

論文

ステンレス鋼におけるトリチウム放出機構の考察

赤石憲也, 鳥養祐二, 村田大樹, Ralf-Dieter Penzhorn,
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

Consideration for the mechanism of tritium desorption in stainless-steel

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

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama
Gofuku 3160, Toyama 930-8555, Japan

(Received May 28, 2007; Accepted June 29, 2007)

Abstract

Stainless-steel specimens of 15 mm square and 0.5 mm thickness in which tritium was dissolved with a uniform concentration were prepared. After the specimens had been chemically etched the thickness approximately 70 μ m, the amount of tritium trapped within the top surface layer was measured as a function of time by β -ray-induced X-ray spectroscopy technique. When the specimen was immersed in an argon gas flow in atmosphere at ambient temperature, more than 99% of tritium desorbed from the specimen was tritiated water, and the amount of released tritium was measured as a function of time by the liquid-scintillation counting technique. In this paper, a model for hydrogen transport is proposed to evaluate quantitatively the above experimental results, and results of numerical simulation for tritium release are shown. It is demonstrated that the numerical simulation accurately predicts the amount of tritium released from the stainless-steel specimen in the experiment.

1. 緒言

本論文は、以前に報告したステンレス鋼(SS316)におけるトリチウム輸送の理論モデル[1]の改良を述べる。主な改良点は、1)バルクから表面へ水素同位体粒子が拡散析出するときの境界条件をディリクレ型からディリクレ型とノイマン型の混合境界条件にしたこと、2)表面層の粒子輸送に対する役割を定式化したこと、3)トリチウムの大気放出を粒子の固体からの出力として定式化し輸送過程の記述を完結したことなどである。第1項の境界条件は、村田ら[2]が測定したSS316内の移動体としてのトリチウムの濃度が表面近傍でゼロではなく有限な値を示すので、これを考慮して採用した。混合境界条件の採用は以前に Elleman ら[3]によって提案されている。しかし、彼等は、トリチウムの輸送過程の定式化に対して混合境界条件の採用を指摘しただけで、定式化の具体的方法を述べていない。第2項に関しては、固体から大気側へのトリチウムの移動を表面層とバルクの二領域に分けて考えるモデルも、すでに Elleman ら[3]によって提案されている。それは表面層内におけるトリチウムの拡散速度がバルク内の拡散速度に比べて遅いことを実験的に発見したことによっている。そのため本研究における輸送モデルの構築では、その結果を考慮に入れている。第3項は、固体側から大気側に出てゆくトリチウムがトリチウム水の化学形態であることが、村田ら[2]の実験で分かった。この結果を踏まえて、吸着水の脱離問題としてトリチウムの脱離速度を記述している。

新しく提案したモデルは、トリチウムだけの一成分溶解を考えた場合と、実際のトリチウム曝露ではプロチウムとトリチウムの二成分溶解となるため、これを考慮したモデルの二つからなっている。本論文では、それらを一成分溶解および二成分溶解モデルと名づけているが、これらのモデルの妥当性は村田ら[2]が測定したトリチウムの放出量と表面層の捕獲量の時間依存性と比較することで行っている。両方のモデルも概略で実験結果をよく説明する。

以下では、モデルの構築の考え方とそれに基づく粒子輸送過程の定式化および得られた理論脱離速度および捕獲速度を用いた数値シミュレーションについて述べる。

2. 実験の概要

鳥養ら[4]は、以下に述べるような実験を行った。厚さ 0.5 mm の SS316 を 15mm 平方に切り出し、これを試験片とした。試験片は表面洗浄した後、真空中で加熱脱ガス処理され、その後温度 573 K で、圧力 1.2 kPa の 24 % のトリチウムを含む水素—トリチウム混合ガスに曝露された。この曝露処理によりプロチウムとトリチウムがほぼ一様な濃度で溶解分布した試験片が作成された。このトリチウム装荷した試験片を、王水に浸して厚さ約 70 μm 溶解除去した。そしてこの化学研磨した試験片について、トリチウムの表面偏析と脱離の測定を行った。Fig. 1 は彼等が測定に使用した実験装置の構成を示している。図には表面層のトリチウム濃度の測定のための β 線誘起 X 線計測法 (BIXS) と、試験片からアルゴンの気流中に放出されたトリチウム含有気体を捕集する水バブラーの配置が示されている。

3. トリチウムの拡散・放出の速度論

Fig. 1 に示すように、トリチウムが装荷された試験片は、アルゴンの気流中に置かれる。第一および第二の水バブラーにおける捕集成分の分析から、試験片から放出するトリチウムの化学形態はトリチウム水 (HTO) であることが指摘された[4]。この事実を考慮すると、試験片からアルゴ

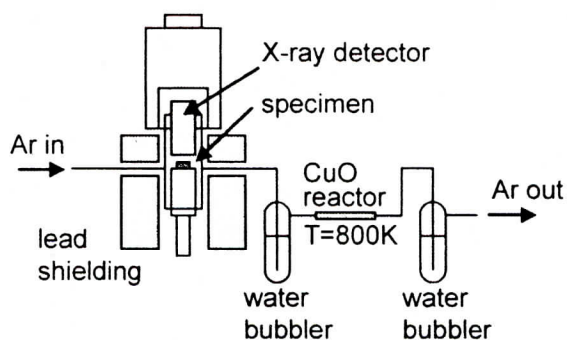


Fig. 1 実験装置の構成.

ン気流へ向かうトリチウムの輸送過程は Fig. 2 に示すような一次元の座標モデルで考えることができる。

試験片は無限平板と見なせるので、厚さを横軸に、濃度を縦軸にとる。トリチウ

ムの放出は試験片の表と裏の両面から起きるので、対称性から試験片の厚さの半分までの領域についてトリチウム輸送を考

える。対称軸となる厚さの半分の位置を $x = a$ 、トリチウムの放出が起きる表面の位置を $x = -\lambda$ とする。濃度分布の測定結果から表面近傍にはバルクの濃度よりも数桁高い濃度もつ領域の存在が指摘されている[5]。この領域はバルクとは異なる組成の酸化物からなり、そこには強い結合力でトリチウムを捕獲するトラップが存在すると想定される。事実大気水蒸気によるステンレス鋼の表面腐食と酸化膜の形成の研究が報告されている[6]。したがってこの領域は酸化物からなり、その厚さが λ cm であると想定する。試験片は、当初領域 $-\lambda \leq x \leq a$ にわたって一定濃度 $c = c_0$ でトリチウムが装荷されている。アルゴン気流中にはトリチウムは存在しないので、この領域を気相と呼ぶと、ここの濃度はゼロである。したがって試験片からのトリチウムの自然放出は、高い濃度から低い濃度に向う拡散により起きると想定される。問題は気相とバルクの間境界領域 $-\lambda \leq x \leq 0$ の濃度である。この領域には拡散運動する移動体トリチウムと酸化膜の中にトラップされて停止状態となる不動態トリチウムが存在する。Fig.2 では、 $x = 0$ の点を拡散の境界点、そしてトリチウムの捕獲が起きる酸化膜の部分はトリチウムが拡散から放出に移る境界層と考え、そこでの濃度を $c = u$ とする。この濃度は、移動体の濃度であり、酸化膜内のトラップに捕獲された不動態トリチウムの濃度を含まない。移動体の濃度は、自然放出が起きている間は境界点の濃度よりも低く、

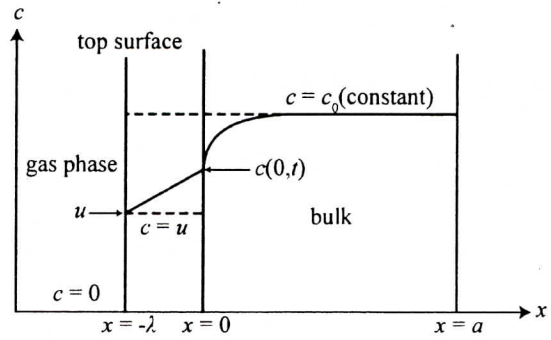


Fig.2 水素輸送の座標系。

図に示す濃度は、移動体トリチウムの濃度を表している。 $-\lambda \leq x \leq 0$ の領域には BIXS により尖塔形状で不動態トリチウムの濃度分布が観察されるが、それは描いていない。

$u < c(0)$ の大小関係にあると想定する。

3.1 トリチウム水の放出速度

試験片が置かれたアルゴン気流中には残留気体として僅かに水蒸気が含まれている。その分圧は露点温度から推定すると 10^{-2} Pa の程度である。したがって試験片の表面では、水分子の吸着—脱離の間に平衡状態が成立していると想定できる。水分子 H_2O の吸着量はラングミュア吸着等温式により記述できる。単位面積あたりの水分子の飽和吸着分子数を N_{H_2O} と書くと、

$$N_{H_2O} = s_1 \left(\frac{n_1 v_1}{4} \right) \tau_1 \quad (1)$$

である。ここで s_1 は気相の水分子が表面に入射するときの実効付着確率、 n_1 、 v_1 および τ_1 はそれぞれ水分子の気体密度、平均速度、表面における平均滞在時間である。(1)式から水分子の脱離速度を q ($cm^{-2}h^{-1}$) と書けば、

$$q = \frac{N_{H_2O}}{\tau_1} = s_1 \left(\frac{n_1 v_1}{4} \right) \quad (2)$$

と表せる。試験片の表面から放出するトリチウムの化学形態は、トリチウム水、HTO である。いま境界層内の移動体トリチウムの濃度およびその熱運動速度を u 、 v と書くと、境界層から最上表面へのトリチウム原子の入射フラックスは、

$$\phi = uv \quad (3)$$

である。入射トリチウム原子は、最上表面で吸着水分子に衝突して、以下に示す同位体交換反応により、トリチウム水の吸着分子に変わる。



トリチウム水の生成と気相への脱離に伴う吸着分子数 N_{HTO} の時間変化は次式で表せる。

$$\frac{dN_{\text{HTO}}}{dt} = -\frac{N_{\text{HTO}}}{\tau_2} + \phi Q N_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

(5)式の右辺の第一項および第二項はトリチウム水分子の生成速度および脱離速度であり、 τ_2 は表面における吸着トリチウム水分子の平均滞在時間、 Q は同位体交換反応の断面積である。生成と脱離の間に準定常状態が成立しているとき(5)式をゼロと置いて、トリチウムの脱離速度、 $q_{\text{T}}(\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1})$ は、

$$q_{\text{T}} = \frac{N_{\text{HTO}}}{\tau_2} = \phi Q N_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

と表せる。

3.2 拡散過程における濃度式

表面からトリチウムが放出するときの供給源は、試験片内に溶解しているトリチウムである。溶解トリチウムの移動は拡散により起きるので、バルク内のトリチウムの濃度変化を次の一次元の拡散方程式で記述する。

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (7)$$

ここで $c(x,t)$ は試験片のバルク内のトリチウム濃度、 D はトリチウム原子のバルク内の拡散係数である。(7)式を解くための初期条件は、試験片をアルゴン気流中に置いた直後の濃度が厚さ方向にわたって一定値 c_0 なので、

$$c(x,t) = c_0 \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (8)$$

である。境界条件は、Fig. 2 に示す $x = 0$ と $x = a$ の位置で設定する。 $x = a$ の位置は試験片の厚さの中心点であるため、ここでの濃度勾配は常にゼロである。したがって、

$$\frac{dc(x,t)}{dx} = 0 \quad \text{at} \quad x = a \quad (9)$$

である。 $x = 0$ における境界条件は、簡単には決められない。試験片に対するトリチウムの濃度分布の測定結果をみると、表面近傍で移動体としての拡散トリチウムの濃度はゼロではなく有限な値を示している。したがってディリクレとノイマンの混合条件で記述する。境界層を、厚さ λ の酸化膜とみなすので、この膜を透過するトリチウムのフラックスがバルク側からのトリチウムの拡散フラックスに等しいと仮定する。いま境界層の酸化膜におけるトリチウムの拡散係数を D^* と書けば、透過フラックスは Fig. 2 に示す境界層での濃度勾配 $(c - u) / \lambda$ と拡散係数 D^* との積として表せる。したがって境界条件は、次のよう記述できる。

$$D \frac{dc(x,t)}{dx} = \alpha \{c(x,t) - u(t)\} \quad \text{at} \quad x = 0 \quad (10)$$

この式の左辺は拡散フラックス、右辺は透過フラックスを表している。右辺の係数 α は境界層のトリチウムの透過速度定数であり、

$$\alpha = \frac{D^*}{\lambda} \quad (11)$$

と定義される。

3.3 境界層における粒子平衡式

境界層へのトリチウム粒子の供給速度は(10)式で与えられるが、未知変数 u が

含まれている。この変数は、供給速度が気相への脱離速度と酸化膜中のトラップへの捕獲速度の和に釣り合うとして、定められる。トリチウム原子の捕獲速度は、(3)式の熱運動粒子の単位面積当たりの入射フラックスを用いて、次式で記述される。

$$\lambda C_m \frac{d\theta(t)}{dt} = s_2 \{1 - \theta(t)\} \phi(t) \quad (12)$$

ここで C_m は境界層内に分布するトラップの最大濃度であり、 $\theta(t)$ はトリチウム捕獲率を表し、トリチウムで占有されたトラップの濃度を $C(t)$ と書けば、

$$\theta(t) = \frac{C(t)}{C_m} \quad (13)$$

と定義される。 s_2 は境界層内のトリチウムが未占有トラップに入射して捕獲される確率である。試験片をアルゴン気流中に置いた直後の初期捕獲率を、

$$\theta(t) = \theta_0 \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (14)$$

とすると、(12)式を時間 $t = 0$ から t まで積分することにより右辺の括弧式は、

$$1 - \theta(t) = (1 - \theta_0) \exp \left\{ -\frac{s_2}{\lambda C_m} \int_0^t \phi(t) dt \right\} \quad (15-1)$$

と表せる。さらに、

$$s_2 (1 - \theta_0) \equiv s \quad (15-2)$$

$$\exp \left\{ -\frac{s_2}{\lambda C_m} \int_0^t \phi(t) dt \right\} \equiv e(t) \quad (15-3)$$

と書くと、(12)式の右辺は、

$$s_2 (1 - \theta) \phi = s \cdot e(t) \phi \quad (16)$$

と簡略な式で表せる。表面から気相へのトリチウムの脱離速度は(6)式で与えられるが、

この式におけるトリチウム水の同位体交換反応による生成率を,

$$QN_{\text{H}_2\text{O}} \equiv p \quad (17)$$

と書けば, (10)式の右辺は, (6), (16)および(17)式を用いて,

$$\alpha(c-u) = \{p + s \cdot e(t)\} \phi \quad (18)$$

と表せる。

3.4 一成分溶解モデル

村田ら[2]の実験では, 試験片へのトリチウム装荷を, 組成比で 76%プロチウム H, 24%トリチウム T となる水素ガスに曝露することで行っている。したがってトリチウムの SS316 内の輸送過程を厳密に数値評価するためには, 成分比が異なるこれら二原子の拡散を考慮する必要がある。しかし議論を簡単にするために, ここでは最初にプロチウムの存在を無視した 100%トリチウムが溶解した場合について, (10)式における変数 $u(t)$ と $c(0, t)$ の間の関係式の導出を考える。

(18)式の右辺の入射フラックス ϕ は, (3)式で与えられ, その大きさは熱運動速度に比例する。境界層内のトリチウムの拡散距離を Δx , 拡散時間を Δt とすれば, 酔歩理論により $(\Delta x)^2 = 2D^* \Delta t$ の関係が成り立つ。この関係を用いると, 拡散距離の大きさを境界層の厚さの程度, すなわち $\Delta x \cong \lambda$ と予想するとき熱運動速度 v は,

$$v = \Delta x / \Delta t = 2D^* / \lambda \quad (19-1)$$

と表せ, さらに(11)式の透過速度定数を用いると,

$$v = \frac{2D^*}{\lambda} = 2\alpha \quad (19-2)$$

の関係が得られる。(19)式を用いると(18)式から透過速度定数が消去できて, $x = 0$

の界面における濃度 $c(0,t)$ と境界層内の濃度 $u(t)$ の間の関係は,

$$u(t) = \frac{c(0,t)}{1 + 2p + 2s \cdot e(t)} \quad (20)$$

で与えられる。(20)式を用いると,(10)式は,

$$D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha \cdot c(0,t) \left\{ \frac{2p + 2s \cdot e(t)}{1 + 2p + 2s \cdot e(t)} \right\} \quad (21)$$

と書き換えられる。

実験では, 第一水バブラーにおけるトリチウム濃度の時間的増加を測定し, これをトリチウム放出量と呼んでいる。これは積算放出量であり, 実験に対応する理論の積算放出量は, トリチウムの脱離速度の時間積分として, 次式で与えられる。

$$R = \int_0^t p \phi dt = 2\alpha p \int_0^t \frac{c(0,t)}{1 + 2p + 2s \cdot e(t)} \cdot dt \quad (22)$$

また BIXS 法で測定された積算捕獲量に対応する理論の表式は, 捕獲速度の時間積分として, 次式で与えられる。

$$T = \int_0^t s \cdot e(t) \phi dt = 2\alpha s \int_0^t \frac{e(t)c(0,t)}{1 + 2p + 2s \cdot e(t)} \cdot dt \quad (23)$$

3.5 二成分溶解モデル

二成分溶解モデルを次の前提条件の下に考える。

- ① 初期状態で, 試験片中には T が 24%, H が 76% の濃度比で厚さ方向に一様に分布している。
- ② バルクから境界層への粒子移動はバルク中の濃度比を保って起きる。
- ③ 境界層内では, T および H 粒子は共に未占有トラップに捕獲される。またこれら

二粒子のトラップ飽和過程の時間依存性は、実験で測定された $e(t)$ 関数で記述される。

- ④ 表面から放出する粒子は T だけであり、(4) 式 of 同位体交換反応で発生する遊離粒子 H は境界層内に蓄積する。

上記の前提に基づいて(18)式の書き換えを進める。H および T 粒子のバルク中の濃度比を β_H , β_T , 境界層中の濃度比を γ_H , γ_T と書く。すると H 粒子の平衡式は、

$$\beta_H(c-u) + 2p\gamma_T u = 2s \cdot e(t) \gamma_H u \quad (24)$$

と表せる。左辺の第二項は、表面からの T 粒子の脱離の見返りとして境界層内に H 粒子が発生するため、その補給を表している。またここで変数 c と u は、H および T 粒子の合計濃度である。同様に T 粒子の平衡式は、

$$\beta_T(c-u) = 2p\gamma_T u + 2s \cdot e(t) \gamma_T u \quad (25)$$

である。(24)と(25)式を辺々加えると、 $\beta_H + \beta_T = 1$ および $\gamma_H + \gamma_T = 1$ の関係を使って、

$$c-u = 2s \cdot e(t) u \quad (26)$$

の関係が得られる。したがって二成分溶解の場合、(10)式の境界条件は、

$$D \frac{dc(x,t)}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha c(0,t) \left\{ \frac{2s \cdot e(t)}{1 + 2s \cdot e(t)} \right\} \quad (27)$$

と書き換えられる。

トリチウムの積算放出量および積算捕獲量は、それぞれ、

$$R = 4\alpha p \beta_T \int_0^t \frac{s \cdot e(t)}{(2p + 2s \cdot e(t))} \cdot \frac{c(0,t)}{(1 + 2s \cdot e(t))} \cdot dt \quad (28)$$

$$T = 4\alpha\beta_T \int_0^t \frac{(s \cdot e(t))^2}{(2p + 2s \cdot e(t))} \cdot \frac{c(0,t)}{(1 + 2s \cdot e(t))} \cdot dt \quad (29)$$

で与えられる。トラップ捕獲が飽和状態に達した時刻 $t \geq t_1$ では $e(t) \cong 0$ となるので、その場合の飽和時刻以後の積算放出量は、一成分溶解モデルを使って次式で計算できる。

$$R = 2\alpha \int_{t_1}^t \left(\frac{2p}{1 + 2p} \right) c(0,t) dt \quad (30)$$

4. 数値シミュレーション

バルクおよび境界層内のトリチウム濃度を計算するには、関数 $e(t)$ の指定、トリチウム原子の吸着水分子との衝突における同位体交換反応率 p およびトラップのトリチウム捕獲確率 s の数値指定が必要である。ここでは関数 $e(t)$ は実験で精密に測定されているので、その結果を用いる。Fig. 3 は BIXS 法により測定されたトリチウム捕獲量に対する最適化曲線を示している。この図から、単位面積当たりの捕獲数は、

$$\lambda C(t) = 5.324 \exp(-t/2061) + 90.532 \{1 - \exp(-t/2061)\} \quad (\text{kBqcm}^{-2})$$

と表せる。したがって関数 $e(t)$ は次式で近似表現される。

$$e(t) = \exp\left(-\frac{t}{2061}\right) \quad (31)$$

(17) 式と同位体交換反応率は、単純な弾性衝突モデルを想定するとき、反応断面積 Q が水分子の大きさの程度 (直径 $d \cong 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$) であるとすれば、

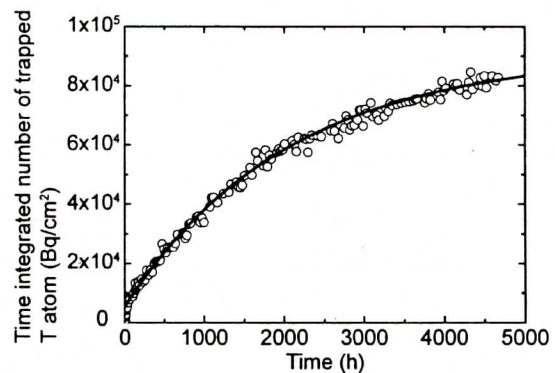


Fig. 3 トリチウム積算捕獲量 (○) と回帰曲線処理で決定された最適化関数 (実線)。

$Q \cong \pi d^2 / 4 \cong 1.96 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ である。また水分子が表面で単分子層吸着しているとすれば、吸着分子数は $N_{\text{H}_2\text{O}} \cong 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ なので、 $p \cong 0.98$ と見積もれる。したがって数値シミュレーションでは同位体交換反応率を $0 \leq p \leq 1.0$ の任意数として用いる。同様にトラップ捕獲の確率も $0 \leq s \leq 1.0$ の任意数として用いる。

4.1 一成分溶解モデルの計算結果

拡散方程式の濃度解は差分法により求めた。Fig. 4 は、試験片の片面からのトリチウムの積算放出量と積算捕獲量を一成分溶解モデルで計算し、実験値と比較している。トリチウムの脱離速度の計算結果を Fig. 5 に示す。図には比較のため二成分溶解モデルで計算した脱離速度も示している。4500 時間までアルゴン気流に置いた後の試験片内部の濃度分布を Fig. 6 に示す。二成分溶解モデルで計算した濃度分布も比較のために示してある。トリチウムの初期濃度 c_0 はどちらも同じ数値にとるべきであるが、図を見やすくするため数値を 3.248 と 3.280 ($=13.6 \times 0.24$) と僅かに変えて濃度

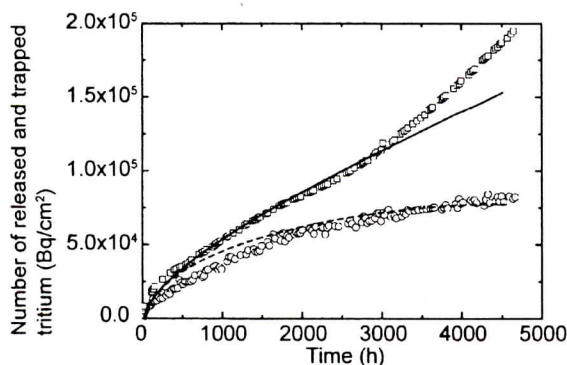


Fig. 4 一成分モデルで計算した積算放出量 (実線) と捕獲量 (点線) の実験値 (□と○) との比較。
計算に用いたパラメーターの数値は、
 $C_0 = 3.208 \times 10^{16} \text{ atoms cm}^{-3}$, $s = 0.69$,
 $p = 0.695$, $D = 3.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$,
 $\alpha = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm h}^{-1}$ である。

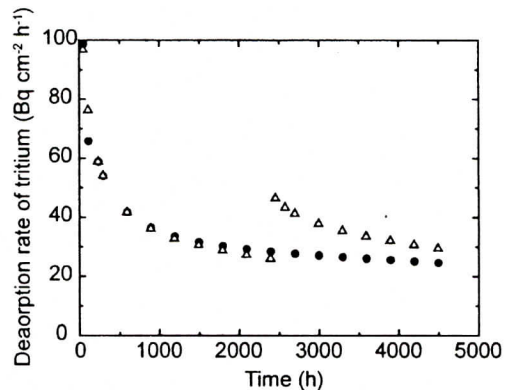


Fig. 5 一成分および二成分溶解モデルで計算したトリチウムの脱離速度の時間変化。ここで□は一成分溶解、△は二成分溶解の脱離速度を表す。2400 時間で二成分溶解の場合の脱離速度がジャンプするのは、捕獲に振り分けられる分がすべて放出に加えられるためである。

分布を計算している。Fig. 8 は、2400 時間以降での放出量の増加傾向に対するシュミレーションを示している。

4.2 二成分溶解モデルの計算結果

Fig. 7 は、トリチウムの積算放出量と積算捕獲量を二成分溶解モデルで計算し実験値と比較している。計算では放出量を2400 時間まで二成分モデルの(29)式で計算し、この時刻から後はトラップが完全飽和に達したとして(30)式で計算している。2400 時間以降は捕獲量の計算はしていない。図において 2400 時間以降の放出量は、2400 時間までの放出量との加算値になっている。

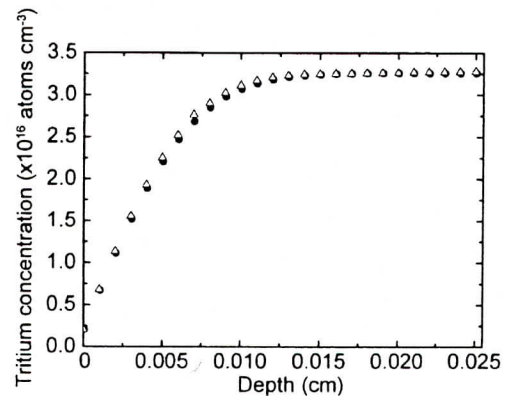


Fig. 6 一成分および二成分モデルで計算した、4500 時間後の内部濃度の分布。

●は一成分溶解、△は二成分溶解の濃度を示す。

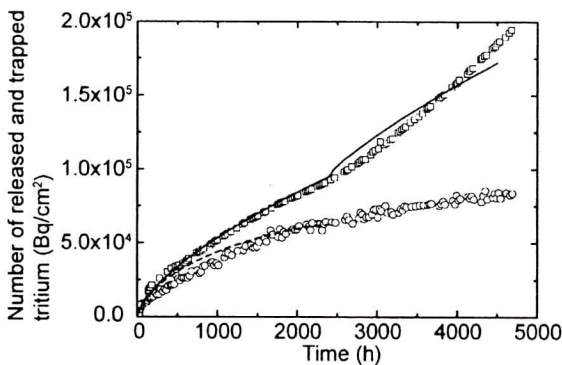


Fig. 7 二成分溶解モデルで計算した積算放出量(実線)と積算捕獲量(点線)の実験値(□と○)との比較。

用いたパラメーターの数値は、 $C_0 = 1.36 \times 10^{17}$ atoms cm^{-3} , $s = 0.69$, $p = 0.695$, $D = 3.4 \times 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$, $\alpha = 1.4 \times 10^{-5}$ cm h^{-1} である。

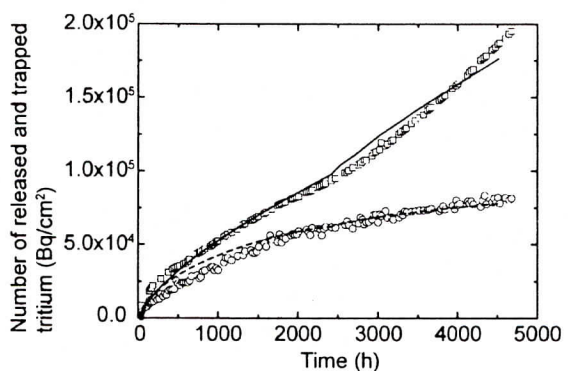


Fig. 8 一成分モデルで計算した積算放出量(実線)および積算放出量(点線)と実験結果(□と○)の比較。

計算では、 $s = 0.69$, $p = 0.695$ にとり、時間域に対して拡散係数と透過速度定数を以下のように設定した。

$0 \leq t \leq 2400$ h で $D = 3.4 \times 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$, $\alpha = 1.0 \times 10^{-5}$ cm h^{-1} , $2400 \text{ h} \leq t$ で $D = 5.0 \times 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$, $\alpha = 2.1 \times 10^{-5}$ cm h^{-1} 。

5. 考察

5.1 拡散係数と透過速度定数の最適値

放出量の数値計算のためには、村田の測定値に合致するように D と α の数値を選定する。これらパラメーターの最初の予想数値は、例えばバルクの拡散係数に対しては、Reiter ら[7]のデータ集を参照すると、SS316 の水素に対する数値は室温について $D = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ である。また透過速度定数は、Austin ら[8]が SS316 における水素の輸送速度が表面近傍でバルクよりも遅くなることを見出し、表面近傍の拡散係数の大きさがバルクの拡散係数の約 100 分の一になることを報告している。そこで $D^* \cong 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ を採用して、(11) 式から $\lambda \cong 1 \times 10^{-5} \text{ cm}$ として、 $\alpha \cong 1 \times 10^{-5} \text{ cmh}^{-1}$ と決定してみた。ここで境界層の厚さ λ の大きさは、BIXS 法により測定された表面近傍の不動体トリチウムの濃度分布が尖塔状ピークとなるので、そのピーク幅から推定した。上記のパラメーターの選定値を用いて積算放出量を計算すると、計算は実験の積算放出量の時間曲線をよく説明する。しかし計算した濃度分布は、実験の濃度分布に合わないことが分かった。例えば実験では 4500 時間後の表面近傍の移動体トリチウムの濃度は初期濃度の 6% 程度にまで減少するが、計算では 30% までしか減少しない。これは、バルクの拡散係数が大きいと表面近傍の濃度勾配が小さくなるためと解釈される。そこで表面近傍の計算濃度が実験値に合うように上記文献の拡散係数の値を約二分の一に小さく修正した数値を採用した。透過速度定数はバルクから境界層への粒子流入量を定める一種の制御弁の役割を果たすと考えることができる。この定数の最適値は、積算放出量と積算捕獲量の和が実験曲線に合うように選定され、 $\alpha = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cmh}^{-1}$ を得た。この数値を採用する場合、境界層の水素の拡散係数は $D^* = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ と推定され、Austin の指摘が支持できる。

p と s の数値は、 D と α の最適値を決定した後に、計算の積算放出量と積算捕獲量が実験結果に合うように微調整して定められた。

5.2 モデルの比較

Fig. 4とFig. 7の一成分および二成分溶解モデルで計算した積算放出量を0から2400 時間までの範囲で比べると、両者とも実験曲線に合致した結果になっている。実験の放出曲線の勾配が2400 時間以降に大きくなる原因は、不明である。考えられるのは、環境の温度上昇によるバルク拡散係数および境界層の透過速度定数の僅かな増加である。Fig. 4の一成分モデルの計算では、トラップ捕獲が4500 時間まで持続するとして、放出量と捕獲量を(22), (23)式で計算している。それに対してFig. 7の二成分モデルの計算では、2400 時間以降における実験曲線の増加傾向がトラップの飽和に起因すると仮定して、関数 $e(t)$ を2400時間以降はゼロであるとして(30)式により放出量だけを計算している。Fig. 5は、そのようなトラップ飽和が起こる場合には、脱離速度が大きくなることを示している。Fig. 6は、トラップ捕獲が4500 時間まで持続するとした一成分モデルの場合と、トラップ捕獲が2400時間で消滅したとする二成分モデルの場合の4500時間におけるトリチウムの濃度分布を示している。この図からバルク側から境界層の側に流失したトリチウムの全粒子数は、どちらのモデルの計算でも等しくなっていることを示している。すなわちトラップの捕獲に費やされるトリチウム粒子が、すべて放出に振り分けられるために脱離速度が増加し、その結果理論の放出曲線は実験の放出曲線に漸近する。関数 $e(t)$ がゼロの仮定を一成分モデルにも適用するならば、2400 時間以降の放出量は(30)式で計算されるので、放出量の増大傾向はFig. 7と同じ大きくなると言える。この意味でどちらのモデルも実験結果をよく説明すると言える。Fig. 8は、実験における2400 時間以降の放出量の増大が温度上昇に起因すると仮定

した場合の計算例である。計算では、2400 時間以降の拡散係数と透過速度定数の数値を 2400 時間以前よりも僅かに大きくしている。計算結果は、実験の 2400 時間以降の放出量の増加傾向をよく説明していると言える。

実験に対するシミュレーションの結果は、放出量の時間依存性を説明する上で両方のモデルに違いがないことを示した。しかし物理的な観点からは注意すべきことが指摘される。二成分溶解モデルは、(26) 式が示すように、バルクから境界層への粒子の流入はトラップへの吸収でのみ表され、表面からの放出が含まれていない。そしてトリチウムの放出量は、境界層内のトリチウムとプロチウムの混成濃度にトリチウムの濃度比を乗じることで定められる。これは濃度比の大きなプロチウムの境界層内での寄与を考慮した結果として定式化されている。そして二成分溶解モデルでは、トリチウムの試験片からの放出の見返りとして、逆に大気側からプロチウムが試験片に溶解する過程をモデルの構築の前提条件としている。この見返り粒子の出入りに関連することであるが、超高真空の作成では、真空容器構造材の中の溶解水素の濃度を低減するために真空排気しながら高温加熱する、いわゆるベーキング処理が不可欠である。本研究における溶解トリチウムの自然放出にみるように、構造材を大気中に放置するだけで水素(プロチウム)も構造材から放出してゆくと見なせるならば、特にベーキングの実施は不要と思うが、現実はそうではない。大気中に真空構造材を放置すると、水蒸気が吸着し構造材の表面を腐食して酸化膜を形成することは西村ら[6]が実験的に検証している。したがって酸化反応の過程で発生する遊離水素が構造材の中に溶解していくような水素補給の過程があれば、真空排気によるベーキングは、超高真空の発生のため不可欠な処理工程であると、理解できる。このようにみてくると、SS316 のトリチウムの除染問題は、鋼材内のトリチウム希釈の問題であると、理解される。

6. まとめ

- 1) 実験により測定されたトリチウムの表面捕獲量および放出量の時間曲線と試験片内の濃度分布に基づいて、放出量を定量的に見積もるための理論モデルの構築を行った。
- 2) トリチウムだけの一成分溶解モデルとトリチウムとプロチウムの二成分の溶解モデルを定式化した。
- 3) モデルの成立性を放出量, 捕獲量, 脱離速度および濃度分布を計算しそれらの実験結果との比較を行った。
- 4) どちらのモデルも実験結果をよく記述することが示された。
- 5) 提案のモデルは, 核融合炉材料のトリチウム除染の定量的評価のために有用と思われる。

謝辞

本研究において拡散方程式の差分解法および数値積分のプログラム作成のために中須賀正彦氏に多大なご指導を頂いたことに深く感謝する。

参考文献

- [1] 赤石憲也, 村田大樹, 鳥養祐二, Ralf - Dieter Penzhorn, 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研究報告, **25** (2005) 51.
- [2] 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研究報告, **25** (2005) 41.
- [3] T. S. Elleman and E. Verghese, *J. Nucl. Mater.*, **53** (1974) 299.
- [4] 鳥養祐二, 村田大樹, R.-D. Penzhorn, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **49**, (2006)147-149.
- [5] Y. Torikai, D. Murata, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe and M. Matsuyama, *J. Nucl. Mater.*, **363-365**, (2007)462.
- [6] 西村 務, 和田 隆太郎, 藤原 和雄, 神戸製鋼技報, **53** (2003) 78.
- [7] F. Reiter, K.S. Forsey and G. Gervasini, "Acompilation of tritium-material interaction parameters in fusion reactor materials" EUR 15217 EN (1993).
- [8] J. H. Austin, T. S. Elleman and K. Verghese, *J. Nucl. Mater.*, **48** (1973)307.