

平成25年度  
共同研究成果報告書

富山大学  
水素同位体科学研究センター

## まえがき

昨今の日本では長いデフレからの脱却と強い経済再生への兆しが見えてきている。これは昨年首相に就任した安倍晋三氏を中心として推進しているアベノミクスによる株高・円安の効果が表れているためだと言われている。このアベノミクスとは、大胆な金融緩和、積極的な財政政策、民間投資の喚起の3本柱からなり、よく「3本の矢」として例えられている。

「3本の矢」の起源は、御承知のように戦国武将の毛利元就が3人の息子(隆元、元春、隆景)に「1本の矢ではすぐに折れてしまうけれども、3本を束ねれば簡単に折れない。だから3人が力を合わせて毛利家を守れ」と諭した故事に由来している。つまり矢が3本あるだけではダメで、その3本を束ね合わせることが重要だということを意味する逸話である。ところでこの逸話は、毛利元就が死ぬ間際に3人の息子を枕元に呼んで遺言として聞かせたとよく紹介されるが、実はどうも違うようだ。と言うのも元就は1571年に74歳で亡くなったが、長男の隆元はそれより8年前の1563年に40歳の若さで亡くなっているからだ。

話は少し脱線したが、20世紀後半からエネルギー・環境・資源の「3本の矢」は私たちが直面している地球規模の重要な解決課題である。これら個々の矢は独立した問題として存在するのではなく、相互に深く関連している。例えば、石油・石炭等の資源が枯渇すれば、エネルギーの生産はままならない。また、それら資源をエネルギーとして利用すれば、大気汚染等の環境問題が発生する。即ち、個々の矢を束ね合わせて包括的な解決策を早急に打ち出す必要があった。その切り札として原子力発電がもてはやされたが、東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故は、それが幻想であることをまざまざと見せつけた。そればかりか、今後長い年月をかけて放射能という人類の大敵と闘わなければならない悲劇的な状況をもたらしている。一方、太陽光や風力を利用した自然エネルギーは、資源・環境問題を伴わず、万が一の事故においても破局的な事態を招かない理想的なグリーンエネルギーとして捉えられている。しかしながら、現状において生産できるエネルギーは僅かであり、到底人類を十分に養うまでには至っていない。それ故、エネルギー・環境・資源の「3本の矢」を束ねて解決できる画期的な方策、「グリーンイノベーション」の構築が早急に求められている。

本センターでは平成11年の設立以来、このグリーンイノベーションとしての水素エネルギー、核融合エネルギー、及び両者を有機的に統合した「新水素エネルギー」に関する研究開発を既に推進してきた。また5年前より、この「新水素エネルギー」社会実現に向けたユニークで意義ある共同研究拠点形成への新たな取り組みを本格的にスタートさせた。再生可能エネルギーである「新水素エネルギー」の研究拠点として今後も本センターが重要な役割を担うために、皆様のご協力とご尽力を引き続き賜れますようお願い申し上げます。

平成26年4月

水素同位体科学研究センター 阿部 孝之

## 双方向型共同研究

|   |    |
|---|----|
| 材料中に残留するトリチウムの除去・回収技術に関する研究<br>富山大学・水素同位体科学研究センター 松山 政夫 ……………             | 27 |
| ヘリウム照射タングステンへの水素元素吸着<br>名古屋大学・エコトピア科学研究所 梶田 信 ……………                       | 30 |
| 電気化学水素ポンプによる高濃度トリチウム廃液の処理<br>核融合科学研究所・ヘリカル研究部 田中 将裕 ……………                 | 32 |
| トリチウムを用いた酸化物セラミックス中の水素同位体の溶解・拡散挙動の研究<br>九州大学・大学院総合理工学研究院 橋爪 健一 ……………      | 35 |
| 高温下における中性子照射タングステン中のトリチウム滞留挙動<br>静岡大学・大学院理学研究科 大矢 恭久 ……………                | 37 |
| タングステン及び同時堆積炭素膜のトリチウム吸蔵<br>北海道大学・大学院工学研究院 信太 祐二 ……………                     | 39 |
| タングステンの結晶組織や添加物が水素のバルク拡散・蓄積に与える影響評価<br>大阪大学・大学院工学研究科 上田 良夫 ……………          | 42 |
| ダスト中の水素同位体測定（分析）手法の開発<br>九州大学・大学院総合理工学研究院 大塚 哲平 ……………                     | 45 |
| ヘリカル炉タングステン第一壁におけるトリチウム透過・滞留挙動に及ぼす炭素不純物影響<br>静岡大学・大学院理学研究科 奥野 健二 ……………    | 48 |
| 水素同位体の触媒酸化に与える濃度効果の検討<br>秋田大学・工学資源学部 宗像 健三 ……………                          | 50 |
| 重水素プラズマ照射したタングステンにおける水素の深さ方向分布に関する研究<br>日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門 磯部 兼嗣 …………… | 53 |

|  |    |
|--|----|
| LHD および QUEST におけるプラズマ対向面の化学組成と吸蔵された水素およびヘリウムの評価 |    |
| 九州大学・応用力学研究所 吉田 直亮 .....                         | 55 |
| 堆積層中のトリチウム蓄積評価および除去に関する研究                        |    |
| 核融合科学研究所・ヘリカル研究部 芦川 直子 .....                     | 57 |
| 高温プラズマ閉じ込め装置における第一壁表面のトリチウム保持挙動                  |    |
| 九州大学・応用力学研究所 徳永 和俊 .....                         | 60 |

# 核融合科学研究所

双方向型共同研究(核融合トリチウム)成果報告書

## 材料中に残留するトリチウムの除去・回収技術に関する研究

富山大学水素同位体科学研究センター・松山 政夫

### 1. 諸言

将来のヘリカル型原型炉の実現に向けて、燃料であるトリチウムと炉内材料との相互作用に関する各種データの蓄積は必要不可欠である。このような観点より、これまでLHDでプラズマ実験に曝露されたステンレス鋼試料に分子状トリチウムを種々の条件下で曝露した際のトリチウム保持挙動を集中的に検討し、プラズマ曝露により堆積層を形成した表面ではトリチウムの保持量が数百倍以上にも増加し得ることを見出した。しかし、炉内材料は高エネルギーのトリチウムにも晒され、材料中に注入されたトリチウムの一部は材料中に残留する。これにより更なる保持量の増大が起こり得る。トリチウムの安全性確保及び有効利用の観点からは材料の表面や内部に捕獲・残留したトリチウムの除去・回収方法の検討が重要となる。

即ち、この様に保持されたトリチウムをどのようにして除去・回収するかが次の課題である。平成25年度からは、イオン照射法やグロー放電法などによってトリチウムの注入や除去試験を行い、トリチウムのエネルギーや照射時間に依存する残留量の変化を調べるとともに、材料中に残留するトリチウムの除去・回収技術の確立に関わる研究を開始した。特に、本年度は、トリチウムイオンの照射装置を整備すると共にトリチウムによる汚染材料の熱放出挙動を集中的に検討した。

### 2. トリチウムイオン照射装置の整備

#### 2.1. イオン照射装置の仕様

既設のイオン銃を共同利用・共同研究に有効活用するため、イオン照射用試料の挿入・排気・照射・取り出し等に係わる操作を改善するための整備を行った。イオン銃は0.5~3.0 keVの範囲で照射が可能である。トリチウムイオンを照射する際に問題となるのは、軽水素や重水素イオンの場合と異なり、閉鎖系で照射を行わなければならない。このため照射部の真空度及び真空の質を可能な限り良くすることが要求される。

まず改善した点は試料の挿入部にエアロックを取り付け、大気圧の予備排気が可能なようにし、照射部の真空度を低下しないように配慮した。次に、従来1回当たり1個の試料しか照射できなかったが、新しい試料ホルダーは3個までの試料保持が可能なように改善し、600℃まで加熱できるようにヒーターを組み込んだ。なお、試料サイズとしては6x6 mm (3個) または10x10 mm (2個) が対応可能となっている。図1に新しく整備したイオン照射部の概観図及び試料ホルダーを示す。また、図2には、これを取り付けたトリチウムイオン照射装置の写真を示す。現在、当該のイオン照射装置の機能・性能確認試験を終え、タングステン試料等への照射実験に供している。

#### 2.2. トリチウムイオンの照射例

新規に整備したトリチウムイオン照射装置によるトリチウムイオン照射の一例を図3に示す。照射試料として

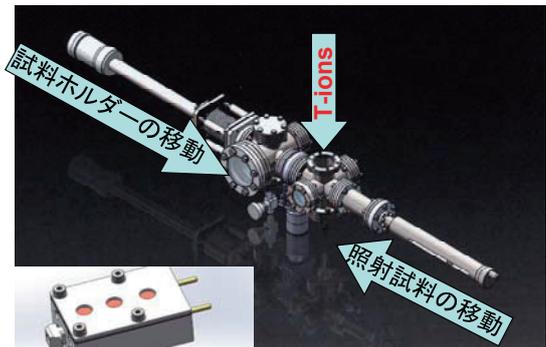


図1. 新しく整備したイオン照射部及び試料ホルダーの概観図

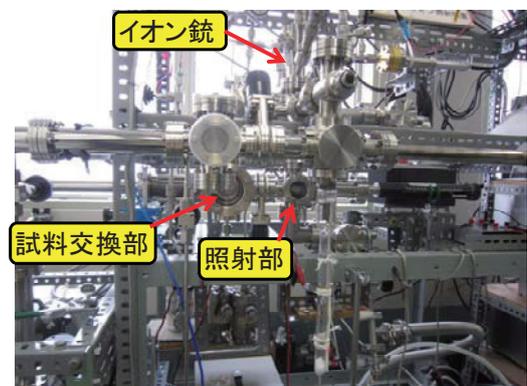


図2. トリチウムイオン照射装置の概観写真

0.5 mm 厚のタングステン板3枚を用いた。試料ホルダーは直径 5 mm  $\phi$  の穴を持つ3個支持のホルダーを使用し、それぞれのところに20又は70分照射した。照射後、IP測定を行い、照射状況を確認した。図より明らかのように、何れの位置でも5 mm  $\phi$  近くの面積に照射できていることが確認できた。また、イオンのエネルギーを変化させて照射を行ったところ、0.5 keV 以外ではほぼ同じようなイオンフラックスが得られた。なお、イオンフラックスとしては約  $1 \times 10^{13}$  ions/s であった。

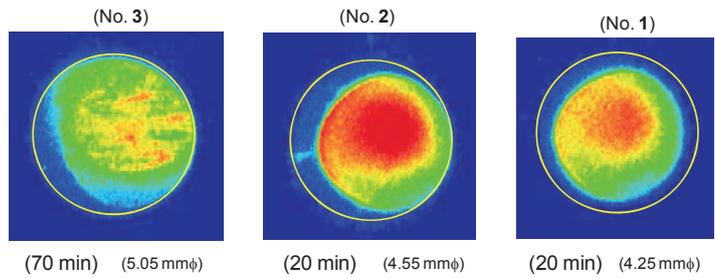


図3 トリチウムイオンを照射したタングステン試料のIP測定

### 3. トリチウム汚染材料の熱的除去

#### 3.1. グロー放電によってトリチウムが注入されたステンレス鋼試料

トリチウム汚染材料の熱的除染法の可能性を検討するために、金属材料中に注入されたトリチウムの放出機構を調べた。この際、ステンレス鋼(SS316)を試料として用い、トリチウムの注入をグロー放電によって行った。使用したトリチウムガスの組成は、質量分析計による測定から H:D:T=82:13:4.7 と決定された。また、HT:D<sub>2</sub>は 87:13 と決定され、 $M/e=4$  のイオン種は殆どが HT<sup>+</sup>であることが判明した。

トリチウム注入後、真空排気を所定時間おこない、大気中に試料を出すことなくそのままの状態です温脱離スペクトル測定に供した。図4及び5には観測された脱離スペクトルを示す。図から分かるように脱離スペクトルは6種類の水素同位体のピークが出現した。最大の脱離速度となる温度(以後「ピーク温度」という)がピークによって僅かにずれているように見える。ピーク温度の違いを明らかにするために、各ピークの上部1/3程度を4次関数でフィッティングし、ピーク温度を算出した。また、これらのピークの脱離速度は拡散過程が律速となっていることが数値計算による解析結果から明らかとなっている。

ピーク温度と脱離した分子種の質量との関係をプロットした結果を図6に示す。なお、図中には重水素のグロー放電試験によって観測された脱離ピークの解析結果についても示してある。質量の増加と共にピーク温度は低下し、H<sub>2</sub>→D<sub>2</sub>→T<sub>2</sub>と増大すると約6Kずつ低下した。このような温度変化は各水素同位体の拡散の活性化エネルギーが約1.5 kJ/mol異なることに対応していることが数値計算による解析から明らかとなった。従って、ステンレス鋼中に注入されたトリチウムの大部分は加熱しながら真空排気を行えば除去できること

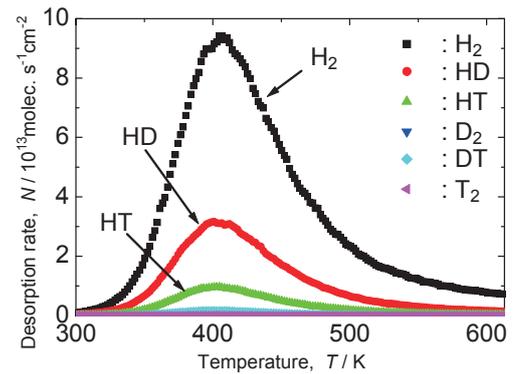


図4. グロー放電によってトリチウムが注入されたSS316試料の昇温脱離スペクトル

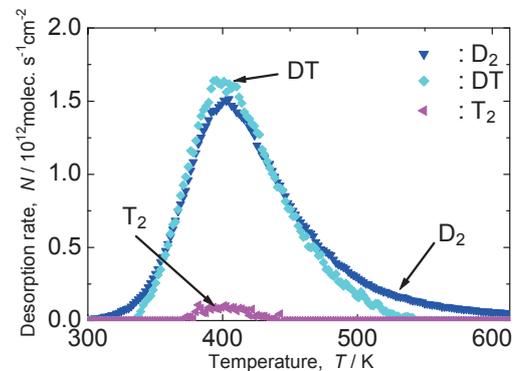


図5. 図4の小さな脱離ピークを10倍に拡大

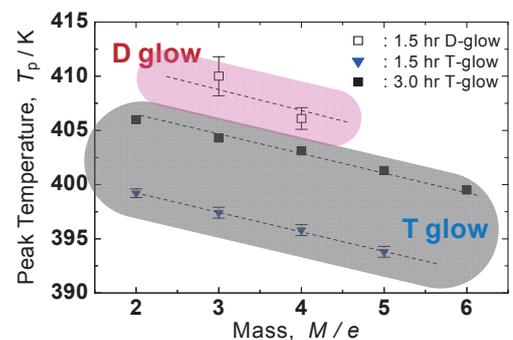


図6. ピーク温度と脱離種の質量との関係

が明らかとなった。

### 3.2. 高温で熱的にトリチウムが注入されたステンレス鋼試料

トリチウム汚染材料は、先に示したような高エネルギートリチウムとの相互作用のみならず、分子状トリチウムに曝露された際にも発生する。このような状況を検討するために一例として、ステンレス鋼(SS316)を623 Kで4時間トリチウムガスに曝した試料を調製した。この試料に保持されたトリチウム量を評価するために BIXS 測定を行った。その結果を図7に示す。ステンレスの構成元素であるFe, Cr 及び Ni の特性 X 線が観測されるとともに、内部溶解を示唆する制動 X 線スペクトルが明瞭に出現した。

この試料を真空装置内で室温から順次温度を上げながら X 線スペクトルの強度変化を調べた。図8にその結果を表す。表面層に保持されたトリチウム量を反映する Ar(K $\alpha$ )ピークの強度変化は500 K以上の加熱で急激に減少し始め、750 K 付近で減少傾向が緩慢となり 973 K まで上げても大きな変化は見られなくなった。ここまでの加熱操作で初期の強度に比べ約 1/30 (0.28 cpm) まで減少し、トリチウム量が大きく減少していることを示している。

このような加熱処理を行ったのち、王水中に入れて表面から 0.16  $\mu\text{m}$  までエッチングして再び BIXS スペクトルを測定したところ、図9に示すように Ar(K $\alpha$ )強度は大きく減少した。このエッチング操作で王水中に溶解したトリチウム量は 172 Bq (147 MBq/kg)、未溶解の部分に残留していたトリチウム量は 141 Bq (0.39 MBq/kg)であった。即ち、973 K の熱処理で残留していたトリチウムは約 70%が表面に保持されており、内部のトリチウムはほぼ除去できていたと推定される。

## 4. まとめ

トリチウム曝露法として従来のガス曝露法及びグロー放電法に加えてイオン照射法が整備された。ステンレス鋼に注入された水素同位体の脱離過程には僅かではあるが同位体効果が見出された。また、ステンレス鋼中のトリチウムは 800 K 程度で真空排気することにより内部のトリチウムをほぼ除けることが知られた。

### 研究成果発表：

- (1) M. Matsuyama et al., "Trapping of Tritium by Stainless Steel Exposed to Plasmas in Experimental Campaigns of LHD", *J. Plasma and Fusion Res. SERIES*, 10 (2013) 64-70.
- (2) M. Matsuyama et al., "Tritium Retention on Stainless Steel Surface Exposed to Plasmas in LHD (II)", *Plasma and Fusion Research*, 8 (2013) 2405014.
- (3) M. Matsuyama, "Tritium retention on stainless steel surface exposed to plasmas in LHD (III)", ITC-23, Nov. 18-21, (2013), Toki, Japan.

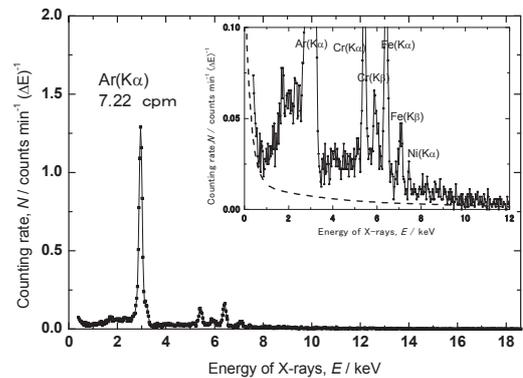


図7. 熱的にトリチウムを注入したステンレス鋼の BIXS スペクトル

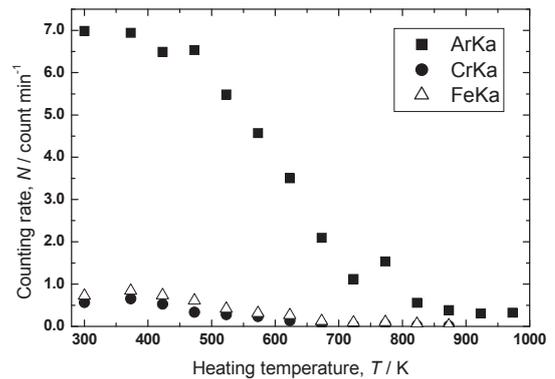


図8. 特性 X 線強度の温度依存性

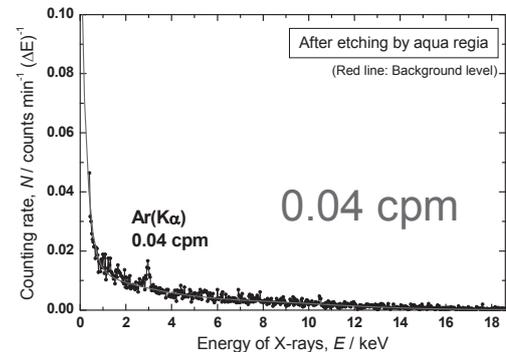


図9. 王水によるエッチング処理後の BIXS スペクトル

## ヘリウム照射タングステンへの水素元素吸着

名古屋大学エコトピア科学研究所 梶田信

将来の核融合炉材料においては、炉内のトリチウム量の制約からトリチウム吸蔵量の低い高融点材料の使用が必要不可欠であり、材料中でのトリチウム吸蔵量の制御は重要な課題となってくる。また将来の核融合炉では、核融合反応によりヘリウムが生成されるが、ヘリウム照射に伴いナノ構造[1]やヘリウムバブルが金属表面に形成されることが分かっている。これまでヘリウムバブル形成による水素同位体保持に対する影響について調査するために、ヘリウムと水素同位体プラズマ照射が行われてきた[2-4]。それらの研究によって重水素の保持量がヘリウムプラズマ照射により抑制されることが明らかにされた。またナノ構造に関してはヘリウムのフルエンスの増加に伴い表面積の増大が確認されたが、トリチウム保持量はヘリウムのフルエンスが $5.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 以上で飽和傾向を示した[5]。しかし、このような飽和傾向を示した原因については未だ明らかにはなっていない。そこで本共同研究において、ナノ構造に対する水素同位体保持の曝露時間依存性を調査することで、ナノ構造材料への水素同位体の吸着機構について調査を試みた。

試料には次の2種類の純タングステン板材、①表面にフィラメント状ナノ構造が発達した試料（名古屋大学のダイバータ模擬試験装置、NAGDIS-IIにおいて温度 1500 K、入射イオンエネルギー 60eV、フルエンス  $2.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$  でHeプラズマ照射を行ったもの。以下、ナノW と表記する）、②平滑な表面を持つ試料（タングステン試料の表面を研磨し、鏡面に仕上げた試料。以下、Polished W と表記する）、を用いた。これらの試料を真空（ $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ ）中で753 Kで1 h 30 min加熱し、表面に付着した不純物を脱ガス処理した後、573 K、圧力 1.2 kPaで重水素ガスに5, 20, 40 h 曝露した。その後、昇温脱離ガス分析(TDS)装置を用いて室温から873 Kまで0.5 K/sで昇温した後、873 Kで30 min間保持し、ナノWおよびPolished Wの重水素保持量を測定した。

図1にナノWの重水素脱離結果を示す。横軸は時間[s]、縦軸の左軸および右軸はそれぞれ単位時間当たりの重水素の脱離量および試料の温度を示している。どの試料でも600–700 K付近でピークを示した。さらに873 Kで一定に温度を保った結果、どの試料でも重水素脱離量は急激に減少し、また2000 s付近でどの試料もほぼ一定値を示したことから、30 min間の加熱時間は妥当な加熱時間であったと考えられる。

図2にそれぞれの曝露時間に対するナノWとPolished Wの重水素の総脱離量を示す。5 h重水素ガスに曝されたナノWおよびPolished Wの重水素の総脱離量は、それぞ

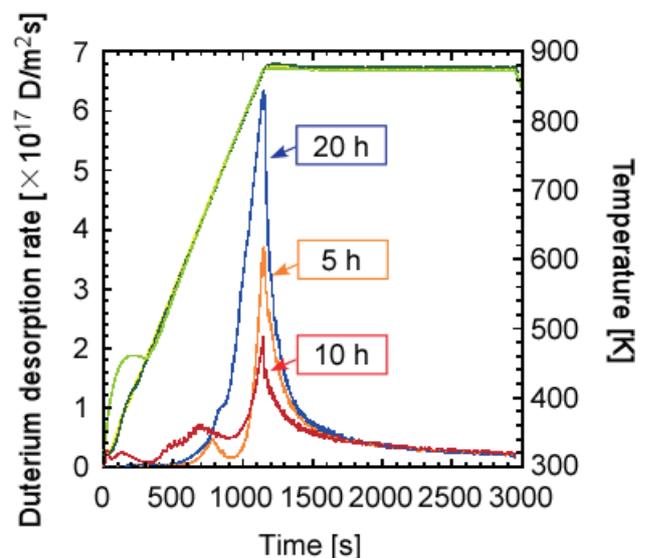


図1：ナノWの重水素脱離結果。

れ $1.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ および $5.1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ であった。この結果は、ナノ構造の形成により、水素同位体の保持が増加することを示した。曝露時間の増大とともにPolished Wに保持された重水素の量は連続的に増大したにもかかわらず、ナノWの方は有意な増加は確認されなかった。このような結果が得られた原因として、ナノ構造における重水素のイオンおよび原子の拡散がWのバルク中よりも遅いことが示唆される。

今後は本実験の再現性を確かめるとともに、名古屋大学所有の高分解能QMSを用いて、高温で脱離する重水素について議論を深めていく。ただし、試料の移動および保管で表面近傍にトラップされた重水素は脱離したものとみなし、あくまで完全に保持された重水素量についての議論になることに注意が必要である。またNAGDIS-IIを用いて重水素プラズマ照射し、ガス曝露結果と比較すること重水素吸蔵特性にどのような影響を与えるのか調査を進める予定である。

#### <参考文献>

- [1] S. Kajita, *et al.*, Nucl. Fusion **49** (2009) 095005.
- [2] M. Miyamoto, *et al.*, Nucl. Fusion **49** (2009) 065035.
- [3] M. Miyamoto, *et al.*, J. Nucl. Mater. **415** (2011) S657.
- [4] V.Kh. Alimov, *et al.*, Phys. Scripta. **T138** (2009) 014048.
- [5] M. Yajima, *et al.*, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S1142.

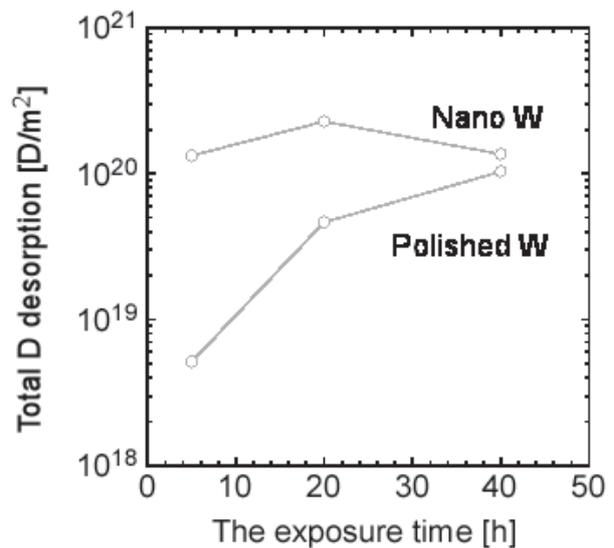


図 2 : ナノ W と Polished W の重水素の総脱離量.

## 電気化学水素ポンプによる高濃度トリチウム廃液の処理

核融合科学研究所 田中将裕

**1. 目的背景**

トリチウムを燃料として用いる核融合炉では、燃料排気ガス中に高濃度のトリチウム水蒸気が含まれる。また、トリチウム増殖を担うブランケットから熱を取り出す熱交換器では、金属壁を介してトリチウムが冷却水側へ透過混入する。トリチウム安全処理の観点からは、室内に漏洩したトリチウムの回収処理が必要となり、その結果としてトリチウム水が生成される。従って、核融合炉システムでは、大量のトリチウム水が発生することが想定されている。トリチウム水は、電気分解法や水蒸留法、化学交換法(CECE法)などにより濃縮減容することができる。一方、トリチウム水を分子状トリチウムへ転換できれば、トリチウムによる生体影響を低減でき、燃料として再利用が可能となる。このような機能は、プロトン導電体を用いた電気化学水素ポンプ手法によって実現可能である。この手法では、プロトン導電体の水蒸気電解機能や、プロトン導電体自身が気体の隔壁となるため、次のような利点、効果が期待できる。

1. トリチウム水(HTO)を分子状トリチウム(HT)に直接転換できる。(工程数/構成機器の削減、トリチウム生体影響の低減)
2. 被処理気体(トリチウム水蒸気)と抽出気体(分子状トリチウム)を分離して扱うことができる。
3. 分子状トリチウムに転換することで、直接燃料として利用もしくは水素吸蔵金属(合金)に回収できる。(再利用の可能性)
4. 高濃度トリチウム水(HTO)の減容(トリチウム廃棄物の低減)

これまでに、基礎評価として極低濃度トリチウム水蒸気(HTO: 数 mBq/cc)を電解し、分子状トリチウムとして回収できることを実証した。本研究では、比較的高濃度のトリチウム廃液を対象とし、電気化学水素ポンプによる水蒸気電解を用いた分子状トリチウム生成と、水素吸蔵金属(合金)などによるトリチウムの回収実証を目的とする。本報告では、NIFSが有する既存装置を用いき基礎試験の結果と、装置の移設準備状況について述べる。

**2. 動作原理**

プロトン導電体を電解質隔壁として用いると、水素の選択的透過機能により、混合ガス中から水素ガスを抽出することができる。その動作原理を図1に示す。プロトン導電体を隔壁として、2つのガス室を設け、アノードには水蒸気を含んだ混合ガス、カソードに不活性ガス(例えば、アルゴン、ヘリウムなど)を導入したセルを構成する。このセルを高温に加熱し、水蒸気の分解電圧に相当する電圧を外部電源で印加すると、アノードおよびカソードでは次の反応が進行する。

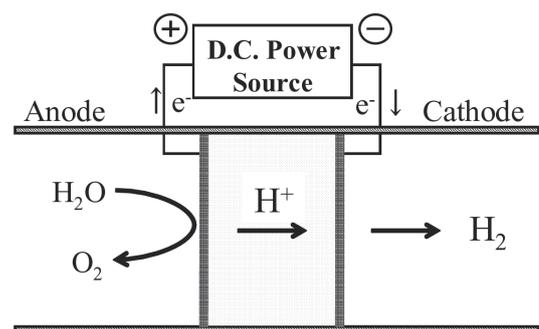
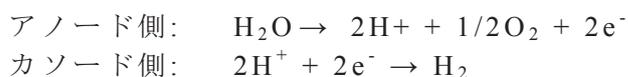


図1 水蒸気電解の原理図



この際、分解電圧以上の電圧がセルに印加されると、セルに流れる電流は急激に増大し、分解電流が観測される。高温における水蒸気電解による水素製造法では、分極が小さく、原理的に分解電圧が低いことから高効率期待できる。

### 3. 実験装置

図2に片閉じ型プロトン導電体を用いた性能評価装置の概略図を示す。プロトン導電体は外部に設置した電気炉を用いて加熱し、PID制御で一定温度を保持した。試料への供給ガスとして、アノード側は、恒温水槽(制御精度:  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ )に浸した加湿器(バブラー)に通気して、一定濃度の水蒸気を添加した。カソード側へはパージガスとして露点 $-50^\circ\text{C}$ 以下の乾燥アルゴンを供給した。ガス流量は137 sccmである。試料ガス出口に含まれるガス組成は、ガスクロマトグラフ装置(GTR テック製 G2800TF、分離カラム: Shincarbon-ST[2m]、検出器: 熱伝導検出器)および鏡面反射式露点計(General Eastern 社製、Hygro-M4 および 1311DR、測定範囲: $20^\circ\text{C} \sim -55^\circ\text{C}$ 、測定精度:  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ )を用いた。プロトン導電体の電極にはポテンショガルバノスタット(北斗電工製、HA-151A)を使用して一定電流を通電した。

実験に使用した片閉じ型プロトン導電体 $[\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}]$ および白金電極は(株)TYKで製作された。試料試験部の形状は外径が13.5 mm、内径が12 mm、試料長さが100 mmである。電極の長さは外側[アノード側]が100 mm、内側[カソード側]が200 mmである。外側電極の有効面積は約 $42 \text{ cm}^2$ である。

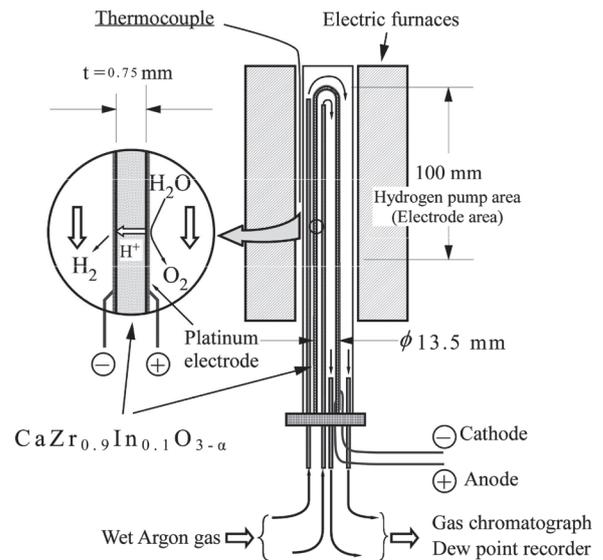


図2 実験装置概略図

### 4. 結果

#### 4.1 カソード側のガス組成変化

図3に通電開始初期の電流および電圧、カソード側ガス組成の変化を示す。温度は935Kである。電流通電直後にカソード側水蒸気濃度の上昇が観測される。カソード側に水蒸気が発生する要因として、

1. 抽出された水素と固体酸化物との反応
2. 固体酸化物からの水分脱着

が考えられる。しかし、水蒸気濃度が安定した後に電流を増加して、水素抽出量を増やしても水蒸気の増加は確認されなかった。通電開始直後は、固体酸化物周辺温度上昇を確認しており、昇温による固体酸化物からの水分脱着の可能性が示唆される。

#### 4.2 温度依存性

図4に電圧および水素抽出量のアレニウスプロットを示す。電流を $1 \text{ mA/cm}^2$ とした。温度上昇とともに水素抽出量が増加することが確認され、プロトン導電率が温度とともに増加することを反映している。一方で、電圧は温度上昇とともに低下し、導電率の増加を反映している。動作温度を上げれば低い電圧で高い電流密度を通電できると期待され、回収率も高まる。しかし、高温運転では、装置金属壁からの水素透過、固体電解質-金属シール部への影響があり、現在の設定値以上の運転条件を採用することは難しい。

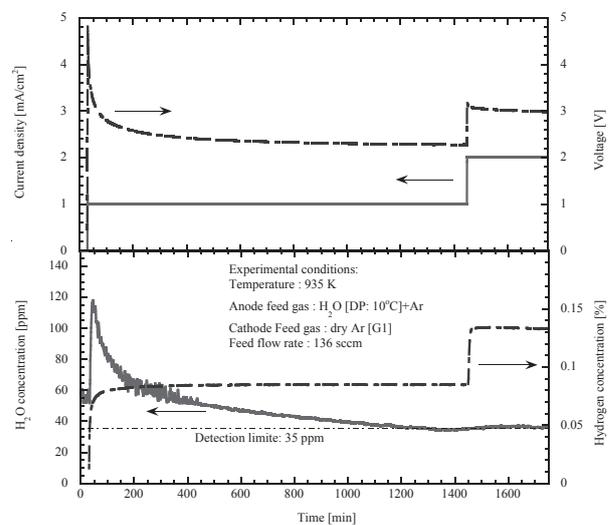


図3 通電開始時の電圧、カソード出口における水素および水蒸気濃度の変動

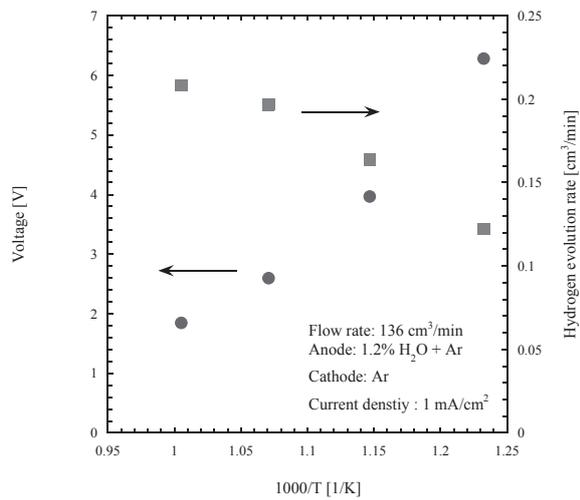


図 4 水素抽出量、電圧の温度依存性



図 5 移設装置の外観写真

#### 4.3 装置再構築・移設進捗状況

試験評価を実施後、装置を解体して移動可能な装置システムを構築した。装置外観を図 5 に示す。実験装置は、核融合科学研究所から富山大学に移設設置した。今後、電源配線接続、ガス配管接続作業を行い、トリチウム添加用バブラの製作とトリチウム測定のためのバブリングシステム構築を進める予定である。

#### 5.まとめ

プロトン導電体[CaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-a</sub>]を用いた水蒸気電解による水素ポンプ特性を評価した。その結果として次のことが確認された。

1. カソード側の水蒸気量の増加は、電流通電時の試料温度上昇に起因している。
2. 作動温度の上昇とともに、導電率が増加する。
3. プロトン伝導度は温度上昇とともに増加する。

既存の試験装置を解体整備し、移動可能な装置を組み上げ、富山大学に移設設置した。今後はガス配管、電源配線接続、トリチウム測定システムを構築して、トリチウム水を用いた試験を検討する。

課題名：トリチウムを用いた酸化物セラミックス中の水素同位体の溶解・拡散挙動の研究

九州大学大学院総合理工学研究院 橋爪健一

## 1. 研究の背景・目的

多くの酸化物セラミックスは、高温強度、化学的安定性、可視光域の透明性などに優れ、加えて、水素の溶解量、拡散係数が非常に小さいという性質を有する材料も多く、水素の透過、漏洩防止機能も有している。このような性質から、酸化物は核融合炉におけるプラズマ診断などの窓材としてあるいは配管金属からのトリチウム (T) の透過、漏洩防止用のコーティング材として欠かせない材料である。しかし、酸化物材料中の水素の溶解量、拡散係数は小さく測定が困難なこともあり、一部の材料を除いて、Tのリテンション量評価あるいはTの漏洩防止の評価に十分といえるデータが集積されているとは言えない。そこで、本研究では酸化物中へのT溶解、拡散挙動の解明を目的とし一連の研究を進め、溶解とともに吸着したTも量的に重要であることを見出した。今回、これまで測定した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$  に  $\text{SiO}_2$  を加えた4種類の酸化物について、高濃度T水蒸気を用いた高温曝露実験を行い、イメージングプレート法を用いてT表面濃度測定を行った。また、 $\text{ZrO}_2$  については、T実験で得られた水素の溶解量の検証として、純重水素 ( $\text{D}_2$ ) ガス溶解実験と、昇温脱離法 (TDS) による放出ガス分析を行った。

## 2. 実験

単結晶  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (面方位 [0001])、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ([111])、 $\text{ZrO}_2$  (13mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$  YSZ, [001])、および、 $\text{SiO}_2$  (無水および有水石英ガラス) 試料についてT水蒸気曝露実験を行った。試料は  $10 \times 10 \times (0.5 \sim 1.0)$  mm<sup>3</sup> の板状、表面は鏡面仕上げ ( $R_a < 5\text{nm}$ ) である。試料を石英ガラス製反応管内で  $600^\circ\text{C}$  に加熱、脱ガス後、 $10^{-7}$  Torr 以下の圧力になったことを確認し、試料を所定の温度に設定した後、約 25 Torr の T 水蒸気 (T 濃度  $\sim 0.1\%$ ) を導入、曝露した。曝露条件は、温度を室温  $\sim 1000^\circ\text{C}$ 、時間を1時間とした。曝露後は石英反応管を空冷後、T水蒸気を回収し、試料を取り出した。試料の表面をイメージングプレート (FUJI-FILM, TR2025) 上で露光した。IPリーダー (FUJI-FILM, FLA-7000) を用いて、その Photo-Stimulated Luminescence (PSL) 強度を測定した。また、PSL強度とARC (American Radiolabeled Chemicals Inc.) 製トリチウムオートラジオグラフィ標準サンプルの放射能と PSL 値、および、Tの同位体比から、試料表面の水素濃度を算出した。

$\text{ZrO}_2$  への純  $\text{D}_2$  ガス吸収実験は、 $10 \times 2 \times 0.5$  mm<sup>3</sup> の板状試料を用い、吸収温度  $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、ガス圧力 300Torr、吸収時間1時間とし試料を急冷後取り出した。その後、TDS装置 (九州大学応用力学研究所) によって、昇温速度  $1^\circ\text{C}/\text{sec}$  で放出ガスを測定し、標準 He リークを用いて放出ガス量を算出した。

## 3. 実験結果と考察

図1に、各酸化物試料表面のPSL値から算出した水素の表面濃度を示す。T水蒸気曝露 (open symbol) に注目すれば、得られた水素濃度は、 $\text{SiO}_2$  の場合は他の単結晶試料よりも高くなる傾向にあった。特に  $700^\circ\text{C}$  以上の高温では、いずれの酸化物の吸着量も温度とともに低下する傾向にあるが、 $\text{SiO}_2$  では吸着量の低下は僅かであり、単結晶試料では急激に低下した。一方、 $600^\circ\text{C}$  付近では、水素 (closed symbol)、水蒸気曝露ともに、どの酸化物試料もほぼ吸着量は同程度であった。また、さらに低温の領域では、従来からよく知られているように、水素曝露では吸着量が極端に低下するのに対し、水蒸気の場合かなり大きいままであった。

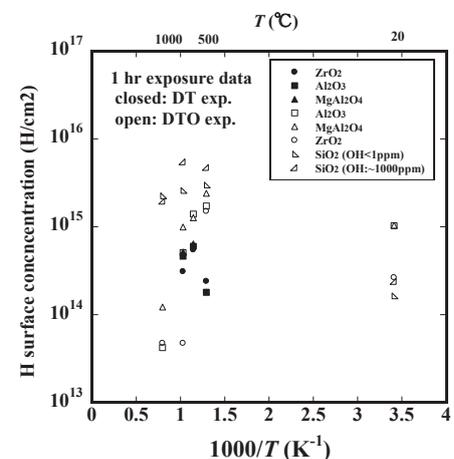


図1 各酸化物試料の水素吸着量

過去に行った T ガス吸収実験と同様に、T 水蒸気曝露実験後に試料を切断し、試料内部の T 濃度測定を行ったが、いずれの酸化物についても T 量は測定限界以下であった。ほぼ同一温度、圧力条件でも T 水蒸気の場合の水素溶解量が低いことが分かった。一方、水素を大量に溶解するプロトン導電性酸化物セラミックスでは水蒸気曝露時の溶解量が高いことが知られており、今回測定した酸化物試料はこれとは逆の結果である。水素溶解量の把握、溶解機構の解明には、それぞれの酸化物について水蒸気、水素ガスおよびその混合ガスを用いた研究が必要と考えられる。図 2 に、純 D<sub>2</sub> ガス曝露した ZrO<sub>2</sub> 試料の TDS (D<sub>2</sub> 放出) 測定結果を示す。800°C 以下の曝露条件では検出限界以下であったが、900°C 以上では検出可能であり、D<sub>2</sub> ガスの吸収温度上昇とともに D<sub>2</sub> ガス放出量が顕著に増加することが分かった。図 3 は、D<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>O などの放出ガスから D 量を積算し ZrO<sub>2</sub> 試料中の D 溶解量と見なして、T データとともにプロットしたものである。それぞれのデータは完全に一致はしていないものの、温度依存性についてはほぼ同じ結果 (溶解熱はともに正) を示した。また、純 D<sub>2</sub> ガス吸収に加え、D<sub>2</sub>O 曝露実験もほぼ同じ条件で行ったが、T 水蒸気実験と同様に D 含有ガスの放出は測定限界以下であった。

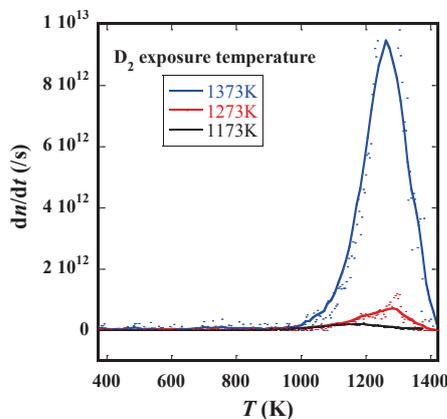


図 2 ZrO<sub>2</sub> 内部からの D<sub>2</sub> 放出挙動 (TDS)

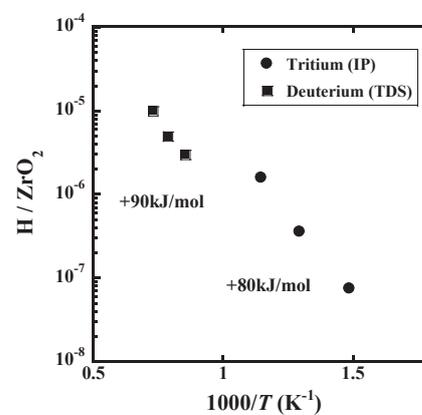


図 3 ZrO<sub>2</sub> 中の水素溶解量

#### 4. 結論

酸化物材料を T 水蒸気曝露し、表面 T 濃度を測定した。T 吸着量は 600°C 付近までは、酸化物の種類による明確な差異は見られなかったが、高温で SiO<sub>2</sub> は他の単結晶酸化物よりも高くなった。T ガス曝露との比較では、600°C 付近では吸着量はガス種、酸化物種にかかわらずほぼ同じであった。

高温で D<sub>2</sub> 吸収した ZrO<sub>2</sub> の TDS 分析で得られた水素溶解量は、T ガス実験の外挿値に近かった。

#### 5. 成果発表

- (1) 「Solubility of hydrogen isotopes in zirconia ceramics」 K. Hashizume, K. Ogata, S. Akamaru, Y. Hatano, J. Plasma Fusion Res. SERIES, 10 (2012) 33.
- (2) 「酸化物材料の水素の吸収、放出挙動」 橋爪健一、松田浩輝、波多野雄治、相良明男、日本原子力学会 2013 春の年会 (2013.3 口頭発表)
- (3) 「トリチウムを用いた酸化物セラミック中の水素同位体の溶解、拡散挙動の研究」 橋爪健一、平成 25 年度第 1 回双方向型共同研究 (富山大) 研究会 (2013.5 口頭発表)
- (4) 「Study on kinetics of hydrogen dissolution and hydrogen solubility in oxides using imaging plate technique」 K. Hashizume, K. Ogata, M. Nishikawa, T. Tanabe, S. Abe, S. Akamaru, Y. Hatano, J. Nucl. Mater., 442 (2013) S880.
- (5) 「トリチウムガスおよびトリチウム水蒸気曝露した酸化物表面へのトリチウム吸着」 橋爪健一、平成 25 年度第 2 回双方向型共同研究 (富山大) 研究会 (2013.12 口頭発表)

## 高温下における中性子照射タングステン中のトリチウム滞留挙動

静岡大学大学院理学研究科 大矢 恭久

**【目的】** 核融合炉第一壁にはこれまで低 Z (原子番号) 材料が有望視されていたが、近年、トリチウム滞留量が少ない高 Z 材料であるタングステン利用の可能性を検討する研究が広く進められてきている。また、ITERにおいても初期からタングステンをプラズマ対向壁に用いる案が検討されているとともに LHD においてもタングステンの導入が検討されている。しかし、プラズマ対向壁は DT 核融合反応により生成した中性子およびプラズマ中で生成した高エネルギー粒子に曝されることにより、照射損傷が形成し、この照射欠陥にトリチウムが捕捉され、安定化することが懸念されている。申請者等は日米共同研究において、0.025 dpa の中性子照射材を用いた重水素プラズマ照射実験により 800 K でも重水素滞留量は減少しないことを示した。これはイオン照射では照射損傷の深さ分布が均一ではなく、イオン入射側に高密度の照射損傷ができ、中性子照射によるバルク内での均一な照射損傷生成を正しく模擬できていないことを示唆している。また、ダイバータを模擬する 800 K 以上の温度では、照射欠陥の回復も引き起こされ、種々の素過程がトリチウム滞留挙動に影響することが考えられる。そこで、室温で照射損傷を導入した試料からの重水素脱離挙動を調べ、高温環境下での欠陥形成および水素同位体滞留の基礎となるデータを集積した。

**【実験】** 試料はアライドマテリアル社製の歪取り加工済みタングステンをを用い、まず不純物除去を目的として加熱処理を 1173 K にて 30 分間行った。その後、照射損傷を導入するために、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射設備(TIARA)にて Fe<sup>2+</sup>イオンを照射した。照射損傷量を 3.0×10<sup>-4</sup> dpa から 1.0 dpa まで変化させて、室温にて照射を行った。その後、フラックスを 1.0×10<sup>18</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、フルエンスを 1.0×10<sup>22</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup>、エネルギーを 1.0 keV として室温にて重水素照射を行い、昇温脱離法(TDS)にて各試料からの重水素放出挙動を明らかにした。

**【結果・考察】** 図 1 に、種々の照射損傷量を与えたタングステン試料における重水素 TDS スペクトルを示す。重水素の放出は、大きく分けて 400 K 付近、600 K 付近および 700 K 以上の 3 つの脱離ステージに分けられた。ステージ 1(400 K 付近)の重水素放出は、文献より表面吸着または転位ループに捕捉された重水素の放出と帰属した。照射損傷を導入していない試料と比較し、照射損傷導入試料ではこの温度領域での重水素放出量が多かったが、照射損傷量の増加に伴う試料間での放出量変化は見られなかった。このことから、重水素打ち込み領域における転位ループの形成は、3.0×10<sup>-4</sup> dpa で飽和したことが示唆された。一方ステージ 2(600 K)付近における重水素放出量は、照射損傷量の増加に伴って増加した。原子空孔が増加し、重水素の捕捉サイト数が変化したことが要因と考えられた。また、照射損傷量の増加に伴い放出温度が高温側にシフトした。1 つの原子空孔に入る水素数が多いと、欠陥の水素に対する捕捉エネルギーが減少する[1]ことから、欠陥量の少ない試料において、欠陥あたりの水素捕捉濃度が高くなり、欠陥量の多い試料と比較し低温で重水素が放出したと考えられる。また、多量の欠陥が導入されることにより重水素が捕捉-脱捕捉効果を受けたことや、微小な欠陥集合

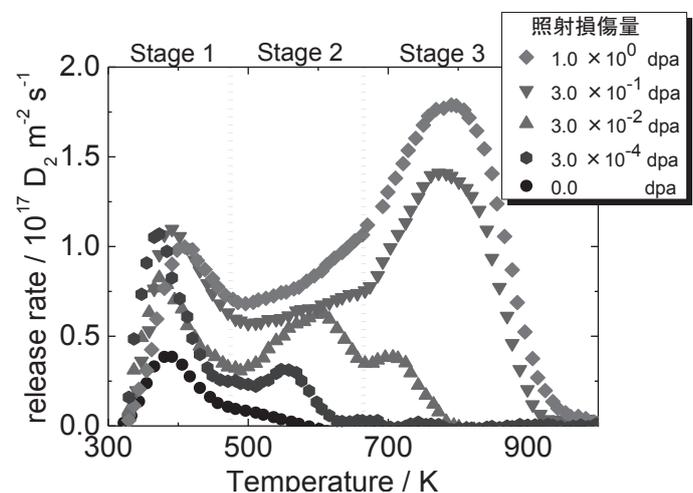


図 1 種々の照射損傷量を与えた試料における重水素 TDS スペクトル

体が形成する等、複合的な要因で重水素放出温度のシフトに寄与したと考えられる。 $3.0 \times 10^{-2}$  dpa 以上の試料では、ステージ 3(700 K 以上)の温度領域で重水素の放出が見られ、高密度の欠陥が導入されることによる新たな捕捉サイトの形成が示唆された。これまでの研究で、重水素を高フルエンス照射した W にはボイドが形成し、捕捉された重水素は 700 K 付近で放出することがわかっている。今回の  $\text{Fe}^{2+}$  照射試料においてもボイドが形成し、重水素が捕捉されたことが考えられた。また、 $3.0 \times 10^{-2}$  dpa 試料と比べ、それ以上の照射損傷量の試料では放出温度が高温側に大きくシフトした。ボイドサイズ変化による捕捉エネルギーの上昇や拡散距離の変化、捕捉-脱捕捉による影響が考えられた。そこで

シミュレーションによる重水素放出挙動の検討を行った。図 2 に、W 中における水素のポテンシャルエネルギー図を示す。表面での水素の溶解、表面再結合、W 中の拡散、捕捉サイトでの捕捉-脱捕捉を考慮したモデルを使用した。各ステージの捕

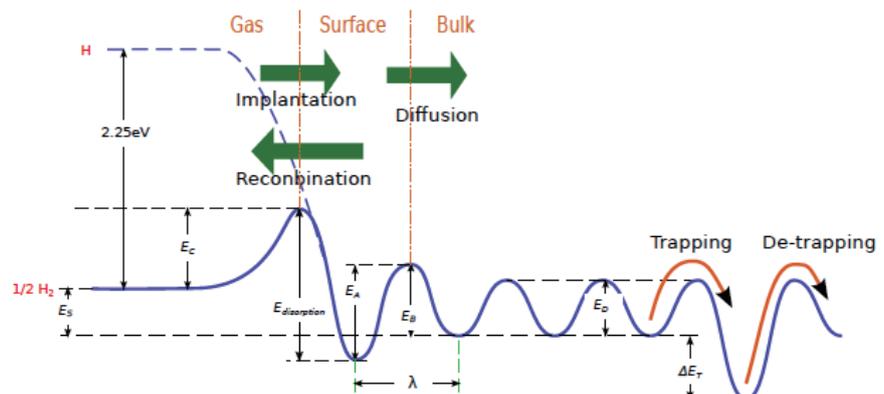


図 2 W 中での水素ポテンシャルエネルギーモデル

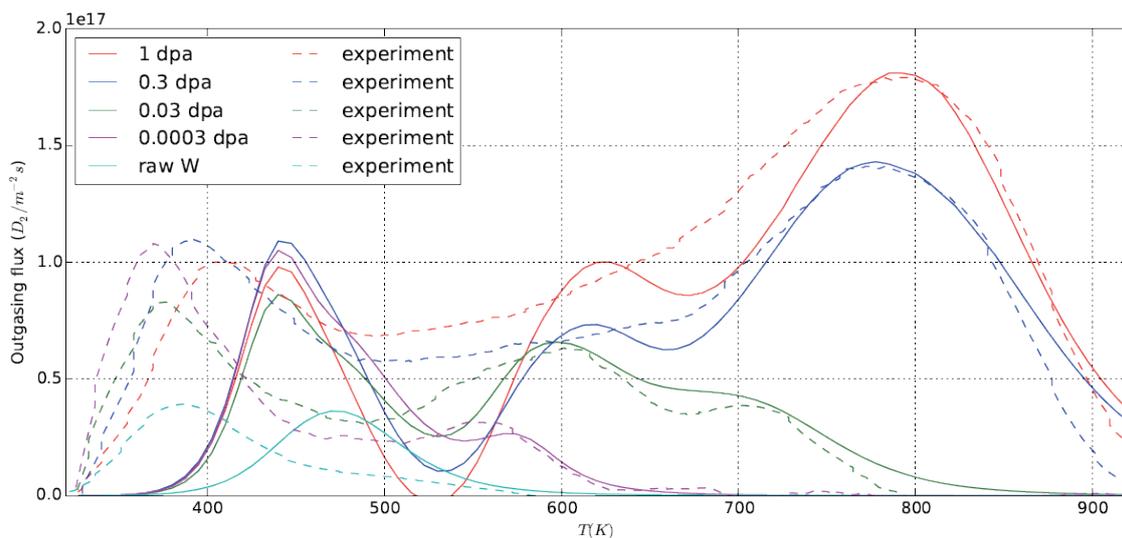


図 3 種々の照射損傷量を与えた試料における重水素放出挙動とシミュレーション結果

捉エネルギーをそれぞれ 0.85 eV、1.25 eV、1.55 eV としてシミュレーションを行った。図 3 に、種々の照射損傷量を与えた試料におけるシミュレーションの結果を示す。ステージ 1 は弱い捕捉と考えられるため、シミュレーションとずれが生じたが、ステージ 2 およびステージ 3 に関しては実験結果と良い一致を示した。照射損傷量が増加すると捕捉サイトが増加し、バルク方向への重水素の拡散を抑制することから、ステージ 3 の高温側へのピークシフトは拡散距離が長くなることによる影響ではなく、捕捉-脱捕捉によるシフトであると示唆された。

今後は高温環境下におけるイオン照射や中性子照射を行い、水素同位体滞留挙動を測定し、シミュレーション等との比較検討を行うことで実機環境での第一壁中水素同位体滞留挙動を詳細に解明する。

[1] Lu Sun et al., *J. Nucl. Mater.* **434** (2013) 395-401.

## タングステン及び同時堆積炭素膜のトリチウム吸蔵

北海道大学大学院工学研究院 信太祐二

### 1. はじめに

炉内安全性や燃料回収の観点からプラズマ対向材料のトリチウム (T) 保持特性の解明が重要な研究課題となっている。プラズマ対向材料としてタングステン (W) 及び炭素材料が広く使用されている。炭素材を使用した場合、プラズマにより損耗された炭素が燃料水素を取り込みながら再堆積し同時堆積炭素膜が形成される。これらの材料に対し、同条件下で T<sub>2</sub> ガス吸収または T イオン照射を行い、どの程度 T が保持されるかを系統的に比較・検討した研究例はほとんどない。また、原型炉においては、プラズマ対向材料の長期使用および T 低減・除去の観点から、T 蓄積量が長期間にわたり如何に変化するのか (どれだけ減少するのか) を把握することが重要であるが、そのような研究データは少ない。

本研究ではこれまで、富山大学において、W 及び黒鉛、同時堆積炭素膜に対し T<sub>2</sub> ガス曝露実験を行い、ガス曝露によりどれだけ T が保持されるかを定量評価してきた。その結果、炭素膜が黒鉛および W に比べて約 2 桁多く T を吸収すること、含有水素濃度の低い炭素膜の方がより多く吸収すること、炭素膜は原子比で最大 T/C~10<sup>-5</sup> 程度まで吸収すること、等が明らかになった。これらは英文雑誌に公表されている[1,2]。平成 24 年度からは、同時堆積炭素膜、W、黒鉛に対し T イオン照射を行い、イオン打ち込み過程による T 保持量を調べるとともに、T 保持量が真空下においてどれだけ減少するのか (T の長期放出) を評価してきた。平成 25 年度は、T イオンの打ち込みエネルギーや照射量、He 予照射が T 保持・長期放出に与える影響を明らかにすることを目的として実験を行った。

### 2. 実験

実験に用いた同時堆積炭素膜は、日本原子力研究開発機構那珂核融合研究所において炭素電極を用いた重水素アーク放電により作成した。膜のかさ密度は 1.48g/cm<sup>3</sup>、含有重水素濃度 (原子比, D/C) は 0.29 である。黒鉛と W は市販のものを購入した。T イオン照射実験は富山大学水素同位体科学研究センターで行った。イオンビームは重水素 (D) と T の混合イオンビームであり、T の割合は 0.5% である。イオンの入射エネルギーを 0.5-3.0 keV、照射時の試料温度を室温とした。試料電流から求めたイオンフラックスは約 1x10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>、照射量は 1 x 10<sup>17</sup> (D+T)/cm<sup>2</sup> (5 x 10<sup>14</sup> T/cm<sup>2</sup>) である。保持された T の量を β 線誘起 X 線計測 (BIXS) 法により定量評価した。また、イメージングプレート (IP) 測定により輝尽発光 (PSL) 強度も測定した。BIXS 法及び IP 測定は非破壊分析なので、同一試料の T 保持量を何度も測定することができる。照射後、試料をデシケータ中で室温・真空保存し、数週間あるいは数ヶ月の時間において何度か T 量測定を行い、T 量が真空下において如何に変化するかを調べた。

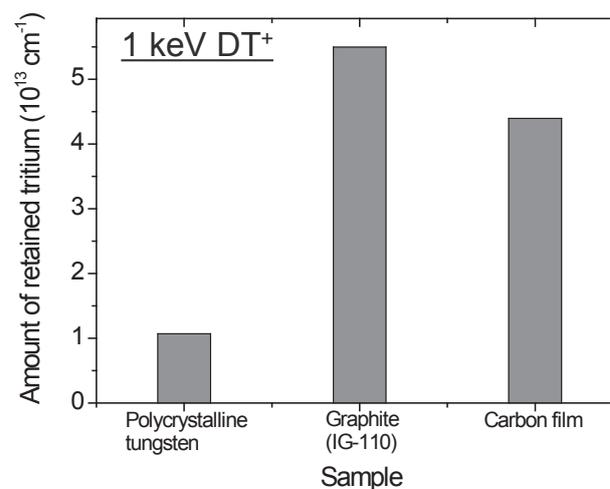


Figure 1 Amount of retained T in W, graphite and carbon film irradiated with DT<sup>+</sup> ion with an energy of 1 keV..

### 3. 実験結果

1keV の DT<sup>+</sup>イオンを照射した各試料の T 保持量を Fig.1 に示す。保持量は BIXS 法により求めた。W の T 保持量は炭素系材料（黒鉛と炭素膜）の 1/4-1/5 程度であった。炭素膜は黒鉛に対し 2 割程度少なかった。黒鉛材料は、材料中にもともとミクロなポアー（孔）が存在しており、表面にまで到達するポアーも存在する。炭素膜は黒鉛よりも 2-3 割程度密度が小さく、かつ、よりアモルファスな構造をしているため、膜中にはマイクロポアーがより多く存在しているであろう。したがって、打ち込まれた T の一部は照射中にポアーを通過して脱離していくと考えられる。このことが、黒鉛よりも炭素膜で T 保持量が少なくなった理由と考えられる。

1keV の DT<sup>+</sup>イオン照射した試料を室温で真空中に保存し、T 保持量がどれだけ減少したのか（放出したのか）を IP 測定により調べた。その結果を Fig.2 に示す。黒鉛においては、6 ヶ月程度経ってもほとんど変化しなかった。黒鉛中に打ち込んだ水素同位体は炭素と強く化学結合しているため T 保持量はほとんど減らなかつたものと考えられる。一方、同じ炭素材でも炭素膜の方は、1 ヶ月程度で 2 割程度減少した。これは、炭素膜中に弱く捕捉（あるいは吸着）していた T がポアーを通過して脱離した可能性が考えられる。これら炭素材と比較し、W では T 保持量が大きく減少した。最初の 2 週間程度で半分程度にまで減少し、その後の 7 ヶ月程度で 3 割程度にまでゆっくり減少した。これは、W 中における水素同位体のトラップエネルギーが小さいこと、また、室温においても W 中において水素が拡散しやすいことが考えられる。このような、室温における T の放出（脱離）は、T リテンションの低減・除去において有効な特性と思われる。

W 中の T 量は最初の 2 週間程度で大きく減少し、その後はゆっくりと減少した。本研究と同じような条件で水素同位体を W に照射した場合、複数のトラップサイトがあることが報告され

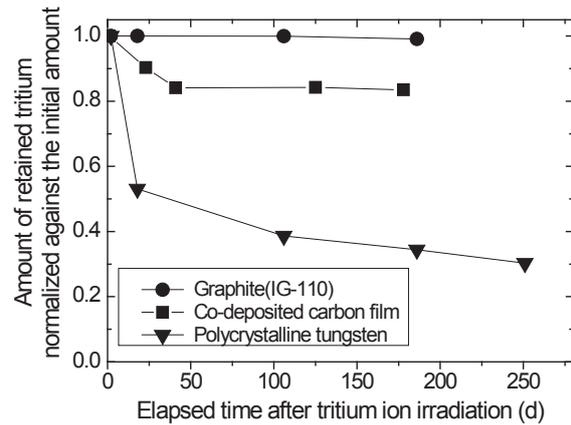


Figure 2 Time evolution of the amount of retained tritium for each sample during preservation in vacuum.

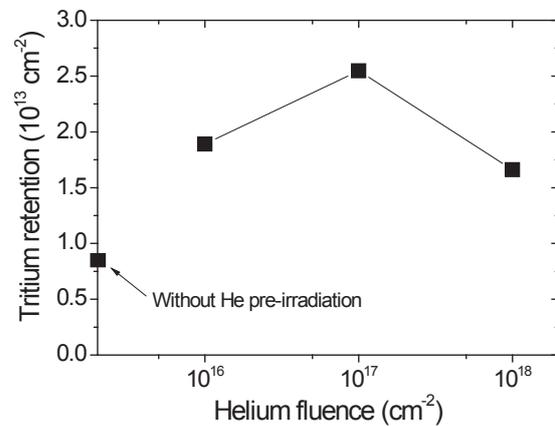


Figure 3 Dependence of tritium retention on helium fluence.

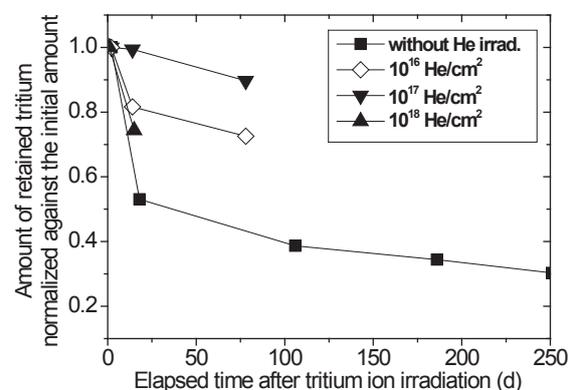


Figure 4 Time evolution of the amount of retained tritium for He pre-irradiated W during preservation in vacuum.

ており[3], 本研究においても、弱く捕捉されていた T が真空保存期間の初期に脱離し, その後, 強く捕捉されていた T がゆっくりと脱離したものと思われる。T の捕捉状態に関しては今後, TDS により調査し, T の長期放出挙動との関連を調べたいと考えている。

W における T 保持量の He 予照射量依存性を Fig.3 に示す。He 予照射により T 保持量は数倍程度増加した。これは, He 照射により形成された照射欠陥や He バブルに T が捕捉されたためと考えられる。He 照射量が  $10^{17}\text{He}/\text{cm}^2$  までは He 予照射量とともに T 保持量が増加したが,  $10^{18}\text{He}/\text{cm}^2$  になると減少に転じた。この原因として, He 照射量が大きくなると材料内部で He バブルが連結し表面に通じる孔が形成され, その孔を通して T が脱離した可能性が考えられる。He 予照射した W 試料を室温・真空下で保存した場合の T 量変化を Fig.4 に示す。He 予照射した試料では真空下における T 放出速度が大きく減少した。He 予照射した W 材では T がより強く捕捉されていたことが原因として考えられる。この点については今後, 昇温脱離分析により T 捕捉状態を検討し, T 長期放出との関連を調べる予定である。この結果は, He 照射された W 材では室温・真空保存による T 除去はかなり困難になることを示している。従って, T 除去のためにはより高温で維持して T 放出を促進するなどの工夫が必要になるだろう。

#### 4.まとめと今後の予定

黒鉛や炭素膜に捕捉された T は室温で真空中に保存してもほとんど脱離しないが, W の場合は大きく減少した。W のこのような性質は, 壁のベーキング温度が制限されている実機で T を除去する上で有効な特性と考えられる。ただし, He 照射された W の場合, T 保持量が大きく増加し, また, 室温・真空下における T 放出速度も大きく低下した。このように, He 照射が W の T 保持量及び T 長期放出挙動に大きな影響を及ぼすことがわかった。

平成 26 年度は, T イオン照射した W に対し昇温脱離分析を行い, W 材の T 捕捉状態と長期放出挙動の関連を調べる予定である。また, T 照射した W 材及び He 予照射 W 材を高温で真空保存し, より迅速に T を除去する手法を探る。

#### 参考文献

- [1] “Tritium absorption of co-deposited carbon films”,  
Yuji Nobuta, Yuji Yamauchi, Tomoaki Hino, Satoshi Akamaru, Yuji Hatano, Masao Matsuyama, Satoshi Suzuki, Masato Akiba, Fusion Engineering and Design, Vol. 87, pp.1070-1073, 2012.
- [2] “Tritium absorption of co-deposited carbon film and polycrystalline tungsten”,  
Y. Nobuta, Y. Yamauchi, T. Hino, S. Akamaru, Y. Hatano, M. Matsuyama, S. Suzuki, M. Akiba, Fusion Science and Technology, Vol. 60, pp.1535-1538, 2011.
- [3] S.Chiu, .A.A.Haasz, J. Vac. Sci. Technol., A **9**, (1991) 747.

## タングステンの結晶組織や添加物が水素のバルク拡散・蓄積に与える影響評価

大阪大学 大学院工学研究科 上田良夫

### 1. 緒言

核融合炉壁材料の第一候補材であるタングステン(W)については、脆性を改善するために、組織制御、合金化、添加物による粒界強化、等の材料開発が行われている。研究代表者らのこれまでの研究によれば、TaC や TiC を添加した微結晶粒 W では、通常の圧延材と比較して重水素のバルク中への拡散が早く、その結果内部深くまで重水素が蓄積されることでリテンションが多くなることが分かっている。また、中性子の照射影響が炉壁材料の全深さ領域に渡ることも考えれば、バルク領域（深さ数 $\mu\text{m}$  から mm オーダー以上）での水素同位体蓄積の測定は、炉壁全体の水素同位体蓄積を考える上で重要な要素である。しかしながら、種々の W 材料中の数 $\mu\text{m}$ 以上の深さでの水素同位体蓄積分布を系統的に調べた研究は少ない。本研究では、W 材料を重水素・トリチウム混合ガスに曝露し、トラップされたトリチウムのバルク領域での分布をエッチング法を用いて測定することで、様々な W 材料でのバルク領域での水素同位体の蓄積・拡散挙動を調べた。

### 2. 結晶組織・前処理条件の違うタングステン中の水素同位体蓄積特性の評価

#### 2.1 実験

作製条件と実験前加熱処理の違う純 W 試料での水素同位体吸蔵特性を調べるため、結晶組織や前処理条件の違う W 材料を用意し、トリチウム (T) 濃度 7.2% (D/T 混合ガス)、圧力 8.9Torr の混合ガスに 5 時間曝露した。曝露温度は 573、673、773K とした。曝露後試料の T 吸蔵量と深さ分布をエッチング法を用いて測定した。

用意した試料は一般的な純 W 板材料（圧延焼結材、A. L. M. T. 社製）と ITER グレード W 材料、TaC 添加微結晶粒 W (TFGRW) 材料の 10 x 10 x t1 mm の板材である。純 W 材ではガス曝露実験前に 900 度熱処理をしたものとししないものを用意した。ITER グレード材料は、結晶粒の伸びる方向が通常の純 W と 90°C 違い、試料の厚さ方向になっている。

#### 2.2 結果と考察

図 1 (a) に 900°C アニール処理を行った圧延 W と ITERGW、900°C アニールを行っていない圧延 W での T 深さ分布を示す。このグラフの縦軸は検出した T 濃度に混合ガス濃度から計算した D の濃度を加え、W 原子との原子数比をとったものである。どの試料でも表面付近（～数 $\mu\text{m}$ ）に T 濃度が高い領域があり、その後 20 $\mu\text{m}$  程度まで T 濃度が減少、その後 D+T/W で  $10^{-8}$  前後の値で一定となっていた。また、ITERGW と通常の圧延 W は 900°C アニールをした場合同等の吸蔵特性を持っていた。

図 1 (b) は 573, 673, 773 K でのガス曝露を行った W 試料内部の T 深さ分布である。どの

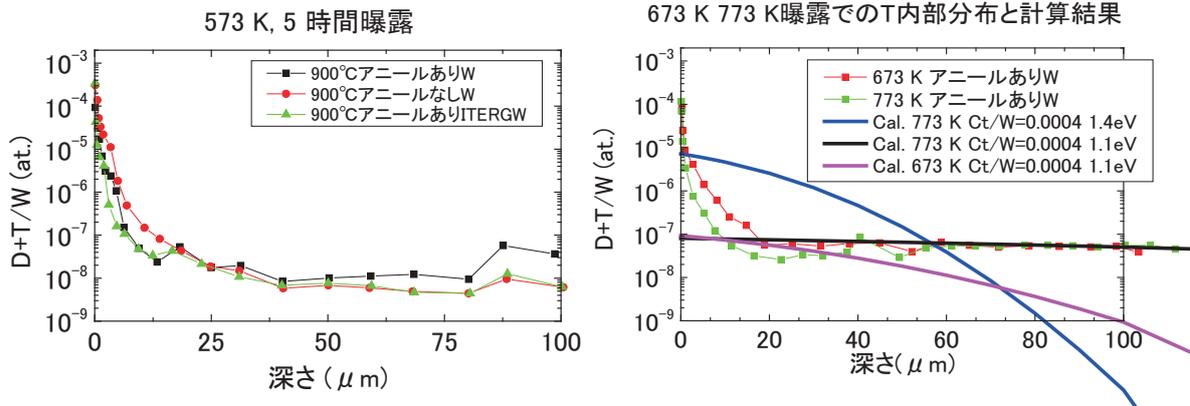


図 1 (a) 573 K、5 時間曝露した場合の各材料の T 深さ分布。どの試料でも 20  $\mu\text{m}$  前後から T 濃度が一定になる (b) 900°C アニールあり W の各温度曝露での T 内部分布

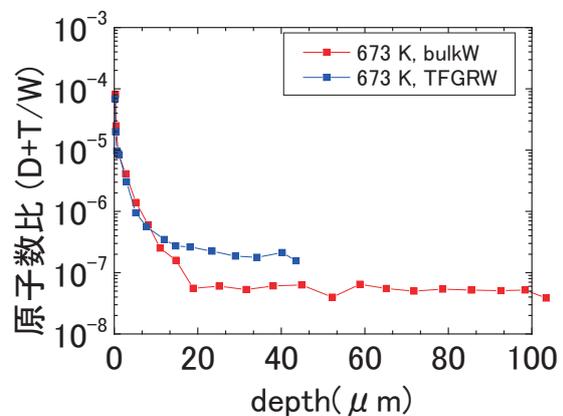
温度でも深さ 20  $\mu\text{m}$  前後からは T 濃度が一定に近くなっている。各温度での W の拡散係数は温度上昇に従って一桁程度づつ上昇することを考えると、20  $\mu\text{m}$  以下の領域の T 濃度の高い領域は T の拡散距離を示しているのではなく、トラップサイト分布を反映しているものであると考えられる。

トラップサイトが存在する場合の水素同位体の拡散では、トラップサイトへのトラップとデトラップ（脱離）が拡散速度に影響を与える。トラップサイトが存在する場合の拡散挙動については Oriani [1] らによって、拡散方程式に粒子のトラップ・デトラップによる消滅・生成項を加えたモデルが提唱されている。この Oriani のモデルから算出された T の内部分布の計算例を図 1 (b) に示す。既存の同等材料の NRA 結果などからトラップサイト濃度 ( $Ct$ ) を  $Ct/W=0.0002$  程度と仮定すると、バルクのトラップサイトの束縛エネルギーが 1.1 eV 程度の場合、T の内部分布と比較的整合する。昇温脱離測定とシミュレーション計算などから、イオン照射などによって形成される単空孔欠陥の脱離エネルギーは 1.4 eV 程度であると見積もられているが [2]、材料のバルク領域のトラップサイトの脱離エネルギーはそれよりも低い脱離エネルギーを持っている可能性が示唆された。

TFGRW を用いた実験では、材料のエッチング処理中、エッチング速度の低下と表面状態の変化（金属光沢がなくなり、表面に通常の W 材料では見られない凹凸が見られた）が確認された。これは、添加物である TaC が NaOH 溶液では十分に溶解されていないことを示唆していると思われる。

図 2 に TFGRW と純 W での T 内部分布を示す。TFGRW では純 W と比較して

図 2 純 W・TFGRW ガス曝露試料での T 内部分布



TaCが十分に溶解していないと考えるとTFGRWではTaC部分でのTトラップ分の寄与がさらに存在することが考えられる。

#### 4. まとめ

結晶組織・添加物の有無など材料特性の違うW材料深部のトラップサイト分布を調べるため、D/T混合ガスに曝露したW試料内部のT深さ分布をエッチング法を用いて測定した。

結果、通常の焼結圧延W材料では、900°Cアニールによる欠陥の回復がバルク領域では顕著でなかった。また、結晶方位の違う通常圧延WとITERGWについてはトラップサイトの濃度に大きな違いは見られなかった。

曝露温度が違う場合でも、各試料で20 $\mu$ m以上の領域で一定のT濃度が見られた。各温度でのトラップサイトからのTの脱離特性からトラップサイト濃度・脱離エネルギーを仮定して計算して実験値と比較すると、バルク領域のトラップサイトはイオン照射などによって形成されるトラップサイトよりも低い脱離エネルギーを持つ可能性が示唆された。

TFGRWでの実験ではエッチングがNaOH溶液では十分に行えなかったが、通常のWよりも高いトラップサイト濃度が見られた。

#### 5. 成果発表

##### 国内学会

○「He照射によるタングステン表面改質層の水素吸蔵・吸着特性」浜地 志憲, 鳥養 祐二, Lee Heun Tae, 大塚 裕介, 上田 良夫、2013年原子力学会 春の年会(大阪, 2013年3月)

○「プラズマ照射タングステン材料のガス状トリチウム吸蔵特性」浜地 志憲, 鳥養 祐二, Lee Heun Tae, 大塚 裕介, 上田 良夫、2013年原子力学会 秋の年会(青森, 2013年9月)

##### 国際学会

○Y. Hamaji, H. T. Lee, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, “Tritium trapping behaviour in tungsten pre-irradiated with He, Ne, Ar and N plasmas”, 14<sup>th</sup> PFMC, (Jülich Germany, 2013. May).

#### 参考文献

[1] R. Oriani, Acta Metall. (1970).

[2] Y. Hatano, M. Shimada, *et al*, J. Nucl. Mater. 438 (2013) S114-S119.

## ダスト中の水素同位体測定（分析）手法の開発

九州大学大学院総合理工学研究院 大塚 哲平

## 【目的】

核融合炉プラズマ対向壁はプラズマ-壁相互作用により損耗し、その損耗した壁材料の一部がダストとして粒子やその凝集体の形態で飛散し、対向壁の隙間や真空容器床部に堆積する。ダストは捕集や回収が難しいため、ダストに放射性トリチウム（T）が取り込まれると、真空容器内部の T 蓄積量が増大し続けることが懸念されている。しかし、全てのダストが同じように T を取り込むわけではない。ダストは金属または非金属化合物であり、その起源によって、組成、形状、サイズが様々である。ダストへの T または水素同位体の取り込み挙動を明らかにするためには、従来のような、ダスト中の水素同位体の高温または昇温による脱離抽出により総量を評価するだけでなく、個々のダスト粒子の水素同位体取り込み挙動を明らかにする必要がある。本研究の目的は、検出しやすい T $\beta$ 線を計測する技術、すなわちトリチウムトレーサー技術を応用して、個々のダスト中に取り込まれた水素同位体の定量を試み、その測定（分析）手法を確立することである。本年度は、飛散し易いダストの取扱い、およびその安全対策を検討した。また、電子・光子輸送モンテカルロシミュレーションにより、T $\beta$ 線放出挙動に及ぼすダスト粒子の組成およびダスト粒子内部のトリチウム分布の影響について考察した。

## 【実験方法】

ダストを模擬した試料粒子として粒径の異なるアトマイズ・チタン粒子を用いた。図1に示すように、試料粒子は球形であり、その平均粒径はそれぞれ、40  $\mu\text{m}$  および 150  $\mu\text{m}$  である。

チタン粒子への T の導入は、高温におけるガス吸収法によって行う予定である。まず、九州大学において予備実験として、極低濃度（ $\sim 100$  ppm）のトレーサーレベルの T を含んだ水素ガスによる T 導入実験を実施する。その後、富山大学水素同位体科学センターにおいて、低・中濃度の T 導入実験を実施する。

トリチウムを含んだ試料粒子の飛散を防止するための安全対策として、クリーンルーム用の粘着性ゴムフィルムによる粒子の固定を行う。本研究では、トリチウムを含んでいない試料粒子を用いて粘着性ゴムフィルム上に固定できることを確認した。また、試料粒子が飛散した場合を想定して、グローブボックス底部の試料粒子を粘着性ゴムローラーにより捕集・回収できることを確認した。

チタン粒子中の T 定量手法には、トリチウムイメージングプレート（TIP）法および液体シンチレーション計測（LSC）法を用いる。TIP 法では、TIP をダストを含む材料表面に直接密着させ、数十から百 cm の範囲で 25~50 ミクロンの分解能でダスト中の T 分布を測定する。LSC 法では、粒子 1 個または数個を LSC 溶液に浸漬し、ダスト中の水素同位体量（濃度）の定量を試みる。これらの手法を用いた T $\beta$ 線検出結果にダスト

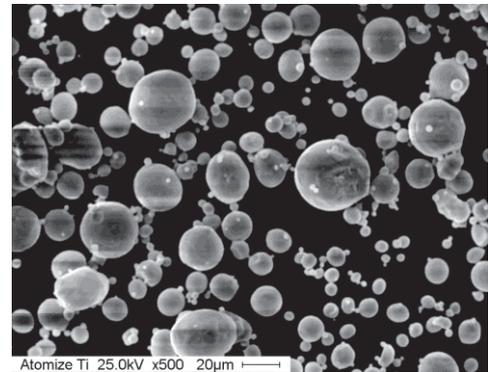


図1 アトマイズ・チタン粉末の電子顕微鏡写真

粒子組成、サイズ、形状および粒子中の T（水素同位体）分布がどのような影響を及ぼすかを評価するために、電子・光子輸送モンテカルロシミュレーションコード（PHITS 2.65）を利用した。

### 【結果および考察】

図2に TIP 測定時を想定したシミュレーション計算体系を示す。図中、ダスト粒子は大気雰囲気中で TIP の上に位置している。

炭素（C）およびタングステン（W）のダスト粒子内部に同じ量の T が均一に分布しているとする。図3に粒径  $40\ \mu\text{m}$  の C および W のダスト粒子から放出された  $\beta$  線による付与エネルギーの空間分布を示す。図中、上側は TIP 測定面に垂直な断面を横切る物質（大気および TIP）に付与されたエネルギー、下側は TIP 測定面に付与されたエネルギーの投影分布を示しており、青色から、緑色、黄色、赤色に近づくにつれて付与エネルギーが高いことを意味している。図からは、ダスト粒子の密度が高いほど、内部に存在した T からの  $\beta$  線が遮蔽されるため、TIP への付与エネルギーが小さいことがわかる。

図4は、W ダスト粒子（粒径  $400\ \mu\text{m}$ ）について同量の T が内部に均一に分布している場合と表面に偏在（球殻状に分布）している場合とを比較したものである。表面に偏在する T から放出された  $\beta$  線は遮蔽されないで粒子周辺に放出されるため、粒子内部に均一に分布した場合に比べて、TIP への付与エネルギーが高いことがわかる。これらは、同じ粒径、T 量であったとしても、ダスト粒子の組成（元素、密度）や粒子内部の T 分布が TIP による T  $\beta$  線検出を利用した T 定量結果に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

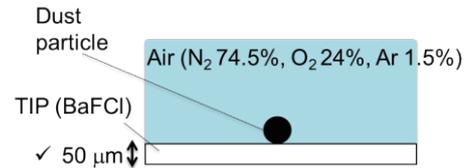


図2 PHITS におけるシミュレーション計算体系（TIP 測定面に垂直な断面）

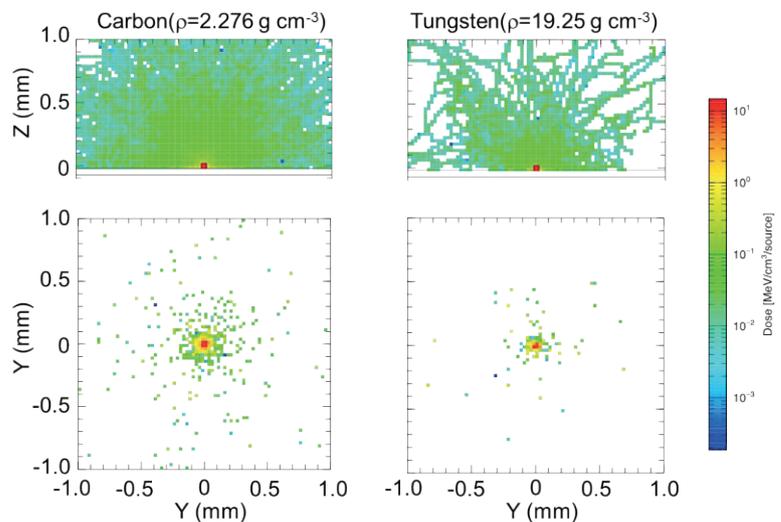


図3 CおよびWダスト粒子から放出されたT  $\beta$  線による付与エネルギー分布

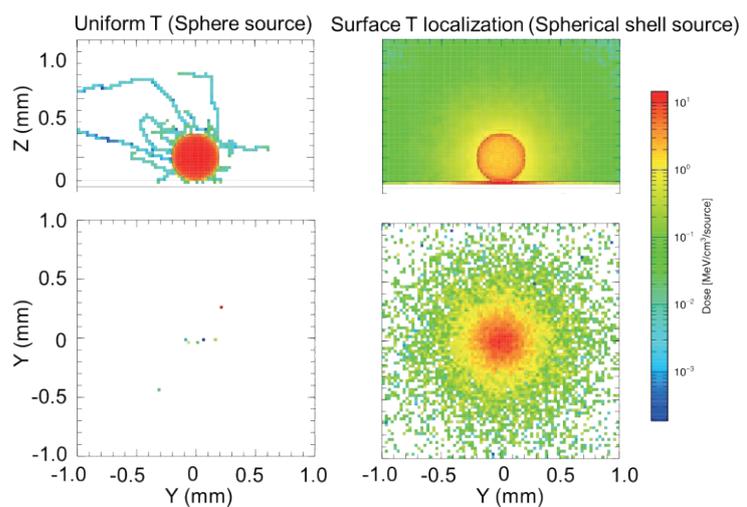


図4 Wダスト粒子から放出されたT  $\beta$  線による付与エネルギー分布

**【まとめ】**

本年度は、トリチウム利用実験に向けた模擬ダスト粒子の捕集および固定方法を提案した。本法では、一度固定した粒子を再び取り出し、粒子 1 個ずつ選別することが可能である。また、実際に飛散した模擬ダスト粒子を回収することができた。これにより、トリチウムを含んだダスト粒子の取扱い、実験を安全に遂行できるという見込みを得た。

$\beta$ 線検出（トリチウムトレーサー技術）を利用した水素同位体定量法は、ダスト粒子の組成および粒子内部のトリチウム分布によって影響を受けやすい。ただし、組成や形状（サイズ）の分析結果と電子・光子輸送モンテカルロシミュレーション結果を援用すれば、粒子内部のトリチウム分布情報を得ることが可能となり、本法はダスト粒子へのトリチウム取り込み挙動を調べてゆくのに有用であることを示した。

ヘリカル炉タングステン第一壁におけるトリチウム透過・滞留挙動に及ぼす炭素不純物影響

静岡大学 大学院 理学研究科 奥野 健二

## [目的]

ヘリカル炉においてプラズマ対向壁上では、プラズマから漏洩した高エネルギーの炭素が照射され、壁材料との混合堆積層形成や堆積が生じる。そこに水素同位体が照射されると、炭化水素を形成してスパッタリングされ、プラズマ中に再度放出する。また、プラズマから漏洩した水素同位体は幅広いエネルギー分布を持つため、炭化水素スパッタリング挙動は複雑になることが考えられる。スパッタリングに伴いプラズマ中の不純物や、対向壁中の水素同位体滞留量が増減するため、実機設計を見据え、タングステン第一壁表面上での炭素と壁材料による混合堆積層形成、および混合堆積層からの炭化水素スパッタリング挙動を詳細に理解することが重要である。これまでの研究において、炭素イオン( $C^+$ )照射したタングステン、高配向性グラファイト(HOPG)および炭化タングステン(WC)への水素イオン照射下における放出ガス種測定から堆積層中の炭素に対する水素濃度が放出ガス種の化学形に影響を与えることを明らかにした。そこで今年度は、各試料への水素イオン照射時のエネルギーを変化させ、スパッタリング挙動における物理スパッタリングおよび化学スパッタリングの影響を検討し、W-C 混合層からの炭化水素放出挙動を明らかにした。

## [実験]

試料として照射エネルギー10 keV  $C^+$ 、フルエンス  $1.0 \times 10^{21} C^+ m^{-2}$  にて  $C^+$  照射した W( $C^+$  imp. W)、WC、HOPG、および九州大学の QUEST にてプラズマ曝露した W 上に形成したアモルファス炭素膜を用いた。はじめに不純物の除去のため加熱処理を 1173 K で 30 分間行った。その後 673 K にて種々のエネルギー(0.6-3.0 keV  $H_2^+$ )にてフラックスを  $1.0 \times 10^{18} H^+ m^{-2} s^{-1}$  とし、スパッタリング放出化学種の放出速度が平衡状態になるまで  $H_2^+$  照射を行った。その際、スパッタ粒子の化学形および放出速度を四重極型質量分析器を用いて測定した。

## [結果・考察]

図 1 に HOPG への各エネルギーでの水素照射下における放出分子種の放出割合を示す。0.3 keV での水素照射時は  $CH_3$  の放出割合が約 40%であったのに対し、それ以上のエネルギーにおいては  $CH_4$  が主な放出化学種であった。照射エネルギーの変化に伴い、各スパッタリング過程(物理および化学スパッタ)の比率が変化することが考えられる。ここで、図 2 に各  $H_2^+$  照射エネルギーにおける HOPG 中の深さ方向における水素分布および HOPG に与えるエネルギー付与の SRIM コードによるシミュレーションをそれぞれ示す。これより低エネルギー水素照射時には高エネルギー水素照射時と比較し、最表面付近での水素濃度は約 33 倍高く、また試料へのエネルギー付与は約 7 倍大きいことがわかった。試料表面の水素濃度や付与されるエネルギーがスパッタリングには大きく影響すると考えられ、表面における付与エネルギーが高い 0.3 keV 照射時において物理スパッタリングにより  $CH_3$

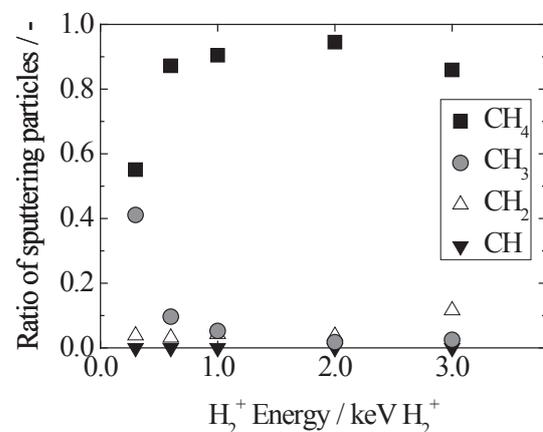


図 1 HOPG からの炭化水素放出割合に対する水素エネルギー依存性

放出が増加したことが示唆された。一方、高エネルギー水素照射時においては低エネルギー照射時と比較し、試料深くまで注入された水素が表面に拡散し化学スパッタリングによって  $\text{CH}_4$  を形成し放出することが考えられる。

また 1 keV での水素照射時において、アモルファス炭素膜では、HOPG と比較し低いフルエンスで  $\text{CH}_4$  の放出速度が平衡に達した。密度の低い構造を持つ炭素材では水素保持能が増加することが報告されており<sup>[1]</sup>、HOPG と比較し密度が低く水素保持能の高いアモルファス炭素膜では試料表面の炭素に対する水素濃度(H/C)が HOPG と比較し増加しやすいため、平衡に達するためのフルエンスが減少したと考えられる。

図 3 に、C imp. W からの炭化水素放出割合に対する水素エネルギー依存性実験の結果を示す。また図 4 に、各試料に対し 3 keV にて水素照射した際の各炭化水素放出割合を示す。3 keV 照射時では  $\text{CH}_3$  の放出割合が約 50%、 $\text{CH}_2$  が約 40%であるのに対し、0.3 keV 照射時では  $\text{CH}_2$  が約 78%まで増加した。C imp. W では炭素は結晶格子点に存在しておらず、W との混合層を形成している。また炭素濃度はその他の炭素材と比較しても約 30%と低く、試料表面における水素反射率も高いことが考えられる。そのため、C imp. W においては水素の結合量が少ない炭化水素である  $\text{CH}_3$  や  $\text{CH}_2$  が放出することが考えられる。また物理スパッタリングにより  $\text{CH}_2$  での炭化水素放出が増加することがわかった。

[1] Lu Jian Peng *et al.*, *Carbon*. 50 (2012) 1394

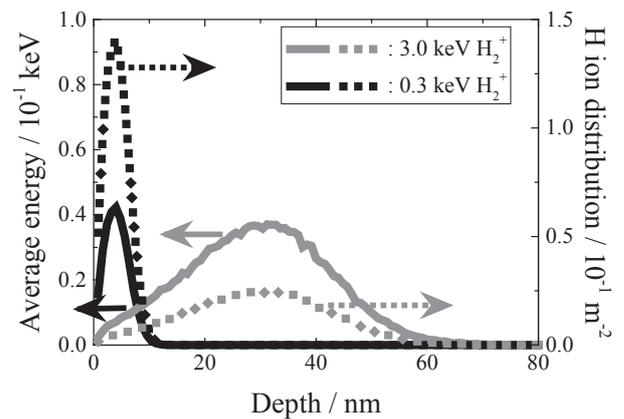


図 2 HOPG 中の水素分布(点線)およびエネルギー付与(実線)のエネルギー依存性

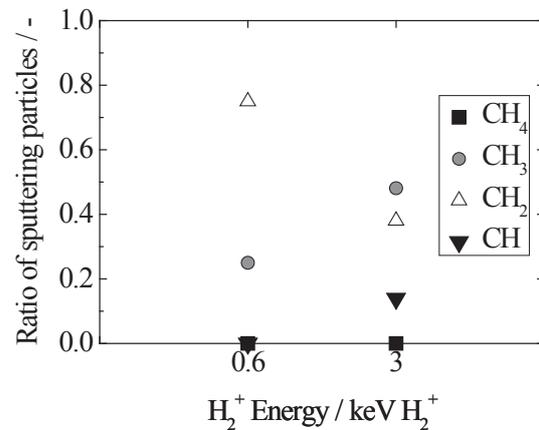


図 3 C imp. W からの炭化水素放出割合に対する水素エネルギー依存性

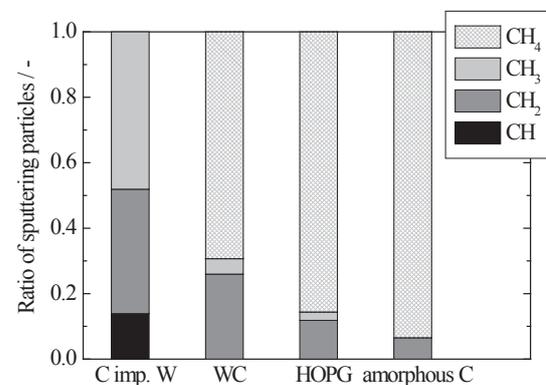


図 4 各試料における 3 keV 水素照射時の放出分子種割合

## 水素同位体の触媒酸化に与える濃度効果の検討

秋田大学工学資源学部・宗像 健三

## 【目的】

申請者らは、これまでにトリチウム酸化触媒の開発、それらの水素同位体酸化速度の定量化を進めてきた。さらに、ハニカム型触媒やハニカム型吸着材の試作を行い、それらの水素やメタンの酸化性能を調べた。これらの検討から、試作したハニカム型触媒は、市販の粒子状の触媒を凌ぐ酸化性能を有することがわかってきている。また、LHD 計画共同研究において、商用触媒における水素同位体の酸化挙動を調べ、酸化速度の定量化を行い、これらの結果をもとに数値シミュレーションコードを作成し、プロセス挙動解析、スケールアップ計算を可能にした。これと同時に、水素同位体の触媒酸化挙動を調査した結果、水素同位体の触媒酸化には、水素同位体自身の濃度が影響し、低濃度になるほど酸化速度が低下する可能性があることがわかってきた。このことは、低濃度のトリチウムを回収する上で大きな問題となり得る。本研究では、水素同位体の触媒酸化に与える水素同位体の濃度の影響を調べることにある。

## 【本年度の研究概要】

低濃度トリチウム捕集・回収に関して、回収用の候補粒子状触媒の酸化速度の定量を行った。実験には、秋田大学に設置されているガス流通式実験装置を適宜改良して使用した。実験では、水素同位体と酸素を含むアルゴンガスを触媒が充填された反応管に導入し、反応管出口ガス中の水素同位体濃度を定量した。水素同位体の濃度測定には、ガスクロマトグラフを用いた。実験においては、水素同位体種、水素同位体濃度、温度、流量、触媒量などの実験変数を変化させ、特に水素同位体濃度の酸化反応に与える影響に着目し、研究を進めた。得られた実験データを解析し、触媒酸化反応における総活物質移動容量係数を定量化した。

## 【触媒】

本研究では、第一段階として、触媒のメーカーとして信用の高い製造会社の触媒を使用することとした。選定した触媒は、DASH520 (アルミナ担体に白金を担持、エヌイーケムキャット社製)であり、白金の担持量は、5g/Lである。触媒の物性を表1、写真映像を図1に示す。本触媒は、前年度までのLHD計画共同研究で使用

表1 触媒の物性

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| 触媒名                          | DASH-520) |
| 形状                           | 球状        |
| 触媒金属                         | Pt        |
| 触媒濃度[g/L]                    | 4.1       |
| 触媒濃度[wt%]                    | 0.567     |
| 平均粒径[mm]                     | 3.298     |
| 試料の見かけ体積[cm <sup>3</sup> ]   | 3.43      |
| 充填密度[g/cm <sup>3</sup> ]     | 0.723     |
| BET 比表面積[cm <sup>2</sup> /g] | 180       |



図1 触媒の写真映像

した触媒を同一のものであり、トリチウムを用いた実験にも使用しており、本触媒に関する化学工学的データは、かなり集積されている。

### 【実験】

図2に触媒活性の検討に用いた実験装置概略図を示す。本研究ではガス流通式装置を用いて実験を行った。試料を充填した反応管は恒温槽により目的の温度に制御した。各温度で十分に時間が経過した後の定常状態で、触媒の活性評価をおこなった。H<sub>2</sub>/Ar ガスと Ar ガス、O<sub>2</sub>ガスを混合し、ガス中の酸素濃度は約 20%、水素濃度は目的濃度になるように調製した試料ガスを、触媒を充填させたU字型反応管に流通させた。触媒層に流通させるガスの流量は、空間速度(Q/V=(流量)/(触媒体積))10000[h<sup>-1</sup>]になるように調整した。試料ガスの反応率は試料ガスの水素同位体の反応管出口濃度を測定することにより求めた。触媒酸化実験の実験条件を表1に示す。

### 【実験結果及び考察】

DASH520 触媒による水素酸化実験の結果を図3に示す。水素の添加率を触媒充填層温度と触媒充填層へ導入された水素濃度の関数として示している。図より、7500 ppm 以上の水素濃度

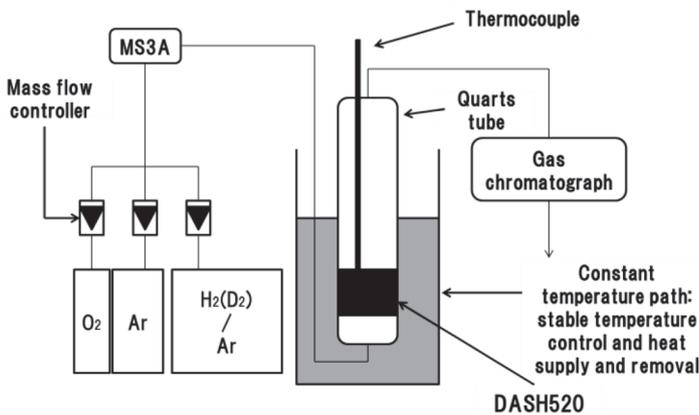


図2 実験装置概略図

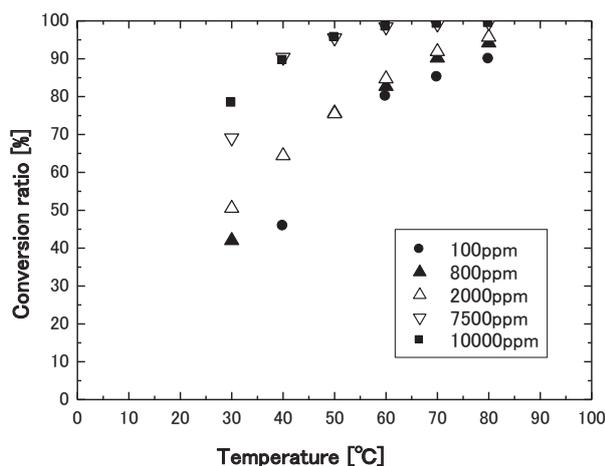


図3 触媒温度と反応率の関係量

表2 実験条件

|                        |                  |
|------------------------|------------------|
| 流量[ml/min]             | 566.7[ml/min]    |
| H <sub>2</sub> 濃度[ppm] | 100 ~ 10000[ppm] |
| 見かけ体積[ml]              | 3.4[ml]          |
| 反応管内径[mm]              | 16[mm]           |

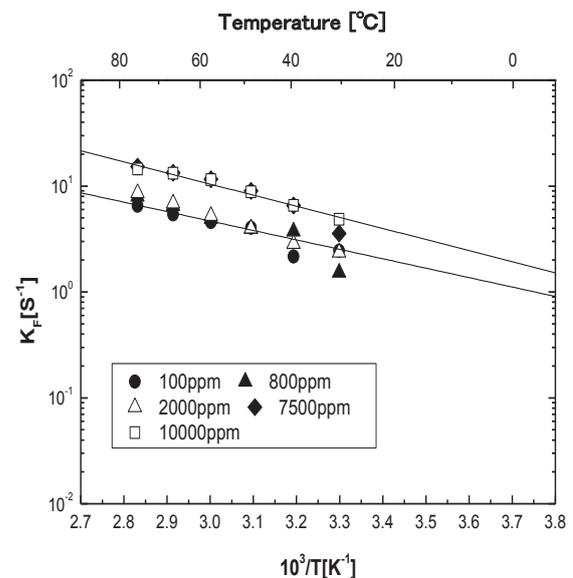


図4 総括物質移動容量係数

では、水素の転化率は、60°C程度でほぼ100%に達しているが、2000 ppm以下の濃度では、80°Cでも転化率が100%を超えないことがわかる。すなわち、水素濃度変化によって、触媒酸化速度が影響をうけることがわかった。図4には、図3に示した転化率より算出した物質移動容量係数のアレニウスプロットを示す。水素濃度の変化による、物質移動容量係数の大きさは異なるものの、物質容量係数の活性化エネルギーはほぼ同等であることがわかった。図中の破線は、境膜物質移動係数の温度依存性を示すが、実験で得られた物質移動容量係数の温度依存性は、明らかにそれよ

りも大きく、本実験で得られた物質移動容量係数は反応律速の速度係数に起因するものであると考えられる。

図5と6には、30°Cと60°Cにおける総括物質移動容量係数の水素濃度依存性を示す。いずれの場合でも、水素濃度の低下により総括物質移動容量係数が減少していることがわかった。60°Cにおける総括物質移動容量係数の濃度依存性がやや大きいように見えるが、その影響はそれほど大きくなく、本実験での濃度範囲では、2~3程度の変化の範囲であることがわかった。ただし、より低濃度領域に達すると、その低下は無視できない程度になると考えられ、より低濃度領域での触媒酸化実験が必要であると考えられる。

### 【まとめ】

本年度の成果は、以下のようにまとめられる。

- ◆標準となる触媒として、エネイーケムキャット製のDASH520触媒を選定した。
- ◆本触媒における水素酸化特性を、主に水素濃度を変化させて調べた。
- ◆実験結果より、触媒充填層に導入するガス中の水素濃度が低下すると、反応率が減少することがわかった。
- ◆転化率のデータから、総括物質移動容量係数を定量化した。
- ◆総括物質移動容量係数に対する、水素濃度の影響はそれほど大きくないが、より低濃度の水素を触媒により酸化させる場合には、その低下が問題となり得ることがわかった。

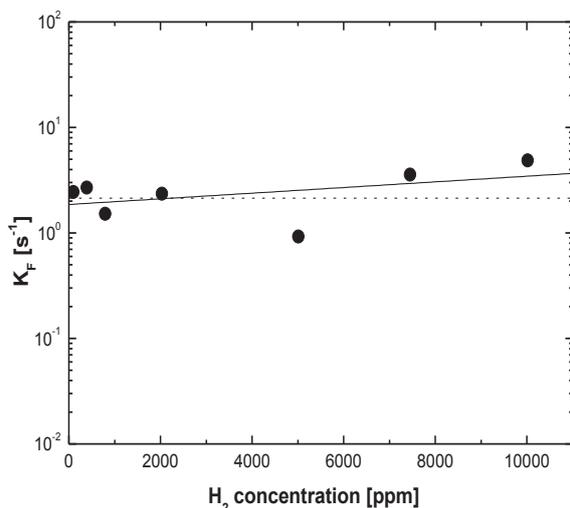


図5 30°Cにおける酸化反応における総括物質移動容量係数の濃度依存性

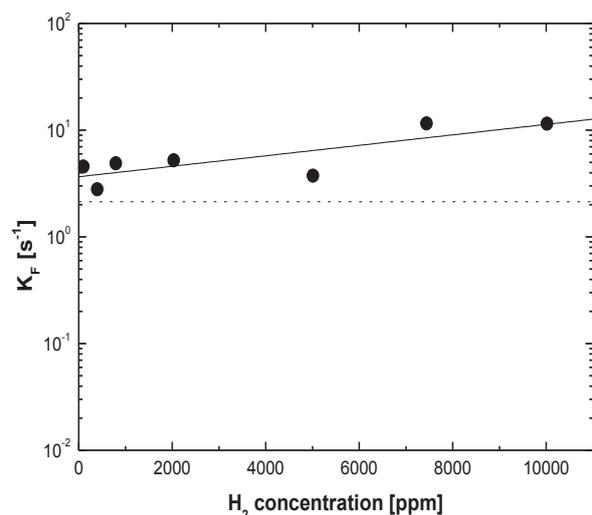


図6 60°Cにおける酸化反応における総括物質移動容量係数の濃度依存性

## 重水素プラズマ照射したタングステンにおける水素の深さ方向分布に関する研究

日本原子力研究開発機構 磯部兼嗣

## 目的

タングステンは、高融点、低物理スパッタリング率や小さい水素保持量等のメリットを有しているため、核融合炉のプラズマ対向材料としての使用が計画されている。そのため、タングステン中の水素挙動の解明は、核融合炉のトリチウム保持量を評価する上でも重要な課題である。これまで、プラズマ照射したタングステンの水素保持量並びにブリスタの構造などについて明らかにし、さらにこれまでの双方向型共同研究では重水素プラズマ照射により再結晶タングステン材の結晶粒界とブリスタ周辺に水素が集積されていることをトリチウムオートラジオグラフ (TARG) 法により明らかにした。しかし、これまで得られた成果は照射表面近傍に限られていたため、タングステン内部における情報はなかった。そこで本研究課題では、イメージングプレート (IP) 法やエッチング法により得られたトリチウム濃度から、トリチウムの存在する深さを評価するとともに、表面トリチウム濃度の経時変化から捕捉された水素の挙動を調べた。

## 実験方法

本研究では、550K にて 38eV/D、フルエンス  $1 \times 10^{26}$ D/m<sup>2</sup> で重水素プラズマ照射した 10mm×10mm×2mm<sup>†</sup> の再結晶タングステン材を試料として用いた。トリチウム曝露 (7.8%のトリチウムを含む重水素-トリチウム混合ガス中、473K で5時間曝露) は2009年に実施しており、その3年後に TARG 法を施している。TARG 法を実施する直前まで、IP 法で表面のトリチウム濃度 (IP の発光強度) 測定を継続した。次に、試料表面にエッチングを施し、エッチング後の表面トリチウム濃度を IP 法で測定することで表面トリチウム濃度の経時変化を、さらにエッチング廃液を液体シンチレーションカウンターで測定することで、エッチングにより除去されたタングステン中のトリチウム量を評価した。

## 実験結果及び考察

IP 法により得られたトリチウム曝露後3年間の発光強度の経時変化とエッチング後の強度を図1示す。発光強度は照射面内の平均強度を算出し、 $1.1 \mu$  Ci/g のトリチウム標準試料の強度を100として規格化している。トリチウム曝露から2年後まで表面トリチウム濃度は減少しているが、2年後と3年後に大きな変化はなく、表面に強く捕捉されたトリチウムだけが残っていることがわかった。また、照射材を表面から  $0.5 \mu$ m の深さまでエッチングしたところ、エッチングされた領域には約 1900Bq ( $3800\text{Bq}/\mu\text{m}$ ) のトリチウムが存在し、発光強度が著しく低下することがわかった。これらのことから、照射タングステン表面におけるトリチウム分布は、長期にわたり強く捕捉され且つ表面近傍に存在していたトリチウムによって得られた分布であることが明らかになった。このことは、照射後のタングステンには、室温でトリチウム

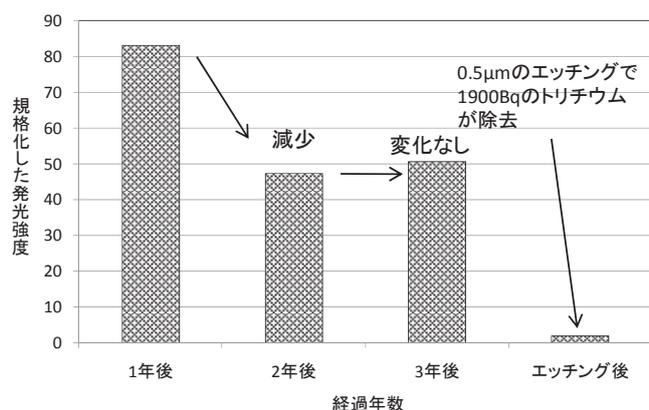


図1 IP法による表面発光強度の経時変化測定

が移動しうる捕捉サイトと長期間にわたり強くトリチウムを捕捉するサイトが存在することを示唆している。これら捕捉サイトの捕捉エネルギーやその量を評価するため、四重極質量分析計を備えたトリチウム脱離試験装置（図 2）を、富山大学水素同位体科学センターと協力して整備した。また評価結果から、深さ方向のトリチウム分布を IP 法や TARG 法にて観察するためには、タングステン内部のトリチウム濃度が不十分であることが明らかとなった。以上のことから、水素の深さ方向分布を観察するためには、より深くまでトリチウムが侵入し得るトリチウム曝露条件を選定し、さらに捕捉サイトの違いも考慮する必要があることが明らかになった。

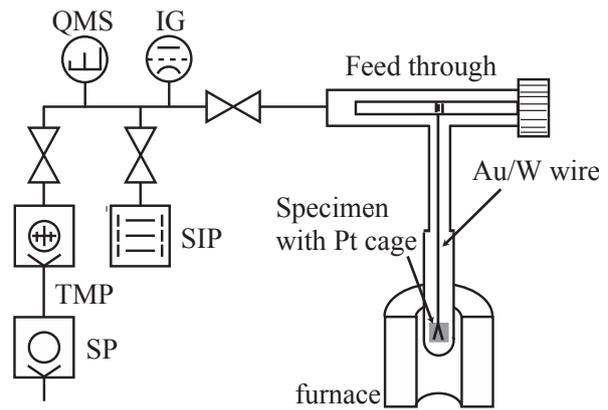


図 2 トリチウム脱離試験装置の模式図

#### まとめ

重水素プラズマ照射した再結晶タングステン材をトリチウムガスに曝露し、IP 法により表面のトリチウム濃度の経時変化とエッチング法により表面から  $0.5\mu\text{m}$  の深さまでのトリチウム濃度を測定した。その結果、照射後のタングステンには、室温でトリチウムが移動しうる捕捉サイトと長期間にわたり強くトリチウムを捕捉するサイトが存在すること、ならびに水素の深さ方向分布を観察するためには、より深くまでトリチウムが侵入し得るトリチウム曝露条件が必要であることが明らかとなった。

## LHD および QUEST におけるプラズマ対向面の化学組成と 吸蔵された水素およびヘリウムの評価

九州大学応用力学研究所 吉田直亮

### 研究目的

実機におけるプラズマ対向面は、プラズマとの強い相互作用によって、本来とは異なる結晶構造や化学組成を持つようになる。これまでの研究から、このように不完全な結晶構造と化学状態を持つ実機のプラズマ対向面では、水素の吸蔵能が高くなり水素リサイクリングやトリチウムリテンションに強い影響を与えるであろうことが明らかになってきた。

プラズマ・壁相互作用は両者の位置関係に強く依存するため装置全体でどのようなことが起こっているかを知るためには真空容器内の多くの場所にプローブ用の試料を配置し、広くデータを集める必要がある。本双方向型共同研究では富山大学の有するグロー放電分光分析装置（GD-OES、堀場製作所製 GD-Profiler2）を用いて LHD および QUEST の真空容器内各所でプラズマ放電に曝露した数 10 枚のサンプルの表面元素分析を迅速に行い、これらの装置におけるプラズマ対向面の表面特性を総合的に評価することを目的としている。本稿では QUEST の成果に絞り、報告する。

### 主な成果

QUEST は定常放電を重要な研究課題として 2008 年から運転が始まった中型の球状トカマク装置である。定常運転ではプラズマと壁との相互作用（PWI）が特に重要なため、一年後の 2009 年の春/夏キャンペーン（2009SS と表記）から壁表面の状態を継続的に調べてきた。図 1 は各キャンペーン終了後の壁（一部）の表面状態を示した写真であり、着色が徐々に進行していることがわかる。特にプラズマの性能が上がってきた 2010 年以降では着色は顕著になり、PWI がどんどん強くなっていることがわかる。PWI の実態を明らかにするためキャンペーン毎に多数の試料を壁上に貼り付け、様々な手法によってプラズマ対向面の物理的・化学的变化を調べてきた。一例として、本研究で測定したプラズマ曝露 Mo 試料（赤道部に設置）の GD-OES データを図 2 にまとめた。不純物の主成分は運転開始当初から炭素であるが、2011 年秋/冬キャンペーン（2011AW）以降、金属成分が増加してきたことがわかる。表 1 は赤道部の堆積に関する情報をまとめたもので、2012AW では堆積層も厚くなり（この場所では 21nm）金属系の不純物が初めて 50%を超えたことがわかる。このキャンペーンでは長時間放電が頻繁に行われたため不純物の発生量が特に多かったものと思われる。Fe や W の発生源としてはセンタースタック保護板（W 溶射ステンレス鋼）、壁上に取り付けられた配管保護ケース、タングステンリミターなどが考えられるが、図 3 に示したように高速電子の衝突が原因と思われる局



図 1 炉壁変色の変遷（赤道部）

所的な溶融が数ヶ所で起こっており蒸発した原子が壁全体に堆積したものである。炭素の発生源についてはいくつかの可能性が考えられているが特定するには至っていない。TDS を用いた水素の吸蔵・放出特性の研究によると上述の堆積層で覆われたステンレス鋼では 900K までの広い温度範囲で注入された水素の連続的な熱放出が起こっており、堆積層では様々な形態や強さの捕捉サイトがあることがわかる。GD-OES、XPS、TEM などの結果が示すように堆積層は多くの元素の混合物で不完全な結晶構造を持っているためこのような水素吸蔵特性を示すものと考えられる。

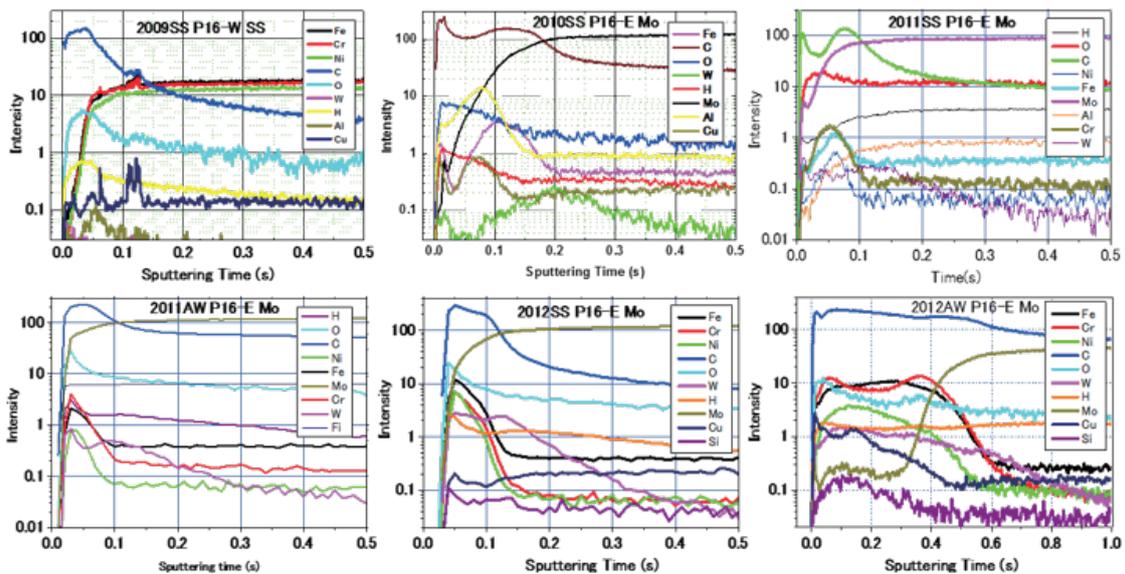


図 2 赤道上に設置した Mo 試料上に堆積した不純物元素の深さ分布 (GD-OES 分析、ただし 2009SS の下地は SUS)

表 1 堆積層に含まれる金属成分の変化と堆積層の厚さ

| 実験<br>サイクル | 色の<br>変化 | XPS分析 |      | GD-OES分析 (intensity) |             |                        | TEM実測(16P-E)   |
|------------|----------|-------|------|----------------------|-------------|------------------------|----------------|
|            |          | Fe(%) | W(%) | Fe                   | W           | Sputtering<br>Time (s) | Thickness (nm) |
|            |          |       |      | (intensity)          | (intensity) |                        |                |
| 2009SS     | →        | 0     | 0    | -                    | -           | 0.06                   |                |
| 2009AW     | →        | 0     | 0    | 0                    | 0           | 0.11                   |                |
| 2010SS     | →        | 1.5   | 0    | 3.5                  | 0           | 0.18                   |                |
| 2010AW     | →        |       |      | 1.5                  | 0.2         | 0.35                   |                |
| 2011SS     | →        | 1     | 8    | 1.8                  | 0.25        | 0.12                   | 4.5            |
| 2011AW     | →        | 1     | 6    | 4.0                  | 0.8         | 0.08                   | 2.5            |
| 2012SS     | →        | 9     | 23   | 11.0                 | 2.5         | 0.12                   | 11             |
| 2012AW     | →        | 25    | 16   | 10.0                 | 2.0         | 0.60                   | 21             |
| 2013SS     | →        | 42    | 7    |                      |             |                        |                |



図 3 センタースタックの局所的な溶融

## 堆積層中のトリチウム蓄積評価および除去に関する研究

核融合科学研究所ヘリカル研究部 芦川直子

### 1. 目的：

プラズマ対向壁からのトリチウム除染実験は、TFTR および JET の D-T プラズマ後[1-2]、および JT-60U・D-D プラズマ後[3]に行われた例があるが、検討課題は多い。真空状態で実施する場合、酸素ガスを利用し水に変換して除去する方法、グロー放電を含む壁コンディショニング・プラズマで水素同位体置換効果を得る方法、壁ベーキングなど加熱処理による方法、およびこれらの組み合わせが比較的効率よくトリチウムを除去できる方法であると考えられている。手法が限定されている為、この中で温度は重要なパラメータである。しなしながら ITER までの核融合実験装置の壁温度は最大で 350°C 程度であり、各装置のベーキング温度以下で効率的な除染方法の確立が必要となる。

トリチウムは放射性元素であるため放射化による汚染・被ばく防護という観点でも残留トリチウムは問題となる。また、軽水素、重水素とは異なり希少元素であり、将来の D-T 核融合炉の必須元素であり、残留トリチウムは最大限の回収・再利用が必要とされている。本研究では、実機環境を考慮した上で再堆積層からの効率的なトリチウム除去法を明らかにするため、特に堆積層中のガス状トリチウムの脱離に関する研究を行った。

軽水素、重水素に比べるとトリチウムは少なくとも 3 ケタ以上高感度で検出が可能であるため、本測定では微量なトリチウム脱離量の変化の評価を可能にした。また本測定で用いたトリチウム・イメージング・プレート (IP) 法では、昇温脱離法のような試料全体からのガス放出とは異なり、堆積層程度の深さ領域からのトリチウム量評価に適している。このようなトリチウム検知法の利点を生かし、堆積層からのトリチウム脱離特性について評価を行った。

タングステンにおいてバルクに比べると堆積層への水素同位体保持量が高いことが実験的にも指摘されており[4]、炭素・金属壁共通の課題として実施した。

### 2. 方法：

LHD真空容器内・トーラス内側に試料片(基板SS316, 10x10mm, 厚み1mm)を長期設置し得られた堆積層を用いた。このSS316基板上の堆積層を富山大学水素同位体科学研究センターにおいてトリチウム・ガスへ曝露した。トリチウム曝露時の全圧は1.2kPa、重水素ガスで希釈された7%トリチウム・ガスへ基板温度150度にて3時間曝露した。取り出し後のトリチウム分析には、トリチウム・イメージング・プレート (IP) 法およびβ線誘起X線検出 (BIXS) 法を用いた。IP法で使用するシート固有の観測値のばらつきは、測定時に既知の校正源を同時に測定することで補正している。

### 3. 結果・考察：

LHD真空容器内へ長期設置したSS316試料片に対し、堆積層は位置の違いから2種類の膜が形成された。それぞれの試料名をS2, S3とする。S2試料の堆積層の厚みは382nmで、オージェ電子分光法で得られた組成比は炭素80w%, 鉄15 w%, S3試料の厚みは22nmで組成比は炭素60 w%, 鉄25 w%, ボロン3 w%であった。これらの堆積層の主成分は炭素であるため、炭素で規格化した場合、S2試料でH/C=0.23, S3試料でH/C=0.55である。

その後、トリチウム・ガス曝露した後の捕獲量はBIXS法にて測定を行った。厚みの異なる堆積層、膜厚382nm, 22nm, に対して捕獲されたトリチウム量はそれぞれ $5.25 \times 10^{13} \text{mol/cm}^2$ ,  $5.35 \times 10^{13} \text{mol/cm}^2$ であり、捕獲量はほぼ同じであった。これは、ガス状トリチウムは堆積層表面近傍で捕獲されており深い領域での捕獲は寄与しないためであると考えている。

トリチウム・ガス曝露後、約1年間大気中で保管し、その間のトリチウム脱離効果をIP法にて測定した。曝露後2週間では顕著な減少が観測され約3割のトリチウムがT<sub>2</sub>もしくはT<sub>2</sub>Oで脱離した。その後1年に至るまで継続した観測を行ったが、初期の減少以降はトリチウム脱離という点において効果が低いことが分かった。

同堆積層をさらに 95°C, 150°C, 300°C, 500°Cにてベーキング処理を行い、トリチウム脱離を観測した結果を図1に示す。測定はトリチウム IP 法を用いており、図1のY軸はIP法により得られたトリチウム・カウント値を露光時間および面積で規格化した値である。加熱温度条件として 95°CはLHDベーキング温度として、150°C, 300°CはITERにおけるプラズマ運転時、ベーキング温度として選択した。図1では150°C, 300°Cにおいて顕著なトリチウム脱離が観測されている。また150°Cおよび300°Cにおいて積算の加熱時間が3-5時間では除去効果が観測されるが、それ以降長くベーキングを行っても効果が低いことが分かった。500°C, 1時間のベーキングの段階でバックグラウンド値 (=基板として使用しているSS316からのトリチウム量)と同レベルとなった。

よって、今回の実験では長期曝露では約30%、ベーキングにより残りのトリチウムが堆積層から除去された。

多くの試料において材料中の水素同位体保持量の評価として昇温脱離 (TDS) 法が用いられている。図2は本研究で使用した試料と同じ場所 (S2, S3) の堆積層 (基板はSS316) 試料サンプルによる水素の昇温脱離スペクトルを示す。昇温速度は0.5K/sで1273Kまで加熱した。例えばS2試料では約1000Kにおいて脱離ピークが観測されており、今回IP法により顕著なトリチウム脱離が観測された150-300°Cでの脱離量は僅かである。IP法によるトリチウム測定は定温脱離法とみなすことができ、昇温脱離法と比較すると、より低温で材料から水素が脱離可能となる活性化エネルギーを与えることが出来る。本研究結果で得られた定温および昇温による水素脱離温度は、Ref.6で報告されているTEXTORで実施されたカーボニゼーションで被覆された炭素膜およびその水素脱離量のデータと良い一致を示している。Ref.6の堆積層はアモルファス炭素であり、主な水素は共堆積過程で捕捉されたと考えられる。熱による水素脱離促進は水素と炭素との捕捉状態もしくは結合状態に依存するものであり、類似の物性値であれば脱離温度も近い値になることは十分に考えられる。よって、本研究の手法は共堆積層に対しても有効であると考えられる。

ITERダイバータが黒鉛で設計されていた際、ドーム下の堆積層中に捕獲されたトリチウムを除染する為に、ダイバータ部のベーキング温度の変更や中性ガス圧分布とベーキング温度上昇に伴うダイバータ構造変更が実施されるなど深刻な問題であった。今回の結果では、堆積層表面へ蓄積したガス状トリチウムは150°C—300°Cで除去されており、ITERに至るまでの核融合実験装置の壁温度で対応できる温度領域であることを示した。

#### 4. まとめ：

LHDで得られた堆積層 (主成分は炭素) に対し、トリチウム・ガス曝露実験を行った。今回は特にベーキングによるトリチウム除染法に対し、トリチウム感度が約 $10^{13}$ mol./cm<sup>2</sup>という高感度の検知法を用いて評価を行った。LHD堆積層からのガス状トリチウム脱離温度は150°C~300°Cで、これは現行装

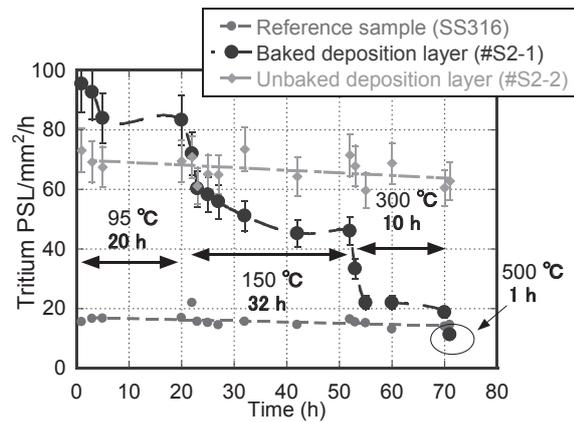


図1. S2堆積層へのベーキングによるトリチウム脱離実験

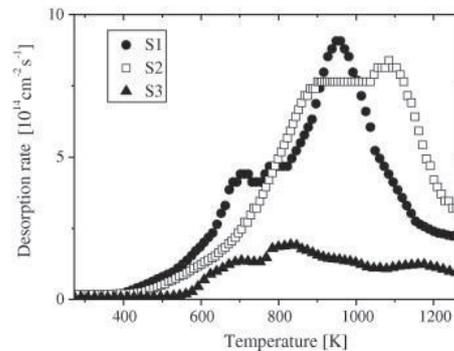


図2. S1~S3堆積層における水素に関するTDSスペクトル[5]

置の運用温度範囲内であることが分かった。よって、堆積層の表面近傍のガス状水素同位体については低温でのベーキング処理も効果があることが分かった。

- [1] P. Andrew, et al., Fusion Eng. Design(1999),
- [2] D. Mueller, et al., J.Nucl. Mater. (1997),
- [3] H. Nakamura, et al., J.Nucl. Mater. (2004)
- [4] K. Katayama, N. Ashikiawa, et al., NIFS Ann. Report (2013).
- [5] Y. Nobuta, K. Fukayama, N. Ashikiawa et al., J.Nucl. Mater. (2013)
- [6] J. Winter et al., Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B823 (1987)

## 高温プラズマ閉じ込め装置における第一壁表面のトリチウム保持挙動

九州大学応用力学研究所 徳永 和俊

## 1. 目的

核融合炉の第一壁・ブランケット及びダイバータの表面におけるトリチウム(T)の注入、保持、拡散、透過現象は、燃料制御、トリテンション、安全性、また、これによるT放電実験の制限などのため、その挙動を明らかにすることが重要である。また、実機プラズマ装置の第一壁表面では、スパッタリング等によって放出された第一壁成分や酸素等の残留ガスを含む再堆積層が形成され、複雑な表面変質が発生することが知られており、これらのトリチウム挙動に及ぼす影響を調べることが必要である。特に、将来のデモ炉ではタングステンを第一壁及びダイバータのアーマ材として使用する予定であるため金属壁下での挙動を明らかにする必要がある。本研究では、SUS316L製の真空容器壁とタングステンアーマ材を使用したダイバータ板を使用している九州大学応用力学研究所の球状トカマクQUEST装置において、真空容器表面に長期間設置された試料に対してトリチウムの吸収・保持特性を調べ金属壁のみを使用した実機プラズマ装置における壁表面のトリチウム挙動を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法

九州大学応用力学研究所の球状トカマクQUEST装置の真空容器壁表面に試料(長期設置試料)を固定し、一連のプラズマ放電実験後の大気開放時に試料を取り出し、X線光電子分光分析器(XPS)及び加速器(RBS、ERD)等を用いて、分析・観察を行う。さらに、T曝露装置を用いてTを含む水素同位体に曝露し、イメージングプレート(IP)法及びAr中での $\beta$ 線誘起X線計測(BIXS)法によりTの吸収・保持特性を調べる。Tの曝露時間は4時間、曝露圧力は1.3 kPa、トリチウム濃度は5%である。昨年度までに、第3サイクル(2009年11月取り付け、2010年4月取り出し)の試料に関して、室温排気、室温曝露及び400°C排気、350°C曝露、第7サイクル(2011年10月取り付け、2012年2月取り出し)の試料に関して、壁温度と同じ100°C排気、100°C曝露の条件で実験を行った。今年度は、第7サイクルの試料に関して、さらに、400°C排気、350°C曝露の実験を行うと共に、第9サイクル(2012年11月取り付け、2013年3月取り出し)の試料についても、壁温度と同じ100°C排気、100°C曝露の条件で実験を行った。

## 3. 結果

第9サイクル時に設置したSUS316L及びWのXPS分析結果を図1に示した。試料表面には、これまでの試料とは異なり、Fe、O、W、C、Crを主成分とする再堆積層が形成されていることがわかった。また、この再堆積層の厚みは、Cが主成分であった第3サイクルより薄い、Feが主成分であった第7サイクルよりは6倍程度厚い。これらの再堆積層は、それぞれの実験期間のプラズマ放電のパラメータや真空容器内機器、真空容器壁等の表面の状況を反映し、組成や厚みが異なっているものと考えられる。

これらの試料のIP測定結果を図2に示した。SUS316の場合、Tの保持量は、未使用の試料と比較し4.4倍大きく、この試料の場合も再堆積層が存在するとTの保持量が増大することがわかった。また、分析の際、Arイオンによってスパッタされた部分では、再堆積層が存在する部分より3.3倍多くのTが保持されていることがわかる。これは、スパッタにより再堆積層が削れら、SUS316Lの表面には照射欠陥や形

成され、さらに、スパッタにより表面に凹凸が形成されたため、それらの部分にTが保持されているものと考えられる。一方、Wの場合は、未使用の試料と比較するとTの保持量は1.1倍と大きな変化は見られなかった。しかし、Tの分布を観察すると、未使用のWの場合は、T量が多い部分が図に示されるように斑点状に存在するが、再堆積層が形成されている試料ではほぼ均一であることがわかる。これは、使用したW材は厚みが0.1mmと強加工されたもので、さらにWの場合は硬く加工後の表面には加工に起因した凹凸が形成されており、この凹凸により不均一なT分布が発生したものと考えられる。再堆積層が形成された試料では、この再堆積層の表面にほぼ均一にTが保持されているものと考えられる。さらに、Arイオンによってスパッタされた部分では、Tの保持量が未使用の試料の1.8倍大きくなっている。これは、

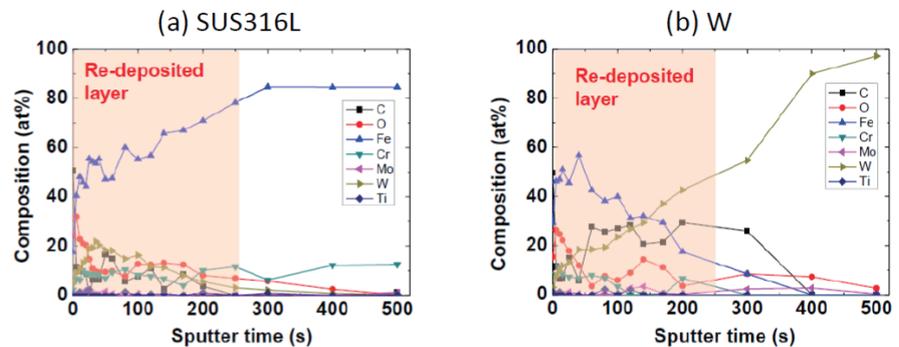


図1 第9サイクルに曝された試料(SUS316L及びW)の表面組成分析

W表面に形成されたArスパッターによる照射欠陥や表面の微細な凹凸の形成によるものと考えられる。実機プラズマ装置においても、プラズマ粒子照射によるスパッターにより発生した損耗部分は、同様にTの保持挙動に影響を与えることが予想される。

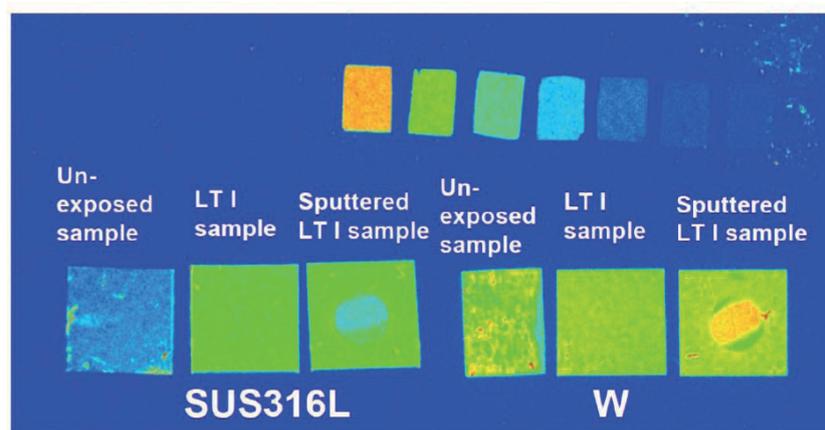


図2 第9サイクルに曝された試料(SUS316L及びW)のT暴露後のIP分析

#### 4. 成果発表

(1) K. Tokunaga, M. Matsuyama, S. Abe, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Tokitani, K. Araki, T. Fujiwara, Y. Miyamoto, M. Hasegawa, K. Nakamura, K. Hanada, H. Zushi, Behavior on tritium retention of long term installed samples on first wall in spherical tokamak QUEST, 16th International Conference on Fusion reactor materials, October 20–26, 2013, Beijing, China

(2) 徳永和俊、松山政夫、阿部信介、永田晋二、土屋 文、時谷政行、荒木邦明、藤原 正、長谷川 真、中村一男、花田和明、図子秀樹、プラズマ対向材料のトリチウム吸蔵特性に及ぼすプラズマ照射効果、京都大学原子炉実験所研究会「材料照射効果と応用」、平成25年12月13日（京都大学原子炉実験所）

---

---

富山大学水素同位体科学研究センター  
平成25年度 共同研究成果報告書

---

平成 26 年 4 月 28 日 印刷

平成 26 年 5 月 30 日 発行

編集兼発行者

富山大学水素同位体科学研究センター  
富山市五福 3 1 9 0

印刷所

株式会社 なかたに印刷  
富山市婦中町中名 1554-23  
076-465-2341