

審査の結果の要旨

氏名 近田 拓未

先進原子力エネルギー技術および水素エネルギーシステムにおいて水素の制御はきわめて重要であるが、構造材料として使われる金属および合金の多くは、高温で水素を透過しやすく、また水素脆性を起こして材料の諸特性が劣化するという検討課題が存在する。そして、その解決法として、水素透過防止性の薄膜を配管等に施すことが検討されており、現在まで核融合炉工学分野で酸化アルミニウム等のセラミックス材料を用いた薄膜の研究が行われてきた。しかし、既往の研究で得られたセラミック薄膜試料の水素透過防止性能は研究毎に4桁程度のばらつきがあり、また焼結体と比較して数桁低く、その原因としては、剥離やクラックの存在、透過の速い組織の存在、格子欠陥といった結晶性のばらつきといった原因が考えられていた。また、過去の水素透過防止膜の研究において最も本質的な問題は、薄膜による水素透過低減のメカニズムが解明されていないため、実用化に向けた設計指針が策定できないことであった。一方で、近年、核融合炉工学分野の高温、強還元性雰囲気を用いる電気絶縁性薄膜として研究が行われてきたセラミック材料の中で、酸化エルビウムは焼結体および高密着性、高結晶性の薄膜においてどの他の候補材料よりも高い耐食性を示しているが、耐環境性薄膜として有望な酸化エルビウム薄膜の水素透過防止膜としての研究例は少なく、薄膜試料の作製手法や作製パラメータを検討することによって、高い透過防止性能を得られる可能性があるだけでなく、薄膜のマイクロ/マクロ構造の詳細な分析と水素透過挙動の検討を行うことによって、膜質が水素透過防止性能に与える影響を解明することができると考えられている。しかし、実用化の観点では、配管内や複雑な基板形状への真空アーク蒸着法による成膜は困難であり、液相法などの成膜手法の開発を並行して進めていく必要がある。

本研究は、このような背景のもとで、耐環境性薄膜として有望な酸化エルビウムを、水素透過防止膜の候補材料として、実用化に向けた成膜手法の開発を進めるとともに、膜質が透過挙動に与える影響を詳細に調べ、薄膜中の水素透過機構の解明を進めることで、核融合炉ブランケットをはじめとした水素透過防止技術の設計指針に資することを目的として研究を行ったもので、全体は6章から構成されている。第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、酸化エルビウム薄膜の作製方法と作製した試料の分析結果について述べて

いる。高温液体リチウム共存性試験の結果が最も良好であった低不純物、高結晶性の薄膜が得られる真空アーク蒸着法と、配管内面に成膜可能でプラント規模の適用が期待される液相法として MOD 法を用いて、鋼材基板上に各種パラメータを変化させた薄膜を作製した。顕微鏡観察や微細構造の分析を通して成膜パラメータの最適化を行うとともに、水素透過防止膜の性能に関わるミクロ/マクロ構造について分析を行った。薄膜の剥離を低減するには、基板に生じた酸化物層の生成の抑制が最も重要であることが明らかになった。それに伴い、真空アーク蒸着法では基板非加熱で成膜すること、また MOD 法では水素に水蒸気を混合した雰囲気中で熱処理することが有効であることがわかった。また、結晶構造解析により、基板温度や熱処理温度によって薄膜の結晶性が変化すること、真空アーク蒸着法では、基板非加熱では柱状に成長した単斜晶の結晶構造が見られ、高温では立方晶に変化すること。基板非加熱と基板温度 973 K では、結晶粒界の平均横幅がそれぞれ 20 ± 5 nm、 200 ± 10 nm となり、高温の方が大きいことが述べられている。

第 3 章では薄膜中の水素透過挙動について述べている。分析した試料の膜質の情報を基に、水素透過特性を調べるために重水素と質量分析計を用いた水素透過装置を製作し、透過試験を行った。透過試験からは、主に 5 つの膜質のマクロ/ミクロ構造が透過挙動に与える影響について明らかにした。各種基板材料上に成膜した薄膜試料の水素透過フラックスにおける基板依存性は小さく、水素は薄膜のみに透過を制御されていることがわかった。また、水素は薄膜中で解離し、原子状態で拡散して移動していることがわかった。基板酸化物層のない試料については、熱サイクル下での長期間の透過試験においても薄膜が劣化しなかったが、基板酸化物層が厚い場合はクラック発生などの μm - mm オーダーの構造の変化による致命的な劣化が短期間で起こった。 nm オーダーの構造が透過防止性能に与える影響としては、真空アーク蒸着法によって基板非加熱で成膜した場合、試験初期の透過フラックスの減少と試験後分析から薄膜結晶中の欠陥量と透過フラックスの関係を指摘し、結晶構造解析と結晶粒径の観察からその関係を検証している。両面成膜試料では、片面成膜試料と比較して 1 桁以上高い過去最高の水素透過防止性能が得られ、活性化エネルギーの観点から裏面での寄与が片面成膜試料の透過防止性能に掛け合わされたことを見出した。また、薄膜が重水素高圧側と低圧側に設置した場合では、透過挙動に関わる素過程が異なることを示唆する結果が得られている。

第 4 章では、第 3 章での実験結果から得られた膜質と水素透過挙動の関連性から水素透過機構の解明を進めるために、水素透過の予測をモデル化によって検討している。剥離やクラックといった μm - mm オーダーの構造の変化として被覆率についてのモデルを検討し、実験結果との比較によりモデルの妥当性と他の成膜手法への適用性を示した。膜内の nm オーダーを焦点とした構造に基づく透過挙動のモデルとして、結晶粒界を欠陥の代表として粒界中を水素が移動する粒界拡散モデルを検討し、過去の研究との共通点から粒界構造の単純化に基づく計算を行うことで、限られた制約条件の中で実験値の精度の良い再現を可能とした。また、2 つの適用スケールの異なるモデルの統合を通してマクロとミクロの関係

を調べ、より高い水素透過防止性能を得るためには、きわめて被覆率の高い薄膜を作製することが必要条件で、その上で結晶中の欠陥量を低減すること、もしくは粒界構造に留意して粒界拡散係数の小さい材料を適用することが重要であることを示した。続いて、MOD法で成膜した試料で見られた不純物の影響や多層構造による影響を考察し、より実用的な環境における水素透過予測の検討を行った。透過防止性能の寄与が積で表されることを表面挙動で得られた知見を基に示し、膜同士の寄与を調べることの重要性を述べた。また、それぞれのモデルにおいてマイクロ／マクロ構造の関係に注意して、適用スケールについて整理し、スケールアップに向けての検討事項をまとめている。

第5章は結論であり、本研究で得られた成果を総括している。また、第6章では、今後の課題と展望について取りまとめている。

以上をまとめると、本論文は、酸化エルビウム薄膜の実用的な成膜手法の開発とともに、膜中の水素透過機構の解明を進め、水素同位体の制御が必要不可欠である核融合炉ブランケット分野をはじめとした高温で水素を取り扱う様々な技術において、水素透過防止システムの設計指針となる知見を提供したものであり、原子力工学、特に核融合炉工学に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。