

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05562

研究課題名(和文)トリチウム透過低減被覆中の水素同位体透過に対する放射線照射効果の解明

研究課題名(英文)Elucidation of irradiation effects on hydrogen isotope permeation in tritium permeation barrier coatings

研究代表者

近田 拓未(Chikada, Takumi)

静岡大学・理学部・講師

研究者番号：20614366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、核融合炉の燃料であるトリチウムの配管からの透過漏洩を低減するためのセラミックス被覆について、これまで知見が皆無だった種々の放射線による被覆中の水素同位体透過に与える影響を調べた。中性子照射を模擬するために、鉄イオンを用いて照射損傷を与えた被覆の微細構造と、重水素透過試験を実施した。重水素透過挙動に与える影響は、損傷量と加熱による回復のバランスが重要であることが明らかになった。ガンマ線照射効果については、世界で初めてガンマ線照射による重水素透過の増加を観測した。透過の増加率は線量率や試験温度に依存し、金属基板と比較して被覆試料では増加率が小さくなることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, irradiation effects on hydrogen isotope permeation have been investigated using ceramic coatings for tritium permeation barrier in fusion reactor fuel systems. Iron ion irradiation as a simulation of neutron irradiation was performed for the coatings followed by microstructural analysis and deuterium permeation measurements. It was found that the balance between displacement damage and damage recovery by heating largely affected on deuterium permeation behaviors. As for gamma-ray irradiation, the world-first increase in deuterium permeation under gamma-ray irradiation was detected. The increase rate depended on dose rate and test temperature. The coated samples showed a smaller increase rate, suggesting that ceramic coatings would assume not only a role as a tritium permeation barrier but also as a protection layer for irradiation.

研究分野：核融合学

キーワード：トリチウム 水素 透過 被覆 放射線照射

### 1. 研究開始当初の背景

実用化に向けて研究が進められている DT 核融合炉の燃料において、天然の存在量がきわめて少ないトリチウムは、炉心プラズマの周囲に敷設したブランケットで生産し、再び燃料として炉心に注入される燃料サイクルを成立させる必要がある。その中で、低放射化フェライト鋼やバナジウム合金といった核融合炉候補材料からのトリチウムの透過損失は、燃料回収率の著しい低下および放射性物質の安全性の観点からほぼすべてのブランケット概念に共通して解決すべき最重要課題の一つである。これを克服するために、ブランケット筐体および配管にトリチウム透過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材料が研究されてきた(引用文献①)。しかし、透過低減性能は研究毎に4桁程度ばらつき、被覆材料、成膜手法ともにいまだに確立されていない状況にある。

これまで研究代表者は、自己冷却型液体Liブランケットシステムで求められている化学的安定性の高い電気絶縁性薄膜として研究が開始された酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )を中心として、緻密で高結晶性という電気絶縁性と共通した性質が求められるトリチウム透過低減性へと展開して研究を進めてきた。被覆中の詳細な水素同位体透過機構を実験および計算機シミュレーションで解明してきた一方、残された重要課題として、ブランケット環境で避けられない放射線照射によるトリチウム透過への影響の解明がある。水素同位体は $\text{Er}_2\text{O}_3$ 被覆の結晶粒界を速く拡散することが先行研究によって明らかになっており(引用文献②)、中性子照射によって被覆に生じる欠陥や転移、および核反応生成物が、粒界の量や構造の変化や水素同位体との相互作用をもたらすことが考えられる。さらに、 $\gamma$ 線による被覆の励起にともなう透過挙動の変化についても、これまで知見はない。

以上のように、放射線照射による被覆中の水素透過挙動は、非照射状態における透過挙動と大きく異なる可能性があり、想定した透過低減性能が得られないおそれがある。さらに、放射線の種類によって被覆に生じる効果が異なることが想定されることから、体系的な検討が必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

核融合炉ブランケット筐体および燃料回収系の配管におけるトリチウム透過低減被覆として、これまで研究代表者によってセラミックス被覆について集中的な研究が行われ、高い水素透過低減性能と精密な透過機構が明らかにされた。一方で、核融合炉ブランケット近傍はきわめて強い放射線環境であるにもかかわらず、照射による金属材料および被覆中の水素透過挙動についての知見はほぼ皆無である。そこで本研究は、種々の放射線環境および照射損傷が材料中の水素透過挙動に与え

る影響を体系的に解明することによって、核融合炉燃料システム開発に貢献することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、トリチウム透過低減被覆としての研究の蓄積がある $\text{Er}_2\text{O}_3$ 被覆を中心に、中性子照射を模擬した重イオン照射と微細構造分析および照射後の重水素透過試験、また $\gamma$ 線照射下での重水素透過挙動を調べた。被覆の基板として、核融合炉構造材料候補である低放射化フェライト鋼平板を用いた。なお、 $\gamma$ 線照射下重水素透過試験は装置の動作確認およびガンマ線照射効果の比較のために、被覆試料の他に金属試料も実験に用いた。

重イオン照射は、京都大学エネルギー理工学研究所のタンデム加速器 DuET を用いて実施した。6.4 MeV または 1.42 MeV の鉄イオンを室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ にて、損傷密度が 0.01 $\sim 1$  dpa となるまで照射し、透過型電子顕微鏡による微細構造分析および重水素透過試験を行った。また、重水素透過試験後の被覆試料についても、微細構造観察を行った。

$\gamma$ 線照射環境下での水素同位体透過挙動の測定は、静岡大学理学部の $^{60}\text{Co}$  $\gamma$ 線照射装置を利用し、照射室内に重水素透過装置を構築することにより実施した。図1に $\gamma$ 線照射環境下重水素透過試験の見取り図を、また図2に重水素透過装置の概念図を示す。線源近くに試料部を配置し、配管を長くすることで、線量率を極力高くしつつ四重極型質量分析計(QMS)などの精密機器を $\gamma$ 線による損傷から保護している。透過の評価はQMSで測定される重水素のイオン電流値から行った。イオン

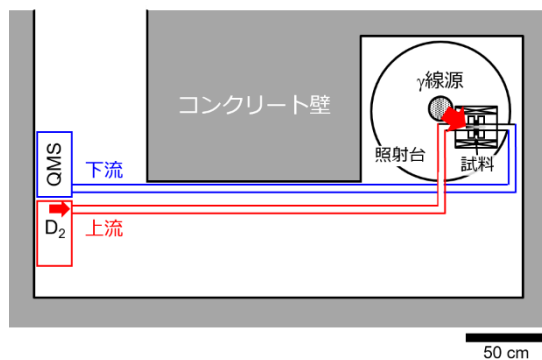


図1  $\gamma$ 線照射環境下重水素透過試験における機器のレイアウト

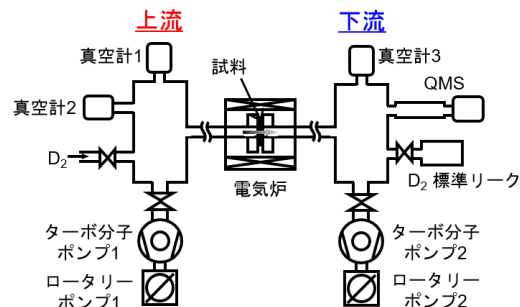


図2 重水素透過装置概念図

電流と重水素透過フラックスの較正は、重水素標準リークを用いて行った。

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した。

$$J = P \frac{p^{0.5}}{d} \quad (1)$$

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)である。重水素圧力の指数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であることを仮定している。また、指数は  $J$ の圧力依存性から求めることができ、本研究で用いる被覆試料についても 0.5 付近を示すことが確認されている。

#### 4. 研究成果

図3に試料温度 600°Cで 6.4 MeV の  $\text{Fe}^{3+}$ を照射した  $\text{Er}_2\text{O}_3$  被覆試料の重水素透過試験結果を示す。初期の 500°C以下では、損傷密度に応じて透過係数は大きく異なった。0.01 dpa の試料が 3 試料の中で一番低い透過係数を示したのに対し、0.1 dpa 損傷を与えた試料では 400°C以下で未照射の被覆試料に対して 1~2 桁高い透過係数が得られた。さらに、損傷密度を 1 dpa とした被覆試料では、未照射と同等の透過係数を示した。この差異は、照射による損傷の導入と、試料の加熱による損傷回復および粒成長が競合しているために起こったと考えられる。550°C以上では、3つの損傷量の異なる試料について、同等の透過係数が得られた。これは、高温での透過試験によって損傷の回復と粒成長が定常に達したためと考えられる。また、いずれの試料も未照射試料と比較して低い透過係数を示した。重水素は被覆中の結晶粒界を主に拡散することを考慮すると、損傷の導入とその後の加熱により、重水素をより透過しにくい粒界構造になったためと考えられる。

照射温度依存性を調べるために、マグネトロンスパッタリング法で成膜した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  被覆試料に対し、1.42 MeV の  $\text{Fe}^+$ を室温、300°C、600°Cで損傷密度がいずれも 1 dpa となるまで照射した。図4に室温で照射した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  被覆試料の断面 TEM 像を示す。多数のボイドが観察されるとともに、基板近くにアモルファス層が生成していることが明らかになった。このアモルファス層は、照射温度が高くなるにつれ膜厚が減少し、600°Cでは生成が認められなかった。これより、損傷密度が最も高くなる被覆-基板界面において、低温では回復が起こらなかったために結晶構造が乱れたのに対し、高温での照射は回復の効果が優位になることが示された。

$\gamma$ 線照射下重水素透過試験については、まず  $\gamma$ 線照射効果を明確に検出するために、金属試料を用いた動作確認を実施した。白金お

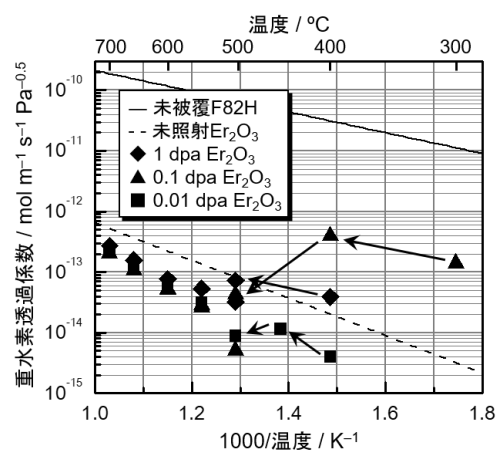


図3 600°Cにて 6.4 MeV の  $\text{Fe}^{3+}$ を照射した  $\text{Er}_2\text{O}_3$  被覆試料における重水素透過係数の温度依存性

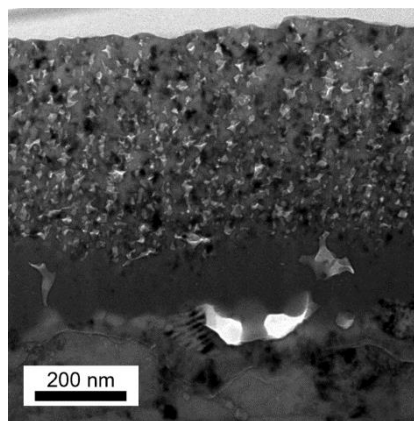


図4 室温で 1.42 MeV の  $\text{Fe}^+$ を 1 dpa 照射した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  被覆試料の断面 TEM 像

よびオーステナイト系ステンレス鋼を用いて  $\gamma$ 線照射下重水素透過試験を行ったところ、照射時に QMS の重水素を示すイオン電流値の上昇が二種類見られた。重水素未導入時に照射を始めた場合には、直ちにイオン電流値が上昇したが、照射終了後に直ちに元の値に戻った。一方、重水素を導入した状態で照射を始めると、2 時間程度の時間をかけて緩やかに上昇し、照射終了後同様に緩やかに元の値に戻った。照射による電子回路のノイズは照射開始後直ちに影響を及ぼすことが考えられるため、これらの結果から、重水素未導入時のイオン電流値の上昇はノイズによるものであり、重水素導入時の上昇は照射効果によるものと考えられる。したがって、照射前の透過フラックスが小さい場合、ノイズと照射効果が競合することになり、実際低温での照射試験では、ノイズの影響が無視できなかった。以上の現象を明らかにした上で、線源からの距離を変えることで線量率依存性を、また試験温度を変えることで温度依存性を調べた。図5にパラジウム (Pd) 被覆して表面酸化を防いだ低放射化フェライト鋼 F82H の各導入圧力における  $\gamma$ 線照射効果の温度依存性を示す。照射中の重水素透過フラックスの増加率

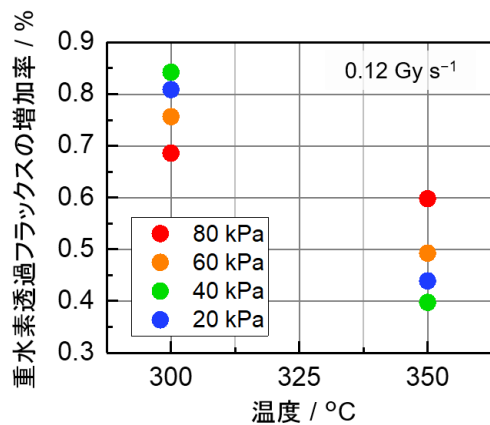


図5 Pd被覆したF82Hにおける $\gamma$ 線照射効果の温度依存性

は、明確に低温での試験で大きい値を示した。これより、低温ほど重水素透過に対する $\gamma$ 線照射効果が大きいことが明らかになった。また、 $\gamma$ 線源と試料の距離を変えることで線量率依存性を調べたところ、線量率と透過フラックスの増加率に正の相関が見られた。本研究で使用した $\gamma$ 線源の線量率は最大  $0.15 \text{ Gy s}^{-1}$  程度であったため、ITER ( $\sim 1 \text{ Gy s}^{-1}$ ) および原型炉 (数  $\text{kGy s}^{-1}$ ) での照射効果を推定するには、より高線量の照射体系が必要になると考えられる。さらに、照射直後に試料表面温度を測定すると、最大  $0.5^\circ\text{C}$  程度上昇し、照射後に徐々に照射前に戻る現象が見られた。これは、 $\gamma$ 線照射によって生成した電子が材料にエネルギーを伝達したことによるガンマヒーティングと考えられる。この温度上昇による透過の増加と照射中の透過フラックスの増加率、および時定数が対応したため、重水素透過に与える $\gamma$ 線照射効果は主にガンマヒーティングによるものと考えられる。

SS316 試料を用いた試験では、 $300^\circ\text{C}$  の試験後の  $500^\circ\text{C}$  での透過試験時に表面酸化に伴う透過フラックスの減少が見られた。この後、再び  $300^\circ\text{C}$  で試験を行うと、非照射時の透過フラックスだけでなく $\gamma$ 線照射時の透過フラックスの増加率も減少した。これは、表面の酸化によって $\gamma$ 線照射効果が小さくなったことを示唆している。同様に、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  被覆試料においても未被覆基板と比較して $\gamma$ 線照射効果が小さかった。照射後の被覆試料の温度上昇についても小さくなったことから、被覆試料ではガンマヒーティングが小さくなる可能性がある。

以上を通して、本研究では、重イオンおよび $\gamma$ 線の照射が金属材料およびトリチウム透過低減被覆中の水素同位体透過挙動に与える影響を明らかにした。

#### <引用文献>

- ① G. W. Hollenberg et al., "Tritium/hydrogen barrier

development", Fusion Engineering and Design 28 (1995) 190-208

- ② T. Chikada et al., "Microstructure change and deuterium permeation behavior of erbium oxide coating", Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 1241-1244.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計20件)

- ① Takumi Chikada, Hikari Fujita, Jan Engels, Anne Houben, Jumpei Mochizuki, Seira Horikoshi, Moeki Matsunaga, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Sosuke Kondo, Kiyohiro Yabuuchi, Thomas Schwarz-Selinger, Takayuki Terai, Yasuhisa Oya, "Deuterium permeation behavior and its iron-ion irradiation effect in yttrium oxide coating deposited by magnetron sputtering", Journal of Nuclear Materials, 査読有, in press, (2018).

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.06.008

- ② Takumi Chikada, Hikari Fujita, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Takayuki Terai, Yasuhisa Oya, "Deuterium permeation through monoclinic erbium oxide coating", Fusion Engineering and Design, 査読有, in press, (2018).

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.06.001

- ③ Hikari Fujita, Takumi Chikada, Jumpei Mochizuki, Seira Horikoshi, Moeki Matsunaga, Teruya Tanaka, Takayuki Terai, "Deuterium permeation through metals under  $\gamma$ -ray irradiation", Fusion Engineering and Design, 査読有, 133 (2018) 95-98.

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.070

- ④ Takumi Chikada, Moeki Matsunaga, Seira Horikoshi, Jumpei Mochizuki, Hikari Fujita, Yoshimitsu Hishinuma, Kanetsugu Isobe, Takumi Hayashi, Takayuki Terai, Yasuhisa Oya, "Fabrication technology development and characterization of tritium permeation barriers by a liquid phase method", Fusion Engineering and Design, 査読有, in press, (2018).

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.01.054

- ⑤ Takumi Chikada, Hikari Fujita, Moeki Matsunaga, Seira Horikoshi, Jumpei Mochizuki, Cui Hu, Freimut Koch, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Yasuhisa Oya, "Deuterium permeation behavior in iron-irradiated erbium oxide coating", Fusion Engineering

and Design, 査読有, 124 (2017) 915-918.

DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.01.016

藤田 光 (FUJITA, Hikari)

松永 萌暉 (MATSUNAGA, Moeki)

[学会発表] (計 109 件)

- ① Takumi Chikada (他 13 名、研究代表者 1 番目), “Deuterium permeation behavior and its iron-ion irradiation effect in yttrium oxide coating deposited by magnetron sputtering”, 18th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2017.
- ② Hikari Fujita, Takumi Chikada (他 6 名、研究代表者 8 番目), “Direct measurement of  $\gamma$ -ray irradiation effect on deuterium permeation through reduced activation ferritic steel and erbium oxide coating”, 18th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2017.
- ③ Takumi Chikada (他 5 名、研究代表者 1 番目), “Deuterium permeation through monoclinic erbium oxide coating”, 2nd Asia-Pacific Symposium on Tritium Science, 2017.
- ④ Hikari Fujita, Takumi Chikada (他 5 名、研究代表者 2 番目), “Deuterium permeation through metals under gamma-ray irradiation”, 2nd Asia-Pacific Symposium on Tritium Science, 2017.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<https://wpp.shizuoka.ac.jp/chikadalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近田 拓未 (CHIKADA, Takumi)

静岡大学・理学部・講師

研究者番号: 20614366

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

堀越 清良 (HORIKOSHI, Seira)

望月 惇平 (MOCHIZUKI, Jumpei)