

論文

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—

赤石憲也、村田大樹、Ralf-Dieter Penzhorn、鳥養祐二、
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 (IV) - Modeling of hydrogen trapping and release in chemically etched surface of tritium occluded stainless steel sample -

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

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

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

Abstract

When a stainless-steel sample occluded with tritium was dissolved the thickness a few 10 μm chemically, it was observed by a coauthor, Murata that tritium concentration at the newly formed top surface increased with time, while tritium release occurred from the surface to the gas phase. In this paper, a model to explain tritium accumulation and release at the etched surface is described. For the modeling, it was assumed that some of the segregated tritium atoms from the bulk to the surface are trapped on adsorption sites and become immobile, and that some of them are released from the top surface to the gas phase. By solving a one-dimensional diffusion equation, the rates of accumulation and release of tritium were estimated, and compared with experimental results. The comparison showed good agreement between experimental result and theoretical calculation.

1. はじめに

村田等は、316 ステンレス鋼の試料中にトリチウムを一定濃度で溶解させた後、王水を用いて表面から深さ約 $77\mu\text{m}$ までの部分を溶解除去し、その後試料を1気圧の高純度アルゴンガスの気流中に置いて、表面のトリチウム濃度の変化およびアルゴンの気流中に放出したトリチウム量を長時間測定した。Fig.1 はその測定結果である[1]。本研究は、この実験結果を説明するためのモデリングを述べている。

上記実験の動機は、通常トリチウムが溶解した試料では、表面近傍にバルク中よりも数桁以上高い濃度でトリチウムが検知されるが、その高い濃度の表面層を取り去ったとき、新しく形成された表面でトリチウム濃度がどうなるかを調べることであった。その結果、Fig.1 に見るように、表面のトリチウム濃度は時間と共に緩やかに増加する。この結果は表面にはバルク中とは異なり、トリチウムを選択的に捕獲固定するトラップが存在することを示している。

以下ではトリチウムの表面への蓄積と表面からの放出のモデリングを進める。そして捕獲濃度や放出量を見積もり実験結果と比べることによりモデリングの妥当性を考察する。

2. モデリング

トリチウムの表面捕獲の観察のために、試料への水素溶解に用いたガスは76%水素(H)と24%トリチウム(T)の混合ガスである。したがって試料のバルク中でのHおよびT原子の拡散挙動が原子種にかかわらずほぼ同じと仮定できるならば、この組成比で両方の原子は溶解分布していると見なされる。このトリ

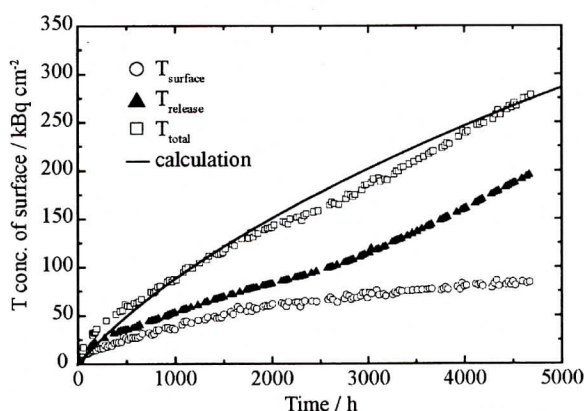


Fig.1 Time integrated amounts of tritium for trapping and release and their sum measured after chemical etching of a tritium loaded 316 stainless-steel sample by Murata[ref. 1].

チウムが溶解した試料を大気圧のアルゴンガスの流れの中に置くと、バルク内の H と T の溶解原子が表面に上記組成比を保ちながら拡散析出する。析出原子の大部分は、アルゴン気流中に放出 (chronic release [2]) するが、残りは新生表面がもつトラップに捕獲される。したがってモデリングでは、放出に寄与する水素は移動体 (mobile) であり、トラップに捕獲された水素は、トラップからの脱離の活性化エネルギーが十分大きなため、不動体 (immobile) になると考える。捕獲および放出のための水素の源は、新生表面の作成前にあらかじめ行ったトリチウム曝露によりバルク中に溶解したトリチウムおよび水素であると想定できる。

新生表面は、トリチウムが溶解した試料を王水に浸してある厚さだけ溶かしさることで形成される。この新生表面は、有限な厚さのバルクとは異なる組成の構造体であると考えられる。ここではこの構造体を新生表面層と呼ぶ。作成直後の表面層は、トリチウム捕獲がない多数の空席トラップを有している。この空席トラップは、その後時間と共にバルク側から拡散してくるトリチウムによって満たされてゆく。以下においては、上記の仮定に基づいて新生表面におけるトリチウムの飽和および放出の過程をモデリングする。

2.1 表面における溶解水素の拡散粒子束

試料の形状を厚さ $2a$ の無限平板と考える。この試料に一様な濃度 c_0 でトリチウムが溶解している。Fig.2 は、村田が行ったトリチウムガスの曝露条件 (573 K, 2.1 kPa, 3 時間) に対して試料中の濃度分布を加熱時間についてシミュレーションした結果である。そ

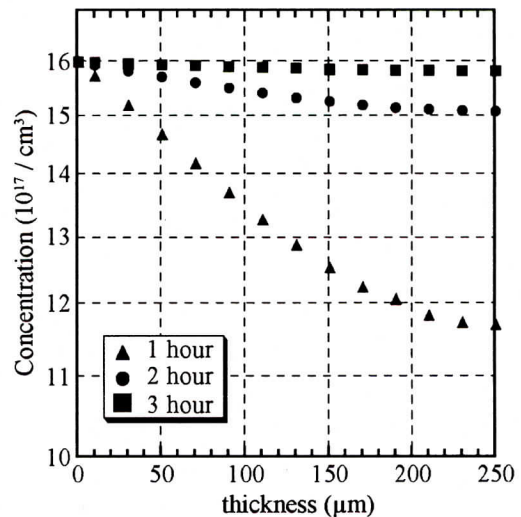


Fig.2 Tritium concentration as a function of thickness calculated for the condition that a 316 stainless-steel sample of 250 μm in thickness is heated for 3 hours at 573 K in the mixing gas of 76 % H and 24% T at pressure of 2.1 kPa

の計算のために 316 ステンレス鋼における水素の溶解度および拡散係数は Reiter のデータベースを用いた[3]。図から加熱時間3時間では、試料内でトリチウムが一般的な濃度で分布するという仮定は妥当である。

トリチウムがバルク中を拡散し放出する場合の濃度変化は、時間を t 、試料内の厚さ方向を x 軸にとれば関数 $c(x, t)$ として記述される。そしてこの関数は次の一次元の拡散方程式の解として記述される。

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで D はトリチウムのバルク内における拡散係数であり、定数である。(1)式を解くための初期条件は

$$t = 0 \text{ において } c(x, t) = c_0 \quad (2)$$

である。また境界条件は、次のように指定できる：

$$x = 0 \text{ において } c(x, t) = 0 \quad (3)$$

および

$$x = a \text{ において } \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

条件(3),(4)は、ステンレス鋼からの水素のガス放出率を記述するために Calder と Lewin[4]が採用したのと同じである。(4)式は、試料におけるトリチウムの放出面が $x = 0$ と $x = 2a$ の両面となるので、試料の厚さの半分の位置 $x = a$ が拡散粒子に対する反射点となることを表している。上記の初期条件および境界条件に対して得られる濃度解は、フーリエ級数解として次式で与えられる。

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2n+1} \right) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2a} \exp \left[-\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{2n+1}{2} \right)^2 Dt \right] \quad (5)$$

(5)式の濃度解を使って、 $x = 0$ の表面におけるトリチウムの拡散粒子束は、それを

$\Gamma(0,t)$ と書けば、次式で与えられる。

$$\Gamma(0,t) = D \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{2c_0 D}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{2n+1}{2} \right)^2 Dt \right] \quad (6)$$

2.2 新生表面におけるトリチウムの捕獲と脱離

いま新生表面層の中にバルク側から水素とトリチウムの原子が拡散により析出してきて、それらが表面層内の有限数のトラップに捕獲される一方で、表面から気相へ脱離すると考える。そうすると $x=0$ の境界からバルクの外へ流失する水素同位体原子数の積算値は、拡散粒子束の時間積分で与えられる。それを $N(t)$ と書けば、これは (6) 式を用いて次式で与えられる。

$$N(t) \equiv \int_0^t \Gamma(0, t_1 + t) dt \quad (7)$$

(7) 式は (6) 式の拡散粒子束がバイアス時間 t_1 だけ進んだ時間 $t_1 + t$ としている。これは次の理由による。初期条件で、時刻 $t=0$ で濃度関数 $c(x,t)$ が $x=0$ で 0 から c_0 に立ち上る階段関数であると仮定している。しかし村田の実験では、水素曝露した試料をイオンポンプで排気した真空中に一週間保管したのち、トリチウム濃度の測定を開始している。したがってトリチウム濃度が深さ方向にゆるやかな勾配のついた関数 $c(0, t_1 + t)$ に変わっている。(7) 式の積分は

$$N(t) = \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) \quad (8-1)$$

と表せ、右辺の置換関数 $f(t)$ は、次式で定義される。

$$f(t) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1/2)^2} \exp(-A_n t_1) [1 - \exp(-A_n t)] \quad (8-2)$$

$$A_n = \frac{\pi^2}{a^2} (n+1/2)^2 D \quad (8-3)$$

次に水素同位体原子の捕獲に伴うトラップの飽和過程を記述するために、ここでトラップの最大濃度を C_m 、また任意時間において空席トラップが水素捕獲により占有されたときの濃度を $C(t)$ と書き、それらの比

$$\frac{C(t)}{C_m} \equiv \theta(t) \quad (9)$$

を捕獲率と定義する。この変数を用いると、トラップの水素捕獲率の増加速度は次式で表せる。

$$\lambda C_m \frac{d\theta}{dt} = s(1-\theta)\Gamma(0, t_1 + t) \quad (10)$$

ここで右辺の係数 s は新生表面層の中で水素同位体原子が未占有トラップに衝突し、そこに止まる捕獲確率である。左辺の係数 λ は新生表面層の厚さを表し、その大きさは BIXS のトリチウム検出の深さ分解能 ($\sim 0.1\mu\text{m}$) の程度と予測される。(10)式は、水素の捕獲濃度の増加速度が拡散粒子束と実効捕獲確率 $s(1-\theta)$ との積で表されることを示している。そして $\theta=1$ となる時、捕獲濃度は飽和し、トラップの水素捕獲が完了することを示す。一方拡散析出した水素同位体原子のうち放出に振り分けられる分は、トラップに捕獲されない残りの粒子となる。したがって水素同位体原子の放出速度を q (cm^2s^{-1}) と書けば、それは次式で表せる。

$$q(t) = \{1 - s(1-\theta)\}\Gamma(0, t_1 + t) \quad (11)$$

(11)式は、トラップが飽和した後は拡散析出する粒子のすべてが放出することを表している。

3. 捕獲濃度と放出量

捕獲濃度を計算するため、次式のように(10)式を変数分離して時刻 $t = 0$ から t までの積分形に書く。

$$\int_{\theta(0)}^{\theta(t)} \frac{d\theta}{(1-\theta)} = -\frac{s}{\lambda C_m} \int_0^t \Gamma(0, t_1 + t) dt \quad (12)$$

(7) および(8-1)式を使うと、上式の積分は

$$\ln \left[\frac{1-\theta(t)}{1-\theta(0)} \right] = -\frac{s}{\lambda C_m} \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t)$$

と表せ、捕獲率は次式で与えられる。

$$1-\theta(t) = \{1-\theta(0)\} \exp \left\{ -\frac{s}{\lambda C_m} \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) \right\} \quad (13-1)$$

または

$$\theta(t) = \theta(0) \exp \left\{ -\frac{s}{\lambda C_m} \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) \right\} + \left[1 - \exp \left\{ -\frac{s}{\lambda C_m} \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) \right\} \right] \quad (13-2)$$

(13)式の指数関数は、関数 $f(t)$ が時間に対する増加関数なので、十分長い時間に対してゼロに収斂する。したがって捕獲率は 1 に収束する。村田の測定によれば[1]、新生表面層のトリチウム濃度の時間変化は次式で与えられる。

$$Cs(t) = 5 \exp \left(-\frac{t}{\tau_s} \right) + 87 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_s} \right) \right\} \quad (\text{kBqcm}^{-2}), \quad \tau_s = 1800 \text{ h} \quad (14)$$

この式は、(13-2)式に係数 λC_m を乗じた表現になっている。また(14)式から(13-2)

式の初期捕獲率は $\theta(0) = 5/87 \cong 0.0575$ と推定される。

次に新生表面層を通過して試料から大気側へ放出した水素同位体の原子数を計

算する。これは時刻 $t = 0$ から t までの積算原子数であり、それを $Q(t)$ と書けば、(11)

式を用いて、

$$Q(t) \equiv \int_0^t q(t) dt \quad (15-1)$$

と表せ、積分は

$$Q(t) = \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) - \lambda C_m \{ \theta(t) - \theta(0) \} \quad (15-2)$$

である。さらに(8-1)、(13)式を用いて右辺を書き換えて、次式を得る。

$$Q(t) = N(t) - \lambda C_m \{ 1 - \theta(0) \} \left[1 - \exp \left\{ - \frac{s}{\lambda C_m} \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) \right\} \right] \quad (15-3)$$

村田の実験では放出総量は、バブラーに蓄積するトリチウム濃度として測定されていて、次式を得ている。

$$Cr(t) = 18 + 270 \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_r} \right) \right\} \quad (\text{kBqcm}^{-2}), \quad \tau_r = 7200 \text{ h} \quad (16)$$

さらに村田は、全放出原子数を、(14)と(16)式の和として整理し、次式を得ている。

$$C_s(t) + C_r(t) = 20 + 245 \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_{s+r}} \right) \right] (\text{kBqcm}^{-2}), \quad \tau_{s+r} = 2900 \text{ h} \quad (17)$$

4. 考察

4.1 数値評価

村田は、トリチウムのトラップ飽和特性と放出量を(14)および(16)式で与えている。

(14)式の右辺第二項は $t > 2\tau_s$ となる時間では計数值 87 kBqcm^{-2} に収束し、この計数が単位面積当たりのトリチウムの最大捕獲数 λC_m を与える。したがって 1 Bq 当たりのトリチウムの個数を $5.6 \times 10^8 \text{ T}$ とし、ガス組成比 24% とすれば、トラップの水素捕獲の最大数は

$$\lambda C_m = 2.03 \times 10^{14} (H+T) \text{ cm}^{-2}$$

と決定される。また村田の実験において、トリチウムの初期溶解濃度および試料の厚さの半分は、それぞれ $c_0 = 1.36 \times 10^{17} (H+T) \text{ cm}^{-3}$ 、 $a = 0.025 \text{ cm}$ である。

水素のバルク拡散係数値の推定

放出およびトラップ捕獲の積算原子数の実験結果とモデル計算式との対比から未知変数である拡散係数 D と捕獲確率 s の推定が可能である。(8-1) 式の全放出数 $N(t)$ には未知変数が D ひとつだけを含むので、これと(17) 式の実験結果との対比から拡散係数の最適値が推定できる。いま(17) 式で観測時間を $t = 3000 \text{ h}$ とすると、捕獲と放出のためにバルクから単位面積当たり流失した水素同位体原子の総数は

$$4.15 \times 10^{14} (H+T) \text{ cm}^{-2}$$

と計算される。この実験値に対してバイアス時間を $t_1 = 600 \text{ h}$ と仮定して(8-1) 式を $t = 3000 \text{ h}$ まで D の値を変えながら計算すると、 $D = 1.61 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ に選ぶとき

$$\int_0^{3000} \Gamma(0, 600+t) dt = \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(3000) = 4.15 \times 10^{14} (H+T) \text{ cm}^{-2}$$

であり、実験値に一致する。

捕獲確率の推定

拡散係数の最適値が決定できたので、次に捕獲確率を推定する。実験結果の(14) 式は理論の(13) 式に対応する。いま両式の指数関数に表れる時間項に注目すると、それらの間には次の等値関係が成り立つと考える。

$$\frac{t}{\tau_s} = \frac{s}{\lambda C_m} \left(\frac{2c_0 a}{\pi^2} \right) f(t) \quad (18)$$

この等式で左辺の時間を $t = 3000 \text{ h}$ と指定すれば、時定数および上述の積算総数

$N(3000)$ 、捕獲飽和値 λC_m を代入して捕獲確率は

$$s = 0.815$$

と推定される。拡散係数および捕獲確率の値が推定されたので $N(t)$ 、 $Q(t)$ および $\lambda C_m \theta(t)$ を時間の関数として計算することができる。Fig.3 は、それら三つの関数を 5000 時間まで計算している。図では時間 $0 < t < 1500$ h の範囲でトラップの捕獲数が

放出数を上回っていて、実験曲線と合わない。この不一致は捕獲確率を大きく見積るためと考えられる。すなわちトラップ捕獲数に対する実験式(14)の時定数 $\tau_s = 1800$ h は、実験曲線を 5000 時間の観測時間範囲で最適表現するためには短すぎるので、より長い時定数を選ぶべきである。(18)式から分かるように、時定数は

$$\tau_s \propto \frac{t}{f(t)}$$

の比例関係をもつので、定数ではなく関数

$f(t)$ の時間特性に依存して大きくなる傾向が予測されるからである。たとえば $s \cong 0.5$ 程度ならば、Fig.4 に示すように放出量が捕獲量を上回り実験結果を満足するので、時定数は1800時間よりも十分長いことが予測される。もう一つ指摘されることは、放出

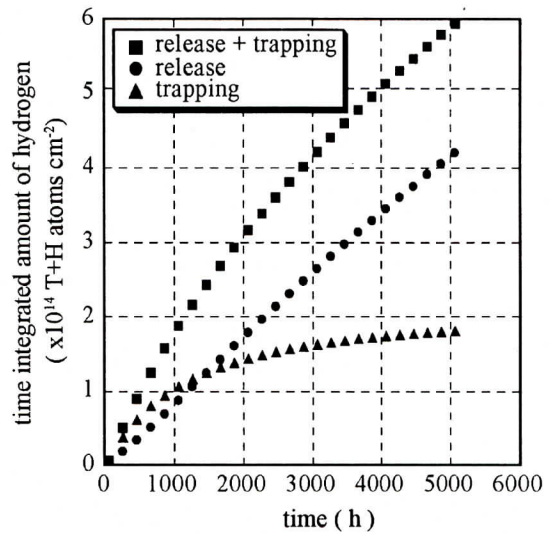


Fig.3 Time dependence of time integrated amounts of hydrogen for trapping and release and their sum.

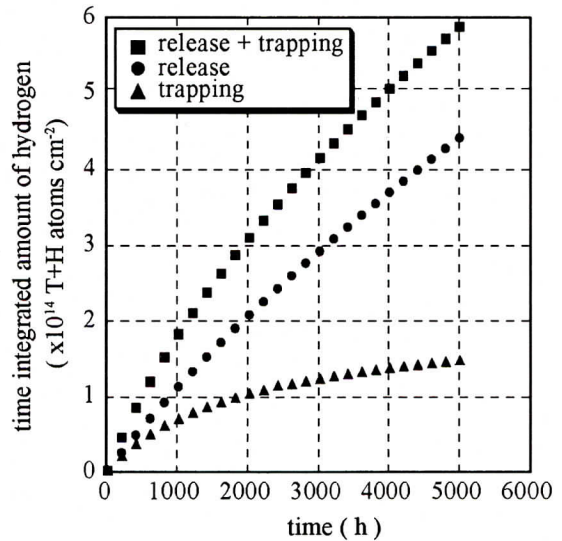


Fig. 4: Time dependence of time integrated amounts of tritium for release and trapping and their sum calculated for the assumption of $s=0.5$.

量 $Q(t)$ の実験式が指数関数で近似されているが、理論はむしろ時間の一次関数で単調増加する曲線になることを予測する。したがって実験式の導出をこの観点から検討すべきである。

4.2 モデルの評価

表面層におけるトリチウムの飽和特性とバブラーにおけるトリチウムの放出特性を説明するために、単純な拡散モデルを提案した。このモデルは、前節に議論したように、実験結果の記述にある程度成功している。モデルにおいて不明な点は、実験結果の説明のため長いバイアス時間を持つ拡散粒子束を考えたことである。実験では試料の王水腐食後約一週間真空排気してから測定に着手している。だからバイアス時間は高々 200 時間である。しかし実験結果の説明のためにはより長い 600 時間を仮定した。理論の立場から言えることは、境界条件を (3) 式のように仮定すると、 $x = 0$ における濃度勾配を実際よりもやや大きく見積もる、つまり拡散粒子束が大きくなる。そうすると拡散粒子束を小さく補正するために、拡散係数の値を小さく仮定しなければならない。試料の深さ方向の濃度分布の観測結果をみると、 $x = 0$ 近傍の水素濃度はゼロではなく、有限な値をとる[5]。この事実を考慮するならば、濃度勾配を観測結果に合わせて緩やかに記述できる境界条件を考えるべきである、例えば

$$x = 0 \text{ において } D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + Kc(x, t) = 0, \text{ ここで } K \text{ は定数}$$

とするノイマン条件である。ここで定数 K は、定義するなら析出定数である。従来このような条件がガス放出機構の解釈に応用され、報告された例はない。今後この条件を取り入れたモデルの構築は興味深い検討課題である。

5. まとめ

表面層におけるトリチウムの飽和特性とバブラーにおけるトリチウムの放出特性を簡単な拡散モデルを適用し考察した。

- (1) トラップの飽和特性は、バルク内の水素の拡散係数を $1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、新生表面層内の水素のトラップへの捕獲確率を 0.5 と仮定したときの捕獲速度方程式で説明される。
- (2) しかし、そのためには拡散粒子束の記述に長いバイアス時間の仮定が必要である。

参考文献

- [1] 村田大樹, 鳥養祐二, Ralf-Dieter. Penzhorn, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, 本研究報告.
- [2] Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe, Fusion Sci. and Technol., **48** (2005) 177-181.
- [3] F. Reiter, K. S. Forsey and G. Gervasini, "A compilation of tritium-material interaction parameters in fusion reactor materials" EUR 15217 EN (1993).
- [4] R. Calder and G. Lewin, Brit. J. Appl. Phys. **18** (1967) 1459.
- [5] 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.