

[18005]

水素同位体透過低減性セラミックス被覆における照射損傷およびヘリウムの影響 Effects of Irradiation Damage and Helium to Hydrogen Permeation Barrier Ceramics Coating

近田拓未 ^{#A)}, 中村和貴 ^{A)}, 藤田光 ^{B)}, 叶野翔 ^{B)}, 松永萌暉 ^{A)}, 木村圭佑 ^{A)}, 毛偉 ^{B)}, 寺井隆幸 ^{B)}
Takumi Chikada ^{#A)}, Kazuki Nakamura ^{A)}, Hikari Fujita ^{B)}, Sho Kano ^{B)}, Moeki Matsunaga ^{A)}, Keisuke Kimura ^{A)},
Wei Mao ^{B)}, Takayuki Terai ^{B)}

^{A)} Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University

^{B)} School of Engineering, The University of Tokyo

Abstract

Tritium permeation barrier (TPB) has been intensively developed using ceramic coatings for several decades in order to mitigate tritium permeation through structural materials in a fusion reactor fuel system. It is expected that the coatings are exposed to the severe neutron irradiation environment where the accumulation of helium (He) produced by nuclear reactions as well as the introduction of irradiation damage arises in the reactor. In this study, effects of He implantation and iron (Fe)-ion irradiation on microstructure and hydrogen isotope permeation in yttrium oxide coatings have been investigated through microstructure analyses and deuterium permeation tests before and after Fe single irradiation and Fe/He combined irradiation tests. In the irradiated samples, the formation of irradiation defects such as voids and amorphous layers was confirmed, and a layer with few voids was also observed. In particular, He bubbles might form in the Fe/He-irradiated sample. A drastic decrease of the permeation flux was confirmed at higher temperature in the irradiated samples in comparison with the unirradiated sample, indicating that the irradiation defects prevented grain growth and/or crystallization at low temperature. The permeation flux at 550 °C in the irradiated samples was 1/10 of that in the unirradiated sample. The layer with few voids would contribute to the high permeation reduction performance.

Keyword: tritium, permeation, ceramics, ion irradiation

1. 緒言

核融合炉ブランケットシステムの実用化に向けて、燃料トリチウムの炉外への透過漏洩は周辺環境の汚染や燃料効率の観点から深刻な問題となっている。このようなトリチウム課題の解決策の一つとして、配管およびブランケット筐体へトリチウム透過低減用セラミックス被覆を施すことが検討され、ここ数十年で被覆の研究開発が盛んに行われてきた。これまで、被覆内の詳細な水素同位体透過挙動やトリチウム増殖材との反応性が明らかにされている。また、炉内では構造材料が高線量の中性子線や γ 線等の様々な放射線からの照射を受けることが想定されるため、近年では被覆に対する放射線照射効果に関する研究も進められている[1-7]。特に他の被覆材料に比べて優れた放射化特性を有する酸化イットリウム(Y_2O_3)被覆に対して、炉内の中性子線による照射損傷を模擬するための重イオン照射試験が多数実施されており、被覆の微細構造や水素同位体透過挙動に対する照射効果に関する多数の知見が得られている[5,8]。しかし、実機環境では種々の放射線による照射影響のみならず、核反応により生成したヘリウム原子核(α 粒子)が被覆の微細構造や水素同位体透過挙動に影響を及ぼす可能性があることから、炉内でのセラミックス被覆の実用化のためには、放射線による照射損傷とヘリウム原子核の被覆内滞留影響を同時に調査する必要がある。そこで本研究では、マグネトロンスパッタリング法により作製した Y_2O_3 被覆試料に対して、鉄(Fe)イオン単独照射および鉄イオン/ヘリウム(He)イオン複合照射試験を

行い、その後の微細構造分析および重水素透過試験を通して、 Y_2O_3 被覆における重イオン照射およびヘリウム複合照射効果について調査した。

2. 実験方法

2.1 被覆試料の作製

低放射化フェライト鋼 F82H (Fe-8Cr-2W、25 mm² × 0.5 mm) 平板に、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて膜厚 650 nm 程度の Y_2O_3 を非加熱状態で蒸着した。蒸着後の試料に対して、不純物除去と被覆の粒成長及び結晶化の促進を目的として、高真空下 ($< 10^{-5}$ Pa) で 600 °C、24 時間の熱処理を実施し、これを被覆試料とした。

2.2 照射試験

被覆試料に対して、量研高崎 TIARA の 3 MV タンデム加速器および 400 kV イオン注入装置を利用した、単独 Fe 照射および Fe/He 複合照射試験を実施した。鉄イオンの入射エネルギーは 6.4 MeV、ヘリウムイオンの入射エネルギー 100 keV であり、またフルエンスはそれぞれ $1.7 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ 、 $4.1 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ であった。照射シミュレーションコード SRIM-2013 により算出した Fe 照射による照射損傷分布を図 1 に示す。Fe 照射による被覆内の損傷密度は 0.5 dpa、ヘリウム注入量は最大 2600 appm と見積もられた。

[18005]

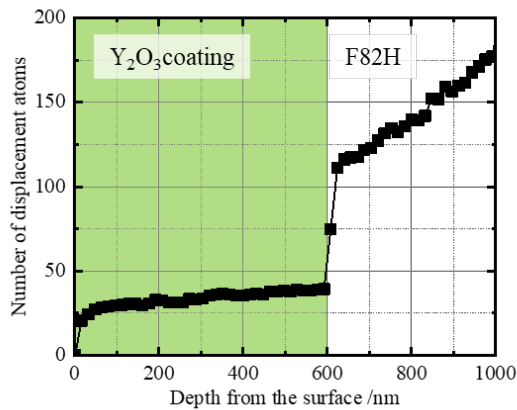


Figure 1. Depth profile of irradiation damage by 6.4 MeV Fe ions in the coated samples.

2.3 試料分析

非照射試料および各照射試料に対して、集束イオンビーム（FIB）を用いた試料加工を施した後、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて微細構造分析を行った。また、被覆内の水素同位体透過挙動を調査するために、ガス透過法による重水素透過試験を行った。透過試験は導入圧力を 10~80 kPa、試験温度を 300~550 °C に設定して行った。

3. 結果と考察

3.1 微細構造分析

図 2 に非照射試料および単独照射、複合照射した被覆試料の断面 TEM 像を示す。非照射（熱処理後）試料は粒状の結晶構造を示し、被覆全体が結晶質で構成されていた。一方でいずれの照射試料においても、結晶層中に多数のボイドと界面付近にアモルファス層の形成が確認された。また結晶層とアモルファス層の間にボイドをほとんど含まない結晶層（中間層）が形成した。さらに結晶粒径が照射前後で増加していることが示唆された。高エネルギー鉄イオン照射によって、ボイドやアモルファス層といった照射欠陥の導入のみならず、クーロン散乱に伴う格子振動を介したエネルギー付与により、照射誘起粒成長が進行したと考えられる。中間層は粒成長に伴い、ボイドが結晶層やアモルファス層に移動もしくは消失したことで形成したとみられる。

単独照射および複合照射試料の詳細な比較のために、被覆領域を拡大した TEM 像を図 3 に示す。単独照射試料で見られるボイドは先行研究で確認されたものと同様の形状であったが、複合照射試料中にみられるボイドは、内部に多数の微小な隙間を含有していることが確認された。単独 Fe 照射ではボイドやアモルファス層といった単純な照射欠陥が形成するのみであったのに対して、Fe/He 複合照射では鉄イオン照射によって導入された多量のボイドと被覆内に注入された He イオンが結合し、He バブルを形成したと考えられる。このような He バブルは結晶層全体に広く観察され、特に表面付近に多数見られた。単独照射で形成した照射欠陥の水素同位体透過挙動

に与える影響は先行研究により明らかとなっているが、複合照射によって形成した He バブルも同様に水素同位体透過挙動に影響を及ぼす可能性がある。

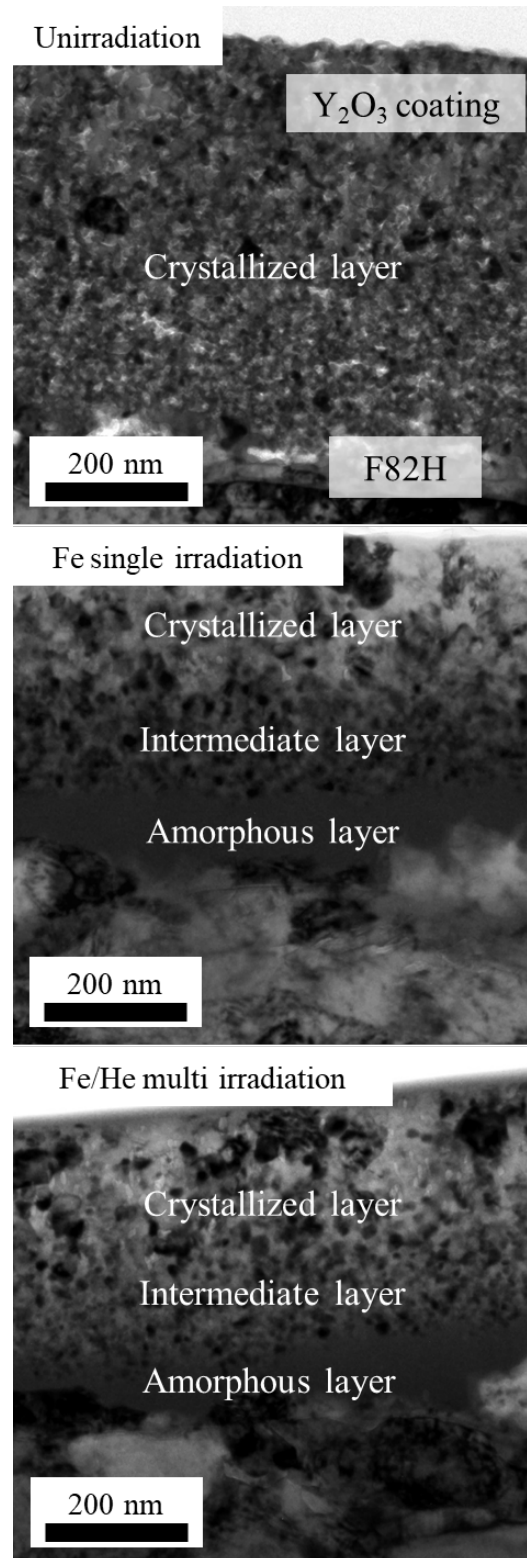


Figure 2. Cross-sectional TEM images of the unirradiated and irradiated samples under each condition.

[18005]

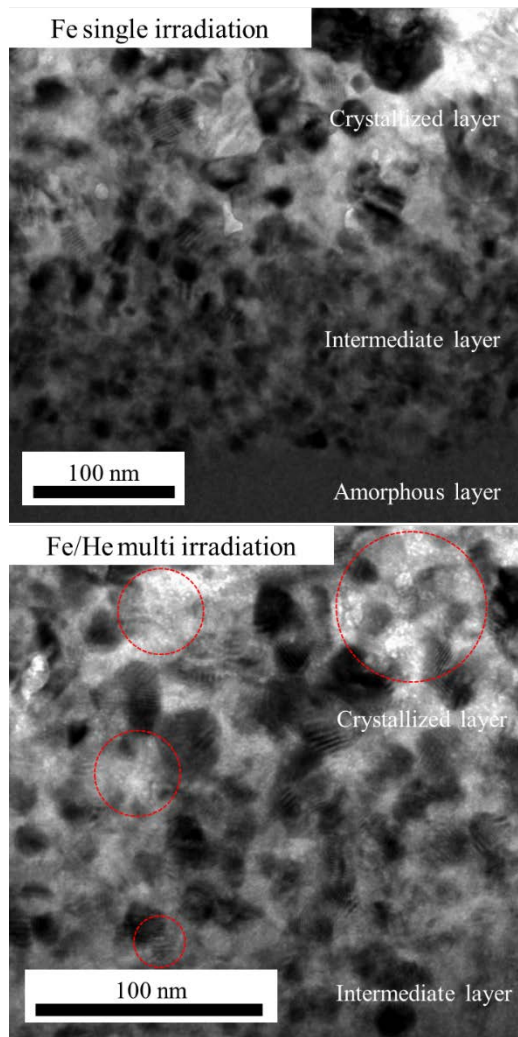


Figure 3. Enlarged TEM images of the irradiated samples under each condition.

3.2 重水素透過試験

図 4 に各被覆試料に対する重水素透過試験の結果を示す。試験開始時 300 °C においては各試料中の重水素透過フラックスに有意な差は見られなかった。その後 400 °C に昇温したところ、全ての試料において透過フラックスの上昇が確認されたことから、この温度領域では被覆の構造変化は起こっておらず、温度に依存して透過フラックスが増加したと考えられる。試験温度を 450 °C に昇温したところ、非照射試料で透過フラックスの減少がみられたが、一方で単独および複合照射試料中の透過フラックスは増加した。非照射試料では被覆の粒成長や結晶化に伴い、被覆の結晶構造が変化し、透過フラックスが減少したと考えられるが、一方で照射試料では導入された照射欠陥によって粒成長および結晶化が阻害され、重水素透過を低減する構造変化が進行しなかったとみられる。しかしその後、単独照射試料では 500 °C、複合照射試料では 550 °C において透過フラックスの大幅な減少がみられた。

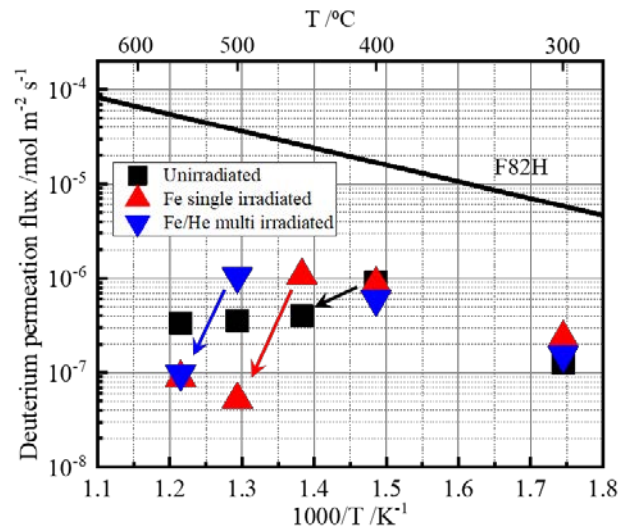


Figure 4. Arrhenius plots of deuterium permeation flux in Y_2O_3 -coated sample unirradiated and irradiated under each condition.

被覆内に残存する照射欠陥が回復したことによって、粒成長/結晶化が進行し、透過フラックスの減少に寄与したと考えられる。粒成長および結晶化の温度が単独および複合照射試料間で異なるのは、単独照射で生成した単一のボイドに比べて、複合照射で生成した He バブルがより安定であり、回復しにくかったためと考えられる。各被覆試料の 550 °C における透過フラックスを比較すると、非照射試料に対して単独照射および複合照射試料の透過フラックスは 1/10 程度であった。先行研究より、中間層が形成しなかった照射試料では、粒成長および結晶化以後、透過フラックスは非照射試料と同程度であったことから[5]、中間層の粒成長および結晶化が被覆内の重水素透過を抑制する結晶構造の構築に寄与していることが示された。Fe/He 複合照射により、低温での粒成長および結晶化が妨げられるものの、粒成長および結晶化以後は高い水素同位体透過低減性能を示すことが明らかとなった。

4. 結言

本研究では、マグネトロンスパッタリング法により作製した Y_2O_3 被覆試料に対して、単独 Fe 照射および Fe/He 複合照射実験を行い、その後の微細構造分析および重水素透過試験を通して、被覆に対する重イオン照射効果およびヘリウム複合照射効果について調査した。いずれの照射試料においてもボイドやアモルファス層といった照射欠陥と共にボイドを含まない中間層の形成が確認された。また Fe/He 複合照射試料中では照射欠陥複合体である He バブルの生成が示唆された。透過試験中の重水素フラックスの大幅な減少が試料毎に異なる温度で確認され、ボイドや He バブル等の照射欠陥によって被覆の構造変化が妨げられたことが示唆された。また照射欠陥に比べて、He バブルがより安定で回復しにくいこ

[18005]

とが示唆された。550 °C における透過フラックスは非照射試料に比べて両照射試料で 1/10 程度であったことから、中間層の粒成長/結晶化が被覆内の重水素透過を抑制することが示唆された。

参考文献

- [1] T. Chikada et al., Fusion Eng. Des. 84 (2009) 590-592.
- [2] T. Chikada et al., Fusion Sci. Technol. 56 (2009) 309-313.
- [3] T. Chikada et al., Nucl. Fusion 51 (2011) 063023 (5pp).
- [4] T. Chikada et al., Nucl. Mater. Energy 9 (2016) 529-534.
- [5] T. Chikada et al., J. Nucl. Mater. 511 (2018) 560-566.
- [6] W. Mao et al., J. Power Sources 303 (2016) 168-174
- [7] M. Matsunaga et al., J. Nucl. Mater., 511 (2018) 537-543.
- [8] K. Nakamura et al., Fusion Eng. Des. (In press)