

論文の内容の要旨

論文題目 酸化エルビウム薄膜中の水素透過挙動研究

氏 名 近田 拓未

化石燃料の依存度が小さいエネルギー消費形態へ移行しエネルギーセキュリティを確保するために、原子力エネルギーの有効利用と水素エネルギーシステムの構築が有望とされている。それらの技術における材料分野で懸念されている重大な技術課題の一つとして、金属の水素脆化および水素の損失があり、高温で水素を扱う軽水炉燃料被覆管、水素化物高速炉燃料被覆管、核融合炉ブランケット配管、固体酸化物型燃料電池などにおいては、水素脆化による容器・配管の劣化と水素の重大な損失が起これると考えられている。これらの課題を克服する手法として、水素の透過を低減する薄膜を設置することが検討されており、数十年来酸化アルミニウム等のセラミック薄膜が水素透過防止性能を示すことが報告されている[1,2]。しかし、過去に作製された薄膜の透過防止性能は論文毎に4桁程度の大きなばらつきがあり、また薄膜の微細構造と水素透過挙動の関連性がほとんど研究されていないため、どの膜質が水素透過防止性能に寄与するかが明らかになっていない。そこで本研究では、セラミック薄膜の微細構造の分析と水素透過挙動の検討を通して、薄膜中の水素透過機構を解明することを目的とする。

本研究では、水素透過防止性セラミック薄膜の材料として、酸化エルビウム (Er_2O_3) を用いた。この材料は、熱力学的に最も安定な酸化物の一つで、良好な化学的安定性、電気絶縁性が過去の研究で示されており[3,4]、これらの諸特性は高温、強還元性雰囲気といった過酷な環境で使用される水素透過防止膜においてもきわめて重要である。 Er_2O_3 薄膜は、過去の研究で低不純物、高密着性の薄膜が得られ、高い液体金属リチウム耐食性を示した真空アーク蒸着法を中心に作製し、もう一方の手法として、湿式法の一つで配管内面や複雑な形状にも成膜可能でプラント規模の適用が有望とされる有機金属分解 (Metal-Organic Decomposition, MOD) 法を用いた。基板温度や熱処理雰囲気などの成膜パラメータを変化させ、膜質の異なる試料を作製した。基板材料については、オーステナイト鋼、フェライト鋼、核融合炉構造材料の候補である低放射化フェライト/マルテンサイト鋼を用いた。

薄膜試料の分析は、表面、断面観察、結晶構造分析、結晶粒の観察によって実施した。薄膜試料の表面および断面観察では、いずれの手法においても、基板酸化物層が薄膜の剥離や不均一性を引き起こしていることがわかり、低減することで平滑な薄膜が得られることがわかった。そのため、真空アーク蒸着法では基板非加熱にて、また MOD 法では基板の酸化を低減し Er_2O_3 のみ結晶化させるために高純度水素と水蒸気の混合ガスを熱処理雰囲気として用いることが重要であることがわかった。薄膜の結晶構造の解析では、断面観察同様、剥離や不均一さの見られた試料では基板酸化物のピークが確認された。また、真空

アーク蒸着法では室温で成膜すると酸化エルビウム薄膜は内部応力が大きい場合に生成する単斜晶の構造を有していたが、基板温度高温で成膜する、もしくは室温で成膜後、高温で熱処理すると、一般的な結晶構造である立方晶になることが確認された。薄膜の結晶粒の観察においては、真空アーク蒸着法で成膜した試料はいずれも柱状の結晶が確認され、その横幅の平均は基板温度が高くなると大きくなることがわかった。基板を非加熱および 973 K に加熱して作製した試料の結晶粒径は、それぞれ平均で 20 nm と 200 nm であった。MOD 膜については、結晶構造は柱状ではなく、また平均の結晶粒径は 30 nm であった。

試料の水素透過特性の測定は、図に示すガス透過型水素透過装置によって実施した。平板試料両側を Ni 製のメタルシールで挟み込み、両側をそれぞれ 10^{-6} Pa 程度の超高真空中に排気した後、片側に重水素ガスを最大で 1 気圧程度導入し、電気炉で一定温度に加熱した試料を通して排気側（下流）に透過してきた重水素フラックスを四重極質量分析計でイオン電流値として検出した。本研究では薄膜組織がより明確に確認可能であった真空アーク蒸着法で成膜した試料を主として用い、MOD 法で成膜した試料の結果と比較することで透過挙動を検討した。

各種基板および真空アーク蒸着法、基板非加熱で作製した膜厚約 1 μm の薄膜試料について、773 K において水素透過フラックスと重水素圧力の関係を調べた。基板では透過フラックスが 1 桁程度異なっていたが、薄膜試料ではその差が小さかったため、薄膜の基板依存性は小さく、重水素の透過は薄膜のみに制御されることが示された。さらに、透過フラックスが重水素圧力の 0.5 乗に比例していたことから、水素は膜中で解離して拡散律速で移動していることが示唆された。一方、MOD 法で作製した薄膜試料では、重水素圧力の指数が 0.7–0.9 を示し、試料表面の不均一性による表面での吸着の効果、および基板酸化物層における表面反応が示唆された。

薄膜の膜厚依存性については、1 μm 以上の試料では膜厚と透過フラックスが反比例の関係になったが、0.3 μm の試料では反比例の関係が成り立たなかった。試験後の 0.3 μm の試料表面を観察すると、基板が露出している箇所が見られたことより、膜厚が小さい場合、薄膜が部分的に剥離し水素の透過経路となることがわかった。この結果をもとに被覆率と透過係数のモデル化を行ったところ、モデルおよび表面観察の結果から得られた被覆率は 0.5% の誤差で一致した。MOD 法で成膜した試料については、真空アーク蒸着法で成膜した場合よりも被覆率が高く、0.1 μm 程度の膜厚でも高い被覆率を有していることが示された。

MOD 法で作製した基板酸化物層の厚い薄膜試料は、透過試験中に透過防止性能が大きく劣化する場合があった。初回の試験においては基板に対し高い水素透過防止性能を有していた試料においても、温度を変化させ試験を繰り返すことで劣化した。この挙動より、温度変化によって薄膜中に剥離やクラックが生じたと考えられ、基板酸化物層に原因があることが示唆された。一方で、基板酸化物層のない真空アーク蒸着膜については、773–973 K で 7 サイクル繰り返し透過試験を行ったが、劣化は見られず、熱負荷にも高い耐久性を示すことがわかった。

基板非加熱で成膜した薄膜試料の試験において、773 K での透過試験中に透過フラックスが試験開始直後の 25% 以下に減少した。しだいに透過フラックスは定常値に収束したが、さらに昇温して試験を行うと、再び同様な透過フラックスの減少が起こった。この現象を調べるために透過試験前後の試料断面を観察すると、試験前後で温度に応じて柱状結晶の横幅が増加し、また結晶構造が単斜晶から立方晶に変化することがわかった。これより、薄膜中の結晶構造の変化および結晶成長によって水素透過防止性能が向上することが示唆され、水素が薄膜中の粒界に沿って移動（粒界拡散）した可能性が示された。この結果を踏まえ、薄膜の柱状結晶粒界を水素が拡散するモデルによる水素透過の計算を行うと、773 K における透過フラックスの減少を精度良く再現することが可能となった。しかし、873 K 以上においては実測値とずれが生じ、粒界拡散だけでなく格子拡散の寄与が無視できなくなったと考えられる。また、MOD 膜については、均一かつ明確な層構造や結晶粒界が観察できず、モデルとの比較が困難だった。

基板片面および両面に真空アーク蒸着法で成膜した場合、片面成膜試料と比較して両面に成膜した試料は透過係数が 1 桁以上低いことがわかり、また 873 K において基板の $1/10^5$ というきわめて高い透過防止性能を示した。実効的な膜厚が等しい場合においても透過係数に大きな差が生まれたことから、薄膜内の拡散距離以外の要素に起因することが示唆された。アレニウスプロットの傾きより透過の活性化エネルギーを求めると、両面被覆の場合が大きいことがわかり、膜中の拡散経路および拡散距離以外に薄膜表面の解離・固溶の過程が水素透過低減に大きく影響を与えることが明らかになった。

薄膜中の透過挙動結果のまとめとして、総合討論としてセラミック薄膜中の水素透過モデルの統合を行った。被覆率、結晶粒径、およびエネルギー障壁を変数として水素透過の評価式に導入し、 Er_2O_3 薄膜試料の実験値を基に評価を行い、実験値との比較からこれらの変数によってセラミック薄膜試料中の水素透過挙動が記述できることを示した。また、統合モデルの考察を通して、水素透過防止膜としての Er_2O_3 薄膜の 2 種の成膜手法についての総合評価、また実用に向けての課題についてまとめ、今後の指針を示した。

参考文献

- [1] V.A. Maroni and E.H. Van Deventer, *J. Nucl. Mater.* 85&86 (1979) 257–269.
- [2] G.W. Hollenberg, E.P. Simonen, G. Kalinin, *et al.*, *Fusion Eng. Des.* 28 (1995) 190–208.
- [3] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, A. Jankowski, *et al.*, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 119–124.
- [4] A. Sawada, A. Suzuki, H. Maier, *et al.*, *J. Nucl. Mater.* 75–79 (2005) 737–740.