

論文

SS316 ステンレス鋼のトリチウムの除染(III) —エッチングによる表面除染後のトリチウムの挙動—

村田大樹, 鳥養祐二, Ralf-Dieter Penzhorn, 赤石憲也,
渡辺国昭, 松山政夫

富山大学 水素同位体科学研究センター 〒930-8555 富山市五福 3190

Removal of tritium from 316 stainless steel (III)
- Behavior of tritium after surface decontamination -

D. Murata, Y. Torikai, R. -D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe
and M. Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received February 27, 2006; Accepted March 30, 2006)

Abstract

In order to understand the mechanism of tritium release from Type 316 stainless steel, surface tritium concentration was examined by β -ray-induced X-ray spectrometry (BIXS) for the specimen that was etched by acid. Before etching, the surface tritium concentration was 158 kBq/cm², while it became 1.1 kBq/cm² after etching. The surface tritium concentration was found to increase with time, and it became as large as 83 kBq/cm² in 4,500 hours after etching. During this period, tritium chronic release was observed. The result should that tritium segregated from the bulk to the surface and SS316 surface was re-contaminated with time.

1. 緒言

核融合研究ではトリチウムに汚染した材料が発生し、その量は研究の進展とともに増加する一方である。しかしながら、トリチウムに汚染された材料の除染法が確立されていないため、現在は保管・管理しているのみである。そのため、トリチウム除染法の開発は、核融合研究の安全確保の点から急務である。特にステンレス鋼(SS316)は核

融合炉において、トリチウムを取り扱う施設の配管等に使用されることが考えられており、その除染法の確立は非常に重要である^{1,2)}。

これまで、ステンレス鋼とトリチウムの相互作用の研究の中で、拡散、透過、表面反応、脱離反応等の研究が行われており、除染を検討する上で、有用な知見が数多く得られている³⁻⁶⁾。また、トリチウム除染法の開発研究は数多く行われてきたが、そのほとんどが表面汚染材料の除染に関する研究であり⁷⁾、実際の核融合プラントで発生すると思われる内部までトリチウムに汚染された材料の除染に関する研究は非常に少ない。近年、著者らは、内部までトリチウムに汚染された試料の除染法の研究を種々行っている⁸⁻¹⁰⁾。その中で、ステンレス鋼表面にはバルク中に比べてトリチウム濃度の高い領域が存在することを報告した。また、大気圧のアルゴンガスの流通路中にトリチウム汚染試料を保持すると、トリチウムの脱離が連続的に起きることを見出し、報告している。しかしながら、表面近傍のトリチウム濃度の高い領域がトリチウムの脱離にどのような影響を与えているかが分かっていない。また、トリチウムの脱離機構の詳細は解明されていない。

そこで本研究では、トリチウムの脱離機構を解明する一環として、SS316 ステンレス鋼表面のトリチウム濃度の高い領域を、王水を用いて除去して、その後表面トリチウムの濃度をBIXS法により長期間にわたり測定した。同時に、表面から脱離したトリチウム量を測定した。

2. 実験

2.1 試料

試料としてステンレス鋼(SS316)を使用した。試料の詳細は著者らによって報告されている⁸⁾。試料のサイズは $15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$ とした。試料の前処理として、イオン交換水およびアセトン中で超音波洗浄を行った後、超高真空装置に入れ、曝露した。

トリチウム曝露⁸⁾に先立って、試料を高真空装置中で373 から 673 K の間で、50 K 刻みで加熱脱ガスした。さらに装置内の水蒸気を十分に排気するため、1~2 日間イオンポンプを用いて排気した。その後、24 %のトリチウムを含む水素-トリチウム混合ガス

を用いて、温度 573 K、圧力 1.2 kPa で 3 時間トリチウムへの曝露を実行した。曝露後、トリチウムを回収し、イオンポンプで 1 週間排気保持した試料を試験に用いた。

2.2 試料のエッチング

トリチウムに曝露した試料を、王水を用いて表面からエッチングした。エッチングは 50 % 王水 2 ml をプラスチック製バイアルに入れ、エッチングする深さに応じて所定時間試料をこの中に浸漬した。浸漬後、試料を 8 ml のイオン交換水で洗浄し、合計 10 ml の溶液を試験液とした。この試験液中に含まれるトリチウム量を液体シンチレーションカウンターで測定した。また、エッチング前後に試料の重さを量り、減少重量からエッチングした厚さを計算した。これらの測定からエッチングされた厚さの中のトリチウム濃度を決定した。

2.3 トリチウムの表面偏析および脱離の測定

表面層のトリチウム濃度は、 β 線誘起 X 線計測(BIXS)法¹¹⁾により求めた。Figure 1 に装置図を示す。BIXS 測定は、CANBERRA 社製 GUL005P ゲルマニウム半導体検出器を用いて、アルゴン雰囲気中で行った。Ar の流量は 40ml/min とした。Ar(K_{α})線強度からトリチウム量への変換係数は、Ar(K_{α})線強度 1 count/sec = 3.56×10^5 Bq/cm² であった¹²⁾。また、装置下流に水バブラーを設置し、脱離したトリチウム量の測定を行った。

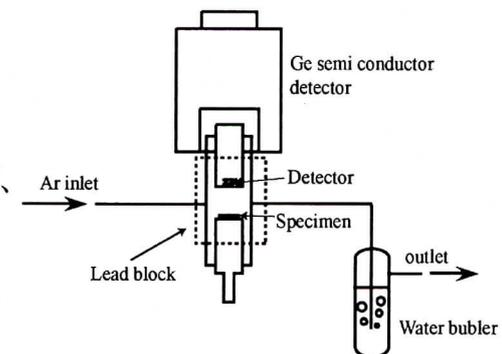


Fig. 1 Experimental arrangement for the BIXS and chronic release test.

3. 結果・考察

3.1 曝露試料のトリチウム内部分布

エッチング法により、SS316 中のトリチウムの濃度分布を求めた。Figure 2 に SS316 試料中のトリチウムの濃度分布を示す。図の横軸は表面からの深さ、縦軸はトリチウム

濃度の対数である。○プロットに示すように表面近傍にはトリチウム濃度の高い領域が存在する。Reiter 等¹³⁾によって報告された溶解度を参照して、本研究で採用した曝露条件におけるSS316のトリチウムの飽和溶解度を計算すると、 $4.5 \times 10^8 \text{ Bq/cm}^3$ と推定される。これに対し、エッチング法により決定した、表面から $0.1 \mu\text{m}$ までの範囲のトリチウム濃度は約 $7 \times 10^9 \text{ Bq/cm}^3$ である。両者の比較から、表面近傍のトリチウム濃度は飽和溶解度よりも1桁以上高いと言える。トリチウムの濃度は試料の表面から内部に行くにつれて急激に減少していた。濃度は、深さ約 $7 \mu\text{m}$ で最小値となり、その後増加し、約 $70 \mu\text{m}$ 以上の深さで一定となった。そこで濃度が一様分布した試料を作成するため、●プロットに示すように表面から $77 \mu\text{m}$ までをエッチングにより除去し、その後、表面層のトリチウム濃度変化をBIXS法で測定した。エッチングによるバルクのトリチウム濃度は、 $5.8 \times 10^7 \text{ Bq/cm}^3$ であった。

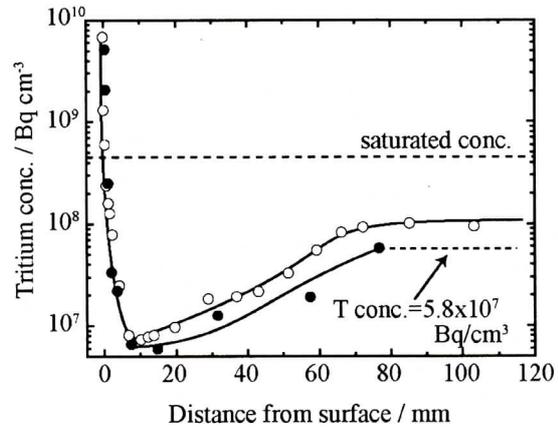


Fig. 2 Tritium depth profile of two SS316 specimens loaded under ideal condition: (a) reference specimen (●) and specimen further used for BIXS and chronic release tests (○). The horizontal broken line gives the calculated solubility under the conditions of loading.

3.2 BIXS 測定結果の例

Figure 3 に BIXS 測定の一例を示す。Figure 3(a)はエッチング直前、Fig. 3(b)はエッチング直後、Fig. 3(c)はエッチング後 4,500 時間経過したときの BIXS スペクトルをそれぞれ示している。図の横軸はエネルギー、縦軸は単位時間あたりのカウントと数を示している。Figure 3(a)に示すように、SS316 か

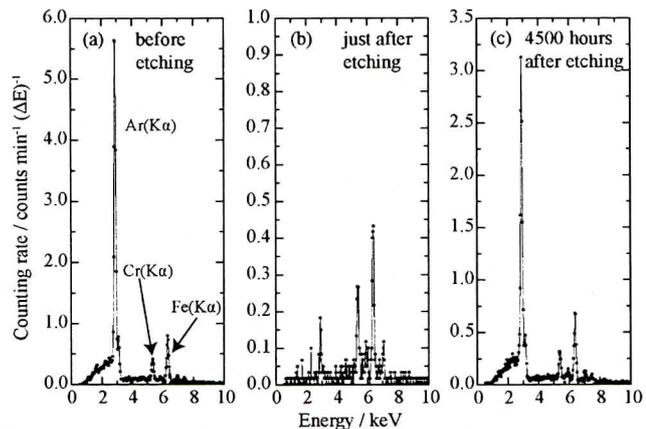


Fig. 3 Characteristic BIXS spectra of a tritium-contaminated SS316 specimen: (a) after loading with tritium (158 kBq/cm^2), (b) shortly after etching (1.1 kBq/cm^2), and (c) 4,500 hours after etching (83 kBq/cm^2).

らの BIXS スペクトルは、3 本の強いピークと 2 本の弱いピーク、制動 X 線から構成されている⁸⁾。この中で、2.9 keV のピークは Ar(K_α)線、5.9 keV のピークは Cr(K_α)線、6.4 keV のピークは Fe(K_α)線に帰属される。また、ブロードなピークは制動 X 線である。この中で Ar(K_α)線は表面層に存在するトリチウムから放出された β 線が、気相中の Ar 原子を励起して発生した X 線である。トリチウムの β 線の SS316 ステンレス鋼における脱出深さが約 0.2 μm であるので¹²⁾、Ar(K_α)線強度は表面から約 0.2 μm に存在するトリチウム量を示している。

Figure 3(a)中の Ar(K_α)線のピーク強度より、エッチング直前のトリチウムの表面層の濃度は 158 kBq/cm² と見積もられた。この試料を表面から 77 μm エッチングすると、Figure 3(b)に示すように、Ar(K_α) 線強度は小さくなった。この時の表面層の濃度は 1.1 kBq/cm² であり、エッチング直前の 144 分の 1 に低下していた。これに対し、エッチングから 4,500 時間経過すると、表面層のトリチウム濃度は増加した(Figure 3(c))。すなわち、表面層のトリチウム濃度は 83 kBq/cm² であり、エッチング直後と比較して約 75 倍に増加していた。

3.3 表面層のトリチウム濃度の時間変化

Figure 4 はエッチング後の表面層のトリチウム量の経時変化を示している。エッチング直後表面層には 1.1 kBq/cm² のトリチウムが存在したが、最初の 5 時間で急激に増加し、エッチング直後の 4.5 倍の 4.9 kBq/cm² に増加した。その後、増加速度は緩やかになったが、表面層のトリチウム濃度は増加し続け、約 4,500 時間後に約 83 kBq/cm² でほぼ一定となった。この時の表面層のトリチウム濃度の時間変化は以下のように表せた。

$$C_s(t) = 5 \times \exp\left(-\frac{t}{1800}\right) + 87 \times \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{1800}\right)\right\} \quad (\text{kBq/cm}^2) \quad \cdots \text{式(1)}$$

この式より表面層のトリチウム濃度は、1,800 時間の時定数をもって増加し、最大 87 kBq/cm² まで増加することが予測される。

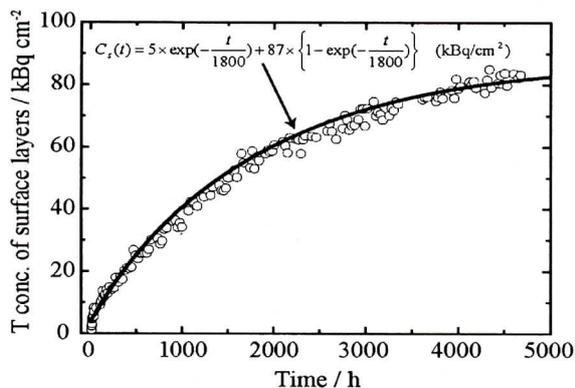


Fig. 4 Time evolution of tritium on the surface of SS316 measured by BIXS

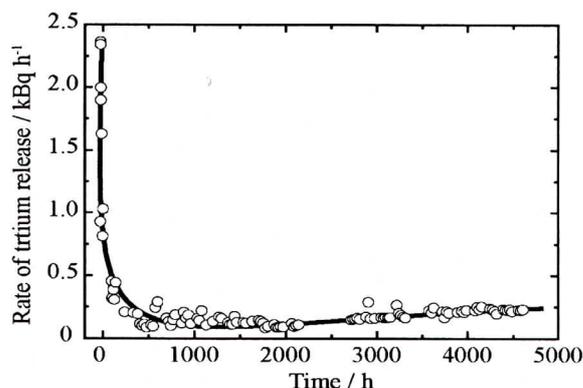


Fig. 5 Chronic release of tritium from the SS316 specimen after etching.

これまでに、トリチウムの拡散、透過、表面反応、脱離反応等に関する研究が幅広く行われてきた¹⁻¹⁰⁾。しかしながら、Fig. 4 に示すように、試料内部に存在するトリチウムが表面層に偏析し、時間の経過と共に表面層のトリチウム濃度が増加する現象は報告されていない。

3.4 トリチウムの脱離

表面層のトリチウム濃度の増加と共に脱離が観測された。Figure 5 は、トリチウム脱離速度の時間依存性を示している。図の横軸は時間、縦軸は脱離速度である。エッチング直後には、2.3 kBq/h の割合でトリチウムが脱離したが、その後脱離速度は急激に減少し、約 500 時間後には 140 Bq/h でほぼ一定となった。さらに、約 3,000 時間以降には脱離速度は上昇する傾向がみられた。また、この時脱離したトリチウムのほとんどは HTO であった。

3.5 トリチウムの内部分布の変化

Figure 6 に 4,500 時間後のトリチウムの内部分布を示す。本研究ではトリチウムを曝露した試料を王水でエッチングすることにより、表面近傍のトリチウム濃度の高い領域を除去し、トリチウムが一様に分布している試料を作成した。しかしながら、4,500 時間経過後のトリ

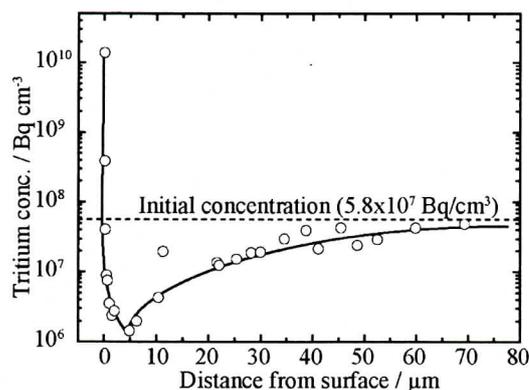


Fig. 6 Depth profile of tritium in the SS316 specimen measured by etching after an exposure to Ar atmosphere during 4,500 hours.

チウムの内部分布は、Fig. 2 に示したエッチング前の試料のトリチウムの内部分布と同じ傾向を示し、表面近傍にトリチウム濃度の高い領域が再生した。たとえば、表面から $0.03 \mu\text{m}$ のトリチウム濃度は、 $1.3 \times 10^{10} \text{ Bq/cm}^3$ であり、エッチング直後の均質な濃度分布である $5.8 \times 10^7 \text{ Bq/cm}^3$ と比較して 224 倍に増加した。トリチウム濃度は試料内部に向かって急激に低下し、約 $5 \mu\text{m}$ 付近で最も濃度が低くなった。その後トリチウム濃度は増加し、トリチウム濃度は表面から約 $70 \mu\text{m}$ で初期濃度とほぼ等しくなった。

3.6 トリチウムの偏析、脱離メカニズム

以上の知見を元に、ステンレス鋼表面で起きていると考えられる反応を Fig.7 に示す。表面層には水素の捕獲サイトが存在し、トリチウムが捕獲される。トリチウムの供給源としては内部からの拡散のみである。表面から数 μm までのトリチウム濃度の急激な減少は、表面からバルクに向かって捕獲サイトの数が減少していること表している。また、Calder と Lewin の水素に対する拡散放出モデルより¹³⁾、試料内部のトリチウムが表面へ拡散し脱離する場合、表面から試料内部にかけて濃度勾配が発生する¹⁴⁾。SS316 表面から数 μm にトリチウム濃度の谷ができた理由として、表面から内部へ向かって捕獲サイトの減少による捕獲トリチウムの減少と、拡散によるトリチウム放出の 2 つの現象の重ね合わせにより生じたと考えられる。

表面層の捕獲サイト上に捕獲されたトリチウムは、大きな結合エネルギーで捕獲されていると考えられる。Ar 気流中での水素ガスの放出現象は、この表面層に捕獲された水素によるものではなく、この部分を通過した水素によると考えられる。また、脱離したトリチウムのほぼ全量が HTO であったことより、表面では、Ar ガス中に含まれる極微量の H_2O との同位体交換反応によって脱離していると考えられる⁵⁾。

表面層のトリチウム濃度の増加と脱離の解析の詳細は本研究報告、SS316 ステンレス鋼のトリチウムの除染(Ⅳ)－エッチング表面における水素捕獲と放出のモデリング－において

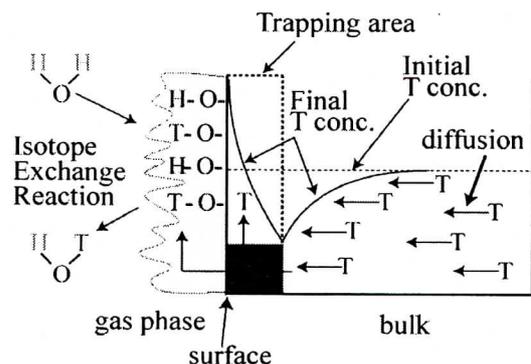


Fig. 7 The model of tritium segregation to the surface and the chronic release.

報告する。

3.7 トリチウム汚染材料の除染

トリチウムに汚染された SS316 の最も簡単な除染法として、水を用いた拭き取り法や水への浸漬法が考えられている。しかしながら、このように表面のみを除染しても、内部にトリチウムが残存する場合、時間の経過と共に内部に存在するトリチウムが表面層に偏析すると共に、トリチウムの脱離が起きる。従ってこのような表面のみを除染する方法は、有効な除染法とはいえない。従って、トリチウムに汚染された材料を除染するに当たっては、内部まで除染する必要がある。

内部まで汚染された材料の除染法として、加熱法が提案され、その有用性が確認されている⁸⁾。内部に存在するトリチウムは、拡散により表面層に至り、気相中の水との同位体交換により除染される。温度が低い場合、ステンレス中でのトリチウムの拡散速度が遅くなるため、除染に非常に時間がかかる。従って、加熱法は唯一の実用的な除染法といえる。

4. 結論

トリチウムの脱離メカニズム解明の一環として、内部まで汚染された SS316 表面を、王水を用いて除染し、その後のトリチウム挙動を、BIXS 法を用いて長期にわたり測定した。

その結果、

1. 試料内部から表面層へトリチウムが偏析し、表面層にトリチウム濃度の高い領域が再生されること、
2. 表面層のトリチウム濃度の高い領域が再生する間も、トリチウムの脱離が継続的に起きること

がわかった。このことは、内部にトリチウムが残存する場合、表面のみを除染しても、時間の経過と共に表面が再汚染されることを意味する。また、内部からのトリチウムの拡散により脱離が継続的に起きるため、脱離するトリチウムについても管理する必要がある。

参照文献

- [1] K. Y. Wong, B. Hircq, R. A. Jalbert and W. T. Shmayda, *Fus. Eng. and Design*, **16** (1991) 155.
- [2] “Technical aspects of deuterium-tritium experiment at JET”, *Fus. Eng. Design*, **47** (1999) 107.
- [3] T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, *J. Nucl. Mater.*, **122 & 123** (1984) 1568.
- [4] D. M. Grant, D. L. Cumming and D. A. Blackburn, *J. Nucl. Mater.*, **152** (1988) 139.
- [5] M. Nishikawa, N. Nakashio, Y. Shiraishi, S. Odoi, T. Takeishi and K. Kamimae, *J. Nucl. Mater.*, **277** (2000) 99.
- [6] F. Reiter, K. S. Forsey and G. Gervasini: "A compilation of tritium-material interaction parameters in fusion reactor materials" EUR 15217 EN(1993).
- [7] T. Itoh, S. Ueda, K. Tatenuma, Y. Torikai, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Engineering and Design*, **41** (2002) 741.
- [8] Y. Torikai, A. N. Perevezentsev, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Sci. and Technol.*, **41** (2002) 736.
- [9] Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **329-333** (2004) 1624.
- [10] Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Sci. and Technol.* **48** (2005) 177.
- [11] M. Matsuyama, T. Murai and K. Watanabe, *Fusion Sci. and Technol.* **41** (2002) 505.
- [12] Y. Torikai, D. Murata, A. Perevezentsev, K. Watanabe and M. Matsuyama, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告, **24** (2004) 29.
- [13] R. Calder and G. Lewin, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18** (1967) 1459.
- [14] 鳥養祐二, 村田大樹, R.-D. Penzhorn, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, 真空, **49**(2006)147-149.