



解説

機能性被覆によるトリチウム透過低減技術の進展

–より安全で高効率な核融合炉をめざして–

Progress in Tritium Permeation Reduction Technology Using Functional Coatings – Toward a Safer and More Efficient Fusion Reactor –

近田 拓未

CHIKADA Takumi

静岡大学大学院理学領域

(原稿受付：2021年5月24日)

核融合炉における機能性被覆には、多くのブランケット形式で求められるトリチウム透過の低減を中心に、腐食耐性、照射耐性、電気絶縁性など、機器に応じた特殊かつ多様な機能が求められる。近年の機能性被覆研究は、従来進められてきた被覆材料と成膜手法の検討を続けつつも、高いトリチウム透過低減性能を核融合炉環境で維持するための技術開発など、一歩先に踏み込んだ段階に移行しつつある。本稿では、核融合炉用途に研究開発が進められてきた機能性被覆における水素同位体透過低減メカニズムと、近年進展したトリチウム増殖材による腐食挙動、放射線照射挙動、腐食と照射の複合効果、および層構造の制御による高機能化について解説する。

Keywords:

ceramic coating, tritium permeation barrier, electrical insulation, corrosion, irradiation, liquid metal, ceramic breeder pebble, multi-layer

1. はじめに

1.1 トリチウム透過低減の必要性

仮に核融合炉を人体に例えたとしても、トリチウムは栄養や酸素を全身に行き渡らせる血液のようなものである。これまで世界各国で実施されてきたプラズマ実験は、「血液」を模擬したもの（軽水素や重水素）、または少量の「血液」を使用したものであったが、ITERテストブランケットモジュールでのトリチウム増殖実験、そして原型炉での発電実証では、「血液」を循環させた真に人体に近い核融合炉が動き始めることになる。トリチウムは原型炉内をkg単位で循環するが、循環系で用いられる配管や容器は多くが鉄鋼材料でつくられている。そこで懸念されているのが、鋼材を通しての系外へのトリチウム透過漏洩である。トリチウムを含む水素同位体は、そのサイズの小ささより、鋼材中を他の原子と比較して数桁速く移動する性質があることから、濃度勾配に応じてより低濃度側に向かって原子が移動する拡散という現象が起こる。トリチウムは、初期装荷分以外は基本的に外部からの供給は行わず、ブランケットで生成、回収することで賄われるため、透過漏洩による損失は、いわば「血液」が流れ出てしまうことであり、核融合炉の定常運転を脅かす致命的な問題である。さらに、トリチウムは放射性核種であるため、透過漏洩は環境への放出につながる。数kgの循環しているトリチウムは

放射能に換算すると 10^{17} Bq であり、管理区域内における表面の放射性同位元素の密度限度が数 Bq/cm² 程度であることを考慮すると、核融合炉外にトリチウムを放出するためには、10桁を優に超えるきわめて厳しい低減処理を迫られることになる[1]。一方、核融合炉が無尽蔵かつ安全なエネルギー源として社会に受容されるためには、放射性核種の厳格な管理は必要不可欠である。

トリチウムの透過漏洩の程度はトリチウム増殖材と冷却材の組み合わせで異なるが、トリチウム溶解度の高い純トリチウムを用いるもの以外のほぼ全てのブランケット概念でトリチウム透過の対策が必要と考えられている。透過低減の要求値はブランケットの設計に左右されるものの、特に水素同位体の透過が速いフェライト鋼を構造材料に用いる場合、対策しない状態と比較して $1/10^6 \sim 1/10^5$ 程度の透過低減が必要となると見積もられている[1]。一方、トリチウム透過の低減がどの程度達成されるかによって、燃料システムの設計が変わる可能性が高い。裏を返せば、高度なトリチウム透過低減技術が実現すれば、運転温度の高温化に伴う熱効率の向上に加えて、安全性の担保も格段に高まることから、核融合炉の社会実装に向けた有効性は計り知れない。以上のように、トリチウムの透過低減は核融合炉の設計そのものに影響を及ぼすきわめて重要な技術に位置付けられる。

1.2 機能性被覆によるトリチウム透過低減

トリチウム透過の低減を達成するための方策として、大別して二つがある。一つは燃料循環系の設計変更であり、一例として配管を二重管構造にすることで、透過漏洩したトリチウムを回収することが検討されている[2]。この手法は、単純な配管で構成される箇所では有効と考えられるが、トリチウム増殖と熱回収の観点から、スペースが限られるブランケット筐体内での適用は構造上困難であろう。そこでもう一つの方法として、構造材料の配置を大きく変更せずにトリチウム透過の低減を実現するために、水素低透過性の被覆を鋼材表面に施すことが検討されている。これはトリチウム透過障壁 (TPB:Tritium Permeation Barrier) とよばれ、半世紀近く研究開発が進められてきた。TPBには、トリチウム透過の低減はもちろんのこと、特にブランケットにおけるトリチウム増殖材による腐食耐性、中性子や γ 線に対する照射耐性、電気絶縁性および熱伝導性などのあらゆる機能を兼ね備える必要があることから、被覆の材料や成膜手法については、未だ明確な解が得られていない。被覆材料としては、数 μm 以下の膜厚でも高い透過低減性能が示されていることから、酸化物、窒化物、炭化物のセラミックスが主に用いられてきた。その概要およびこれまで取り組まれてきた成膜手法については、筆者らによる過去の本誌解説にまとめられている[3]。

その後の当該研究の展開としては、トリチウム透過低減と構造材料の腐食低減の両立が鍵となるリチウム鉛 (Li-Pb) ブランケットを中心に検討が進んでいる。EUでは酸化アルミニウム (Al_2O_3) 被覆を中心的な材料として、原子炉での中性子照射挙動を含めた多角的な研究の進展が顕著である[4]。一方、筆者らの研究グループでは、酸化エルビウム (Er_2O_3) を用いた被覆中の詳細な水素同位体の透過メカニズムの解明を足がかりに、同等の化学的安定性を持ちつつ中性子照射に伴う放射化が小さい酸化イットリウム (Y_2O_3) や炭化ケイ素 (SiC)、基板との熱膨張率の差が小さく劣化のリスクの低い酸化ジルコニウム (ZrO_2)、 ZrO_2 に10 mol%以下の Y_2O_3 を添加し結晶構造を安定化させたイットリア安定化ジルコニア (YSZ)、およびこれらの材料を積層させた複層被覆について検討を進めている。当該研究に継続的に取り組んでいる研究機関は少ないものの、近年は中国の複数の研究グループでセラミックス被覆による水素同位体透過低減の研究が盛んに報告されている。その多くは成膜と水素同位体透過特性を評価した基礎研究と見受けられるが、一方で優れた着眼点から得られた成果 (例えば[5]) も確認でき、注視が必要である。

本稿では、核融合炉、特にブランケット用途として長年研究開発が進められてきた機能性被覆について、水素同位体透過低減メカニズムを解説するとともに、近年進展した液体金属腐食挙動、放射線照射挙動、腐食と照射の複合効果、および層構造の制御による多機能化について解説する。なお、機能性被覆の研究において、その使用量と特性評価の制限のためトリチウムを使用した実験は限られており、多くの場合、トリチウムの模擬物質として重水素を用いている。一方、透過挙動など一般的な物理的性質は水素

同位体で大きく変化しないことを仮定した上で、以下では単に水素と記載する。

2. 被覆の機能発現メカニズムとモデリング

2.1 透過の理論

材料中の水素透過現象は一世紀以上前から金属を用いた研究で理論化されており、固溶と拡散という二つの素過程の積として、次式で表される[6]。

$$J = K_S D \frac{\Delta p^{0.5}}{d} \quad (1)$$

ここで、 J は単位面積、単位時間あたりに透過する水素分子数 (透過フラックス)、 K_S は材料中の水素固溶度を示すジューベツ定数、 D は材料中での水素の移動しやすさを示す拡散係数、 Δp は水素の分圧差、 d は材料の厚さである。つまり、透過という現象は、既知の厚さの材料において、水素濃度差を駆動力として、材料固有の水素固溶度と拡散係数の積で記述される。なお、 $K_S D$ は水素透過における材料固有の値として、水素透過係数とよばれる。 K_S も D も温度依存性があることから、水素透過係数も温度の関数で書き表されることが多い。

セラミックス被覆が水素透過を低減するのは、セラミックス中の水素透過係数が鋼材に対して桁違いに小さいためである。すなわち、セラミックスは鉄などの金属と比較して水素を固溶しにくく、また拡散させにくい。具体的には、固溶時のエネルギー障壁 (溶解熱) が高く、拡散係数が小さく、また拡散のエネルギー障壁 (活性化エネルギー) が大きいといえる。より原理的な問いとして、セラミックスがなぜこのような性質を持つのかについては、電子の束縛が強いイオン結合における水素の安定性が金属結合と大きく異なることが関係していると考えられる。なお、(1)式は水素が「原子状態」で「単一の」材料中を拡散する場合で理論化された式であるため、複数の材料が積層されたものでは、各層に分けてそれぞれ(1)式を検討する必要がある。しかし、各層の水素の分圧差を実験的に求めることは困難であることから、二層以上の積層材料の水素透過挙動を調べる場合、各層が平均化された見かけの透過係数で評価するか、別途取得した各層のデータを用いたシミュレーションが必要となる。一方で、単一層のセラミックス被覆の透過係数が基板に対して十分に小さい場合、水素は近似的に被覆のみを透過していると考えられることから、(1)式を用いて被覆の透過挙動を詳細に調べることが可能である。しかし、試料表面が平滑でない場合や水素との相互作用が大きい原子を含む場合では、原子過程が透過の律速段階にならず、吸着等の分子過程が律速段階になる場合があり、このとき J と駆動力は比例するため Δp の指数は1となり、(1)式は適用できない。

図1に、核融合炉で用いられることが予定されている鉄鋼材料、およびこれまでに優れた透過低減性能を示したセラミックス被覆の水素透過係数の温度依存性を抜粋して示す[4, 5, 7-19]。被覆試料は鋼材基板の片面および両面に成膜されており、複数の被覆材料を積層した試料の結果も含

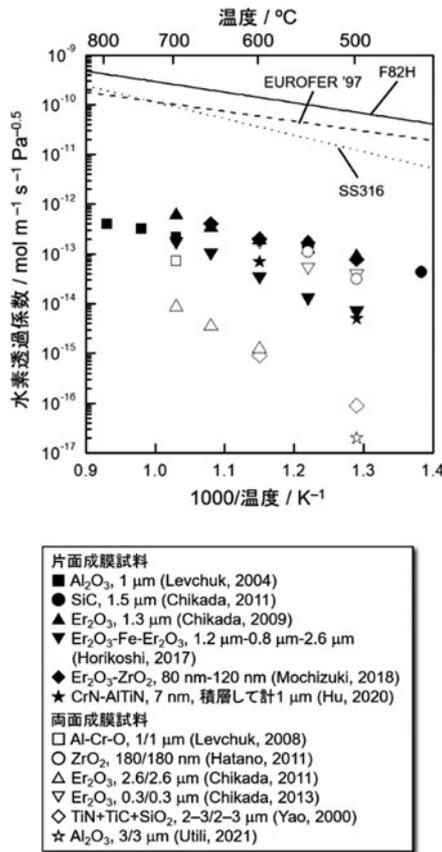


図1 代表的な核融合炉構造材料および高い透過低減性能を示したセラミックス被覆試料の水素透過係数のまとめ[4, 6, 7-19].

む. 酸化物をはじめとして、炭化物や窒化物でも高い透過低減性能が得られているが、基板の片面のみに成膜した試料（黒で塗りつぶしたプロット）では、未被覆の鋼材に対して $1/10^4 \sim 1/10^3$ 程度の透過低減が得られているのに対し、基板の両面に成膜した試料（白抜きのプロット）では、 $1/10^6 \sim 1/10^5$ 程度まで低減できることがわかる。この結果は、基板の両面に成膜することで、水素が被覆の表側で固溶する時に加えて、裏側で脱離する時にも移動の障壁になることを示唆している[17]。一方、片面成膜試料においても、被覆を積層することで透過低減性能をある程度まで向上させることが可能と考えられるが、膜厚 $1 \mu\text{m}$ の被覆中に $200 \sim 300$ 層を有する多層被覆においても $1/10^4$ 程度の透過低減性能を示したことから[5]、多層化による透過低減には限界値が存在する可能性がある。

2.2 機能性被覆中の水素透過メカニズム

セラミックス被覆中で、水素はどのように移動しているのだろうか。筆者らは、真空アーク蒸着（VAD: Vacuum Arc Deposition）法で成膜した Er_2O_3 被覆の水素透過フラックスが透過試験中に著しく減少することに着目し、結晶構造変化と透過挙動の関係を調べた。図2に透過試験前後の透過型電子顕微鏡（TEM: Transmission Electron Microscope）像による断面像を示す。透過試験後に柱状の結晶粒の横幅が透過試験の最高温度に応じて増加すること、さらにその増加率と透過フラックスの減少率が対応していることが明らかになった。この結果は、結晶粒界密度と透過フ

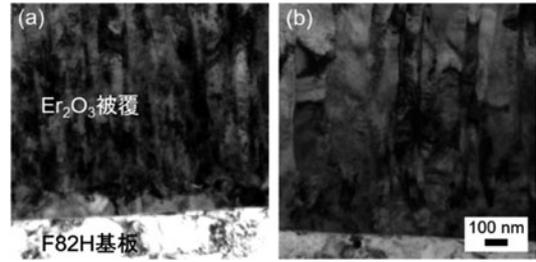


図2 VAD法で作製した Er_2O_3 被覆試料の水素透過試験前後の断面TEM像：(a)水素透過試験前、(b)600°Cでの試験後。

ラックスが正の相関にあることを意味していることから、ブランケット運転温度範囲において、水素は Er_2O_3 被覆の結晶粒界を透過経路として拡散（粒界拡散）していることが示唆された[20]。さらに粒界拡散の証拠を集めるために、被覆中の水素濃度分布を調査した。 Er_2O_3 被覆表面の結晶粒の構造と重水素曝露後の重水素濃度分布から、重水素は網目状に分布しており、網目の間隔と結晶粒径の対応が見られた[21]。また、核反応分析法による重水素深さ分析においては、被覆表面から基板との界面に向けて重水素濃度が増加した。拡散の理論では、被覆の組織が均一であれば、重水素濃度は深さ方向に減少するはずであるが、これは Er_2O_3 被覆の組織が均一でないことを示している。実際に図2(b)でも見られるように、基板近くなるほど Er_2O_3 被覆の粒径（結晶粒の横幅）が小さくなっており、重水素濃度が基板界面に向かって増加した原因と考えられる。以上より、結晶粒が小さく粒界が多い領域に重水素が滞留していたことから、結晶粒界に重水素が滞留しやすいことが示された。透過フラックスと結晶粒径の関係、および水素が結晶粒界に多く存在することから、 Er_2O_3 被覆中の水素の主な透過経路は結晶粒界である可能性が高まった。さらに、結晶粒を六角柱で近似したモデル計算において、平均粒径と重水素濃度の関係から結晶粒界あたりの重水素濃度が求められ、拡散の理論通りの深さ方向に線形的に減少する分布が得られている[13]。

実験と並行して、計算機シミュレーションによるセラミックス中の水素の移行挙動の検討も進められた。密度汎関数法による立方晶 Er_2O_3 の最適化から始まり、単結晶 Er_2O_3 中の水素の拡散係数が計算され、実験で得られた値と比較して $1 \sim 3$ 桁小さい値が得られた。実験では多結晶の Er_2O_3 被覆が使われているため、この差異は当然の帰結である[22]。続いて、粒界を導入した結晶モデルにおける分子動力学法による水素の拡散係数が計算された。図3に計算に用いた結晶モデルを示す。 Er_2O_3 被覆のTEM観察で実際に観察された結晶粒界（Σ13粒界：結晶粒の境目において、13個の原子のうち1個のみ両方の結晶に共通する配列を持つ粒界）を題材に、 $1 \text{ at}\%$ 程度の水素原子を系内に導入した後、各温度で粒内および粒界における水素の平均二乗変位より水素の拡散係数を計算した。結果として、粒界の拡散係数は粒内のそれより $2 \sim 3$ 桁高い値が得られ、水素が粒内よりも粒界を速く拡散することが計算機シミュレーションによっても示された[23]。

以上の議論より、ブランケット運転温度範囲において、

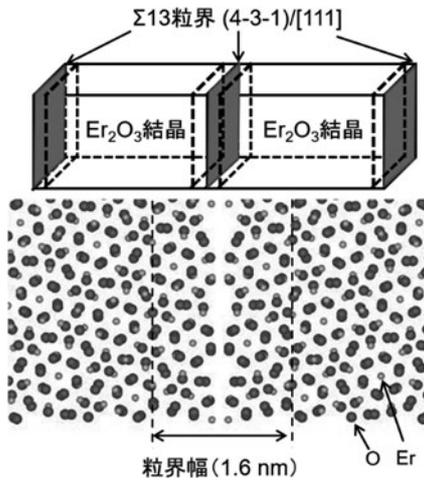


図3 分子動力学法による水素拡散挙動の計算で用いた $\Sigma 13$ 粒界を有する Er_2O_3 の結晶モデルと原子配列。

Er_2O_3 被覆中の水素透過は結晶粒界拡散が支配的であることが明らかになった。この傾向が他の被覆材料、または他の成膜手法で同様に見られるかはさらなる検討が必要であるが、被覆材料や被覆に含まれる不純物との相互作用が小さい多結晶体については、適用可能性は高いと考えられる。実際に、同じ Er_2O_3 被覆でも、液相法の一つである有機金属分解 (MOD: Metal Organic Decomposition) 法で作製した場合は、直径10 nm未満の結晶粒および1 μm 未満の膜厚においても高い透過低減性能が得られていることから、有機物由来の炭素不純物と水素の相互作用が示唆されている[18]。したがって、これまでの知見を総括すると、水素はイオン結合に由来する電子的束縛の強い結晶では拡散しにくく、電子的束縛が比較的弱い粒界において優先的に拡散する。しかし、粒界に水素との相互作用の強い不純物が偏析していると、粒界においても水素は不純物原子に捕捉され、透過が低減されると予測できる。

セラミックス被覆の結晶構造には、単結晶と多結晶の他、アモルファス (非晶質) がある。アモルファスは粒界を持たないことから、速い透過パスがなく高い透過低減性能が期待される。近年著しい成果を上げているパルスレーザー蒸着法で作製されたアモルファス Al_2O_3 被覆は、室温で高い延性を示すなど、従来のセラミックス材料とは異なる性質を持つことから、EUのLi-Pbブランケット用の機能性被覆にも応用され始めた[4, 24]。一方、多結晶体の結晶粒径を小さくしていった隠微晶質とよばれる結晶構造は、アモルファスと似ているようで異なり、粒界がきわめて多く存在するため高い透過低減性能は見込めない。その一例として、MOD法において結晶化させるために行う熱処理を低温で実施した Y_2O_3 被覆は、結晶性が低く隙間の多い構造であったことから、試験初期には基板に近い高い透過フラックスが示されているが、高温での透過試験で結晶化が始まると透過低減性能が発現する様子が見られている[25]。このように、アモルファス構造のセラミックスは理論上機能性被覆として有望であるが、隠微晶質と判別がつけにくいところに注意が必要であり、また外因 (熱, 化学反応, 照射等) で容易に構造が変化しないことが性能保持

のために重要である。

3. 炉環境を想定した成膜技術の進展

図1で示したように、トリチウム透過低減性能に関しては、様々な被覆材料および成膜手法で実機に供しているものが研究開発されている。しかし当然ながら、核融合炉はトリチウムだけが循環しているのではなく、アルカリ金属であるLiを含むトリチウム増殖材や流動する冷却材と接触することで、被覆の性質が劣化する可能性がある。さらに、ブランケットにおいては、核融合中性子による照射損傷や γ 線による影響も十分に検討しなければならない。本章では、上記の検討項目のうち、近年の進展としてトリチウム増殖材との共存性、多層構造による高性能化、重イオンによる照射損傷が水素透過に与える影響、および腐食と照射の複合効果について紹介する。

3.1 ブランケット材料との共存性

機能性被覆研究は、金属流体にかかる電磁ブレーキを低減するための電気絶縁、液体増殖材中のトリチウム溶解度が低いことによる透過漏洩の制御、および構造材料の腐食低減の必要性から、液体ブランケットでの適用を主として研究開発が進められてきた。しかし、トリチウムの透過漏洩は固体ブランケットでも起こる現象であり、液体ブランケット同様の検討が必要と考えられる。日本の原型炉ブランケットにおける試算では、1日の冷却水へのトリチウム移行の総量5.7 gのうち、2.3 gをブランケットのトリチウム増殖部が占めている[26]。また、現在研究が進められている固体トリチウム増殖材としてチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) やケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) があるが、核融合炉運転条件において低放射化フェライト鋼と反応し、 LiFe_5O_8 などの三元系酸化物を生成することが明らかになっている[27]。これは固体増殖材からLiOHなどの化学形でLiが脱離していることを意味しており、機能性被覆においても固体増殖材による腐食挙動を調べる必要性を示している。

そこで、固体ブランケットに適用しうる機能性被覆として、低放射化フェライト鋼 F82H を熱処理することで表面に水素透過低減性能を有する酸化クロム (Cr_2O_3) 層を生成させた試料と、VAD法およびMOD法で成膜した Er_2O_3 被覆を用いて、原型炉を想定したバージガス (ヘリウム (He) 中に1000 ppmの H_2 を混合) 流下で Li_4SiO_4 と Li_2TiO_3 を原子数比7:3で混合した二相混合固体増殖材の微小球に曝露し、被覆の変化を調べた。図4は、550°Cで32日間 (768時間) 曝露後の Cr_2O_3 生成試料およびMOD法で作製

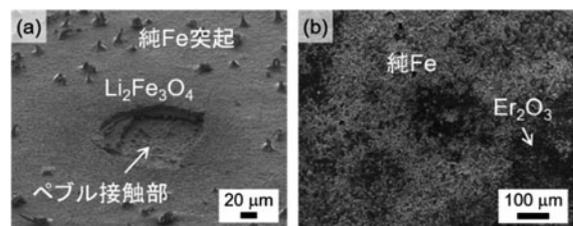


図4 Li_4SiO_4 - Li_2TiO_3 二相混合増殖材微小球に550°Cで32日間曝露した(a) Cr_2O_3 生成試料および(b)MOD法で作製した Er_2O_3 被覆の表面SEM像。(a)は試料を54°傾けて撮影。

した Er_2O_3 被覆試料の走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) による表面像である。 Cr_2O_3 生成試料では、膜厚 100 nm 未満の Cr_2O_3 層は消失し、表面から $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$, CrFe_2O_4 , Cr 酸化物の層が生成した。この層構造は、気相中から Li と O が試料表面へ、また F82H 内部から Fe と Cr が表面方向に拡散することで、反応を起こすことで生成されたと考えられる。特に、O は微小球から放出された水蒸気によって供給されたと考えられ、曝露試験初期に高い水蒸気濃度および酸素濃度が検出されていたことから、時間経過に伴い異なる化学反応が起こったと考えられる。とりわけ特異的な反応として、微小球接触部の周辺で純 Fe の突起が生成されており、これは曝露試験中に水蒸気濃度と酸素濃度が低下した後に、パージガス中に含まれる水素が $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ を還元することで生成されたものと考えられる。この還元反応は、MOD 法で作製した Er_2O_3 被覆でも確認された。すなわち、曝露試験初期に被覆を押し上げ、割りながら基板から Fe 酸化物が成長し、その後還元性雰囲気になると金属 Fe に変化したと考えられる。次に、図 5 に VAD 法で作製した Er_2O_3 被覆試料の 550°C および 700°C で 32 日間の曝露試験を行った試料の断面 SEM 像を示す。 550°C の試験では被覆には変化が見られず、被覆は微小球に対して高い共存性を示した。一方で、炉の運転温度範囲より高い 700°C では、Fe 酸化物 (Li を含む可能性あり) の成長に伴う被覆の損傷が確認された。いずれにおいても、Fe 酸化物の成長が被覆の損傷を引き起こしていたことから、酸素が被覆を通して基板へ供給されることが固体ブランケット環境における機能性被覆の課題といえる。基板に酸素を供給させないためには、膜厚を確保し拡散距離を長くすることが重要である [28]。

液体ブランケット材料との共存性については、Li-Pb を対象として、MOD 法で作製した単層および多層被覆の検討と並行して、腐食保護層の導入による高性能化に取り組んでいる。いずれも同等に高い水素透過低減性能を示した Er_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 を候補材料として静置場で Li-Pb 曝露試験を行ったところ、熱力学的には他の酸化物の方が安定であるにも関わらず ZrO_2 被覆が最も高い共存性を有していることが示された [29]。考えられる要因としては、熱膨張率が基板に最も近いこと、高温での密着性に優れていたことが挙げられる。さらに、いずれの酸化物も Li と三元系酸化物を形成することが知られているが、ジルコン酸リチウム (Li_2ZrO_3) などの生成速度が他の三元系酸化物より小さい可能性がある。この結果をもとに、層構造を変化させた

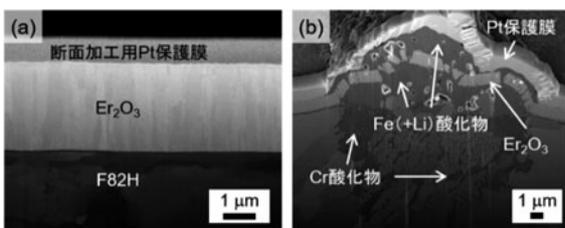


図 5 二相混合増殖材微小球に (a) 550°C および (b) 700°C で 32 日間曝露した VAD 法で作製した Er_2O_3 被覆試料の断面 SEM 像。

複層被覆の Li-Pb 共存性の検討を行った。図 6 に ZrO_2 と Er_2O_3 で構成される層構造の異なる複層被覆の静置場 Li-Pb 曝露試験後の断面 SEM 像を示す。 ZrO_2 を最表層とした Er_2O_3 - ZrO_2 二層試料は、 600°C 、2000 時間までの曝露試験において最表面に凹凸が生じる程度で、剥離や亀裂等の劣化は観測されなかった。一方、 Er_2O_3 を最表層にした試料や ZrO_2 - Er_2O_3 - ZrO_2 - Er_2O_3 四層試料においては、最表層の剥離や図 6 (b) で示すような層間剥離が見られた。四層被覆は、異種材料界面を増やすことでより高い水素透過低減性能を得る意図で作製したものだが、界面を増やすことで温度変化時に熱膨張率の差から応力がかかり、密着性が低下し層間剥離に至ったと考えられる。この結果から、界面の数にも最適値があり、水素透過低減性能と腐食耐性のバランスを取る必要があることが明らかになった [30]。この結果は、液体 Li-Pb に曝露した状態で水素透過試験を実施することで確認できた。従来の曝露試験では、被覆の情報が得られるのは試験前後のみであり、どのタイミングで剥離や亀裂が生じたのかは知る術がなかった。そこで、水素透過装置の上流 (水素導入側) に Li-Pb を設置しておくことで、試料を Li-Pb に接触させた状態で水素透過挙動を調べる体系を構築した。先述の四層試料の Er_2O_3 と ZrO_2 の順序を入れ替えた Er_2O_3 - ZrO_2 - Er_2O_3 - ZrO_2 四層試料において、図 7 に 600°C での透過試験中の透過フラックスの経時変化を示す。上流に導入する水素の圧力に応じて透過フラックスが変化している様子がわかるが、20 kPa で一度定常に達した後、急激に増加する様子が見られる。その後元のフラックスに戻らなかったことから、このタイミングで被覆に劣化が生じたと考えられる。以上のように、ブランケット材料に曝露しながら透過試験を行うことで、被覆の劣化のタイ

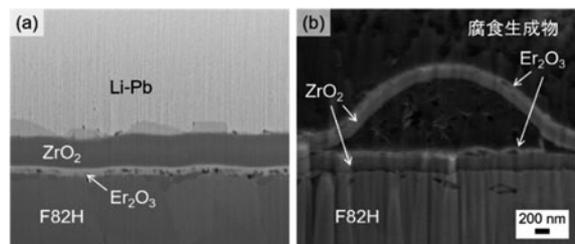


図 6 600°C 、500 時間の静置場 Li-Pb 曝露試験後の (a) Er_2O_3 - ZrO_2 二層試料および (b) ZrO_2 - Er_2O_3 - ZrO_2 - Er_2O_3 四層試料の断面 SEM 像。

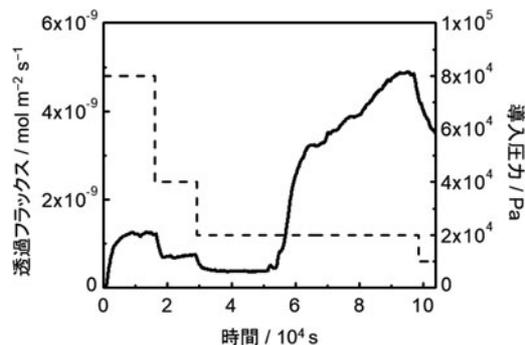


図 7 600°C における Er_2O_3 - ZrO_2 - Er_2O_3 - ZrO_2 四層試料の水素透過フラックスの経時変化。破線は導入圧力。

ミングや程度を透過フラックスから検知することに成功した[31].

腐食保護層の導入は、セラミックス被覆の腐食の課題を解決する手段として1980年代に提案され、小規模ながら検討が進められてきた[32-34]. 一方、これまでは複層被覆の液体金属への曝露試験のみが行われており、水素透過挙動に関する検討はなされてこなかった. そこで、VAD法で作製した Er_2O_3 被覆上に汎用的な成膜手法であるマグネトロンスパッタリング (MS:Magnetron Sputtering) 法でFeを蒸着し、水素透過試験とLi-Pb曝露試験を実施したところ、水素透過低減性能を損なうことなくLi-Pb共存性を向上させることが可能になった[35,36]. さらに製作性の向上をめざして、厚み10 μm のFe箔で Er_2O_3 被覆試料を覆うことで、600 $^{\circ}\text{C}$ 、3000時間までの静置場Li-Pb曝露試験においてFe箔の残存および Er_2O_3 被覆の水素透過低減性能を含めた健全性が保たれたことから、腐食保護層の有効性が示された[37]. その一方で、実機ではセラミックス被覆に腐食保護層が蒸着または接合している状態で設置される必要がある. 配管内面等へのセラミックス被覆の作製はMOD法等で実績があるが、その上に金属を蒸着することは困難である. 比較的開口部の大きい形状では溶射が適用できる可能性があるが、施工時にセラミックス被覆を μm 単位で掘ることになるため損傷は避けられない. そこで残された選択肢として、腐食保護層の接合に取り組んだ. MOD法で作製した膜厚450 nm以下の ZrO_2 被覆に対して、Fe箔をホットプレスで550 $^{\circ}\text{C}$ 、13.5 MPa、30分の条件で接合した. Fe箔との密着性を最適化するために、通常の ZrO_2 被覆の他に、一度成膜した ZrO_2 被覆の上に、MOD法で再度溶液を塗布、乾燥、仮焼まで行ったものと、乾燥までとどめたものを用意し比較した. 接合前後で電気抵抗値に変化はなく、いずれも絶縁性能の要求値を満たしたことから、接合によって被覆は損傷を受けなかったと考えられる. スクラッチ試験による密着性の評価では、仮焼まで行った試料が最も付着力が高く、仮焼層からFe箔へ酸素が供給されFe酸化物が生成したことが密着性の向上に寄与したと考えられる. 熱拡散率の測定では、 ZrO_2 被覆のみの試料ではF82H基板の99%を示し誤差範囲内であったが、接合試料では92%とやや低下したことから、さらなる接合条件の最適化が必要と考えられる[38]. また、ホットプレスは平板試料の接合のみ可能であり、配管内面等への腐食保護層の接合に向けては熱間等方圧加圧 (HIP: Hot Isostatic Pressing) 法による接合にも取り組む必要がある.

3.2 放射線照射効果

機能性被覆に対する照射影響の検討は、加速器を用いた重イオン照射から開始された. 本来は中性子を用いるべきであるが、原子炉を用いた中性子照射試験が多大な時間を要し、また核融合炉で想定される損傷量 (全原子が平均100回はじき出される程度、100 dpa:displacement per atom) に近づけることが実質不可能であったことが背景にある. 幸いにも、取り扱っている機能性被覆は数 μm 以下と薄いため、高エネルギーの重イオンは照射損傷のみをほぼ均一に被覆に与えてそのほとんどが基板に到達することから、損

傷速度など実機との違いはあるものの、中性子照射による損傷の模擬に適していると考えられる. 照射による結晶構造の変化と水素同位体透過挙動に与える影響を調べる目的で、MS法で作製した Y_2O_3 被覆に対して1.0 MeVのFeイオンを種々の損傷量および照射温度で照射した試料の断面TEM像を図8に示す. 室温で10 dpaとなるまで照射した試料では、表面から順に成長した結晶粒とポイド (空隙) で構成された層、ポイドをほとんど含まない微結晶層、アモルファス層の三層を形成した. 結晶粒の成長はFeイオンから結晶付近の原子がエネルギーを受け取ったことによると考えられ、照射誘起粒成長が起きたと考えられる. アモルファス層は、元素分析でFeが検出されたことから、基板のFe原子が照射で後方散乱され被覆の結晶構造を乱したために生成したと考えられる. なお、Niイオンを用いた照射でもアモルファス層が生成し、Feが含まれていたことから、入射イオンによるものでないことが確認されている. この層構造は20 dpaでも変わらず、この損傷密度の範囲内では結晶構造変化は平衡に達したと考えられる. 一方、照射温度を500 $^{\circ}\text{C}$ として10 dpaの損傷量を与えた試料では、結晶粒の成長が見られるものの、照射前と同様の組織が見られたことから、加熱による照射損傷の回復が確認された[39].

水素透過挙動に関しては、1 dpaまでの損傷量を与えた Er_2O_3 被覆や Y_2O_3 被覆において、照射によって透過フラックスが減少する傾向が見られている. 当初は照射によって透過低減性能が低下することが懸念されていたものの、反対の結果になったのは、照射が核生成や粒成長を促したことと、ポイド等の照射欠陥によって透過経路が減少したためと考えられる[40,41]. さらに、中性子の(n, α)反応で生成するヘリウムの効果を検討するために、HeをFe照射と同時に注入した被覆試料についても水素透過挙動が調べられ、He同時注入試料では、結晶化および欠陥回復に伴う透過フラックスの減少がより高温の試験で起こることが示された[42]. いずれにしても、1 dpa程度の重イオン照射による損傷は水素透過を増加させる要因にはなりにくいとい

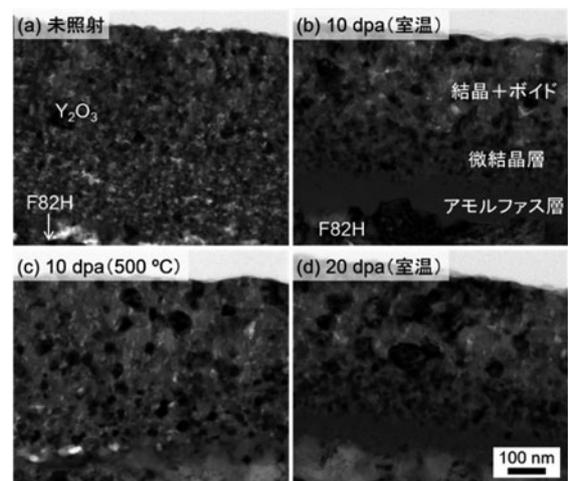


図8 Feイオン照射前後のMS法で作製した Y_2O_3 被覆試料の断面TEM像: (a)未照射, (b)室温で10 dpa照射, (c)500 $^{\circ}\text{C}$ で10 dpa照射, (d)室温で20 dpa照射.

え、透過試験に供せなかった 20 dpa においても、運転温度における欠陥回復を考慮すると、その結果は大きく変わらないと推測される。

本章では腐食と照射を個別に取り扱ったが、照射による腐食挙動への影響についての検討も進めている。MOD 法で作製した ZrO_2 被覆を用いて、Fe イオンを 8~16 dpa となるまで照射後、500°C、500 時間の静置場 Li-Pb 曝露試験を行ったところ、未照射の曝露後試料には膜厚に変化がなかったのに対し、照射試料では損傷量に応じて膜厚が減少していたことから、照射損傷による腐食の促進が示された。高倍率の TEM 像から、粒界にボイドが偏析していたことから Li-Pb が浸入しやすくなり、粒界腐食が促進されたと考えられる [43]。また、腐食生成物が観察されており、炭素の元素比が高いことから炭酸リチウム (Li_2CO_3) などが考えられるが、今後さらに分析を進め、より詳細な腐食機構を明らかにする必要がある。

4. まとめと展望

核融合炉における機能性被覆は、トリチウム透過低減を中心に「三刀流」どころでない様々な機能を同時に満たし、かつ複雑な形状の構造材料にくまなく成膜する必要があることから、技術的要求はきわめて高い。しかし、半世紀近い研究開発の中で数々の課題を解決すると同時に、学術的な理解も深まり、実機への導入に向けて理論と実験の両輪で着実に進展してきた。

2035 年頃に予定されている ITER での D-T 実験、そして原型炉の建設移行判断に向けて、機能性被覆に期待される役割は大きく、この先 15 年の研究開発はまさに正念場といえる。この期間に解決すべき課題として、成膜手法のスケールアップをめざすとともに、中性子照射試験、高線量下での実時間透過試験、高濃度トリチウムからの β 線や壊変後の He が被覆に及ぼす作用、流動腐食試験、およびこれらの複合効果が挙げられる。さらに、実際の運用に向けて、被覆の検査手法などメンテナンス技術の構築や、修復技術の開発も今後取り組むべき重要な課題といえる。道のりは長く険しいが、筆者が大学院生として研究を始めた 15 年前を思い出すと、取り巻く環境や研究の進展には隔世の感がある。正念場の次の 15 年、機能性被覆がどのような進化を遂げているか、コミュニティの手厚いサポートを切に願うとともに、楽しみにしていただきたい。

参考文献

- [1] T. Tanabe, *Fusion Eng. Des.* **87**, 722 (2012).
- [2] M. Abdou *et al.*, *Nucl. Fusion* **61**, 013001 (2021).
- [3] 鈴木晶大 他：プラズマ・核融合学会誌 **89**, 349 (2013).
- [4] M. Utili *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **170**, 112453 (2021).
- [5] L. Hu *et al.*, *J. Hydrogen Energy* **45**, 19583 (2020).
- [6] O.W. Richardson *et al.*, *Phil. Mag.* **8**, 1 (1904).
- [7] E.H. Van Deventer, *J. Nucl. Mater.* **66**, 325 (1977).
- [8] E. Serra *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **245**, 108 (1997).
- [9] G.A. Esteban *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **367-370**, 473 (2007).
- [10] D. Levchuk *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **328**, 103 (2004).
- [11] T. Chikada *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **86**, 2192 (2011).
- [12] T. Chikada *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **84**, 590 (2009).
- [13] S. Horikoshi *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **124**, 1086 (2017).
- [14] J. Mochizuki *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **136**, 219 (2018).
- [15] D. Levchuk *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5043 (2008).
- [16] Y. Hatano *et al.*, *Phys. Scr.* **T145**, 014044 (2011).
- [17] T. Chikada *et al.*, *Nucl. Fusion* **51**, 063023 (2011).
- [18] T. Chikada *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **442**, 533 (2013).
- [19] Z. Yao *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **283-287**, 1287 (2000).
- [20] T. Chikada *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **417**, 1241 (2011).
- [21] R. Sato *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **89**, 1375 (2014).
- [22] W. Mao *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **88**, 2646 (2013).
- [23] W. Mao *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **455**, 360 (2014).
- [24] E.J. Frankberg *et al.*, *Science* **366**, 864 (2019).
- [25] T. Chikada *et al.*, *Nucl. Mater. Energy* **9**, 529 (2016).
- [26] K. Katayama *et al.*, *Fusion Sci. Technol.* **71**, 261 (2017).
- [27] K. Mukai *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **488**, 196 (2017).
- [28] T. Chikada *et al.*, *Corros. Sci.* **182**, 109288 (2021).
- [29] M. Matsunaga *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **511**, 537 (2018).
- [30] E. Akahoshi *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **160**, 111874 (2020).
- [31] E. Akahoshi *et al.*, *Corros. Sci.* **189**, 109583 (2021).
- [32] Y. Liu and D.L. Smith, *J. Nucl. Mater.* **141-143**, 38 (1986).
- [33] B.A. Pint *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **367-370**, 1165 (2007).
- [34] T. Muroga and B.A. Pint, *Fusion Eng. Des.* **85**, 1301 (2010).
- [35] T. Chikada *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **442**, S592 (2013).
- [36] T. Chikada *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **88**, 640 (2013).
- [37] S. Horikoshi *et al.*, *Nucl. Mater. Energy* **16**, 66 (2018).
- [38] R. Norizuki *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **168**, 112438 (2021).
- [39] K. Nakamura *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **146**, 2031 (2019).
- [40] T. Chikada *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **124**, 915 (2017).
- [41] T. Chikada *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **511**, 560 (2018).
- [42] K. Nakamura *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **537**, 152244 (2020).
- [43] S. Miura *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **170**, 112536 (2021).



ちかだ たくみ
近田 拓未

静岡大学大学院理学領域 講師。2011年東京大学大学院工学系研究科 博士(工学)。東京大学助教を経て、2014年より現職。大学院生時代から一貫して本解説記事の機能性被覆の研究に従事。最近はSNSを通じた研究室活動の発信に力を入れています。趣味は学生時代の部活だったボウリング。2年前から運動不足解消のために再開し、今年1月に非公式ながら念願のパーフェクトゲームを達成しました。