

[20007]

液体ブランケット用機能性被覆の照射-腐食相乗効果

Synergy of irradiation and corrosion on functional coatings for liquid blanket system

近田拓未^{#,A)}, 赤星江莉加^{A)}, 遠藤理帆^{A)}, 中澤章太^{A)}, 三浦颯太^{A)}, 法月亮介^{A)}
Takumi Chikada^{#,A)}, Erika Akahoshi^{A)}, Riho Endoh^{A)}, Shota Nakazawa, Sota Miura^{A)}, Ryosuke Norizuki^{A)}

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

Abstract

Tritium permeation through structural materials in a fusion reactor is a critical issue from the viewpoints of fuel loss and radiological safety. To solve this issue, fabrication of tritium permeation barrier coatings has been investigated for several decades. In recent years, heavy-ion irradiation tests and corrosion tests using liquid lithium-lead alloy have been conducted to understand the coating characteristics. However, in an actual reactor, the coatings are exposed to these environments simultaneously. Therefore, the elucidation of combined effects is required to apply the coatings to fusion reactors. In this study, zirconium oxide coatings were fabricated by metal organic decomposition and exposed to static lithium-lead for 500 h at 500 °C after iron-ion irradiation with the displacement damage of up to 16 dpa at room temperature. After the Li-Pb corrosion tests, all the samples with and without irradiations showed the formation of corrosion products, and the amount of the products and their stability depended on the damage concentration. As for the samples with the displacement damages of 8 and 16 dpa, the coating thicknesses reduced in comparison with the as-fabricated coating, while no decrease in thickness was confirmed after corrosion tests for unirradiated sample. These results suggest that the corrosion was promoted by microstructural changes associated with ion irradiation.

Keyword: tritium, permeation, ceramics, ion irradiation, corrosion

1. 緒言

核融合炉ブランケットにおける燃料トリチウムの炉外への透過漏洩は、燃料効率の低下や周辺環境の汚染の観点から厳しく管理する必要がある。トリチウムの透過を抑制するために、構造材料表面にトリチウム低透過性の機能性被覆を施す技術が開発されてきた。これまでに機能性被覆に対する詳細な水素同位体透過挙動が解明され^[1-4]、近年では核融合炉内における中性子や γ 線の照射影響、また液体ブランケットシステムにおける液体トリチウム増殖材による腐食影響の調査が進められている。炉内での中性子照射に伴い生成する照射欠陥の影響を模擬するために、セラミックス被覆に対して重イオン照射が実施され、損傷密度に応じた微細構造の変化や結晶粒径の増加が確認された^[5,6]。一方、腐食挙動を調べるために、液体トリチウム増殖材の候補であるリチウム鉛(Li-Pb)に対する曝露試験が実施され、種々のセラミックス被覆の中で酸化ジルコニウム(ZrO_2)被覆が液体Li-Pbと高い共存性を示した^[7,8]。このように、セラミックス被覆に対する照射影響および腐食挙動は詳細に調べられているが、実機では照射と腐食が同時に起こるため、個別の事象に加えて複合的な影響を考慮する必要がある。そこで本研究では、液体Li-Pbと高い共存性を示した ZrO_2 被覆に対して重イオンを照射した後に液体Li-Pb曝露試験を実施し、腐食挙動に対する照射影響を調べた。

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 mm × 25 mm × 0.5 mm) 平板を基板として、まず鉄酸化物による被覆の劣化を防ぐために、アルゴン-水素流動雰囲気下(流量: 100 sccm)で710 °C、10分間の熱処理を施し酸化クロム(Cr_2O_3)層を形成させた。その後、有機金属分解法を用いて、膜厚約700 nmの ZrO_2 被覆を作製した。作製後の試料に対し、被覆の粒成長および結晶化を促進するため、アルゴン-水素流動雰囲気下(流量: 100 sccm)で700 °C、30分間の熱処理を施し、これを被覆試料とした。

2.2 重イオン照射試験

作製した被覆試料に対して、Feイオン照射を室温下で行った。入射エネルギーは2.8 MeVであり、フルエンスは $1.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。また、照射シミュレーションコードSRIM-2013を用いてFeイオン照射による損傷密度を計算した結果、被覆内での損傷密度は平均して0.8 dpa、8 dpaおよび16 dpaと見積もられた。Figure 1に16 dpaの損傷密度を与えた試料における損傷密度の深さ分布を示す。被覆において、表面から深くなるほど損傷密度が増加する様子が見られるが、本研究では被覆中で平均した損傷密度を代表値として用いた。

2.3 液体Li-Pb曝露試験

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、LiおよびPbインゴットからLi-Pb (Li:Pb = 15.7:84.3)を合成し、各試料と共に純鉄るつぽに入れた。るつぽ

[20007]

をステンレス容器に封入した後に、電気マuffle炉内で加熱保持した。試験温度は 500 °C、試験時間は 500 時間とした。

2.4 試料分析

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて各試料の表面観察を行い、エネルギー分散型 X 線分光法を用いて試料の元素分析を行った。さらに一部の試料に対して、集束イオンビーム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。

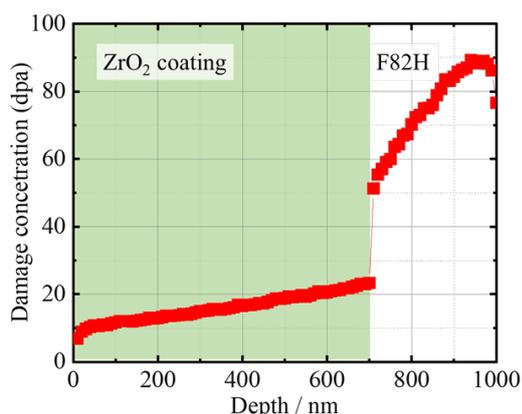


Figure 1. Depth distribution of damage concentration by irradiation of 2.8 MeV Fe ions in ZrO₂-coated sample with a displacement damage of 16 dpa.

3. 結果と考察

3.1 表面分析

Figure 2 に、非照射および 0.8 dpa、8 dpa、および 16 dpa の損傷密度を与えた試料における液体 Li-Pb 曝露試験後の表面 SEM 像を示す。全ての曝露試験後試料において F82H 基板は露出しておらず、被覆上に炭素の組成比が大きい腐食生成物が形成された。曝露試験前の被覆中にも炭素は存在しており、作製時における被覆の前駆体が分解、蒸発せずに残存したものだと考えられる。したがって、被覆内の炭素が ZrO₂ 被覆とリチウムとの反応に関与し、腐食生成物に多量の炭素が存在したと予想される。非照射および 0.8 dpa の損傷密度を与えた試料では、粒状の腐食生成物が形成し、照射後の試料では比較的サイズの大きい腐食生成物が確認された。8 dpa の損傷密度を与えた試料では、厚い腐食生成物層が確認され、その表面は粗く、起伏に富んだ形状であった。また、生成物は SEM 観察中の電子ビームによって崩壊した。これらのことから、照射欠陥の導入に伴い液体 Li-Pb の侵入経路が増加し、多くの腐食生成物が形成したことが示唆される。16 dpa の損傷密度を与えた試料の表面は平滑だったが、腐食生成物は部分的に剥離していた。これは、8 dpa の損傷密度を与えた試料と比較して多くの照射欠陥が存在し、腐食がより促進されたことが要因だと考えられる。以上のことから、腐食生成物の量および安定性は損傷密度に依存することが示唆された。

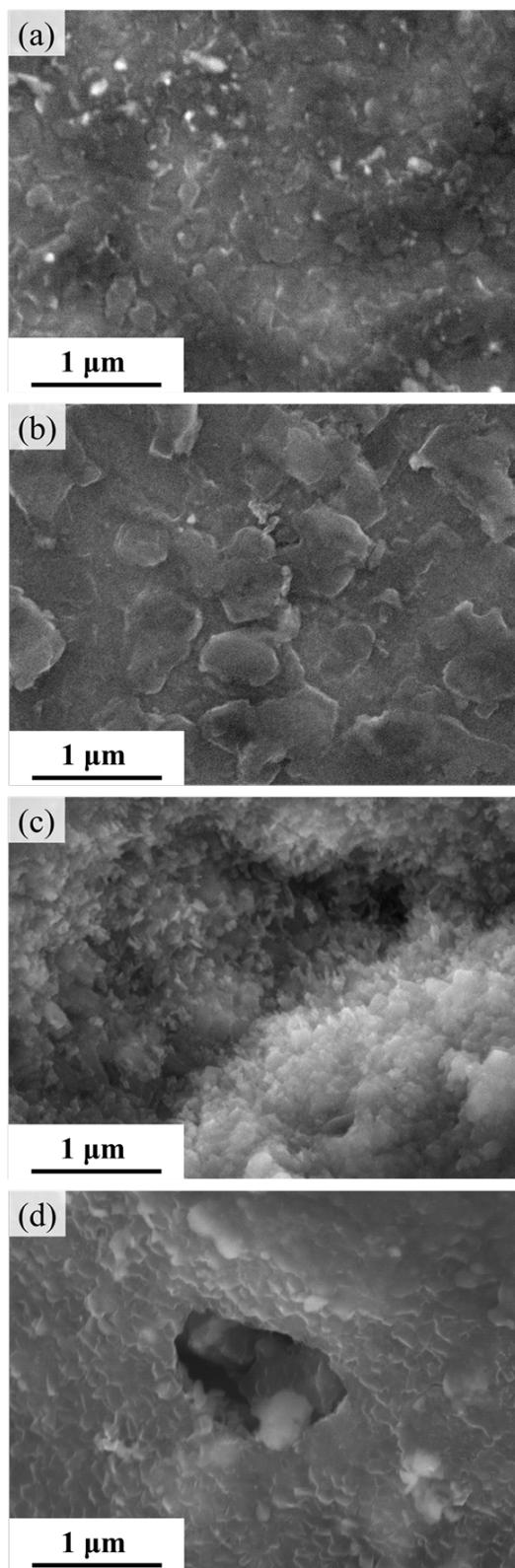


Figure 2. Surface SEM images of the samples (a) before and after Fe irradiation with the damage concentration of (b) 0.8 dpa (c) 8 dpa (d) 16 dpa.

[20007]

3.2 断面分析

Figure 3 に、8 dpa および 16 dpa の損傷密度を与えた試料における曝露試験後の断面 TEM 像を示す。どちらの試料においても、 Cr_2O_3 層と ZrO_2 被覆が観察され、その厚さは 8 dpa 照射した試料で約 70、540 nm、16 dpa 照射した試料で約 100、450 nm であった。また、Figure 4 に、非照射および照射後曝露試験における膜厚の損傷密度依存性を示す。各試料におけるプロットは膜厚の平均値を示しており、誤差範囲は最大と最小の値とした。非照射試料の曝露試験前後では膜厚はほとんど同じ値であった。照射を行った試料では非照射試料と比較して膜厚が有意に減少し、与えた損傷密度に応じて減少量が変化することが示された。非照射試料に対して液体 Li-Pb 曝露を行った先行研究^[7,8]では膜厚の減少は確認されていないため、重イオン照射に伴う微細構造変化により腐食が促進されたと考えられる。以上の結果から、放射線照射環境下において、 ZrO_2 被覆の Li-Pb に対する耐食性が大きく低下することが示唆された。

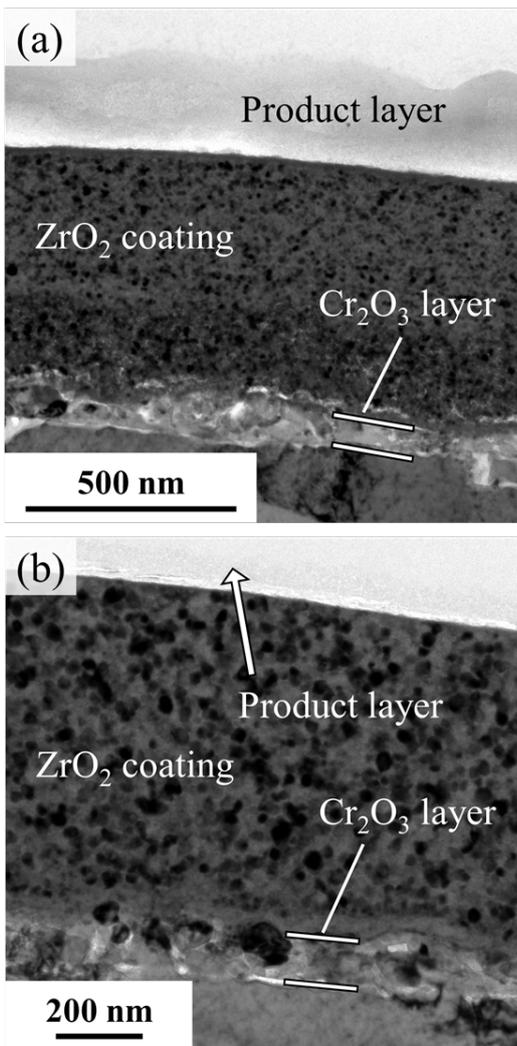


Figure 3. Cross-sectional TEM images of the samples after Fe irradiation with a damage concentration of (a) 8 dpa (b) 16 dpa.

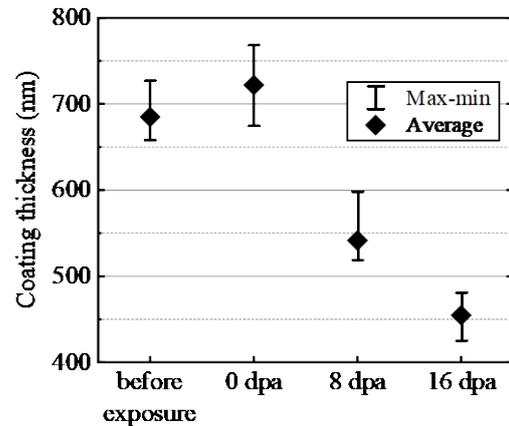


Figure 4. Coating thicknesses of samples unexposed and exposed to Li-Pb for 500 h at 500 °C before and after irradiations at R.T. with the displacement damages of 8 and 16 dpa.

4. 結言

本研究では機能性被覆に対する照射と腐食の相乗効果を解明するために、有機金属分解法により作製した ZrO_2 被覆に対して、重イオン照射による損傷を与えた後に液体 Li-Pb 曝露試験を実施し、腐食挙動に対する照射影響を調べた。全ての照射後曝露試験において F82H 基板の露出は確認されなかったが、表面に腐食生成物が形成していた。表面の観察結果より、腐食生成物の形成量および安定性は、損傷密度に依存する可能性が示された。8 dpa および 16 dpa の損傷密度を与えた試料では、曝露試験により被覆が減肉したことから、重イオン照射に伴う構造変化によって Li-Pb による腐食が促進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] K. Nakamura et al., Fusion Eng. Des. 146 (2019) 2031–2035.
- [7] M. Matsunaga et al., J. Nucl. Mater., 511 (2018) 537–543.
- [8] E. Akahoshi et al., Corros. Sci. submitted.