近田拓未#,A), 三浦颯太 A), 法月亮介 A), 藤原輝 A) Takumi Chikada ^{#,A)}, Sota Miura ^{A)}, Ryosuke Norizuki ^{A)} Hikaru Fujiwara ^{A)} A) Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University

Abstract

To mitigate tritium permeation through structural materials in a fusion reactor blanket, functional ceramic coatings have been investigated for nearly half a century. For the establishment of a liquid blanket system, the coatings require not only tritium permeation reduction but also the tolerance to irradiation damage induced by neutrons and corrosion by liquid tritium breeders. In this study, deuterium permeation measurements under exposure to liquid lithium-lead were performed for a heavy-ion-irradiated zirconium oxide coating sample to elucidate the synergy of irradiation and corrosion on hydrogen isotope permeation. The irradiated sample decreased the deuterium permeation flux by two orders of magnitude under lithium-lead exposure in comparison with the undamaged one. The activation energies of permeation and diffusion of the sample were larger than those of the undamaged one at around 450 °C and decreased to the level of the undamaged one at 600 °C. The results indicate that the voids formed by ion irradiation aggregated in grain boundaries of the coating, resulting in an increase in the energy barrier of diffusion at low temperatures and then a decrease due to the defect recovery at high temperatures. Besides, a corrosion product layer formed on the coating during lithium-lead exposure increased the energy barrier of solution. The synergy of irradiation and corrosion on deuterium permeation was developed at lower temperatures before the defect recovery.

Keyword: Tritium, Permeation, Ceramic coating, 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 透過漏洩は、燃料効率の低下や周辺環境の汚染など の観点から厳密な制御が求められる。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進展し、セラミ ックス被覆が高い水素同位体透過低減性能を示した [1-4]。しかし、より高い熱効率が期待される液体ブラ ンケットシステムにおいて機能性被覆は、核反応で 生成する高エネルギー中性子や γ 線による照射影響 のみならず、液体トリチウム増殖材による腐食影響 が懸念される。これまでに炉内における放射線の照 射影響および液体トリチウム増殖材による腐食影響 が詳細に調べられている[5-8]。近年では、中性子照射 による損傷模擬のために酸化ジルコニウム被覆 (ZrO₂)被覆に対して重イオン照射を行った後、液 体リチウム鉛(Li-Pb)曝露試験が実施され、非照射 試料と比較した腐食生成物の形成量の増加および膜 厚の減少が確認された^[9]。また、被覆の水素同位体透 過挙動に与える Li-Pb 腐食影響を調べるために、Li-Pb 曝露環境下において重水素透過試験が実施され た結果、被覆の亀裂や剥離といった深刻な劣化は確 認されず、高い透過低減性能を維持した^[10]。しかし、 実機において機能性被覆は、放射線と Li-Pb に同時 に曝されるため個別の事象に加え、複合的な作用に よって透過低減性能が変化すると予想される。そこ で本研究では、重イオン照射によって損傷を与えた ZrO2被覆に対して、Li-Pb曝露環境下で重水素透過試 験を実施し、機能性被覆の水素同位体透過低減性能 に対する照射と腐食の相乗効果を調べた。

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) 基板に対して、まず鉄酸化物に よる被覆の劣化を防ぐために、アルゴンー水素流動雰 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(Cr₂O₃)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ZrO₂ 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、アルゴンー水素流動 雰囲気下(流量:100 sccm)で700 °C、30分間の熱 処理を実施し、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、3 MV タンデム加速器 を用いてニッケルイオンを室温下で照射した。入射 エネルギーは 6.0 MeV であり、フルエンスは 1.2× 10²⁰ m⁻² s⁻¹であった。また、照射シミュレーション コード SRIM-2013 を用いてニッケルイオン照射によ るはじき出し損傷密度を計算した結果、被覆内での 損傷密度は 4.0 dpa と見積もられた。Figure 1 に ZrO₂ 被覆試料における損傷密度の深さ分布を示す。被覆 内において損傷密度は深さに応じてわずかに増加し ているが、基板と比較して変化量は小さく、均一に 損傷が与えられたといえる。

2.3 Li-Pb 曝露環境下重水素透過試驗

重イオン照射した機能性被覆の水素同位体透過低減性能に対する液体 Li-Pb の腐食影響を調べるために、Li-Pb に曝露した状態でガス透過法による重水素

[21010]

透過試験を実施した。初めに、試料裏面にある成膜 時に残留した酸化物層を研磨紙で磨き基板を露出さ せた。次に、透過試験中の新たな酸化物層の形成を 防ぐために、高周波マグネトロンスパッタリング法 を用いて基板裏面にパラジウムの被膜を施した。そ の後、被覆面が上流側になるように試料を透過装置 に取り付け、Li-Pb を上流側に導入した。Li-Pb はア ルゴン雰囲気のグローブボックス内で、Li および Pb インゴットから、組成比が 15.7:84.3 になるように合 成した。導入した Li-Pb は約 9.2g で、被覆表面から 高さ 1.0 cm に相当する。透過試験は、導入圧力が 10.0 ~80.0 kPa、試験温度が 250~600 ℃ で実施した。

2.4 試料分析

透過試験が終了した後、導入した Li-Pb を加熱に よって取り除いた。その後、電界放出形走査電子顕 微鏡(FE-SEM)を用いて試料の表面観察を行い、 エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いて試 料の元素分析を行った。また、Li 化合物の生成自由 エネルギーおよび融点を推定するために、熱力学デ ータベース MALT^[11]を使用した。



Figure 1 Depth distribution of damage concentration and Ni concentration calculated by SRIM-2013.

3. 結果と考察

3.1 重水素透過フラックス

図2にニッケルイオンを4.0 dpaの損傷密度まで 照射した ZrO₂被覆試料の重水素透過フラックスの 温度依存性および透過の活性化エネルギーを示す。 各プロットの横の数字は試験の順番を表している。 また、F82H 基板および非照射 ZrO₂被覆試料に対す る活性化エネルギーは、先行研究の結果を用いて計 算した^[10]。一回目の 250 ℃ および 300 ℃ の測定で は比較的高い透過フラックスが測定され、F82H 基 板と比較すると透過量は低減されているものの、非 照射 ZrO₂被覆よりも高い値を示した。次に、試料 温度を 400 ℃ まで上げると、透過フラックスは非 照射試料よりも若干低い値まで減少した。これは有 機金属分解法で作製した被覆の結晶化が不十分であ



Figure 2 Arrhenius plots of deuterium permeation flux for F82H substrate and ZrO₂-coated sample with Li-Pb. Numbers next to symbols represent test sequence.

ったが、400℃かつ重水素曝露環境下において結晶 化が促進されたためと予想される。450℃での試験 では、透過フラックスが基板の 1/13000 程度に減少 し、過去に行われた ZrO2 被覆と比較してきわめて 高い透過低減性能を示した[7,12]。透過フラックスが 450 ℃付近で大きく減少したのは、腐食生成物の生 成に起因すると考えられる。重イオン照射した ZrO2被覆に対する Li-Pb 腐食による生成物層は、 ZrO2被覆と比較すると非常に薄く^[13]、重水素環境 にある本試験においても同様であると考えられる。 透過は固溶と拡散の二つの素過程によって記述され る現象であることを考慮すると、腐食生成物層は薄 いため拡散に与える影響が比較的小さく、腐食生成 物層の存在によって固溶の挙動が変化したと想定さ れる。400~550 ℃ では透過フラックスが温度に依 存して直線的に増加し、透過の活性化エネルギーは 182 kJ mol⁻¹と見積もられた。非照射 ZrO₂ 被覆にお ける活性化エネルギーは 60 kJ mol⁻¹ であり、照射試 料は非照射試料の約3倍の値を示すことが明らかに なった。照射試料がきわめて高い透過の活性化エネ ルギーを示したのは、重イオン照射による被覆の構 造変化が作用した結果だと考えられる。次いで、 550 ℃から400 ℃に温度を下げて測定を行い、 の2点から求めた活性化エネルギーは41 kJ mol⁻¹で あった。その後、600 ℃ にて測定を行い、400 ℃ ま で温度を徐々に落として試験を実施した。温度減少 に応じて透過フラックスは減少し、透過の活性化エ ネルギーは 68 kJ mol⁻¹と算出された。照射欠陥の回 復に伴って透過挙動に与える照射影響が緩和され、 非照射試料と同等の活性化エネルギーを示したと考 えられる。

3.2 拡散係数

図3にF82H 基板およびZrO2被覆試料の拡散係数の温度依存性および拡散の活性化エネルギーを示す。



Figure 3 Arrhenius plots of diffusivity for F82H substrate and ZrO₂-coated sample with Li-Pb. Numbers next to symbols represent test sequence.

各プロットの横の数字は試験の順番を表している。 照射試料における 250 ℃ および 300 ℃ の拡散係数 は、透過フラックスと同様に他の温度と比較して高 い値を示したことから、成膜時の結晶化が不十分で あったため透過量が増加したと考えられる。400~ 500 ℃ では、拡散係数は試験温度に依存して増加し た。拡散の活性化エネルギーは 59 kJ mol⁻¹であり、 F82H 基板および非照射試料よりも大きかった。その 後の 550 ℃ では拡散係数が減少したものの、400 ℃ に温度を下げた際の二点からなる直線の傾きは初め の 400~500 ℃ とほとんど同じであり、この結果は 拡散のエネルギー障壁が大きく変化していないこと を示している。また、600 ℃の拡散係数は 550 ℃の ものよりも小さかった。その後、400 ℃ まで温度を 下げて測定を行い、拡散の活性化エネルギーを計算 すると 25 kJ mol⁻¹ であり、F82H 基板および非照射試 料とほぼ同じ値であった。初めの 400~500 ℃ にお ける拡散係数が一連の試験中で最大の値であり、試 料温度を600℃にすることで拡散の活性化エネルギ ーが減少したことから、照射の影響で増加していた エネルギー障壁が温度増加に伴って小さくなったと 考えられる。過去の研究において、重水素は被覆中 の結晶粒界を拡散することで透過することが調べら れていることに加え^[14]、ZrO2被覆に関する先行研究 では、照射欠陥の一つであるボイドが粒界付近に集 合することが確認されている[13]。これらを踏まえる と、粒界に偏析したボイドによって ZrO2 被覆内の重 水素拡散のエネルギー障壁が増大したと考えられる。 また、重イオン照射後の酸化イットリウム被覆に対 する重水素透過試験では、500 ℃以下の低温領域に おいてのみ照射に依存する透過量の減衰が確認され た^[15]。本試験においても同様に、低温では照射欠陥 が残存することで透過量が減少し、高温では欠陥回 復のため非照射試料の挙動に徐々に近づいたと考え られる。

3.3 照射と腐食の相乗効果

透過フラックスと拡散係数の挙動を比較すると、 照射の影響が低温で確認できる一方、高温では消失 するという傾向が共通していた。しかし、透過フラ ックスおよび拡散係数、さらにそれぞれの活性化エ ネルギーが変化する温度が異なっていた。550 ℃ で の試験後に行った 400 ℃ の測定において、透過の活 性化エネルギーは非照射試料と同等であったが、拡 散の活性化エネルギーは非照射試料よりも大きな値 を示した。600 ℃ に温度を上昇させると、どちらの 活性化エネルギーも非照射試料と同等に変化した。 透過フラックスは拡散と固溶の情報を内包している ことから、拡散障壁の変化と固溶におけるエネルギ ー障壁の変化が複合的に起こることで本試験のよう な挙動を示したと考えられる。また、初めの 450 ℃ において透過フラックスは減少したが拡散係数は同 温度で変化しなかったことから、3.1節で想定した通 り、腐食生成物層が拡散に及ぼす影響が小さいこと が示された。以上の結果から、腐食由来の影響が固 溶に、照射由来の影響が拡散に現れたことが示唆さ れた。すなわち、透過に対する腐食と照射の影響は、 それぞれ固溶と拡散に分けて考えることが可能であ るといえる。また、500 ℃ 付近の照射欠陥が回復す る以前の温度においては、腐食と照射の影響が複合 的に存在していたと考えられる。

3.4 試験後の試料分析

図4に透過試験後の表面SEM像を示す。試料表面にはZrO2被覆の他に腐食生成物層が観察された。観察された被覆表面には亀裂が存在しなかった一方、腐食生成物層はほぼ全ての領域で亀裂が生じていた。しかし、透過試験中において、きわめて低い透過量を示したことから、試験後に試料を取り出す際の冷却および加熱に伴って腐食生成物の劣化が起こったと考えられる。また図5にMALTで計算した、想定されるLi化合物の生成自由エネルギーを示す。本試験において種々の反応が考えらえるが、主にLi2CO3



Figure 4 Surface SEM images of irradiated-ZrO₂-coated sample after permeation with exposure to Li-Pb.

[21010]



Figure 5 Free energies of formation of the Li compounds calculated by MALT.

および Li_2ZrO_3 が生成したと考えられる。熱力学的に Li_2CO_3 が最も生成しやすく、また、 Li_2ZrO_3 は先行研 究において存在が確認されている^[10]。これらの腐食 生成物層によって重水素の固溶挙動が変化したと考 えられる。

4. 結言

ニッケルイオンを 4.0 dpa の損傷密度まで照射した ZrO₂ 被覆試料は、液体 Li-Pb 曝露環境下重水素透過試験において非常に高い重水素透過低減性能を発揮した。550 ℃ よりも低い温度では、照射欠陥が 重水素の拡散障壁に、腐食生成物層が重水素の固溶障壁になったことが示された。また、600 ℃ 付近の 高温によって照射欠陥が回復し、非照射試料と同様 の透過挙動を示した。したがって、照射欠陥が残存 している温度範囲では、照射と腐食が複合的に作用 し、水素同位体透過の素過程に大きな影響を与える ことが明らかになった。

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.
- [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., Fusion Eng. Des. 160 (2020) 111874.
- [9] S. Miura et al, Nucl. Mater. Energy 30 (2022) 101109.
- [10] E. Akahoshi et al., Corros. Sci. 189 (2021) 109583.
- [11] H. Yokokawa et al., Calphad 26 (2) (2002) 155–166.
- [12] T. Chikada et al., Fusion Eng. Des. 136 (2018) 215–218.
- [13] S. Miura et al., Fusion Eng. Des. 170 (2021) 112536.
- [14] T. Chikada et al., J. Nucl. Mater. 417 (2011) 1241–1244.
- [15] K. Nakamura et al., J. Nucl. Mater. 537 (2020) 152244.