

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：12601  
 研究種目：研究活動スタート支援  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23860017  
 研究課題名（和文） 多層化による核融合炉ブランケット配管用トリチウム透過防止膜の高度化研究  
 研究課題名（英文） Development of multilayer coatings for tritium permeation barrier in fusion blankets  
 研究代表者  
 近田 拓未（CHIKADA TAKUMI）  
 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号：20614366

研究成果の概要（和文）：核融合炉ブランケットにおいて、トリチウムの透過漏洩は燃料サイクル成立性とトリチウム安全性の観点から最も重要な検討課題の一つである。本研究では、配管等からのトリチウムの透過損失を低減するための技術として、トリチウム不透過性の薄膜を多層化することによる高性能化の検討を行った。これまで多くの精密な透過挙動が得られている酸化エルビウム薄膜を基礎に、酸化エルビウム薄膜上に鉄を蒸着させ複層化した試料について、水素透過挙動および液体リチウム鉛共存性を調べた。水素透過試験においては複層膜の各層が透過挙動に独立に寄与することが明らかになり、ブランケットの要求に応じたトリチウム透過防止膜の設計可能性を示した。液体リチウム鉛共存性試験では、鉄薄膜によって腐食速度が低減されたことから、保護膜による長寿命化の有効性が明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Tritium permeation through structural materials at fusion reactor blankets is one of the most crucial issues because it can lead to loss of fuel and other radiological hazards. In this study, deuterium permeation experiments and lithium-lead compatibility tests have been performed on  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -metal (two-layer) coatings to further the discussion of permeation and corrosion behaviors on multilayer coatings. Deuterium permeation of the coatings showed that surface-oxidized metal layer influenced permeability, indicating that higher permeation reduction factors and reliability can be obtained by layering ceramic-metal structures. Compatibility tests proved that the corrosion rate of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Fe coatings was lower than that of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  coatings.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：トリチウム、水素、ブランケット、薄膜、酸化エルビウム

## 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サイクルを成立させる必要がある。その中で、500℃以上の高温におけるブランケット配管からのトリチウムの透過損失は、燃料回収率の低下および炉外作業員の被曝の観点から解決すべ

き最重要課題の一つである。この課題を克服するために、容器および配管内面に水素透過を低減する薄膜を設置する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水素透過防止性能を示すことが報告されている。しかし、研究毎に透過防止性能は4桁程度分散しており、またこの性能は粉末焼結体よりも数桁低いものであった。当該分野の明らかな問題は、過去の研究の多くが薄膜の試作と水素透過防止性能の検討のみに主眼が置かれ、薄膜の微細構造と水素透過挙動の対応関係が詳細に調べられておらず、薄膜中の水素透過メカニズムが統一的に解明されていないことである。

研究代表者は、高い熱効率とコンパクトな構造で有望と考えられている液体金属リチウム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防止性へと展開して研究を進めてきた。これまで、気相法と液相法によって均一な薄膜が作製され、微細構造の分析と高感度の水素同位体透過試験によって数々の水素透過挙動が解明された。中でも、薄膜の結晶粒径が大きくなるほど透過防止性能が向上したこと、基板両面に成膜した試料が世界最高性能の透過防止性能(873 Kで基板の  $1/10^5$ )を示したことなどは、これまで点在していた当該分野の研究結果を一貫した理論で説明し、かつ実機における成膜手法として適用可能性を示したきわめて重要な成果であった。また、両面成膜によってきわめて高い透過防止性能が得られたことから、セラミック薄膜に金属の中間層を挟むことで多層化することによる大幅な性能および信頼性の向上が提言された。セラミックスと金属による薄膜の多層化によって、固溶・拡散過程を多く作ることによる透過防止性能の大幅な向上のみならず、その強い還元性から共存材料が著しく限られる液体金属との接触面を金属膜にすることによって化学的共存性の向上が望め、多くのブランケットシステムで適用可能のより信頼性の高いトリチウム透過防止膜が開発可能であると考えられた。

## 2. 研究の目的

本研究は、いまだ実用に供しうる高い性能と信頼性を有する薄膜材料および成膜手法は確立されておらず、また薄膜中のトリチウム透過機構の解明がいまだ不十分であるトリチウム透過防止膜について、近年見出された透過防止膜の多層化による高性能、高信頼性の付与に着目し、実機導入を目指した成膜手法を開発すると同時に、多層膜中の水素同

位体透過機構を解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

多層膜の作製として、まず、基板側からセラミックスー金属の順に成膜を実施した。基板として核融合炉の有力な構造材料候補である低放射化フェライト鋼 (F82H および JLF-1) を基板に用い、1層目には、これまでの研究で均一で剥離がなく、973 K までの熱サイクル下で劣化しないことが示されている  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜を真空アーク蒸着法によって成膜した。2層目の金属膜は、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の熱膨張係数に近い値を持つ Fe および Er を材料として、低温で均一な成膜が可能なスパッタリング法を用いて成膜した。多層膜が形成されているかは、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた断面観察によって確認した。また、界面で層同士の反応が起こっていないかを X線回折によって解析した。

薄膜試料の水素透過挙動の検討は、図1に示す水素透過装置によって実施した。メタルシールで試料を挟み込み、両側を  $10^{-6}$  Pa 以下まで排気した後、装置左側(上流)に  $10^3 \sim 10^5$  Pa の範囲で高純度の重水素を導入し、電気炉で加熱された試料部から透過した重水素量の経時変化を装置右側(下流)の四重極型質量分析計 (QMS) で測定する仕組みである。この試験で得られる諸物理量は過去に検討された単一材料中の固溶と拡散から導かれた次式で議論する。

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

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

ここで、 $J$ は単位面積、単位時間あたりの水素透過量 ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ )、 $P$ は材料固有の水素透過係数 ( $\text{mol/m s Pa}^{0.5}$ )、 $p$ は上流の水素圧力 (Pa)、 $d$ は試料厚さ (m)、 $E_p$ は透過の活性化エネルギー ( $\text{J/mol}$ )、 $R$ は気体定数 ( $\text{J/mol K}$ )、 $T$ は温度 (K) である。上式は試料中を水素原子が拡散律速で移動する時を仮定した場合である

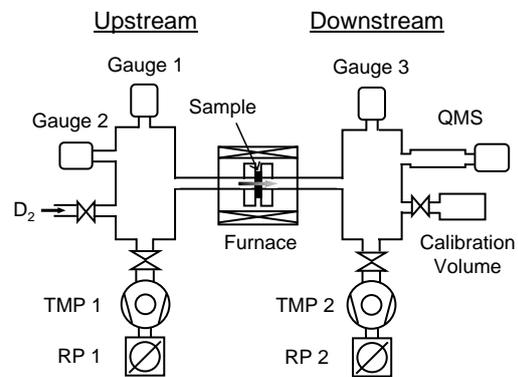


図1 水素透過装置概念図

が、 $J$ の圧力依存性から  $p$ の指数部を求めることで透過の律速過程を検討することができる。また、透過現象が熱活性化過程であることから、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。

さらに、多層膜試料のブランケット環境における健全性を評価した。熱サイクル下での透過挙動の変化は、最高温度 700°Cで透過試験を行い、試験後直ちに電気炉の電源を切り、空冷にて室温まで急冷した。これを繰り返して熱サイクルの影響を調べた。液体リチウム鉛 (Li-Pb、代表的な組成は  $\text{Li}_{15.7}\text{Pb}_{84.3}$ ) との共存性試験では、ブランケットの適用温度である 673~873 Kにおいて 100~1500 時間の浸漬試験をステンレス容器に密閉して行い、試験後表面分析を通して腐食生成物の有無や薄膜組織の健全性について議論した。

#### 4. 研究成果

作製後の  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Fe および Er 複層膜の断面像を図 2 に示す。Fe と Er で成膜速度が大きく異なり、Fe では 15 分間の成膜で 30 nm 程度のきわめて薄い層であるのに対し、Er では 2  $\mu\text{m}$  程度の膜厚となることが SEM 観察によって明らかになった。これは、Fe が磁性体であり、成膜時に生成されるアルゴンプラズマと干渉したためと考えられる。しかしながら、元素マッピングにより、Fe 層はくまなく  $\text{Er}_2\text{O}_3$  層を覆っていることが確認された。

図 3 に、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Fe 薄膜試料の水素透過係数の温度変化を示す。透過試験を繰り返す毎に

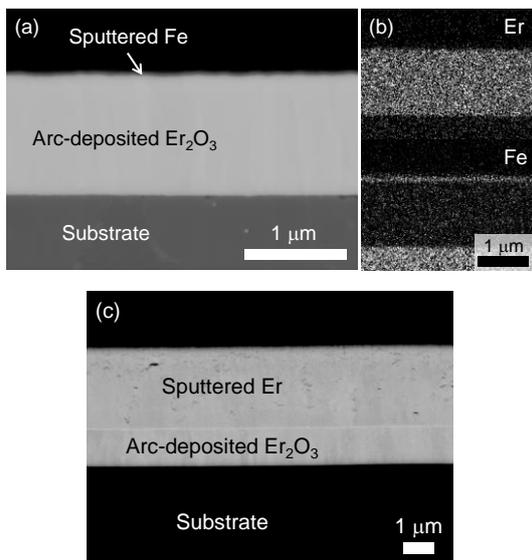


図 2  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜上に Fe および Er をスパッタリング法で成膜した複層膜試料の断面 SEM 像 (a) $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Fe 複層膜試料 (b)(a) の元素マッピング図 (c) $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Er 複層膜試料

透過係数が減少し、最終的に基板に対して約 1/5000 の透過防止性能を示した。これは過去に得られている  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜のみの場合 (1/1000) と比べて高い性能であった。透過フラックスの圧力依存性を調べたところ、表面反応律速が確認され、表面観察および X 線回折結果から、表面の Fe 層の酸化が示唆された。加えて、アレニウスプロットの傾きから透過の活性化エネルギーを求めたところ、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  単層膜の場合よりも高かったことから、酸化された Fe 層の透過挙動への寄与が示された。一方で、873 K 以下で透過試験を行った試料は、表面の Fe 層が酸化されず、水素透過係数は Fe 層のない  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜試料と同様の結果であった。したがって、透過挙動において  $\text{Er}_2\text{O}_3$  層と Fe 層は独立に寄与したと考えられる。なお、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Er 複層膜では、973 K までの透過試験においても  $\text{Er}_2\text{O}_3$  単層膜の場合と同等の透過防止性能を示した。さらに、透過試験後の元素分析によって、成膜した金属 Er は試験中に全て  $\text{Er}_2\text{O}_3$  に酸化されたことが明らかになったことから、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の単層膜に変化したために透過防止性能が向上しなかったと考えられる。以上より、独立に透過に寄与する多層構造を制御することによって、要求される性能を各層に分配できる可能性がある。これは、トリチウム透過防止膜の設計において材料の組み合わせに広がりをもたらすことを示唆している。

図 4 に静置場 Li-Pb 浸漬試験後の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  単層膜試料における水素透過試験結果を示す。500 h の浸漬では基板に対して 1/1000 という過去に得られている浸漬前の透過防止性能と同等の値であったため、薄膜の透過防止性能は劣化しなかったと考えられる。一方で、1505 h 後では透過防止性能は基板の 1/10 程度まで低下し、腐食や剥離による薄膜の劣化を

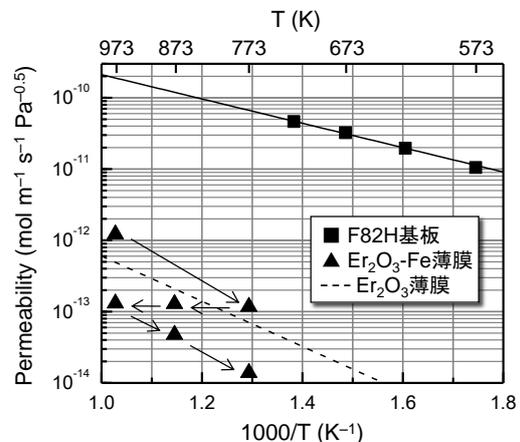


図 3 F82H 基板および  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (1.3  $\mu\text{m}$ )-Fe (30 nm) 薄膜試料の水素透過係数の変化

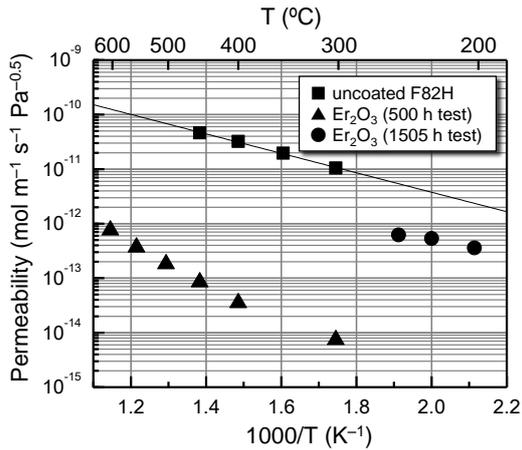


図4 773 K、500 h および 1505 h の Li-Pb 浸漬試験後に実施した  $\text{Er}_2\text{O}_3$  単層膜試料の水素透過試験結果

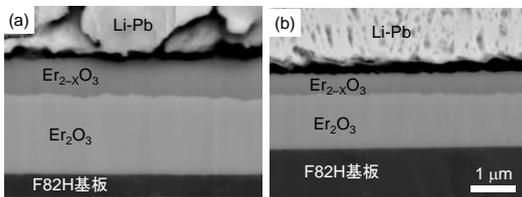


図5 823 K、500 h の Li-Pb 浸漬試験後の薄膜試料の断面 SEM 像 (a)  $\text{Er}_2\text{O}_3$  単層膜 (b)  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Fe 複層膜

示した。以上より、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ のみでは 773 K 以上において液体 Li-Pb ブランケットによる腐食を受けるため、保護技術等が必要になると考えられる。複層膜の液体ブランケットとの共存性試験では、873 K においては 100 h の浸漬でも薄膜の剥離が見られ、試験片側面の基板-薄膜界面の腐食が示唆された。また、773 K 以上で 500 h および 1500 h の浸漬後、図5に示すように薄膜中の Er が Li-Pb 接触面から喪失していくことによって腐食が進行することが見出された。加えて、図5からは腐食速度の評価もなされ、823 K、500 h の腐食試験後の分析より  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜において 1  $\mu\text{m}$  の膜厚の減少が見られたが、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Fe 複層膜試料では有意な減肉が認められなかったことから、Fe 層による腐食速度低減の可能性を示した。また、Fe 層が消失したのは脆い酸化物に変化した後に腐食された可能性があるため、複層膜の長寿命化には Li-Pb 中の溶存酸素の制御が重要であると考えられる。

## 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 3 件)

- 1) Takumi Chikada, Akihiro Suzuki,

Freimut Koch, Hans Maier, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Fabrication and deuterium permeation properties of erbia-metal multilayer coatings, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 掲載決定, 印刷中 (2013)

doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.084.

- 2) Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Freimut Koch, Compatibility of erbium oxide coating with liquid lithium-lead alloy and corrosion protection effect of iron layer, Fusion Engineering and Design, 査読有, 掲載決定, 印刷中 (2013)

doi: 10.1016/j.fusengdes.2013.03.075

- 3) Takumi Chikada, Shunya Naitoh, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Teruya Tanaka, Takeo Muroga, Deuterium permeation through erbium oxide coatings on RAFM steels by a dip-coating technique, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 掲載決定 (2013).

[学会発表] (計 6 件)

- 1) Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Freimut Koch, Hans Maier, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Fabrication and deuterium permeation properties of erbia-metal multilayer coatings, 15<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials, October 16-22, 2011, Charleston, U.S.A.
- 2) Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Hans Maier, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Development of Tritium Permeation Barrier by Ceramic-Metal Multilayer Structures, Plasma Conference 2011 (プラズマ・核融合学会第 28 回年会), November 22-25, 2011, 石川県立音楽堂.
- 3) 近田拓未, 鈴木晶大, Freimut Koch, Hans Maier, 寺井隆幸, 室賀健夫, 多層膜における水素同位体透過と液体リチウム鉛中化学挙動, 日本原子力学会「2012 年春の年会」, 2012 年 3 月 28~30 日, 福井大学.
- 4) Takumi Chikada, Shunya Naitoh, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Teruya Tanaka, Takeo Muroga, Deuterium permeation through erbium oxide coatings on RAFM steels by dip-coating technique, 2nd Joint IAEA-EC Topical Meeting on Development of New Structural Materials for Advanced Fission and

Fusion Reactor Systems, April 16-20, 2012, Ispra, Italy.

- 5) 近田拓未, 内藤駿弥, 鈴木晶大, 寺井隆幸, 室賀健夫, ディップコーティング法で作製した酸化エルビウム薄膜中の水素同位体透過挙動, 日本原子力学会「2012年秋の大会」, 2012年9月19~21日, 広島大学.
- 6) Takumi Chikada, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, Takeo Muroga, Freimut Koch, Compatibility of Er203-Fe two-layer coating with liquid lithium-lead alloy, 27th Symposium on Fusion Technology, September 24-28, 2012, Liège, Belgium.

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/takumichikada/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近田 拓未 (CHIKADA TAKUMI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：20614366