでに詳細な透過挙動が調べられている真空アーク蒸着法で作製した酸化エルビウム試料 (膜厚 1.3 μm) および同様の酸化エルビウム薄膜上に鉄薄膜 0.3 μm をマグネトロンスパッタリング法で成膜した複層膜試料について、溶接によって試料体を作製し、透過試験に供した。

薄膜試料の重水素透過試験で得られる諸物理量は、単一材料中の固溶と拡散から導かれた次式で議論する。

$$J = P \frac{p^n}{d}, \quad (1)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right). \quad (2)$$

ここで、 J は単位面積、単位時間あたりの重水素透過量 ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)、 P は材料固有の重水素透過係数 ($\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-0.5}$)、 p は上流の重水素圧力 (Pa)、 d は試料厚さ (m)、 E_p は透過の活性化エネルギー (J mol^{-1})、 R は気体定数 ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 T は温度 (K) である。(1) 式の重水素圧力の指数 n は透過の律速過程を示しており、0.5 の場合は原子拡散律速、1 の場合は表面反応等の分子過程が律速であることが知られている。指数 n は、 J の圧力依存性から求めることができる。また、透過現象が熱活性化過程であることから、横軸を温度の逆数に取ったアレニウスプロットの傾きから E_p を議論することができ、膜組織を透過する際のエネルギー障壁の考察を行った。

4. 研究成果

(1) Er_2O_3 単層膜の水素透過挙動

図 4 に Er_2O_3 薄膜試料の重水素透過係数のアレニウスプロットを示す。未被覆の基板と比較して、薄膜試料の気相および液相 (Li-Pb) の透過係数は 1/2 程度であり、これまでの研究で得られた 3 桁程度の低減と比較して著しく低い透過低減性能を示した。これは、被覆部を通らずに溶接部を通して下流に透過した、または溶接加工時に被覆が損傷されたことを示唆している。一方、気相と液相における透過挙動を比較すると、液相の方が 2 倍程度高い透過係数を示した。加えて、重水素圧力の指数 n が気相では 0.62、液相では 0.58 とやや減少する傾向が見られ、気相の透過試験で存在していた被覆の損傷部に存在していた基板酸化物が Li-Pb に還元または溶解し基板表面が現れることで、透過係数が増加し、また原子拡散律速に近づいた可能性がある。この結果は、近年研究代表者によって実施された 500、1500 時間の Li-Pb 浸

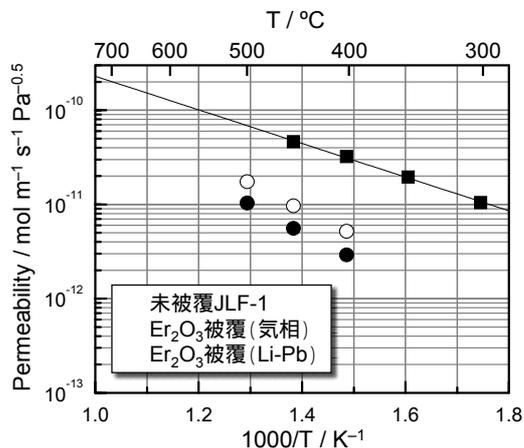


図 4 Er_2O_3 薄膜試料の気相および Li-Pb 中重水素透過係数の温度依存性

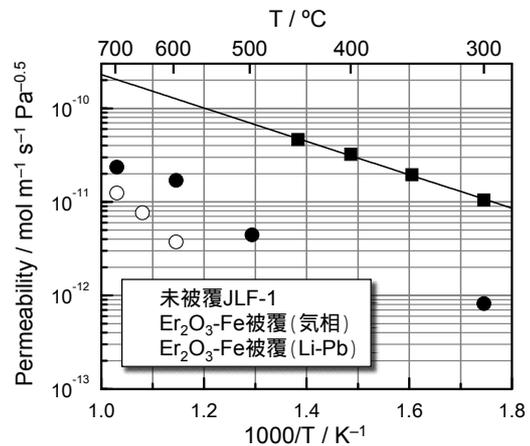


図 5 Er_2O_3 -Fe 複層膜試料の気相および Li-Pb 中重水素透過係数の温度依存性

漬後の Er_2O_3 被覆試料の透過試験結果と同等であった (文献)。

(2) Er_2O_3 -Fe 複層膜の水素透過挙動

図 5 に Er_2O_3 -Fe 複層膜試料の重水素透過試験結果を示す。気相の透過については 300 ~ 700 と広い温度範囲において基板に対して 1 桁程度の透過低減性能を示した。また、近似直線から計算した透過の活性化エネルギーは基板が 36 kJ mol^{-1} に対して 39 kJ mol^{-1} であり同程度であった。一方で、液体 Li-Pb 中の透過においては、導入した Li-Pb 量 (厚さ 10 mm) の関係から拡散時間が数日単位できわめて長く、600 以上の高温領域のみのデータ取得となった。重水素透過係数は気相中の透過と比較して 1/5 ~ 1/2 となり、また透過の活性化エネルギーは 86 kJ mol^{-1} であった。この変化は、Li-Pb への固溶および拡散のエネルギー障壁が寄与したと考えられる。重水素圧力の指数 n は気相で 0.63、液相で 0.89 となり、Li-Pb 中では複層膜の最表面の鉄が Li-Pb 溶存中の酸素不純物によって酸化することにより表面反応律速が寄与したものと考えられる。しかし、気相での透過係数は過去に得られた複層膜より 2 桁程度高いことから (文献)、鉄薄膜および試料外縁の酸化エルビウムが被覆されてない領域を速い速度で透過した可能性がある。一方で、過去に 600 での Li-Pb 浸漬試験によって酸化エルビウム薄膜の著しい損傷が見られたが (文献)、今回 700 までの Li-Pb 中の透過試験で腐食による透過係数の上昇は見られなかった。これは、鉄薄膜による Li-Pb 腐食低減によるものと考えられ、鉄薄膜の膜厚の有効性が示唆された。

< 引用文献 >

- G.W. Hollenberg et al., Fusion Engineering and Design, Vol.28, 1995, pp.190 - 208.
T. Chikada et al., Fusion Engineering and Design, Vol.88, 2013, pp.640 - 643.

T. Chikada et al., Journal of Nuclear Materials, Vol.442, 2013, pp.S592 - S596.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

Wei Mao, Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Hiroyuki Matsuzaki, Hydrogen isotope in erbium oxide: Adsorption, penetration, diffusion, and vacancy trapping, Fusion Engineering and Design, 査読有, Vol.92, 2015, pp.35 - 40,

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2015.01.002

Wei Mao, Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Hydrogen diffusion along grain boundaries in erbium oxide coatings, Journal of Nuclear Materials, 査読有, Vol.455, No.1 - 3, 2014, pp.360 - 365,

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.06.063

Ryuju Sato, Takumi Chikada, Hiroyuki Matsuzaki, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Kazuyoshi Sugiyama, Measurement of hydrogen isotope concentration in erbium oxide coatings, Fusion Engineering and Design, 査読有, Vol.89, No.7 - 8, 2014, pp.1375 - 1379,

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2014.01.074

Wei Mao, Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, First-principles study of hydrogen adsorption and permeation in reconstructed cubic erbium oxide surfaces, Fusion Engineering and Design, 査読有, Vol.89, No.7 - 8, 2014, pp.1294 - 1298,

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2014.03.019

Takumi Chikada, Masashi Shimada, Robert J. Pawelko, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Tritium permeation experiments using reduced activation ferritic/martensitic steel tube and erbium oxide coating, Fusion Engineering and Design, 査読有, Vol.89, No.7 - 8, 2014, pp.1402 - 1405,

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2014.01.024

Wei Mao, Takumi Chikada, Kenichiro Shimura, Akihiro Suzuki, Kenji Yamaguchi, Takayuki Terai, Adsorption of H atoms on cubic Er_2O_3 (001) surface: A DFT study, Journal of Nuclear Materials, 査読有, Vol.443, No. 1 - 3, 2013, pp.555 - 561,

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.08.017

[学会発表](計 25 件)

近田拓未、湯山健太、佐藤美咲、李小椿、

大矢恭久、リチウム鉛を介した酸化エルビウム薄膜中の重水素透過挙動、日本原子力学会 2015 年春の年会、2015 年 3 月 22 日、茨城大学日立キャンパス(茨城県・日立市)

Takumi Chikada, Misaki Sato, Kenta Yuyama, Xiaochun Li, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Freimut Koch, Yasuhisa Oya, Deuterium permeation in erbium oxide coating and RAFM steel via liquid Li-Pb alloy, 28th Symposium on Fusion Technology, 2014 年 10 月 2 日, San Sebastian (Spain)

Takumi Chikada, Kenta Yuyama, Misaki Sato, Xiaochun Li, Yasuhisa Oya, Hydrogen migration mechanism in erbium oxide coatings for tritium permeation barrier, 12th Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering, 2014 年 9 月 18 日, あざれあ(静岡県・静岡市)

Takumi Chikada, Kenta Yuyama, Misaki Sato, Xiaochun Li, Yasuhisa Oya, Hydrogen permeation barriers for advanced energy systems, 13th International Conference on Global Research and Education / Inter-Academia 2014, 2014 年 9 月 11 日, Riga (Latvia)

Takumi Chikada, Wei Mao, Ryuju Sato, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Hydrogen isotope permeation mechanism in erbium oxide coatings, 12th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials, 2014 年 6 月 3 日, 富山大学五福キャンパス(富山県・富山市)

[その他]

ホームページ等

<http://fusion.sci.shizuoka.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近田 拓未 (CHIKADA, Takumi)
静岡大学・大学院理学領域・講師
研究者番号: 20614366

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

毛 偉 (MAO, Wei)
佐藤 竜樹 (SATO, Ryuju)