

平成26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

現在かつて経験したことがない程、地球規模で環境変化が起ころうとしています。これは 20 世紀前半の産業革命以来、産業・経済の急発展に伴い、石炭、石油及び天然ガス等の化石燃料の消費が加速的に増加したことで、排出二酸化炭素量の急増が原因であると言われていています。今日では気温上昇、酸性雨、更にはゲリラ豪雨やスーパー台風のような異常気象が世界中いたるところで顕在化しており、二酸化炭素 (CO₂) 排出規制は国際的枠組みで克服すべき緊急課題と位置づけられています。

我が国においては、京都議定書以来、CO₂ 排出規制の観点から原子力発電を基盤電力としたエネルギー政策を推進してきました。しかし 2011 年 3 月の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故は原子力発電のリスクを国民が直視することとなり、4 年経過した今でも原子炉の再稼働や増設は容易ではありません。このようにエネルギーを取り巻く環境は混沌とし、各電力のエネルギー比率も定まっていません。しかし、ある識者が「エネルギーを握られるとは、国の生殺与奪の権を握られるに等しい」と述べているように、エネルギーは覇権的要素が強いため、自国のエネルギーは自国で賄う必要があります。既に世界各国では脱化石エネルギーの研究開発を急ピッチで進めており、日本も早急な対応が望まれています。

当センターでは、上記課題の解決策として水素同位体（軽水素、重水素及び三重水素（トリチウム））のエネルギー利用に関わる基礎的・応用的研究を行っています。例えば、軽水素 (H₂) は酸素と反応することでエネルギー（熱、電気）を放出して水を生成します。またこの逆反応により、水から H₂ を得ることができ、H₂ と水の資源循環による持続可能なエネルギーシステムを構築できます。一方、重水素 (D) 及びトリチウム (T) は 21 世紀の高密度エネルギー源として注目されている核融合炉の燃料として使用されます。即ち、水素同位体はクリーンな次世代エネルギーシステムを構築するためのキーマテリアルであると言える訳です。

これらのシステムを具現化するために、当センターでは、国内外の研究機関や民間等との連携を積極的に活用し、水素同位体 (H, D, T) を安全かつ効率的に利用するための基礎研究及び要素技術の研究開発を進めています。また大学に属するセンターとして学部・大学院教育にも注力しており、水素エネルギーシステムを担う次世代のリーダー育成・輩出に努めています。

今後も更に質の高い研究・教育に向け様々な努力を続けて行く所存ですので、皆様の一層のご支援・ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

平成 27 年 5 月

水素同位体科学研究センター 編集委員長 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 富山大学・水素同位体科学研究センター 松山 政夫	28
核融合ターゲットへのトリチウムドーピング促進効果の紫外線特性評価 大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター 山ノ井 航平	32
ヘリウム照射タングステンへの水素元素吸着特性 名古屋大学・エコトピア科学研究所 梶田 信	34
タングステンに保持されたトリチウムの長期放出挙動とベーキング除去挙動に 対するヘリウム予照射の影響 北海道大学・大学院工学研究院 信太 祐二	36
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	39
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	42
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	44
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・大学院工学資源学研究科 宗像 健三	46
炉内材料による水素同位体の保持に対するプラズマ曝露の影響 九州大学・応用力学研究所 徳永 和俊	49
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・理学部 奥野 健二	51
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	53

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さらされ、材料中に注入されたトリチウムの一部はその中に残留する。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、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26年度は、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、ステンレス鋼に対するトリチウムイオンの照射および保持挙動並びに熱放出挙動を集中的に検討した。

2. 整備されたトリチウムイオン照射装置の基本仕様

トリチウムイオンを照射するために整備されたイオン照射装置の最終的な仕様を表1に示す。イオン照射装置ではトリチウムイオン以外に軽水素や重水素及びヘリウムをトリチウムイオンとほぼ同様の条件で照射することが可能である。また、3種類のサイズの照射試料をセットする事が可能であり、1回の照射に2～3個の試料を同時にセットでき、異なる照射条件の試料調製が可能である。照射前の熱処理としては最高800 K程度まで昇温して真空排気が可能である。また本装置には追加機能として、エアーロック機能が装備されている。照射用試料の準備を短時間で済ませるために、大気圧下で照射試料をセットした試料ホルダーを照射位置に移動する前に室温で予備排気が可能となっており、イオン照射部を可能な限り大気で汚染しないような構造になっている。この機能は照射部の真空度として短時間で 1×10^{-6} Pa以下にまで排気できる。

Ion species	H_2^+ , D_2^+ , DT^+ , He^+
Ion flux	$\sim 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (DT^+)
Ion energy	0.5 - 3.0 keV
Ion current	0.3 - 1 μA
Pressure	1.3×10^{-4} Pa
Irradiation time	~ 60 min (Max.)
Sample size	6×6×0.5 mm (3 samples)
	10×10×0.5 mm (2 samples)
	15×15×0.5 mm (2 samples)
Spot size	5 mm ϕ
Pre-heating	~ 800 K (Max.)
Vacuum pressure	$< 1 \times 10^{-6}$ Pa

平成26年度は本イオン照射装置を利用してステンレス鋼やタングステン材料等の核融合炉関連材料に対する精力的な照射実験が行われた。

3. トリチウムイオン照射後の残留挙動

3.1 トリチウムイオンのみの照射

核融合炉における第一壁やリミター等のプラズマ対向材料は常に燃料粒子やヘリウム粒子等の高エネルギー粒子にさらされる。対向材料におけるトリチウムの保持量の評価は燃料粒子バランスの制御という観点から重要な課題である。炉内におけるトリチウムイオンは種々のエネルギーで対向材料に衝突し、その一部は材料内に打ち込まれ、内部への拡散や格子欠陥等に捕獲される。

LHD の炉内では保護板としてステンレス鋼が使用されている。そこでモデル材料として鏡面研磨したステンレス鋼を選び、これに対するトリチウムのイオン照射による保持挙動を調べた。まず、トリチウムイオンのみを室温において種々のエネルギーで照射し、その際の保持量及び分布状態をそれぞれ制動 X 線計測法 (BIXS 法) 及びイメージングプレート法 (IP 法) を用いて調べた。なお、毎回の照射前に試料は 673 K で加熱し、 7×10^{-5} Pa 以下に達するまで真空排気した。

図 1 に 0.5 又は 3.0 keV でトリチウムイオンのみを照射した際に BIXS 法で観測された X 線スペクトルを示す。何れのイオンエネルギーでも Ar(K α) 線のみが観測され、ステンレス鋼の成分である Fe や Cr 等に由来する特性 X 線は観測されなかった。即ち、照射されたトリチウムイオンは最表面近くに補足されていることが示唆された。また、図中に示した IP 像より、照射されたトリチウムイオンはほぼ均一に保持されていることが分かる。

トリチウムイオンのエネルギーと Ar(K α) 線強度の関係を図 2 に示す。なお、Ar(K α) 線強度はトリチウムイオンのフルエンスで規格化されている。図より明らかなように、トリチウムの保持量変化は凹型になり、イオンエネルギーの増大とともに保持量が低下する挙動とこれとは逆の挙動のような 2 種類の照射-捕獲挙動が関与していることを示している。

3.2 トリチウム保持量に対するヘリウム予照射効果

炉内で発生する高エネルギーヘリウム粒子は対向材料の表面層に欠陥生成をもたらし、トリチウムの保持量増加に繋がる。このことを定量的に調べるために、トリチウムイオンの照射前にヘリウムイオンを 30 分照射し、次いでトリチウムイオンのフルエンスを変えて照射した。なお、ヘリウム及びトリチウムイオンエネルギーは何れも 1.0 keV とし、照射温度は室温とした。測定結果を図 3 に示す。低フルエンス領域ではトリチウムイオンのフルエンスが増加するとともにトリチウム保持量は減少し、 7×10^{20} ions/m² で最小値となり、これ以上では逆の増加傾向を示した。このような保持挙動は図 2 の結果と類似しており、同一の原因に基づく変化と推測される。即ち、トリチウムイオンの照射初期における表面の変化として表面の清浄化が進行して捕獲サイトが減少し、金属状態の材料構成元素が出現するとともにトリチウムイオンのフルエンスに応じて保持量が増加すると考えられる。

次いで、ヘリウムの予照射効果を調べるために、ヘリウムフルエンスを変化させて一定量のトリチウムイオンを室温で照射し、その際の保持量変化を調べた。なお、トリチウムイオンのフルエンスは 30 分照射で一定とし、ヘリウムの照射フルエンスを変化させた。照射試験の結果を図 4 に示

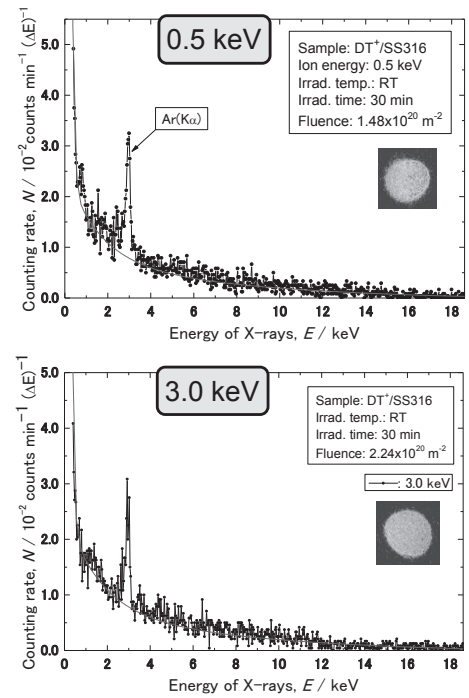


図 1. トリチウムだけの照射による保持状況

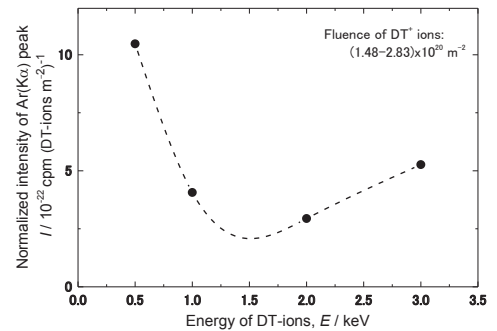


図 2. イオンエネルギーと保持量との関係

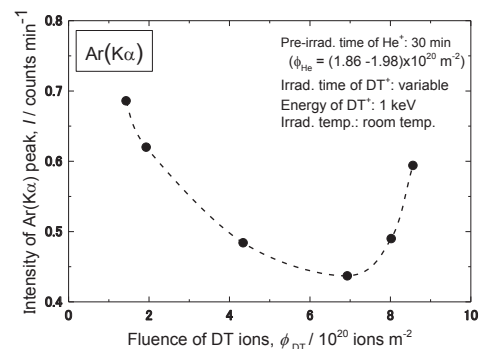


図 3. トリチウム保持に対するヘリウム照射の影響

す。トリチウム保持量はヘリウムイオンのフルエンスにほぼ比例して増加した。即ち、ヘリウム照射によって生成する格子欠陥等の密度はヘリウムフルエンスとともに増加し、トリチウムの保持量を増加し得ると考えられる。なお、トリチウム保持量に比例する Ar(K α) 線の強度 (I) はヘリウムフルエンス (ϕ_{He}) に対して次式で表されることが知られた。

$$I = 0.830 \times 10^{-20} \phi_{\text{He}} + 0.424$$

4. トリチウム汚染材料の除染例

4.1 ガス曝露した試料の加熱排気による除染

元素状トリチウムをステンレス鋼に曝露し、溶解したトリチウムの加熱法による除染を検討した。曝露温度は 350°C で曝露時間は 4 時間とした。曝露後、室温から 973 K まで段階的に昇温して、各温度で材料中に残留するトリチウムを BIXS 法により測定した。図 5 はトリチウム曝露直後の X 線スペクトルであり、Ar(K α) 線以外にステンレス鋼の主要構成元素である Cr、Fe 及び Ni の特性 X 線ピークとともに幅広い制動 X 線ピークが観測され、トリチウムが内部溶解していることを示している。所定温度で加熱後に残留しているトリチウム量は Ar(K α) 線強度により評価した。測定結果を図 6 に示す。500 K 以上で急激に残留量は減少し始め、750 K 以上でほぼ一定となって減少傾向は見られなくなった。973 K で加熱した後に酸で溶解し、最終的に残留しているトリチウム量を測定したところ、未だ約 300 Bq のトリチウムが試料中に残留していることが分かった。即ち、ガス曝露したような材料でも、加熱排気のみで材料中のトリチウムを除去することは困難であることが知られた。

4.2 イオン照射した試料の加熱排気による除染

プラズマ対向材料は元素状トリチウムのみならず、高エネルギーイオンに晒される。図 7 は、図 2 で示したトリチウムイオン照射試料を段階的に加熱してトリチウム残留量の変化を BIXS 法で調べた結果を表す。照射時のインエネルギーによって初期の残留量は幾らか異なるが、加熱温度の上昇とともに何れの試料も残留量が減少する傾向を示し、523 K までの加熱排気で初期の約 1/4 ~ 1/5 に減少した。これは図 6 に示したガス曝露試料とは大きく異なる挙動である。

このような減少傾向に対するヘリウム予照射の影響を調べるために、図 4 で示した試料を加熱排気し、その際のトリチウム保持量の変化を調べた。その結果、図 7 の場合と同様に加熱排気の開始とともに残留量は減少し、523 K までの加熱排気で約 1/50 以下に低減し、トリ

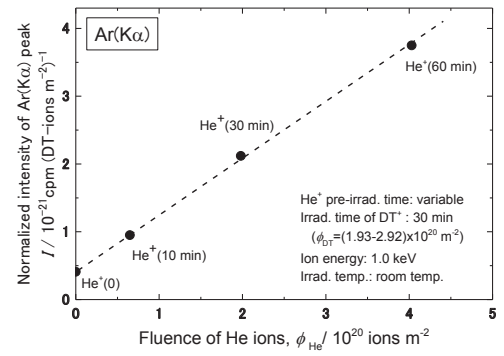


図 4. ヘリウム予照射によるトリチウム保持量の変化

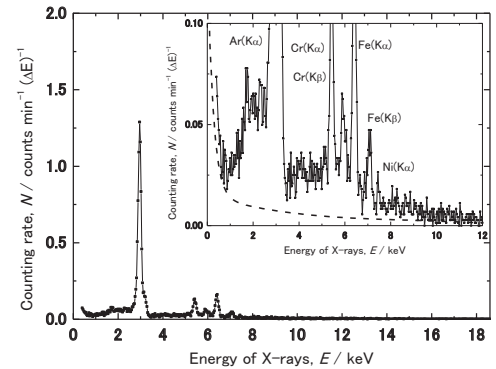


図 5. ガス曝露したステンレス鋼で観測された X 線スペクトル

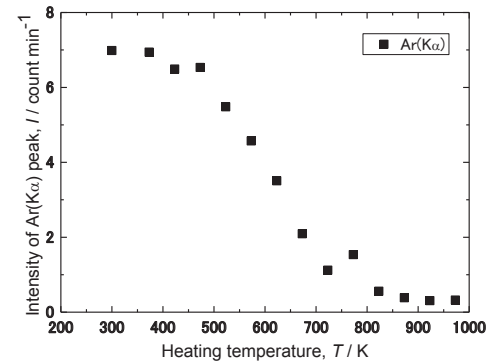


図 6. 加熱法によって観測されたトリチウム残留量の変化

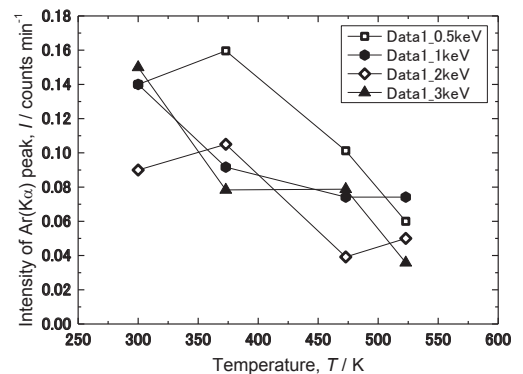


図 7. イオン照射試料に対する加熱効果

チウムのみ照射試料よりも加熱効果は顕著であった。しかし、何れの照射試料でも加熱排気のみではトリチウム濃度を完全には低減できなかった。

5. グロー放電試験装置の整備

プラズマ対向材料を初めとしてトリチウムにさらされた各種材料の表面や材料中に保持されたトリチウムを可能な限り低濃度まで除去することを目的として、加熱排気に加えて同位体交換の有効性を検討するために加熱機構を有するグロー放電試験装置を構築した。本装置の設計に際しての基本的な製作仕様は次のとおりとした。

- (1) グロー放電法による水素同位体の注入又は除去操作が可能なこと
 - ・ 低圧 (<20 Pa) のグロー放電が可能なこと。
 - ・ 試料表面へのイオン電流が測定できること。
 - ・ 被検試料の上下移動及び加熱 (max. 600 °C) が可能なこと。
- (2) 水素同位体の昇温脱離による保持量の測定が可能なこと。
 - ・ 昇温脱離測定が可能なこと。
 - ・ 脱離種の分圧測定機構を有すること。
- (3) 放電部と昇温脱離部を分離すること。

これらの基本的仕様に基づき、グロー放電試験装置を設計・製作した。本装置の外観を写真1に示す。本装置による幾つかの初期性能を軽水素放電で調べた。放電時の様子を写真2に示す。この際の放電パラメーター等は下記のとおりである。

- (1) 軽水素の圧力：～20 Pa
- (2) 放電電圧：～+300 V
- (3) イオン電流：20 mA
- (4) 試料サイズ：15×15×0.5 mm
- (5) 到達真空度：1×10^{-5} Pa

現在、本装置を用いた水素同位体の注入及び除去試験を実施し、グロー放電による同位体置換を利用した除染効果を検討中である。

6. まとめ

トリチウム曝露法として従来のガス曝露法に加えてイオン照射装置が整備され、本研究と同様に共同研究の実験にも適用されている。ステンレス鋼中に溶解したトリチウムは800 K程度で加熱排気することにより内部のトリチウムをほぼ除去できるが、より低温下を図るために、室温付近でのグロー放電による同位体置換を利用した除染効果を検討するための装置を設計・製作して、装置の基本性能の確認が完了し、除染効果を検討中である。

研究成果発表：

- (1) S. Abe and M. Matsuyama, “Effects of Helium Irradiation for Tritium Retention in Stainless Steel”, ITC-24, Toki, Japan, Nov. 4-7, (2014).
- (2) M. Matsuyama and S. Abe, “Tritium Retention in Stainless Steel Pre-irradiated with Helium”, Plasma Conference 2014, 19PA-012, NIIGATA, Nov. 18-21, (2014).



写真1. グロー放電試験装置の外観写真

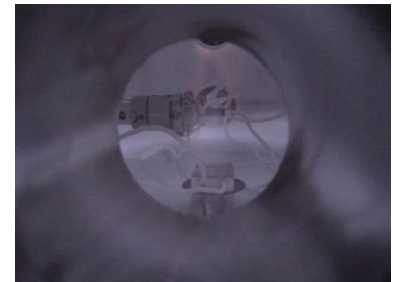


写真2. グロー放電の状況

核融合ターゲットへのトリチウムドーピング促進効果の紫外線特性評価

大阪大学レーザーエネルギー学研究中心 山ノ井航平

背景・目的

本研究は核融合用 D+T(重水素+三重水素)ターゲット開発のために、ポリスチレンへのトリチウムドーピング手法を確立することを目的とする。先行研究において、水銀ランプを用いた紫外線照射によりポリスチレンの D-T 置換反応が促進されることが見いだされ、置換効率 20%を達成した。しかし、紫外線がポリスチレンに侵入しないため、置換促進反応は表面から約 4 μm の極表面のみに限られた。最近の研究により、より透過度の高い波長の紫外線を用いる事で均一ドーピングが可能であることが示唆されており、現在はその紫外線の波長依存性とドーピング濃度の定量を目的として実験を進めている。トリチウムは水素の同位体であり、放射性物質であるため、種々の化合物のラベリングに適していると言える。しかし、放射性物質であるために取扱が難しく、有機合成の段階で高濃度トリチウムを使用することは望ましくない。また、ターゲット形成の前段階で多くのトリチウムを添加すると重合度の制御ができないという問題もある。紫外線照射による置換は作業者の被爆や環境汚染を最低限に防ぐことができる上に、元々のシェルの形状を維持した状態での添加が可能である。さらに本研究手法を用いれば表面層のみへのトリチウムドーピングが可能であり、紫外線波長を選択する事で任意の厚さの層状構造の作製も容易になる。一方で、紫外線照射により、ポリスチレンにダメージを起こす、ドーピング効率に限界があるなどのデメリットもある。そこで新しい方法として、グロー放電によるトリチウムへのドーピングを考えた。低圧のトリチウム下でグロー放電を行い、そのプラズマをポリスチレンに曝すことでこれまで以上に高効率でドーピングを行うことができると考えられる。本研究ではこの手法の原理実証を行うべく、富山大学水素同位体科学研究センターにて実験を行った。

実験・結果

水素同位体科学研究センターにあるトリチウムグロー放電装置を用いて実験を行った。実験系の模式図を図 1 に示す。水素ガス 120 Pa(H:D:T=82:13:4.7) 下で 250V の電圧をかけ、グロー放電を行った。試料は 15x15x0.04 mm のポリ

スチレン膜を SUS 製プレートに貼りつけ、anode とした。1 時間のグロー放電プラズマ暴露の後、イメージングプレート及び BIXS (β -ray-induced X-ray spectrometry) による計測を行った。結果として被放射能 $1.6 \times 10^8 \text{Bq/g}$ の標準線源の表面トリチウム濃度の約 130 倍のトリチウムが計測された。これまでに行っ

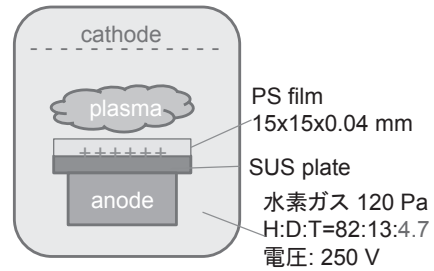


図1 グロー放電照射系

た紫外線照射によるドーピング手法では T_2 ガス 0.7 気圧下、2 時間照射で前述の線源の約 3000 倍であったのに対して一桁少ない量になっている。これはそもそも照射系のトリチウムの絶対量に差があるためであり、ドーピングの効率という観点で見ると、紫外線照射方法よりも約 1000 倍高いことになる。原理的にはプラズマのトリチウム濃度や圧力をさらに上げることが可能であるため、この手法の優位性を示す事に成功した。しかし、BIXS で計測した結果と試料裏面のイメージングプレート計測の結果を見る限りでは、ドーピングは最表面に限定されている可能性が高く、今後は紫外線照射手法と比較して、試料の深さ方向のドーピング濃度を調べる必要がある。

本研究の成果は国際学会「Asian workshop on target materials」、「原子力学会 2014 年秋の大会」、「第 10 回核融合エネルギー連合講演会」にて発表され、第 10 回核融合エネルギー連合講演会では研究協力者の岩佐祐希が若手優秀発表賞を授与した。

ヘリウム照射タングステンへの水素元素吸着特性

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。今年度は、ナノ構造タングステンへのガス吸蔵特性を明らかにする一つの側面として、材料へのガス吸着特性を用いて、ナノ構造体のフラクタル性を明らかにする。具体的には、画像処理を使ったフラクタル次元の算出を行うとともに、ガス吸着量の吸着等温線のデータから、シングルプローブ法を用いてフラクタル次元を評価し、両者の値の比較を行った[5]。

名古屋大学のダイバータ模擬装置NAGDIS-IIにおいて、Heプラズマ照射実験を行った試料を実験に用いた。Figure 1(a)はナノ構造体の断面構造の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。入射イオンエネルギーは50 eV、照射時の表面温度は1700 K、照射ヘリウムフルエンスは $2 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ である。画像のコントラストの変化からフラクタル次元を算出した。具体的には、コントラストの階調を z として、ある地点からの距離を s とすると、以下のように、コントラストの変化の二乗平均が求められる。

$$\langle \Delta z^2 \rangle \approx s^{2H} \quad (1)$$

この値をFigure 1(b)に s を変化させながらプロットした。22 nm程度で傾きが変わるが、その閾値以下および以上で、べき乗則が成り立っており、傾きからフラクタル次元を算出することが可能となる。小さなスケール、大きなスケールでのフラクタル次元をそれぞれ D_1 および D_2 とすると、 $D_1 = 2.38 \pm 0.20$ 、 $D_2 = 2.84 \pm 0.03$ と求められた。

次に、ガス吸着からフラクタル次元の算出を試みた。異なる分子の吸着等温線を利用する複数プローブ法 (multi probe (MP) method) という手法に加えて、一つのガス種を使い吸着等温線からフラクタル次元を求める単数プローブ法 (single probe (SP) method) がある。本研究では、その簡便さからSP法を用いた。以下の関係から、フラクタル次元が算出される。

$$\ln(V) \propto (D - 3) \ln \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]. \quad (2)$$

ここで、 V は吸着量、 P_0/P は相対圧である。

Figure 1(c)に、式(2)の関係をプロットした。試料のヘリウムフルエンスは $2 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ であり、入射イオンエネルギーは55 eV、照射時の表面温度は1550 KとFig. 1(a)や(b)とほとんど同じ条件の試料である。相対圧が $0.1 < P_0/P < 0.3$ でフィッティングを行い、そこから求

めたフラクタル次元は $D=2.68\pm 0.02$ と、SEM画像から求めたフラクタル次元の中間の値を示した。これらの関係から、ガス吸着及びSEM画像から求めたフラクタル次元は、お互いに矛盾していない値になっていると言える。

核融合炉のダイバータ材料のように、高温、高粒子負荷の極限下ではヘリウム照射によりフラクタル性を有するナノ構造が形成されることが明らかになった。水素吸蔵量にも大きな影響を与えることが考えられる。このフラクタル次元による構造の特徴付けの結果を利用して、今後、実験とモデリングの定量的な比較が重要となる。

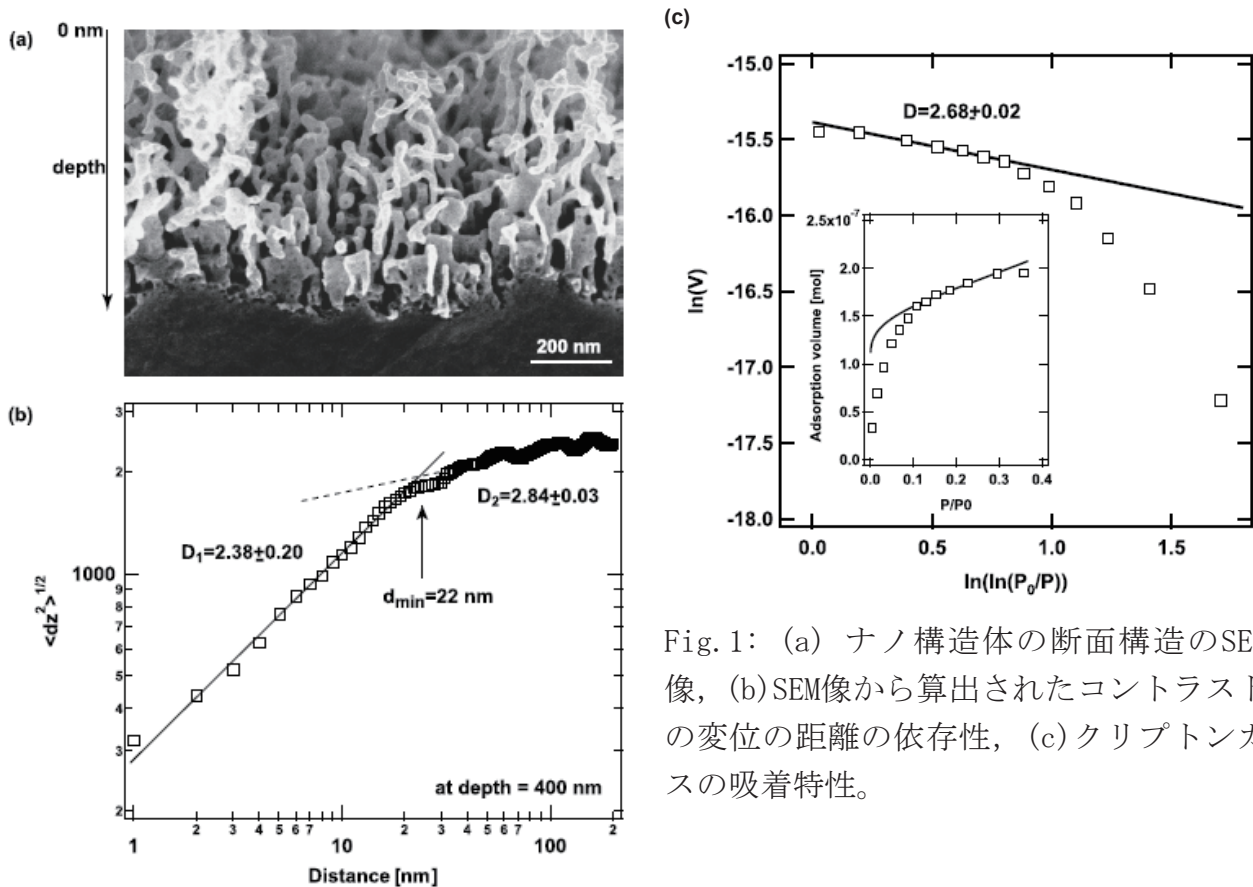


Fig. 1: (a) ナノ構造体の断面構造のSEM像, (b) SEM像から算出されたコントラストの変位の距離の依存性, (c) クリプトンガスの吸着特性。

<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] S. Kajita, *et al.*, Physics Letters A **378** (2014) 2533-2538.

タングステンに保持されたトリチウムの長期放出挙動とベーキング除去挙動に対するヘリウム予照射の影響

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タングステン (W) のトリチウム (T) 保持・脱離挙動の解明が重要である。W の水素同位体保持量は多くの研究者により調べられているが、大抵の場合、イオン注入やガス曝露等により水素を蓄積させた直後に水素同位体保持量を調べる事が多く、保持量が長期間にわたりどれだけ放出されるのか(長期放出)はよくわかっていない。プラズマ対向材料の長期使用および T 除去の観点から、T の長期放出挙動を把握する必要がある。また、W の T 保持量は少ないものとされていたが、中性子照射やヘリウム (He) 照射、T の内部への拡散等により T 保持量がかなり増加することが知られており、W の迅速な T 除去法を確立する必要がある。ベーキングは最も簡便な T 除去法であり ITER でも実施予定であるが、どの程度の温度でどのくらいの T を除去できるのかなど、不明な点は多い。

本研究では、W に T イオン (DT^+) 照射を行い、保持された T が室温・真空保存下においてどれだけ放出されるのか、また、ヘリウム照射が T の保持量や長期放出にどのような影響を及ぼすのかを調べた。さらに、保持された T をベーキングによりどの程度除去できるのかについても評価した。

2. 実験

富山大学水素同位体科学研究センターの T イオン照射装置を用いて T 照射を行った。この装置では、重水素 (D) (99.5%) と T (0.5%) を含む T 源を加熱することで T を放出させ、これをイオン化して試料に照射する。したがって、T を含むイオンは主に DT^+ であるとみなせる。イオンの入射エネルギーを 1 keV とし、照射時の試料温度は室温とした。試料電流から求めたイオンフラックスは約 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、照射量は $1 \times 10^{17} \text{(D+T)/cm}^2$ ($5 \times 10^{14} \text{T/cm}^2$) 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 T 量測定を繰り返し行い、T 量が真空下においてどれだけ変化するかを調べた。また、T 照射直後の試料と長期保存後のいくつかの試料に対し、423~773K で等温加熱 (ベーキング) 実験を行い、どれだけ T を除去できるのかを調べた。

He 照射が T の保持量や長期放出、ベーキング除去に及ぼす影響を調べるために、北大で He 予照射した試料に対しても上記と同様な実験を行った。He 照射は照射エネルギーを 5keV、照射温度を室温、照射量を $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ とした。

3. 結果と考察

SEM により観察した He 照射後の表面形態を Fig.1 に示す。He 照射が $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ までは表面に特に大きな変化は見られなかった。ただし、このフルエンスでも nm サイズの He バブルがかなり形成されているものと考えられる[1]。He 予照射量が $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ になると、表面には数 μm 程度のブリスターが観察された。このようなブリスターの形成は、表面直下に非常に高圧の He バブルが形成されて

いることを示している[2-4]。また、このようなプリスターが形成されるような状況では、バブル同士の連結やマイクロクラックの形成等により、注入深さから表面に通じるパスが形成されている可能性が高い[2-4]。このようなマイクロ構造の変化が、後述するように T 保持量や T 長期放出に影響を及ぼしていると考えられる。

T 保持量の He 予照射量依存性を Fig.1 に示す。He 予照射量が $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ までは He 予照射量とともに T 保持量が増加した。本実験では 5keV の He 予照射を行ったが、これにより W 内部で弾き出しが起こるため照射欠陥が形成される。したがって、He 照射後の W 内部には多数の照射欠陥（ベーカンシーやベーカンシークラスタ、ポイド、He バブル等）が形成され、これらの欠陥が水素のトラップサイトとして働くと考えられる。また、SRIM による計算によると、5keV の He⁺イオンの注入深さは 20nm 程度、1keV の DT⁺イオン入射による T (0.6keV の T に相当) の注入深さは約 9nm である。このように He と T の注入深さが比較的近い場合、He 照射による照射欠陥に T が捕捉されやすい。以上の理由から、He 照射後に T 保持量が増加したものと考えられる。一方、He 予照射量が $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ になると $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ の場合に比べて減少した。上述したように $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ になると表面へ通じるミクロな放出パスが形成される。したがって、 $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ では、T イオンを照射中にこのような放出パスを通して表面から脱離する T がかなり存在するものと考えられる。以上の理由から、 $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ では $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ の場合に比べて T 保持量が減ったものと考えられる。このように、He 予照射量が T 保持量に大きな影響を及ぼすことがわかった。

T 照射後に試料を室温・真空下に保存した際の T 保持量の変化 (T 長期放出) を Fig.3 に示す。He 予照射がない場合は、T 照射後、2 週間程度で半分程度までに減少し、その後はゆっくりと減少した。このような早い放出と遅い放出が存在するのは少なくとも二つ以上の捕捉状態が存在するためと考えられる。このような捕捉状態と長期放出挙動の関連については今後の検討課題と考えている。He 予照射量が $1 \times 10^{16} \text{He/cm}^2$ では放出速度が遅くなり、 $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ ではさらに放出が遅くなった。これは He 予照射により形成された照射欠陥に T がより強く捕捉されているためと考えられるが、この点も今後 TDS 分析等により検討予定である。一方、He 予照射量が $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ になると、 $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ の場合に比べて放出速度が大きくなった。これも、上述したように、 $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$ になると表面へ通じるミクロな

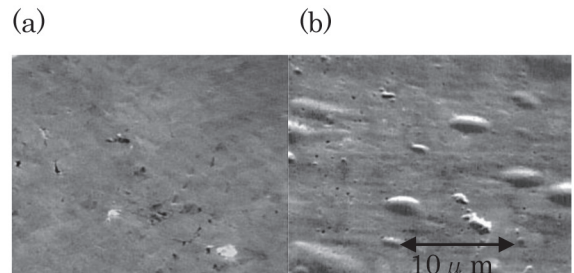


Fig.1 SEM images of W after 5keV He ion irradiation at fluence of (a) $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ and (b) $1 \times 10^{18} \text{He/cm}^2$.

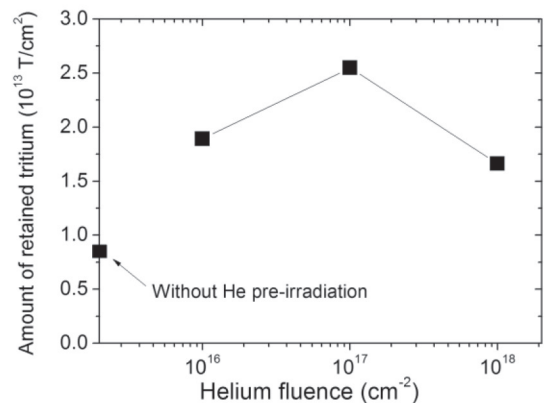


Fig.2 Dependence of T retention on pre-irradiated helium fluence.

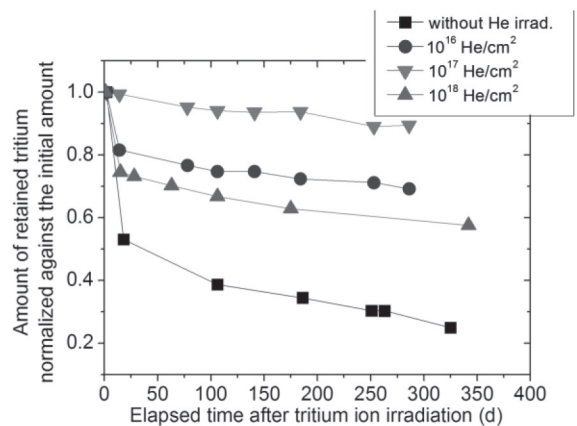


Fig.3 Reduction of T retention during preservation in vacuum.

放出パスが形成されるため、いったん捕捉された T が放出されやすかったためと考えられる。以上から、無垢の W 中に捕捉された T は室温で保存しているだけでかなり脱離すること、また He 予照射量が T の長期放出挙動に大きく影響することがわかった。

T 照射直後及び長期保存後の試料をベーキングした際の T 保持量変化を Fig.4 に示す。照射直後の試料では、423K、1 時間のベーキングにより 6~7 割の T が脱離し、その後同温度でベーキングしてもほとんど変化しなかった。その後、573K でベーキングすると、ベーキング前に比べて 15~25%まで減少したが、その後同じ温度でベーキングしてもほとんど変化はなかった。このように、ベーキング中における T 放出は最初の 1 時間程度でほぼ終了することがわかった。長期保存した試料では、423K のベーキングではほとんど脱離しなかった。これは、長期保存後の W 中には強く捕捉されている T が残留しているためと考えられる。

長期保存した He 予照射 W のベーキングによる T 減少量を Fig.5 に示す。He 予照射量が $1 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ の場合、T 残留量の割合が最も大きかった。これは強く捕捉されている T が多く残留しているためと考えられる。このように、He 照射量によりベーキング後の T 残留量が大きく異なることがわかった。

4.まとめと今後の予定

本実験では He 予照射 W の T の保持量や長期放出挙動、ベーキングによる除去量を調べた。その結果、He 保持量がこれらに大きな影響を及ぼすことが示された。これらは He 予照射により T がより強く捕捉されることが原因と考えられる。今後、昇温脱離分析により T の捕捉状態（トラッピングエネルギー）等を調べ、長期放出挙動やベーキング放出挙動とどのような関連があるかを評価する予定である。

参考文献

- [1] N. Yoshida, H. Iwakiri, K. Tokunaga, T. Baba, J. Nucl. Mater., 337-339 (2005) 946-950.
- [2] Y. Lifshitz and E. Cheifetz, J. Nucl. Mater., 137 (1986) 139-143.
- [3] J. H. Evans, J. Nucl. Mater., 76 & 77 (1978) 228-234.
- [4] W. Jager and J. Roth, J. Nucl. Mater., 93 & 94 (1980) 756-766.

本研究の本年度の成果発表

- [1] “Helium irradiation effects on tritium retention and long-term tritium release properties in polycrystalline tungsten”, Y. Nobuta et al., J. Nucl. Mater., (2014).

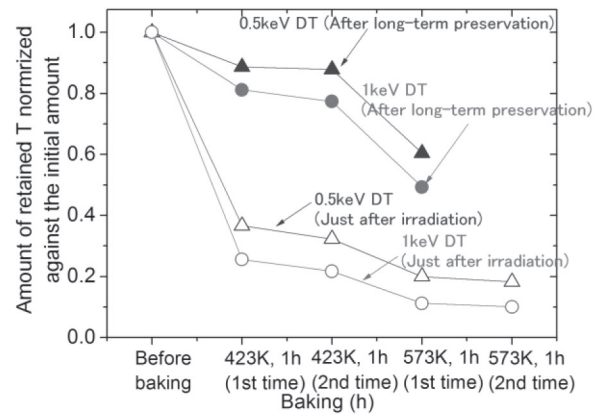


Fig.4 Reduction of T retention of W without He pre-irradiation after baking.

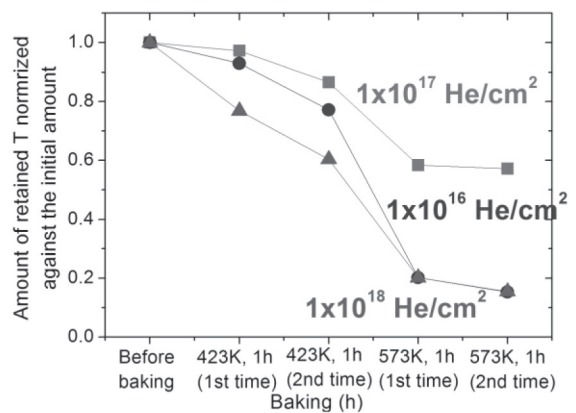


Fig.5 Reduction of T retention after baking in W with He pre-irradiation.

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)は、水素同位体吸蔵量が炭素材料などと比較して小さいことが知られている。しかし、中性子の照射影響が炉壁材料の全深さ領域に渡ることが知られており、バルク領域（深さ数 μm 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 μm 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、アニール処理の有無と、圧延方向の違う W 材料を重水素・トリチウム(T)混合ガスに曝露し、トラップされた T のバルク領域での分布をエッチング法を用いて測定し、また加熱による脱離特性を調べることで様々な 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. 異なる曝露温度・曝露時間でのタングステン中の水素同位体蓄積特性の評価

実験方法

ガスへの曝露によって進行するタングステン材料中の水素同位体蓄積を調べるため、W 試料を用意し、T 濃度 7.2% (D/T 混合ガス)、圧力 1.2 kPa の混合ガスに曝露した。曝露時間は 1, 3, 5 時間とし曝露し、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と、比例計数管を用いた昇温脱離法を用いて測定した。

用意した試料は 1173 K での 1 時間真空アニール処理のある W 試料とない一般的な純 W 板材料（圧延焼結材、A.L.M.T.社製、以下アニール有り試料とアニールなし試料）と ITER グレード W 材料、1173 K アニールあり）、 $10 \times 10 \times t1 \text{ mm}$ の板材である。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 度違い、試料の厚さ方向になっている。

比例計数管を用いた TDS 装置は本年度新たに整備した。Ar 気流中で、0.25 K/s で加熱した試料から脱離した T の β 線を比例計数管を用いて測定する。脱離ガスは比例係数管通過後、バブラーで回収し比例計数管の信号の校正に用いる。この装置の概略図を図 1 に示す。

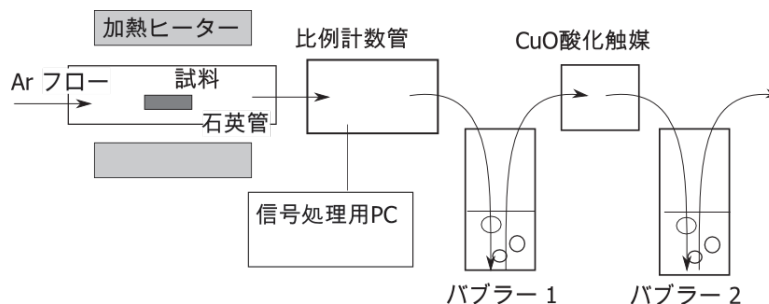


図 1 新設した比例計数管を用いた TDS 装置の概略図

結果と考察

まず、各試料における T 吸蔵の進行について調べるため、各試料を 573 K で 1 時間、5 時間で T・重水素混合ガスに曝露し、エッチング法を用いて、深さ 50 μm までの T を測定した。図 2 は各試料の T 吸蔵量を示す。これを見ると、どの試料でも 1 時間から 5 時間にかけて吸蔵量が増加している。R. frauenfelder の拡散係数[1]から拡散距離 $2\sqrt{Dt}$ を計算すると (D は拡散係数、 t は時間)、1 時間で約 1.4 mm であり、50 μm よりは十分に大きい。実験では材料に存在するトラップサイトの占有をしながら T の拡散が進み、実効的な拡散係数が低下している事が示唆されている。一方で、アニール有り試料の場合では 3 時間曝露と 5 時間曝露で吸蔵量はほぼ同じであり、3 時間程度でトラップサイトの吸蔵が飽和していると考えられる。

曝露時間の違う各試料の T 内部分布を調べると (図 3)、約 20 μm でその内部分布が一定になっており、図 2 で示したような吸蔵量の違いが最表面から 20 μm の範囲の吸蔵量の変化によるものであることがわかる。アニールの有無による T 分布の違いは、研磨によって表面付近に形成されたトラップサイト由来であると考えられる。また、1 時間曝露と 5 時間曝露で内部の分布が変化していないことを考慮すると、表面近傍のトラップサイトが飽和していない場合でも飽和した場合と同程度の内部の T 分布であるということであり、これは、拡散の進行が各深度のトラップサイトを完全に占有しながら進む単純なバスタブモデルでは説明できないことを示している。

次に、拡散の進行の温度に対する変化を調べるため、アニール有り試料を 573・673・773 K で 3 時間ガス曝露した場合の試料の T 吸蔵量をエッチング法によって調べた。図 4 は、各温度曝露の試料のトリチウム吸蔵量と、ある領域に一樣に存在する束縛エネルギー $E_{\text{bin}} = 1.4 \text{ eV}$ のトラップサイトと、その領域に十分に T が拡散したことを仮定し、トラップサイトの占有率を計算したものを併記している[2]。これを見ると、温度による T 脱離の効果が良く再現していることがわかる。この計算ではトラップサイトや溶解状態の T の分布は一樣であると仮定しているが、表面近傍でのトラップサイトの相当の割合が 1.4 eV 程度の束

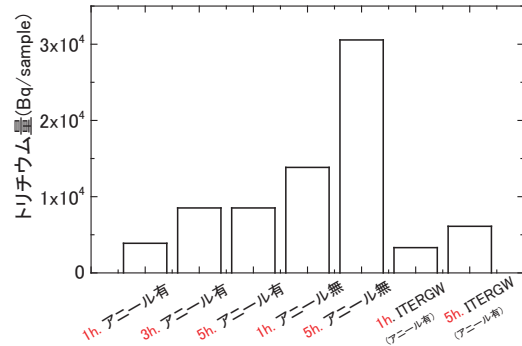


図 2 エッチング法で測定した各試料の深さ 50 μm までのトリチウム吸蔵量

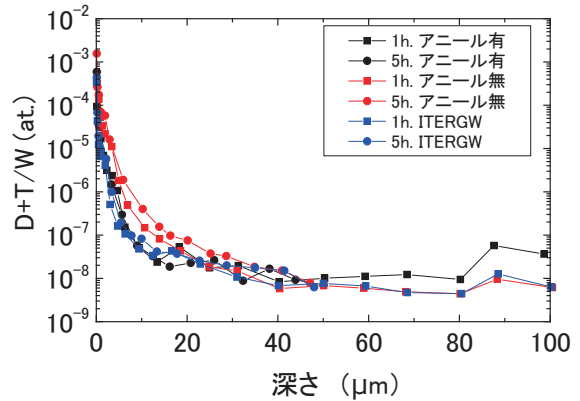


図 3 各試料のトリチウム深さ分布

縛エネルギーを持ったものであることを示唆している。

次に、アニール処理を行っていない ITERG 材を比例計数管を用いて昇温脱離し、そのトラップ特性を調べた (図 5)。試料は 0.25 K/s で加熱されており、ここでは、温度として、試料の入った石英管の挿入された熱電対の温度を示しており、この温度は試料温度を直接測っているわけではないことに留意が必要である。このスペクトルを見ると、400 K 前後ですでに緩やかな放出が始まり、800 K 前後で放出が最大となった後、放出が減少している。800 K 前後にピークを持つスペクトルはイオン照射を受けた W 試料で見られるスペクトルであり、照射のない試料の研磨などによって形成されるトラップサイトも同様の特性を持っている可能性があるが、一方で放出が 1000 K を越えても継続していることは、真空中で行う TDS と比較して脱離したガスが加熱部から比例係数管に到達するまでに長い時間がかかっている可能性があり、より詳細な考察を行うためには、試料温度の正確な測定や放出特性の把握を行っていく必要があると考えられる。

5. 成果発表

国内学会

○浜地 志憲, 鳥養 祐二, 杉山 一慶, H T Lee, 上田 良夫, “イメージングプレート法を用いたタングステン上の炭素堆積/混合層の水素同位体吸蔵分布測定”, 第10回核融合エネルギー連合講演会, 茨城県 エポカルつくば, 6月, 2014年

参考文献

- [1] R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388.
- [2] Y. Hatano, M. Shimada, *et al*, J. Nucl. Mater. 438 (2013) S114.

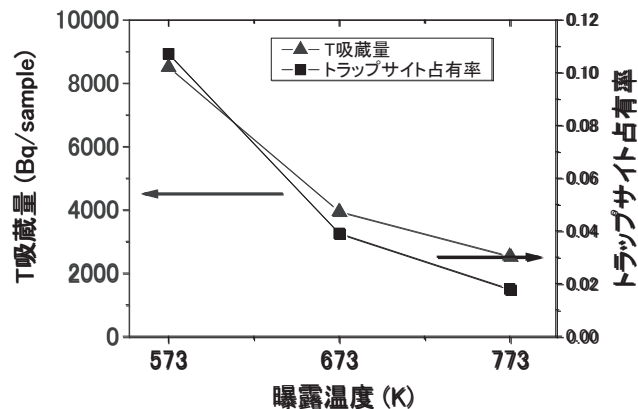


図 4 各温度で 3 時間曝露した場合の各試料のトリチウム吸蔵量 (~ 50 μm) とトラップサイト占有率の計算値

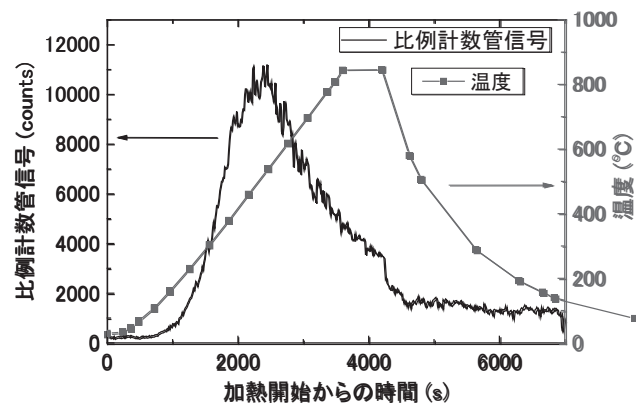


図 5 比例計数管を用いた TDS 装置のスペクトル
試料はアニール処理のない ITERG 材

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〕

核融合炉プラズマ対向壁には、水素同位体滞留量の少ないタングステン(W)の利用が検討されている。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を含む高エネルギー粒子に曝されるため、照射欠陥が導入され、この照射欠陥に水素同位体が捕捉され安定化することが予想される。これまでに室温にて種々の損傷量まで Fe^{2+} 照射したW試料における重水素滞留挙動評価を行った。その結果、損傷量増加に伴い、新たな重水素捕捉サイトの形成が示唆された。しかし、照射欠陥は熱により、安定化するとともに、拡散して回復する等の複雑な挙動をするため、熱影響を考慮した水素滞留量評価が必要不可欠である。そのため、高照射損傷量にて形成するボイドの安定性と高温での回復挙動がトリチウム滞留に及ぼす影響に関する知見を得ることとした。

〔実験〕

試料としてアライドマテリアル社製の歪取加工済W(10 mm ϕ , 0.5 mm 3)を用いた。不純物除去のため加熱処理を1173 Kにて30分間行った後、照射損傷を導入するため日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の3MVタンデム加速器(TIARA)にて Fe^{2+} を室温にて損傷量0.3 dpaまで照射した。その後、静岡大学にて573, 873, 1173 Kにて30分間焼鈍し、重水素をエネルギー1.0 keV D_2^+ にてフラックス $1.0 \times 10^{18} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、フルエンス $1.0 \times 10^{22} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2}$ まで室温にて照射し、昇温脱離法(TDS)にて重水素滞留挙動を明らかにした。また、九州大学応用力学研究所の透過型電子顕微鏡(TEM)および東北大学金属材料研究所にて陽電子消滅分光法(PAS)により、焼鈍を行った際の欠陥回復挙動の観察を行った。

〔結果・考察〕

図1に室温にて Fe^{2+} 照射したW試料を各温度にて焼鈍した後に D_2^+ 照射した際の重水素放出スペクトルを示す。重水素の放出は主に400 K、600 K、800 Kに見られた。Peak 1は表面吸着されたDおよび転移ループに捕捉されたDの放出、Peak 2は原子空孔からのD放出[1]、Peak 3はボイドからのD放出

[2]とそれぞれ帰属した。

図2に各Peakにおける重水素滞留量をまとめた。焼鈍温度の上昇によりPeak 3における重水素滞留量は著しく減少していることが分かった。これは焼鈍によってボイドが回復したためであると考えた。一方で、Peak 1は焼鈍温度が上昇してもほとんど変化はなかった。

図3に各温度で焼鈍した試料の転位ループのTEM写真を示す。転位ループは573 Kにて集合を開始し、873 Kにて

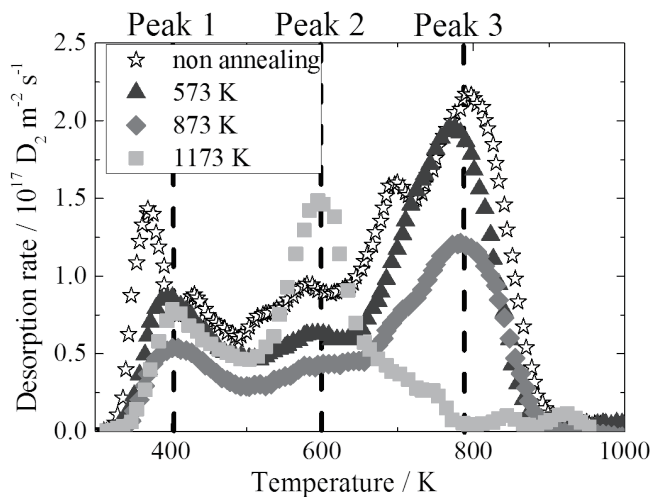


図1 各焼鈍試料におけるTDSスペクトル

大きく成長後、1173 K までの加熱でほとんど消滅した。転位ループが回復しているにもかかわらず、Peak 1 における重水素滞留量がほとんど減少しないことから、転位ループに捕捉される重水素量が少ないために回復による影響が小さいことが示唆された。また、Peak 2 においては 873 K までの加熱により重水素滞留量は減少したが、1173 K の焼鈍によって滞留量の増加が見られた。

図 4 に PAS によって測定した各試料における陽電子寿命を示す。未焼鈍の試料に比べ、焼鈍試料は焼鈍温度が上昇するにつれ、より長寿命のものが検出された。このことから Fe 照射によって形成された空孔型欠陥が焼鈍により集合し、温度が上がるにつれて大きく成長することが分かった。

これらの結果から、焼鈍による欠陥の回復は W 中の重水素滞留量の減少を引き起こし、その主な要因はボイドの回復によるものと考えられた。

今後、様々な損傷量にて同様の実験を行い、系統的なデータを得ていくとともに、高温での中性子照射 W におけるトリチウム滞留挙動の理解のために、高温にて欠陥導入したタングステン試料中の水素同位体滞留挙動について明らかにしていく予定である。

[1] M. Kobayashi, *et al.*: Fusion Eng. Des. **88** (2013) 1749.

[2] G.N. Luo *et al.*, Fusion Eng. Des. **81** (2006) 957

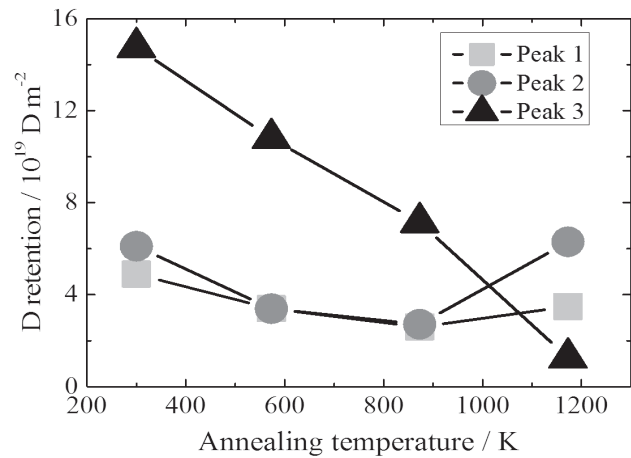


図 2 各 Peak における重水素滞留量の焼鈍温度依存性

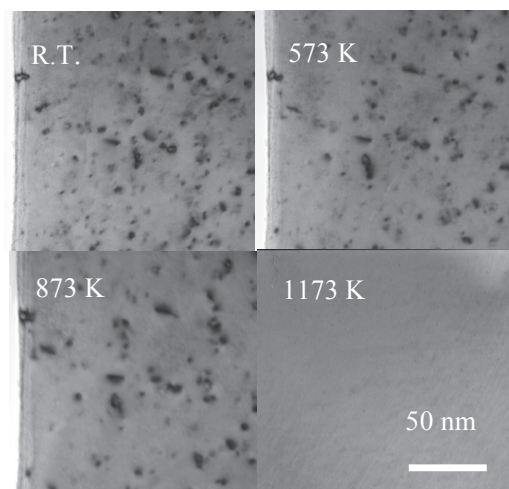


図 3 各温度における TEM 写真

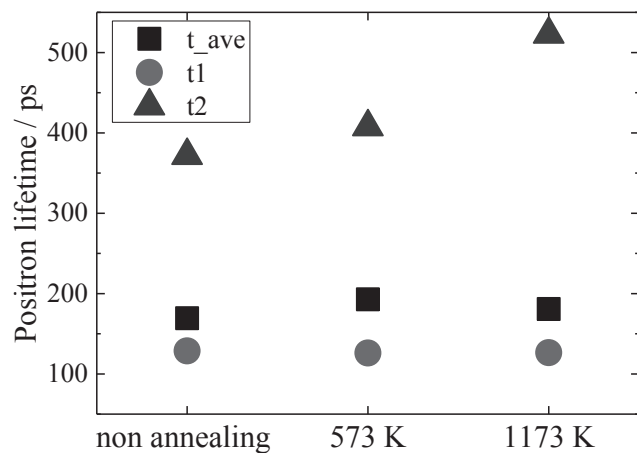


図 4 陽電子寿命の焼鈍温度依存性

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。近年、プラズマ対向壁材料として様々な金属（合金）材料の利用が検討されているが、これら金属（合金）ダストへの T 蓄積挙動に関する研究はまだ始まったばかりである。金属（合金）ダストは様々な組成やサイズをもつので、これらへの 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 β 線を計測する技術、すなわちトリチウムレーザー技術を応用して、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。本年度の研究目的は、金属ダスト中の T 定量のためにイメージングプレート法を利用し、その有効性を実証することである。

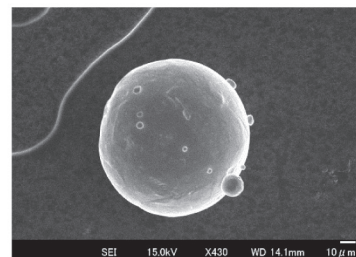
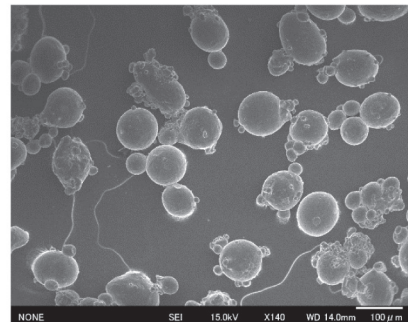


図1 球状 Ti 粒子の SEM 写真

【実験】

試料として、図1に示すような、平均粒径 100 μm の球状の純チタン（Ti）粒子（大阪チタニウムテクノロジーズ社製）を用いた。これらの粒子を石英ガラス製の試験管に入れたあと、試験管口に石英ウールを詰めることによって、排気および水素（トリチウム）導入中の粒子の飛散を防いだ。

高温ガス吸収法（793 K, 13.3 kPa）により2時間かけて、Tを含んだ水素（T/H=1.0 $\times 10^{-4}$ ）をTi粒子中に吸収させ、均一に分布させた。この際、Ti粒子中の平均水素濃度は0.8 at%、T量では42 Bqであった。

T吸収後、粒子を粘着性ゴムシート上に固定した。つぎに、イメージングプレート（IP）を粒子上に密着させることにより、T β 線の強度を室温で1時間かけて測定した。

【結果および考察】

図2に、(a)Ti粒子の光学顕微鏡写真および(b)T β 線の強度分布を示す。図2(b)中、T β 線強度は黒色が濃いほど高いことを表しており、その分布が50 μm の分解能で描かれている。T β 線強度が高い領域は、局在し、点在していた。

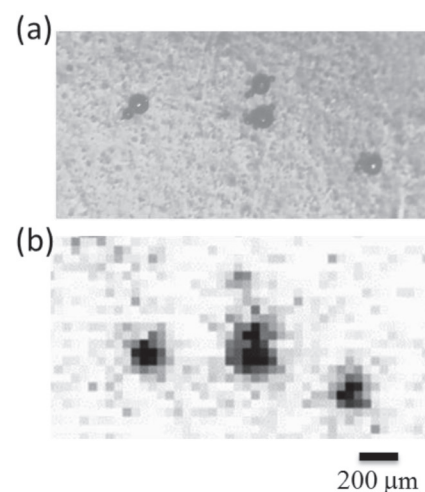
図2 (a)光学顕微鏡写真および(b)T β 線強度分布

図 2(a)および(b)を比較すると、T β 線強度の局在分布は、実際の Ti 粒子の個々の分布を良く表していることがわかる。T β 線強度の局在領域を横切るような線上で T β 線強度を数値化し、3カ所の局在領域およびその周辺における T β 線強度のラインプロファイルを求めた。それらの結果を図 3(a)に示す。図中、T β 線強度は Ti 粒子の平均粒径 (100 μm) よりも、やや幅広く分布していることがわかる。これは、T β 線が Ti 粒子から大気中に放出され、それらが IP によって検出されたためである。T β 線源が Ti 粒子中に均一に分布していたと仮定し、Ti 粒子からの電子・光子放出挙動を PHITS コードによりシミュレーションし、T β 線強度のラインプロファイルを求めた。図 3(b)に示すように、T β 線は Ti 粒子径よりも幅広い領域で IP に入射しており、実験データを良く再現することができた。今後は、より微小粒径の Ti およびカーボン、タングステン、ステンレス鋼の粒子について実験およびシミュレーションを実施し、粒子中のトリチウムの定量化手法を検討する予定である。

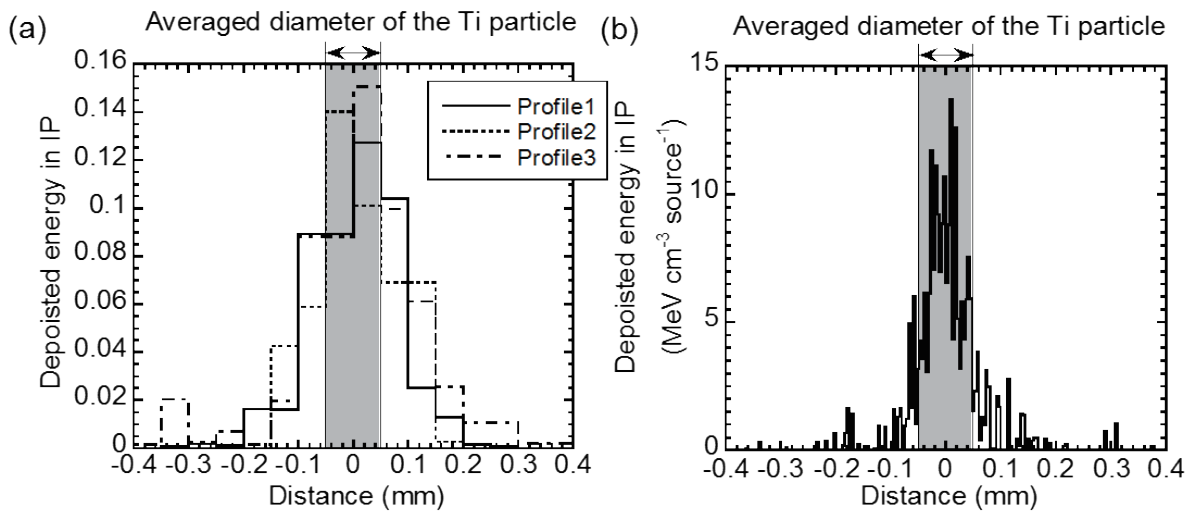


図 2 (a)IP 測定実験結果 および (b)PHITS シミュレーション結果

【成果発表】

口頭発表

- [1] 大塚 哲平、波多野 雄治、ダスト粒子中のトリチウム定量技術の開発、日本原子力学会 2015 年春の年会、平成 27 年 3 月 20 日～22 日、茨城大学
- [2] 大塚 哲平、波多野 雄治、トリチウムトレーサー技術によるダスト中のトリチウム蓄積挙動の評価、平成 26 年度第 2 回双方向型共同研究研究会、平成 26 年 12 月 10 日～平成 26 年 12 月 11 日、富山大学
- [3] Teppei Otsuka, Yuji Hatano, Development of measurement method of tritium retention in an individual dust particle, 12th Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering, Sept. 17-20, 2014, Shizuoka, Japan

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。これらの研究で、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や酸素の濃度の影響を調べることを目的とする。

【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系統的に整理し、反応速度に影響する因子を解析した。

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 ³]	3.43
充填密度[g/cm ³]	0.723
BET 比表面積[cm ² /g]	180

【触媒】

本研究では、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して、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）を使用した。本触媒における白金の担持量は、5g/Lである。触媒の物性を表1に示す。本触媒は、前年度までのLHD計画共同研究で使用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、本触媒の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1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。H₂/ArガスとArガス、O₂ガスを混合し、ガス中の酸素濃度や水素濃度が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⁻¹]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 2 に示す。横軸には実験温度、縦軸には水素同位体の転化率を示している。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 2 より、7500 ppm の水素濃度では、水素の転化率は、60℃程度でほぼ 90%を超えているが、1000 ppm の濃度では、80℃でも転化率が 70%程度であることがわかる。また、30℃以上の温度では、水素濃度の増加とともに、水素酸化における転化率が大きくなっている。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示されている。図 3 には、重水素の酸化実験の結果を示す。水素の触媒酸化の場合と同様に、30℃以上の温度では、重水素濃度の増加とともに、重水素酸化における転化率が大きくなっていることがわかる。これらのことから、水素と重水素に共通して、水素同位体濃度の変化が反応速度に与える影響することがわかった

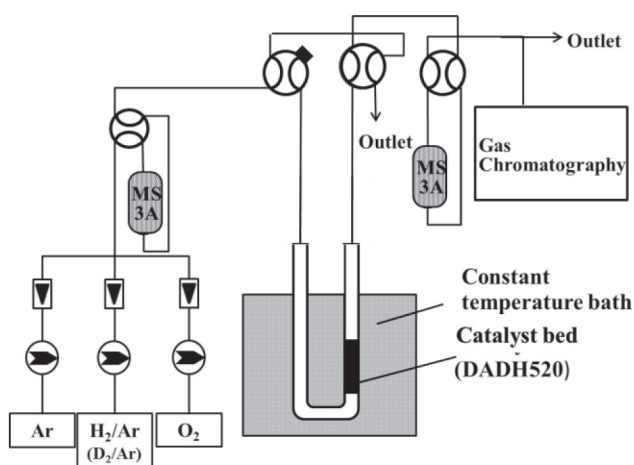


図 1 実験装置概略図

表 1 実験条件

	DASH520		
O ₂ 濃度 [%]	5	10	20
H ₂ 濃度 [ppm]	1000-7500		
D ₂ 濃度 [ppm]	1000-7500		

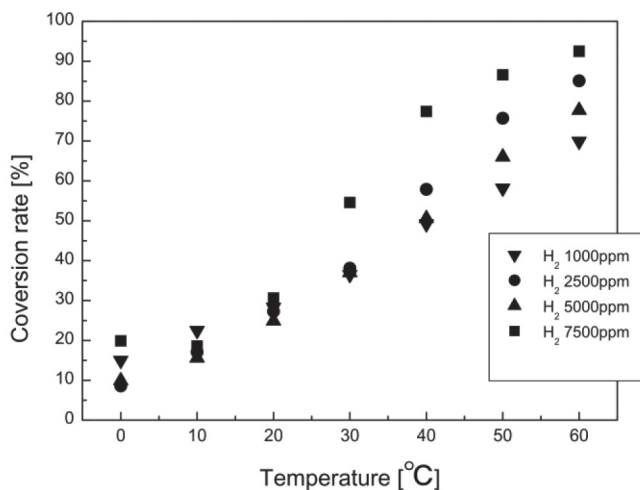


図 3 水素の触媒酸化における転化率

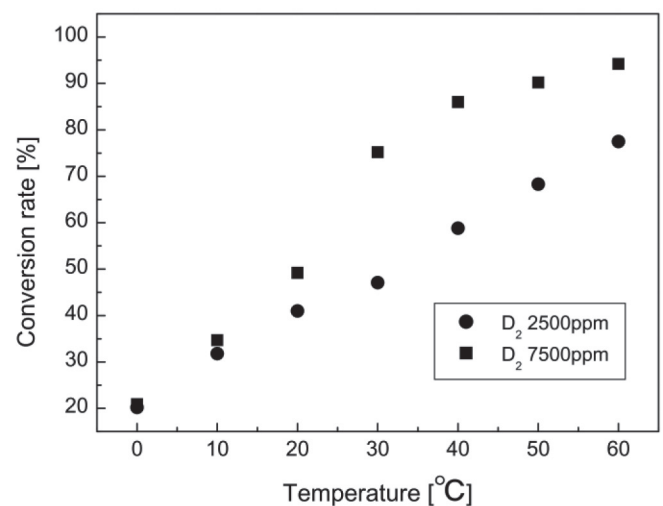


図 4 重水素の触媒酸化における転化率

図4には、水素濃度が1000ppmにおいて、酸素濃度を变化させた場合の触媒酸化における水素の転化率を示す。図に示されるように、酸素濃度を5%まで低下させると、酸素濃度が20%（空気の組成と一致する）の場合と比較して、水素の転化率が大きく増加した。酸素濃度が10%の場合と20%の場合の比較では、酸素濃度が10%の方が水素の転化率が大きくなるものの、差はそれほど大きくなかった。ただし、これらの結果から、酸素濃度も水素同位体の触媒酸化速度に影響をあたえることがわかった。

【まとめ】

本年度の成果は、以下のようにまとめられる。

- ◆エネイーケムキャット製のDASH520触媒におけるの水素酸化特性を、水素と重水素の濃度を变化させて調べた。
- ◆実験結果より、触媒充填層に導入するガス中の水素同位体の濃度が低下すると、反応率が減少することがわかった。
- ◆さらに、酸素濃度を变化させて、水素の触媒酸化特性を調べたところ、酸素濃度も水素の触媒酸化に影響をあたえることがわかった。

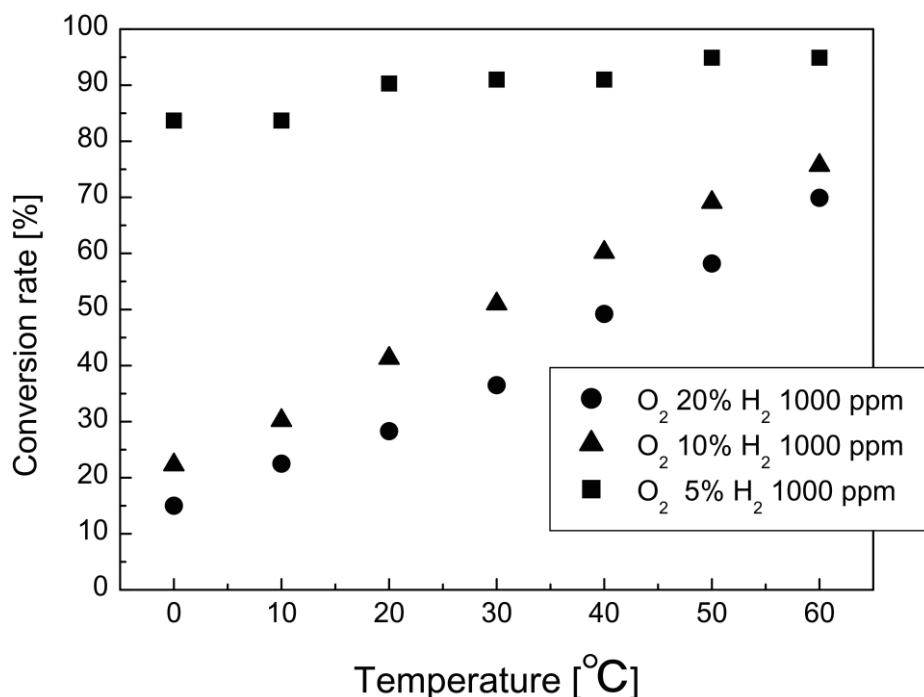


図4 1000ppm 水素の触媒酸化に与える酸素濃度の影響

炉内材料による水素同位体の保持に対するプラズマ曝露の影響

九州大学応用力学研究所 徳永 和俊

1. 目的

核融合炉では、第一壁・ブランケット及びダイバータの表面は、燃料であるトリチウムを含む水素同位体及び核融合反応で発生する中性子、ヘリウムが照射される。特に、トリチウムの第一壁・ブランケット及びダイバータアーマ材における材料表面からの注入、保持、拡散、透過現象は、燃料制御、トリチウムリテンション、安全性、また、これによるトリチウム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。さらに、実機プラズマ装置の第一壁表面では、プラズマ粒子照射及び熱負荷を受けると共に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は将来の核融合炉実機装置で発生する現象を予測するためには必要である。本研究では、九州大学応用力学研究所の球状トカマクQUEST装置において各種の条件でプラズマ照射された試料に対して、トリチウムの吸収・保持特性を調べ、実機プラズマ照射効果を明らかにすることを目的とする。これまで、QUEST装置において真空容器壁（室温及び100℃）表面に試料(SUS316L)を長期設置し、プラズマ放電実験を行った試料の表面分析及びトリチウム曝露実験を行い、再堆積層の形成とトリチウム吸蔵の関係を明らかにした。特に、昨年度の研究では、トリチウムの曝露温度が350℃の高温の場合や試料がタングステン(W)の場合の実験を行う等実験条件を広げ、より原型炉に近い条件でのデータを取得した。本研究では、さらに、組成、厚みの異なる再堆積層についても実験を進め、これらの関係の詳細を明らかにする。また、大気等に晒すことなく直ちにトリチウムガスに曝露してトリチウムの保持挙動を評価した場合と比較することにより、トリチウム保持挙動及ぼす大気曝露の影響を評価する。

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、富山大学水素同位体科学研究センターの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 β 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、T濃度は5%の条件で曝露実験を実施した。これまでに、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℃排気、350℃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℃排気、100℃曝露に加え、400℃排気、350℃曝露、第9サイクル(2012年11月取り付け、2013年3月取り出し)の試料について壁温度と同じ100℃排気、100℃曝露の条件で実験を行った。本年度は、この第9サイクルの試料に対して、さらに400℃排気、350℃曝露の条件のT曝露実験について報告する。

3. 結果

第9サイクル時に設置したSUS316L及びWの試料表面には、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400°C排気、350°C曝露後冷却、T回収、イオンポンプによる排気後(曝露終了後から15時間55分後)及び、その後、合計大気中7日保管後のIP測定結果を図1に示した。曝露後のSUS316L及びWでは、それぞれ、真空容器壁設置試料では未設置試料の7.0倍及び11.3倍、さらに分析のためスパッターされた部分では、2.1倍及び3.7倍のTが検出された。これまでの実験と同様に堆積層が形成されることによりTの保持量は大幅に増加することがわかった。また、7日後では、SUS316L及びWでは、それぞれ、最初のIP分析時と比較し、未設置試料では1.0倍及び0.77倍、設置試料では0.88倍及び0.71倍、さらに分析のためスパッターされた部分では、0.91倍及び0.73倍のTが検出され、SUS316Lの未設置試料以外はTの保持量が減少するが、その割合は試料により異なることがわかった。このTの減少は大気中での保管による同位体交換によるものと考えられ、その減少量についても堆積層の膜質、構造、組成等が影響しているものと考えられる。さらに、BIXS測定では、表面近傍に保持されているTから放出される β 線により発生するArからの K_{α} 線と共に、それぞれ、Fe、CrやWの特性X線や深部にTが存在することに由来するプロファイルを持つ制動X線が検出され、表面近傍だけではなく、さらに深部にTが拡散し保持されていることがわかった。図2には、これまでのIP測定からT量を算出した結果を示した。堆積層の膜質、構造、組成及び曝露温度がT保持量に大きな影響を与えていることがわかった。また、真空容器壁材が金属材の場合においても、水素や真空中の残留ガスであるOやCが表面を構成する金属元素と共堆積することにより再堆積層が形成され、Tの保持量を大きく増大させることが明らかとなった。

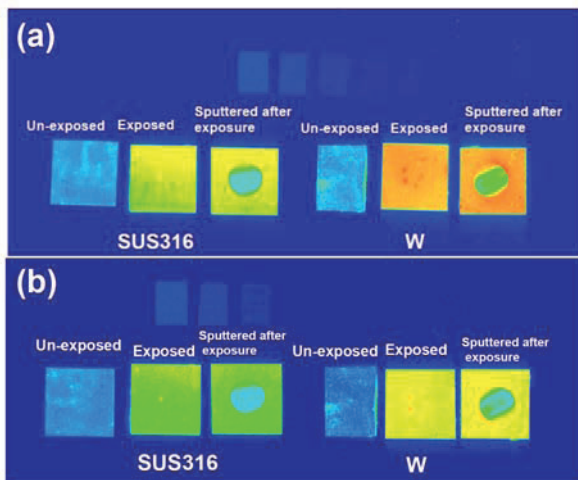


図1 第9サイクルに真空容器壁に設置された試料(SUS316L及びW)のT曝露(400°C排気、350°C曝露)後のIP測定結果、曝露終了後から15時間55分後(a)及び大気中7日保管後(b)

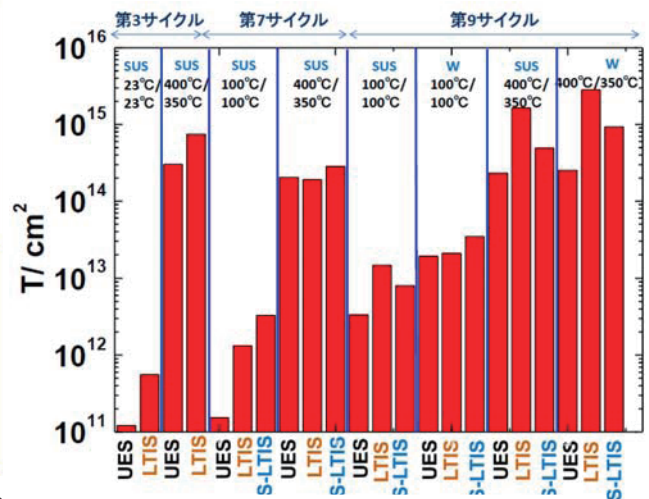


図2 IP測定から算出したT保持量 (UES:未プラズマ曝露試料、LTIS:長期壁設置試料、S-LTIS:長期壁設置試料のスパッター部分)

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, Effects of plasma exposure on tritium behavior of long term installed samples on first wall in spherical tokamak QUEST, 21th International Conference on Plasma Surface Interaction, 26-30, May, 2014, Kanazawa, Japan

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には高融点・低スパッタ率のタングステン(W)の利用が考えられているが、炉運転中にはプラズマから漏洩した高エネルギーの水素同位体や炭素(C)、ヘリウム(He)等が照射され、W中に照射欠陥を生じる。W中の照射欠陥は水素同位体捕捉サイトとして働くため水素同位体滞留量が増加することが考えられる。特にCはW-C混合層の形成、HeはHeバブルといった特徴的な照射欠陥を生じるため水素同位体滞留量の大きな変化が予想される。これらの照射された高エネルギー粒子による影響を理解することはヘリカル炉における水素同位体リサイクリングの観点から非常に重要である。また、ヘリカル炉運転中においてプラズマ対向壁の温度は500°C以上の高温になることが予想され、熱影響があたえる欠陥挙動の変化に関する理解が必要になる。そこで、本研究では高温におけるC⁺-He⁺同時照射にて生じる欠陥の水素同位体捕捉影響の系統的な理解を目的とし、He⁺照射により欠陥を導入後、各温度にて焼鈍を行うことによりHe⁺照射影響およびHe⁺照射試料にあたえる熱影響を明らかにした。

[実験]

試料としてアライドマテリアル社製の歪取り加工済みW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、室温にて照射エネルギー3.0 keV He⁺、フルエンス 1.0×10^{21} He⁺ m⁻²までHe⁺照射を行った試料に対して873 K, 1173 Kの温度にて焼鈍を行った。重水素イオン照射を室温、照射エネルギー3.0 keV、フラックス 1.0×10^{18} D⁺ m⁻² s⁻¹にてフルエンス 1.0×10^{22} D⁺ m⁻²まで行い、昇温脱離法にて試料中の重水素滞留挙動を評価した。また、He⁺照射後各温度で焼鈍を行った試料にたいして表面欠陥形成状態を明らかにするため九州大学にて透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

[結果・考察]

図1に1173 Kまでの加熱によるHe⁺照射Wの転位ループとHeバブル変化についてまとめた。He⁺照射した試料では1173 Kまでの加熱においては、ピンング効果^[1]により転位ル

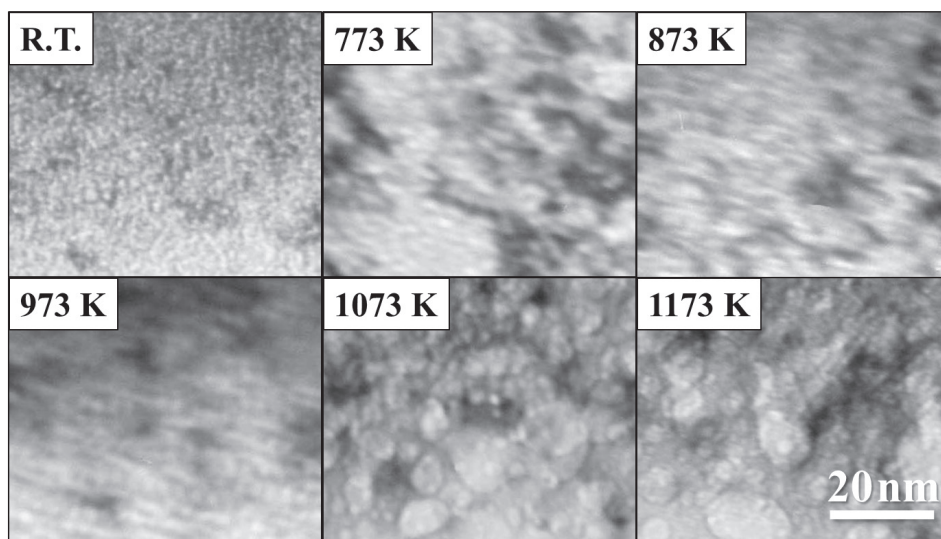


図1 加熱によるHe⁺照射WのHeバブル変化

ープは消滅しないことが確認された。また、He バブルは室温では直径 1 nm 程度であったが、1073 K 以上での加熱により 10 nm 以上に大きく成長することが示された。図 2 に室温にて $\text{He}^+ \text{-D}_2^+$ 分割照射した W における D_2 TDS スペクトルを示す。スペクトルは4つの Peak で構成されており、それぞれ Peak 1 は表面吸着[2]および He バブル、Peak 2 は転位ループ[3]、Peak 3 は原子空孔[3]、Peak 4 はポイドからの D 放出[4]と帰属した。図 3 にて He^+ 照射後、焼鈍を行った試料における D_2 TDS スペクトルを示す。Peak 1 における D 放出量は未照射試料と比較して He^+ 照射試料では約 1.6 倍まで増加することがわかった。しかし、1173 K までの加熱により He バブルは大きく成長したにもかかわらず、重水素放出挙動に顕著な違いはみられなかった。このことは He バブルの成長や大きさは重水素滞留挙動に大きく影響を与えないことを示唆していると考えられる。

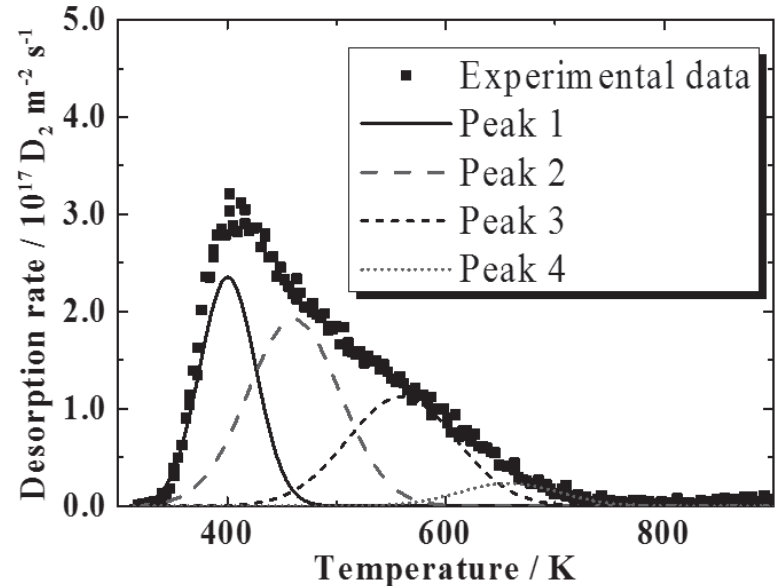


図2 室温にて $\text{He}^+ \text{-D}_2^+$ 分割照射した際の TDS スペクトルおよび Peak 分離結果

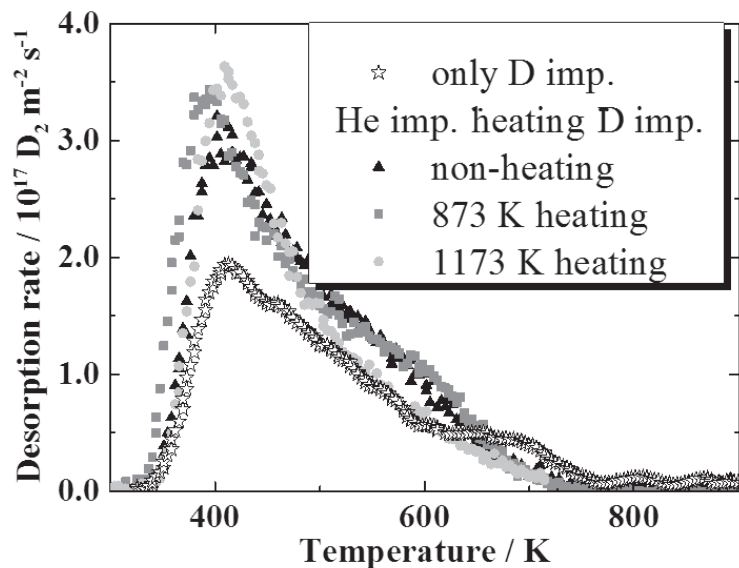


図3 1173 K まで各温度にて焼鈍を行った He 照射 W における D_2 TDS スペクトル

- [1] I.-S Kim et al., J. Nucl. Mater., 280, 264-274 (2000).
- [2] O. V. Ogorodnikova et al., J. Nucl. Mater., 313-316, 469-477 (2003).
- [3] H. Eleveld and A. van Veen, 191-194, 433-438 (1992).
- [4] G.N. Luo et al., Fusion Eng. Des., 81, 957 (2006).

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

1. 研究目的

長時間放電が頻繁に行われる LHD や QUEST の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化学組成や結晶構造、内部欠陥を持つようになり、それに伴って粒子循環過程や材料の健全性も大きく変化する。特に、粒子循環過程の理解と制御が重要な定常放電運転にとってはプラズマ対向面の化学組成分析は研究の第一歩となる。しかしながら、プラズマ対向壁の PWI による材料特性の変化は場所依存性が強く多くのプローブ試料を用意し分析する必要がある。本共同研究では迅速な元素分析が可能なグロー放電分光分析法 (GD-OES) を用いてこれらの大量のプローブ試料を分析し両装置における PWI について多くの知見を得てきた。本年度は LHD の C17、C18 及び QUEST の 2013AW、2014SS の各キャンペーンにおいてそれぞれの装置のプラズマ対向面に固定し長期にプラズマ曝露した各種プローブ試料の GD-OES 分析を行った。本稿では紙面の制約もあり、LHD C17 でプラズマ曝露されたステンレス鋼 (316LSS) に保持されている He の分析結果を中心に報告する。

2. 実験結果と考察

核融合炉環境下でプラズマ対向壁が受ける He プラズマ照射効果は重大な懸念事項の一つであるが、He を用いたグロー放電洗浄や長時間放電が頻繁に行われる LHD においても顕著な He 照射効果が起こっている。LHD と核融合炉 (実験炉) では当然 He 線束や壁温度が異なるため、LHD の結果を直接炉環境に当てはめることは出来ないが、実験室実験では得られない実機ならではの貴重な情報が期待できる。

図 1 は損耗ドミナントな領域で表面が常に直接プラズマの影響を受け続けた 316LSS 試料 (LHD のプラズマ対向壁と同じ材料、運転中の温度は 100 °C 以下) の断面組織を示す透過電子顕微鏡写真である。最表面の 1-3nm 程度の領域は C や再堆積した Fe、Cr などの金属元素が積もり形成された金属酸化物や炭化物のナノ結晶、非晶質炭素などが混在した混合層となっている。この層の下は本来のステンレス鋼であるが、激しい局所歪 (帯状の黒く見える領域) とナノサイズの He バブル (ドット状の白色像) が発生している。深くなるにつれて歪は減少するがバブルの発生は深さ約 30nm の領域まで見られる。因みに大きな歪が溜まっている表面直下層の硬度は W の場合、本来の硬度の 7 倍に達しており他に類を見ない現象が起こっている。

このような硬化を起こす原因を探るため残留 He 量を GD-OES で測定した。図 2 は損耗ドミナント領域に置かれた 316LSS における残留 He のスパッタリング時間依存性 (即ち深さ依存性) を示したものである。比較のために 2keV-He⁺を室温で 3x10²⁰He⁺/m²照射した 316LSS 試料のデータも示した。大量のバブルが発生しているなど構造が複雑であるためスパッタリング時間から深さを正確に求めることは難しいが、スパッタリング速度は大体 20~25nm/s 程度と考えられる。He イオン照射材においては、He は飛程 (約 10nm) を中心にほぼ理論通り分布しているのに対して、LHD プラズマ曝露材では表面直下約 5nm 以下の領域に強く局在し He と金属原子比は約 45%に達している。He 濃度(y)のスパッタリング時間(t₁)依存性は $y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1}$ で良く近似できる。長時間側で一定値 (y₀) に収斂するのはステンレス鋼の構成元素である Cr の信号強度の裾部分が He の信号強度と重なっていることが原因であり、He の濃度は急激に減少していることがわかる。本来室温においても高い移動度を持つ He であるが、その大半は表面の極近傍に形成される激しい歪場やバブルによって捕捉されていることがわかる。He が極限的に蓄積した大量のナノバブル、弱いながら大量の He を捕捉している強歪場が転位の運動を妨げ硬度を異常に高くしていると考えられる。

最近 LHD で行われた高温 W 試料 (600°C) の He プラズマ曝露実験によって表面の He 損傷層を通り抜けた He が深部にまで拡散しバブル等の格子欠陥を作ることが確認されている。プラズマ対向壁の温度が高い炉環境では考慮しなければならない重要な現象である。

GD-OES データ及び TDS データより求めた残留 He 量はせいぜい $10^{21}\text{He}/\text{m}^2$ 程度であり、プラズマ曝露が行われたキャンペーン中に試料に入射した He 量と比べると桁違いに少ない。良く知られているように He は線量が低い時 ($<1 \times 10^{21}\text{He}/\text{m}^2$) はその殆どが材料中に捕捉されるが、バブルの形成など表面損傷が飽和状態になると、蓄積速度は急激に減少し、イオンエネルギーにも依存するが線量が $10^{22}\text{He}/\text{m}^2$ 近くなると滞留量は飽和する。この現象が起こるメカニズムについては次の 3 つの可能性が考えられる。①バブルが連結し表面への抜け道ができることによって滞留量が一定に保たれる。②He のエネルギーが高い場合 (数 100eV 以上) にはスパッタリング損耗も同時に起こり、表面原子が剥ぎ取られると同時に He も放出される。線量が $10^{22}\text{He}/\text{m}^2$ を超えると表面は徐々に後退するものの表面直下層には常に一定の He が存在する定常状態となる。③古くから良く知られているように He の滞留が多すぎるとバブル内の内圧が限界値に達するとバブルが繋がることによってプリスターが発生し、表面は膨らみあるいは剥離する。プリスターが発生し剥離すると He を大量に保持した層は失われ新たに現れた表面を通して He の蓄積が始まる。この剥離/蓄積のプロセスを繰り返すことによって滞留 He 量は一定に保たれる。図 2 からわかるように LHD プラズマ曝露試料では He の最も激しく蓄積されている領域は深さ 5nm 以下であり直径数 10nm 程度のプリスターが発生する可能性がある。実際、表面には直径数 10nm 程度の窪みが一面に形成されており、プリスタリングによる表面剥離が起こっていることを示唆している。上記の三つの過程は何れも LHD において可能なものであり、LHD におけるプラズマ対向面ではこれらが同時に起こっているものと考えられる。

3. まとめと今後の方針

損耗ドミナント領域に置かれたステンレス鋼に滞留する He 量は $10^{21}\text{He}/\text{m}^2$ 程度でその大半は厚さ 5nm 以下の強歪層領域に局在する。入射する He の大半が飛程の短い低エネルギー粒子であることに加え、再放出、スパッタリング損耗、プリスタリング損耗によってこのような定常的な蓄積形態が形成されたものと考えられる。

プリスタリングによる表面剥離現象は材料の健全性、炉におけるトリチウムリテンション、光反射率 (ミラー) 等に少なからぬ影響を与える可能性がある。このような視点からの検討を更に進めていきたい。また、炉環境で問題となる高温 (500~600°C) での現象には He の長距離拡散に伴う材料特性の更なる劣化も予想される。中性子照射効果との相乗作用等は重要な検討課題である。

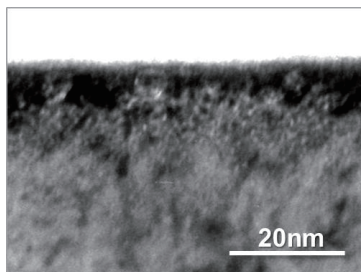


図1 He 損傷組織の断面 TEM 写真

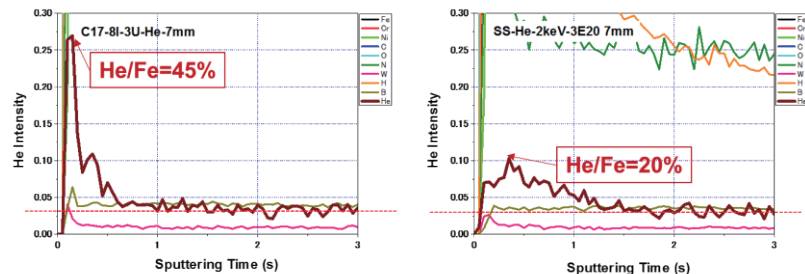


図2 損耗ドミナント領域の 316LSS における He の深さ分布 (左) と 2keV-He⁺を $3 \times 10^{20}\text{He}^+/\text{m}^2$ 照射した 316LSS における He の深さ分布 (右)

富山大学水素同位体科学研究センター
平成26年度 共同研究成果報告書

平成27年4月28日 印刷

平成27年5月29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3190

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