

論文

SS316 からのトリチウム脱離挙動の温度依存性

直江昭吾・鳥養祐二・赤石憲也・R.-D 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, 富山県富山市五福 3190

Temperature Dependence of the Tritium Release Behavior from SS316

Shogo NAOE, Yuji TORIKAI, Kenya AKAISHI, Ralf-Dieter Penzhorn,
Kuniaki WATANABE, and Masao MATSUYAMA

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

(Received February 13, 2008; Accepted March 14, 2008)

Abstract

Release rates of tritium from stainless steel 316 were measured in the temperature range 283 - 573 K and depth profiles of tritium in thermally depleted specimens were obtained by chemical etching procedures. The release results were interpreted using a one-dimensional diffusion model. The activation energy for the diffusion of tritium through stainless steel was found to be 61.3 kJ/mol. This value is well in line with other values reported in the literature.

1. はじめに

核融合研究に伴いトリチウムに汚染された廃棄物が発生し、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、廃棄物からのトリチウムの除染法は確立されていないため、現在は保管・貯蔵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、核融合研究に従事する作業員の被曝の低減及び公共の安全確保の観点より主要である。特にステンレス鋼(SS316)はトリチウムを取り扱う施設の配管等に使用されており、その除染法の確立は急務である。

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。^{1,2,3,4)}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、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。そこで、本研究ではトリチウムに内部まで汚染された SS316 ステンレス鋼の除染法を確立するために必要不可欠な知見であるトリチウム脱離機構の解明を目指した。研究内容は、トリチウムを曝露した SS316 からのトリチウム脱離速度の温度依存性と脱離前後のトリチウム深さ分布を測定し、得られた結果を材料中の水素の拡散モデルを用いて検討した。

2. 実験

2.1 試料およびトリチウム混合ガスへの曝露

市販の SS316 ステンレス鋼を $15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の形状に切り出しこれを実験試料とした^{5,6)}。なお、研磨等の表面処理は行わず、実験に用いた。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の試料を Fig.1 に示す真空曝露装置に入れ、加熱脱ガスした。Fig.1 に示す装置は試料を入れる石英管と石英管内を真空状態にするターボ分子ポンプとイオンポンプ、真空度を測定する隔膜型真空計、トリチウムガスを放出するゲッタで構成されている。脱ガス処理では、放出ガスの再吸着による装置内壁の汚染を少なくするため、373 K から 673 K の間で 50 K 刻みに昇温し、約 3 時間保持した。この際、各温度で約 10^{-6} Pa 台の圧力を維持するようにした。また残留水蒸気を十分に排気するため、脱ガス後、室温で試料を 1~2 日間イオンポンプを用いて排気した。試料への曝露ガスとして、約 0.6 % のトリチウムを含む重水素-トリチウム混合ガスを用いた。トリチウム混合ガスの曝露は、1.2 kPa、573 K で 3 時間または 5 時間行った。曝露後、トリチウム混合ガスを回収し、系内を約 17 時間イオンポンプで排気した。その後、試料を曝露装置より取り出した。

2.2 トリチウム脱離試験

試料を曝露装置から取り出した後、直ちに Fig.2 に示す脱離試験装置に収納した。Fig.2 に示す装置は試料を一定温度に保つ恒温箱、トリチウムを捕集する水バブラー、ガス状トリチウム (HT) を蒸気状トリチウム (HTO) に変換する酸化銅触媒で構成されている。固体内トリチウムは時間の経過と共に表面へと拡散し、その一部は表面から

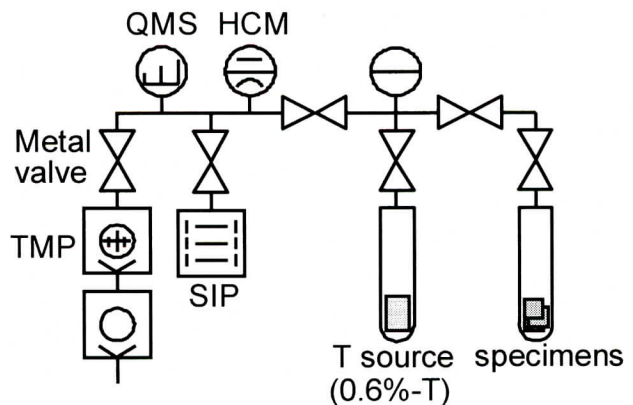


Fig.1. Experimental arrangement for exposure to tritium.

気相へと脱離することが知られている。そこで、トリチウムの脱離量を測定するため、まず装置に試料を入れ、一定温度に保ちながらアルゴンガスを流した。この時のガス流量は 100 cc/min である。トリチウムは水蒸気状トリチウム(HTO)かガス状トリチウム(HT)のどちらかの化学形態で脱離してくると予想されるので、装置下流に水バブラーを

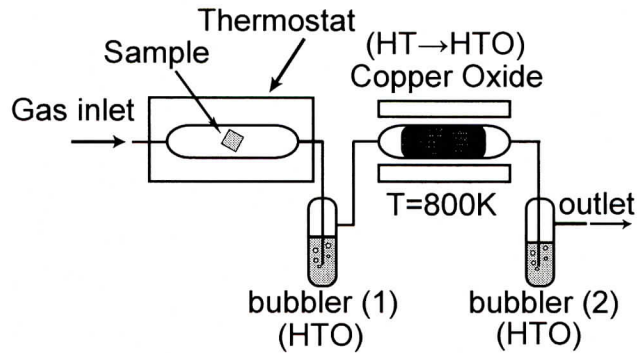


Fig.2. Experimental arrangement for capture of released tritium.

二個設置した。一つ目のバブラーで水蒸気状トリチウム(HTO)を水との同位体交換反応により捕集した後、残存するガス状トリチウム(HT)を 800 K に加熱した酸化銅触媒内を通過させ水蒸気状トリチウム(HTO)へと変換してから二つ目のバブラーで捕集した。なお試料温度は 283~573 K の範囲における適切な温度に保持し、脱離してくるトリチウムを捕集した。水バブラー中のトリチウム濃度は所定の時間に液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。

2.3 トリチウム深さ分布の測定

脱離試験前後での試料中のトリチウム深さ分布はエッチング法により求めた。エッチングには濃塩酸 0.75 ml と濃硝酸 0.25 ml をバイアルにとり、さらに蒸留水 1 ml を加えた 50 %王水を使用した。この中にトリチウムを曝露した試料を入れ、試料の一部を腐食溶解させた。その後、試料を取り出し、試料の重量の減少分を量り、ステンレスの密度と表面積の値を用いて、エッチングされた厚さを算出した。なお、この際に試料の縦と横の長さはエッチングにより変化しないと仮定した。王水中に溶解したトリチウム量は、液体シンチレーションカウンターで測定し、エッチングした領域に含まれるトリチウム濃度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 曝露直後の SS316 中のトリチウム深さ分布

各試料のトリチウム深さ分布をエッチング法により求めた。その結果を Fig.3 に示す。Fig.3 に示すように本試験条件で曝露した場合、内部のトリチウム分布は非常に均質であった^{7,8)}。しかし、表面近傍には非常にトリチウム濃度の高い領域が存在していた。そして表面から約 3 μm の深さでトリチウム濃度は一度最低値を示し、その後上昇に転じた。表面から約 10 μm 以降のトリチウム濃度は一定であった。トリチウム濃度が表面から約 3 μm の深さで最低値を示すのは曝露後にトリチウム混合ガスを回収し、系内を約 17 時間イオンポンプで排気したために、一部のトリチウムが脱離したためと考え

られる。

3.2 SS316 のトリチウム脱離速度とトリチウム深さ分布

結果の一例として Fig.4(a)に 298 K で 1319 時間保持したときの単位時間当りのトリチウムの脱離量から算出されたトリチウム脱離速度の経時変化を、Fig.5(a)に 423 K で 3 時間保持したときのトリチウム脱離速度の経時変化を示す。図の横軸は

時間、縦軸はトリチウム脱離速度である。どちらの図においても、加熱直後から時間の経過とともに脱離速度は低下していき、ある程度の時間が経つとほぼ一定となった。また脱離速度は 298 K に比べて 423 K で速く温度が高くなるにつれ、脱離速度が速くなること、一つ目のバブラーで捕集されたトリチウムの量が捕集されたトリチウム全体の量の内の 99%以上を占めていたことから脱離したトリチウムは 99%以上が HTO の形を取っていたことが分かった。

Fig.4(b)は 298 K で 1319 時間保持した後の試料中のトリチウム深さ分布を、Fig.5(b)は 423 K で 3 時間保持した後の試料中のトリチウム深さ分布を示している。図に示すようにどちらの試料でも表面から数 μm までにトリチウム濃度の高い領域が存在した。このトリチウム濃度の高い領域は、加熱処理の前後でほとんど変化しないため、表面層内に捕獲された反応機構に影響を及ぼさない状態のトリチウムと考えられる。表面から 10 μm 付近までの間にトリチウム濃度は急激に低下し、一度最低値を示した後、再度トリチウム濃度は高くなり、約 100-150 μm の間で曝露直後のトリチウム濃度と等しくなった。

3.3 拡散モデルでの評価

試料を厚さ $2a$ の無限平板と考え、試料中にはトリチウムが一様な濃度 c_0 で分布している。上記の試料において、時間 $t=0$ から表面に向かってトリチウムが拡散していく場合、試料内の厚さ方向を x 軸にとり、トリチウムの濃度分布を $c(x,t)$ と表すと、これは一次元の拡散方程式の解として記述できる。

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

(1)式中の D は、バルク内におけるトリチウムの拡散係数である。(1)式を解くための初

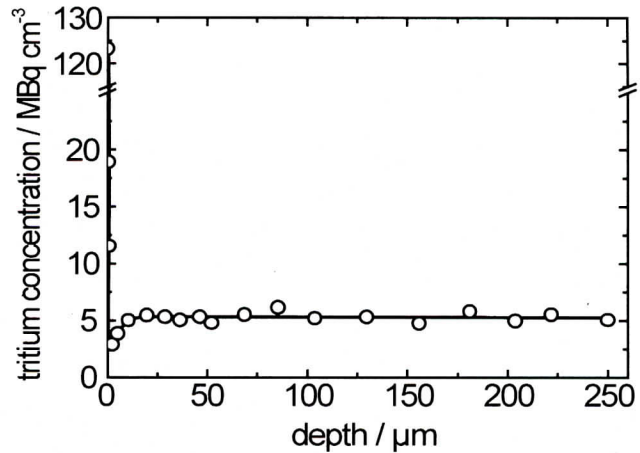


Fig. 3. Tritium depth profile in SS316 specimen determined shortly after loading.

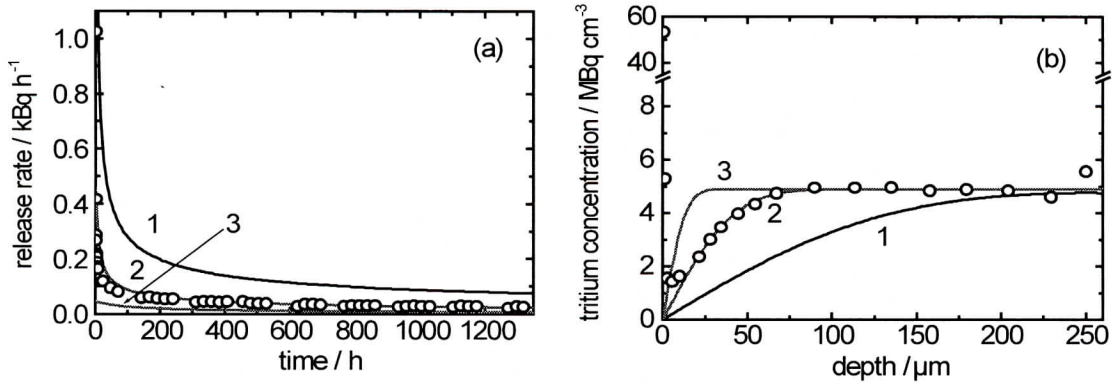


Fig. 4. The release rate of tritium from SS316 at 298 K over a period of 1319 hours is shown in Fig. (a). The simulation curves 1, 2 and 3 were obtained with the diffusion coefficients $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, and $1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. The tritium depth profile of the specimen after completion of the experiment is shown in Fig. (b). The simulation curves 1, 2 and 3 were obtained using the diffusion coefficients $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, and $1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively.

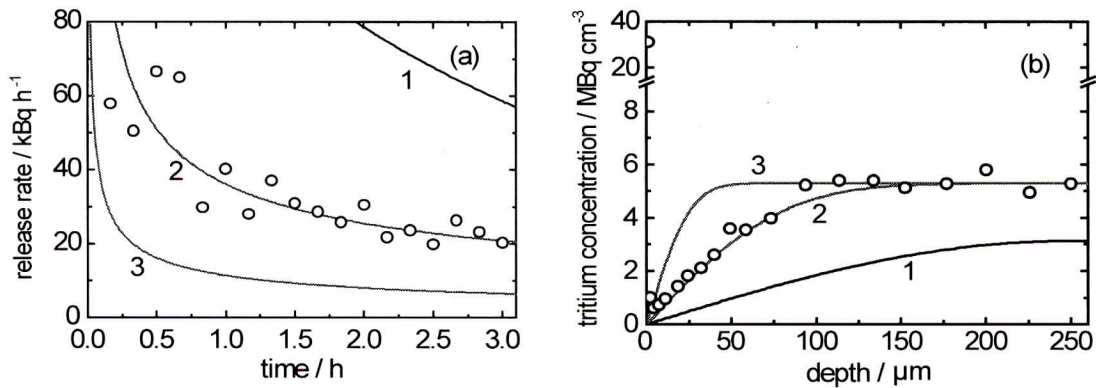


Fig. 5. The release rate of tritium from SS316 at 423 K over a period of 3 hours is shown in Fig. (a). The simulation curves 1, 2 and 3 were obtained with the diffusion coefficients $2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, and $2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. The tritium depth profile of the specimen after completion of the experiment is shown in Fig. (b). The simulation curves 1, 2 and 3 were obtained using the diffusion coefficients $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, and $1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively.

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。

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

及び

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

(4)式は、試料におけるトリチウムの放出面が $x = 0$ と $x = 2a$ の両面となるため、試料の

厚さの半分の位置である $x = a$ が、拡散粒子に対する反射点となることを表している。これらの初期条件及び境界条件に対して得られる濃度解は、サインフーリエ級数解として次式で表すことができる。

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

(5)式の濃度解を用いて、 $x = 0$ の表面におけるトリチウムの拡散粒子束を $\Gamma(0,t)$ とすると、次式で表すことができる。

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

(5)式から脱離試験後のトリチウム深さ分布を、(6)式からトリチウム脱離速度の経時変化をそれぞれ予測することができる。

(5)式と(6)式を用いて加熱脱離後のトリチウム深さ分布と、トリチウム脱離速度の経時変化を、実験値と等しくなるように拡散係数の最適値を求めた。その結果を Fig.4、5 に示した。Fig.4(a)に示す 298 K でのトリチウムの脱離速度の経時変化は拡散係数を $1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ とした時に最も良い一致を示した。また Fig.4(b)のトリチウムの深さ分布を再現する拡散係数は $1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり両者は良い一致を示した。Fig.5 に示す 423 K においても両者は良い一致を示した。Table 1 に各温度での試料の初期濃度、表面のトリチウム量、トリチウムの脱離速度の経時変化と加熱脱離後のトリチウム深さ分布の解析から得られた拡散係数の最適値を示す。これらの拡散係数の妥当性について検討する。これまで、ステンレス鋼中のトリチウムの拡散について、773 K 以上の高温における拡散係数がいくつか報告されているが、今回の実験のような室温付近における拡散係数は報告されていない。Fig.6 に得られた拡散係数のアレニウスプロットを示す。定線は過去に Reiter 等⁴⁾、杉崎等⁹⁾、および田辺等¹⁾によって報告された拡散係数の値であり、●印がトリチウム脱離速度の経時変化の解析から、△印が脱離試験後のトリチウム深さ分布の解析から得られた値を示している。線分の延長線と本実験から得られたトリチウムの拡散係数はよく一致していた。また本実験結果から拡散の活性化エネルギーを求めると

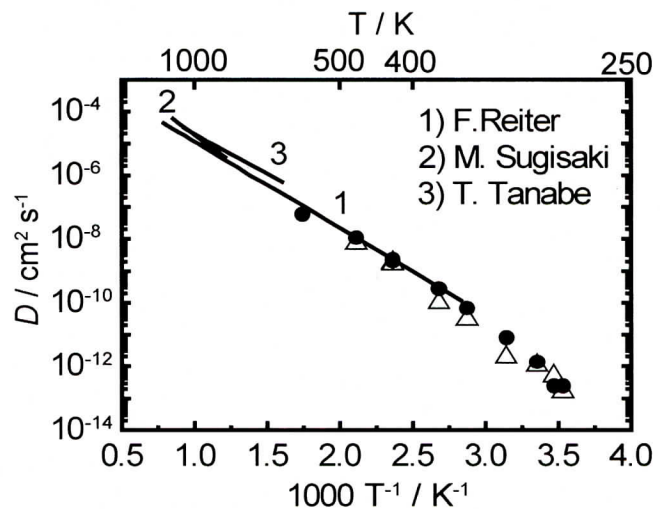


Fig. 6. Comparison between obtained diffusion coefficients and reported values.

Table 1. Diffusion coefficients obtained from results of thermal tritium release and of tritium distribution in SS316

Temp K	c_0 MBqcm ⁻³	D from desorption cm ² s ⁻¹	D from depth profile cm ² s ⁻¹	T in surf. layer kBq
283	1.2	2.5E-13	1.6E-13	18.5
288	1.9	2.5E-13	5.0E-13	13.4
298	4.9	1.4E-12	1.1E-12	15.2
318	1.9	8.0E-12	1.9E-12	14.0
348	5.0	6.8E-11	3.0E-11	15.5
373	3.7	2.7E-10	1.0E-10	16.1
423	3.1	2.3E-9	1.6E-9	18.1
423	5.3	2.0E-9	1.8E-9	14.2
473	3.7	1.1E-8	7.2E-9	10.2
573	3.7	6.0E-8	-	-

61.3 kJ/mol という値が得られた。過去に高温領域において異なる方法により求められた SS316 の拡散の活性化エネルギーの値は 47.8~64 kJ/mol の範囲であり、この値は妥当な値であるといえる。この結果より、SS316 からのトリチウム脱離挙動は拡散モデルで説明でき、その活性化エネルギーは高温領域における過去の文献値とほぼ等しい値であると言える。この高温領域におけるトリチウム脱離反応は拡散反応律速と言われていることから、低温領域におけるトリチウム脱離反応も拡散反応律速であると考えられる。従ってトリチウムに汚染された SS316 の除染は除染温度が定まれば除染に必要な時間を予測することが可能であると考えられる。

4. まとめ

内部までトリチウムに汚染されたステンレス鋼からのトリチウム脱離挙動を明らかにするため、内部までトリチウムが分布した SS316 ステンレス鋼からのトリチウム脱離速度の温度依存性と脱離前後のトリチウム深さ分布を検討した。その結果、一定温度での SS316 からのトリチウム脱離挙動は一次元の拡散方程式で十分に予測できることが明らかになった。

参考文献

- 1) T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, *J. Nucl. Mater.*, **122-123**, (1984)1568.
- 2) D. M. Grant, D. L. Cumming and D. A. Blackburn, *J. Nucl. Mater.*, **152**,(1988)139.

- 3) M. Nishikawa, N. Nakashio, Y. Shiraishi, S. Odoi, T. Takeishi and K. Kamimae, *J. Nucl. Mater.*, **277**(2000)99.
- 4) F. Reiter, K. S. Forsey and G. Gervasini, *EUR15217EN*(1993).
- 5) K. Y. Wong, B. Hircq, R. A. Jalbert and W. T. Shmayda, *Fus. Eng. and Design*, **16**, (1991)155.
- 6) 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.
- 7) 鳥養祐二, 直江昭吾, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **50**, (2007)187.
- 8) S. Naoe, Y. Torikai, R-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe, M. Matsuyama, to be presented at the 8th Int. Conf. on Tritium Science and Technology, Rochester, New York(2007).
- 9) M. Sugisaki, H. Furuya, H. Ueda and S. Ejime, *J. Nucl. Mater.*, **133-134**, (1985)280.