

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289335

研究課題名(和文)炉内材料の表面堆積物によるトリチウム保持機構の解明

研究課題名(英文)Studies on tritium retention in surface deposition layers of plasma-facing materials

研究代表者

松山 政夫 (MATSUYAMA, MASAO)

富山大学・研究推進機構水素同位体科学研究センター・その他 客員教授

研究者番号：90135004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、核融合炉内での粒子制御やメンテナンス作業時における安全対策の検討に資するために、プラズマ対向材料のトリチウム捕獲・脱離挙動に関する基礎的データベースの構築を目的として、トリチウム保持量を非破壊で評価し得る「新規 線誘起X線測定装置(Advanced-BIXS)」を構築し、その適用性を調べた。構築されたAdvanced-BIXSを用いて、加熱排気、トリチウム曝露及びX線スペクトル測定までの一連の操作において試料を大気にさらすことなくトリチウム保持量を測定し、Advanced-BIXS測定装置の適用性・有効性を確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, to contribute the consideration of safety measures in maintenance work and fuel control in a fusion reactor, the advanced beta-ray-induced X-ray spectrometry (Advanced-BIXS), which is able to evaluate nondestructively tritium retention in a material in vacuum, was established and its applicability has been investigated. Purpose of the present study was to establish the Advanced-BIXS and basic database on trapping and release behavior of tritium by using it. The applicability and availability of the Advanced-BIXS was examined by measuring tritium-containing samples without air exposure during a cycle of vacuum heating, tritium exposure and measurements of an X-ray spectrum emitted from a sample.

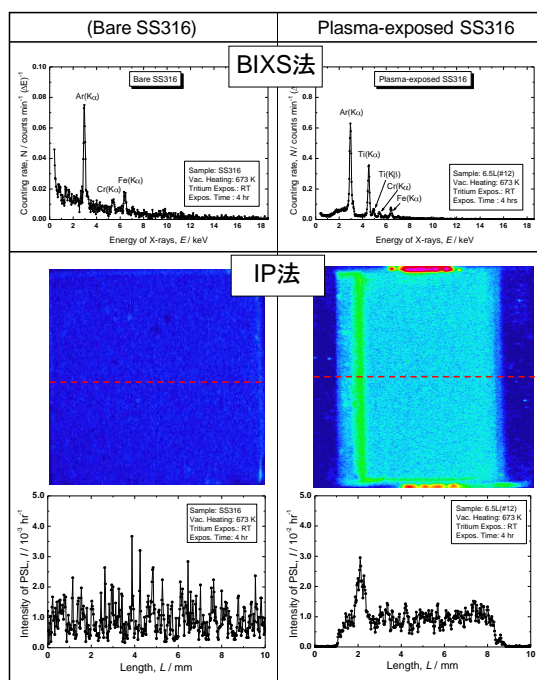
研究分野：核融合工学

キーワード：トリチウム 保持量 非破壊測定 新規BIXS 核融合炉材料

1. 研究開始当初の背景

核融合燃焼プラズマの実証を目的としたITERを初めとして将来のDEMO炉において大量に使用される高濃度トリチウムの安全性及び経済性を考慮すると、核融合炉システム内で多用される金属材料の内部と共に表面層のトリチウムインベントリーの低減策及び評価技術に関する検討は極めて重要な課題である。特に、炉内材料の表面は燃料粒子を初めとして、ヘリウム、中性子及び炉内不純物粒子による照射を受けて化学的・物理的侵食や再堆積による表面改質が起こり、トリチウムの吸着状態や保持量に大きく影響する。

このような影響を調べた一例を下の図に示す。これは核融合科学研究所・大型ヘリカル実験装置(LHD)内の壁にステンレス鋼試料を固定して1サイクル間プラズマ実験に曝露してトリチウム保持量の変化を調べたものである¹⁾。プラズマ曝露後に400℃で加熱排気し、室温でトリチウムガスに曝露して試料表面に保持されたトリチウムの保持状況をβ線誘起X線計測法(BIXS法)及びイメージングプレート(IP法)で観測した。IP法はトリチウムの二次元分布を評価できる。なお、比較のためにプラズマに曝露されていない試料(Bare SS316)を同時にトリチウムガスに曝露して得られた結果も示してある。IP法で測定した画像中の破線部はトリチウム濃度の線分析位置を示し、その分析結果は画像の下に示されている。2つの試料の測定結果から明らかなのは、①プラズマに曝露することによりトリチウムの保持量が著しく増大(約10倍)する、②試料表面の堆積層にはホウ素、炭素及び酸素の他にチタン、クロム及



び鉄が含まれている、③1枚の試料サイズが極めて小さい(10×10 mm)にもかかわらずトリチウム分布の不均一性(最大3倍の濃度差)が見られる。図には示されていないが、試料表面からのトリチウムの脱離によって、その分布状態が時間と共に変化することが判明している。このようなトリチウム保持量や分布状態の変化は、プラズマ曝露に伴う表面層の損耗のみならず、炉内材料成分の堆積やその物理的・化学的状態が関与していると考えられる。しかし、詳細な保持機構は未だ十分に理解できておらず、トリチウムの安全性確保のためには種々の分析法を駆使してトリチウムの捕獲サイトやその化学的性質を総合的に理解することが不可欠である。

一方、トリチウムは低エネルギーのβ⁻線($E_{av}=5.7\text{keV}$)を放出する放射性同位元素であり、その保持量の定量的評価には他の水素同位体(軽水素及び重水素)とは異なる計測・評価技術が要求される。また、材料表面に高濃度のトリチウムが保持されているような状態では、測定の際に分析機器等の汚染を起こす可能性があり、安全性を十分に配慮した計測・評価技術が要求される。このような観点より、研究代表者はトリチウムの新規計測・評価手法として、β⁻線と材料との相互作用によって発生するX線をプローブとした計測法を検討し、被検材料を非破壊で調べることが可能なβ線誘起X線計測法(BIXS法)を開発し²⁾、高効率測定に向けて改善を行ってきた。適用例を左の図に示した。

BIXS法は、被検材料の表面層及びバルクに保持されているトリチウム量及び深さ分布を非破壊かつ同時に評価し得る特長を有している。更に、材料の表面層や内部の元素分析も同時に行い得る。特に、表面層の構成元素に対しては敏感であり、元素分析用として従来から使用されているオージェ電子分光法と類似の情報が得られる。但し、オージェ電子分光装置にトリチウム保持試料を導入すると、トリチウムによる検出器等の汚染が起こるため、トリチウム含有試料を分析することは困難である。

2. 研究の目的

これまでのBIXS装置では、安全性を考慮して、トリチウムの曝露終了後に一晩真空排気を行い、その後試料を曝露装置から取り出して測定を行なわざるを得なかった。このため曝露直後のトリチウム保持・脱離状況を測定することが出来ず、かつ表面の炭素や酸素の影響を評価することも不可能であった。一方、これまでの研究から金属材料の表面には構成元素以外に酸素や炭素が存在し、表面層におけるトリチウムの大量保持の特異性と密接な関係を持っていることが推定されているが、その詳細は明らかになっていない。

これらのことを解明するためにはトリチウム曝露直後の試料を *in-situ* に測定でき、かつ炭素(K_{α} : 0.277 keV)や酸素(K_{α} : 0.525 keV)からの低エネルギー特性X線を測定できるような高感度 BIXS システムを構築することが不可欠となる。

このような観点より、本研究の目的は、通常の表面分析機器の利用と共に *in-situ* 測定が可能な高感度 BIXS システムを構築し、表面層に含まれる元素の組成及びその化学的狀態とトリチウム保持挙動との関連性を解明し、トリチウムの安全対策及び除染技術の確立に資することである。

3. 研究の方法

本研究は、研究代表者によって開発された新規のトリチウム非破壊測定技術である BIXS 法を改良し、トリチウム曝露後の試料を大気に曝すことなく保持量を評価して表面層におけるトリチウムの保持機構を解明しようとするものである。本研究での実施内容は次の3つに大別される：

- (1) トリチウムの *in-situ* 測定が可能な新規の高感度 BIXS(Advanced-BIXS)システムの構築
- (2) プラズマ曝露した材料の表面層に保持されたトリチウム量の *in-situ* 分析
- (3) トリチウム曝露試料の加熱排気に伴うトリチウム保持量変化の *in-situ* 分析

先ず、Advanced-BIXS システムを構築し、これによりトリチウムを曝露した材料表面の炭素等の低原子番号元素を定量的に評価するための技術を確認する。この測定技術に基づき、プラズマ曝露試料の表面層構成元素の組成とトリチウム保持量との関連性やトリチウム曝露したステンレス鋼の加熱排気に伴う保持量変化を調べ、炉内材料の表面層におけるトリチウム保持機構を検討した。

4. 研究成果

① Advanced-BIXS システムの構成

種々の金属材料をトリチウムガスに曝露した後、大気に曝すことなくトリチウム保持量を評価できるようにするため、図1に示すような測定システムを設計した。本システムでは、トリチウム曝露試料を大気に曝すことなく真空又はアルゴン雰囲気中で測定できる

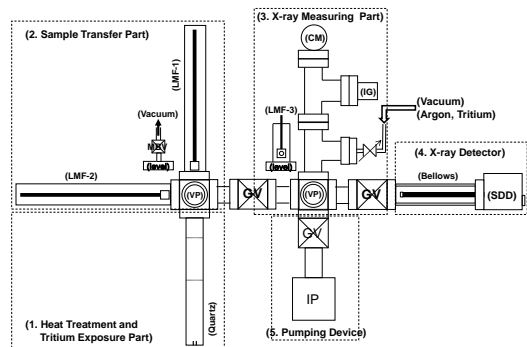


図1. Advanced-BIXS システムの概略図

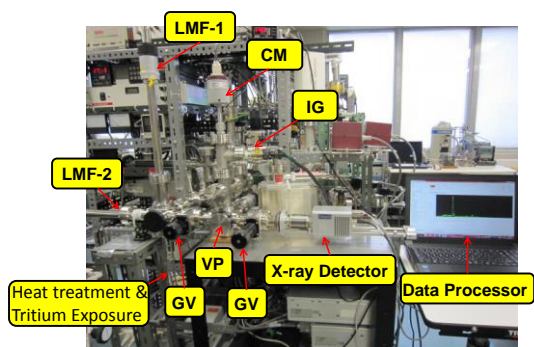


図2. 製作された Advanced-BIXS システムの写真

ようにするために、X線検出器の素子が真空フランジを介して超高真空装置内に挿入されている。

X線検出器には SGX Sensortech 社製の SiriusSD-30133LE-ES を選択した。本研究で採用した検出器の大きな特長は4つあり、① X線検出素子 (Silicon Drift Detector: SDD) の厚みが 450 μm 、面積が 30 mm^2 と小型であり、ペルチエ素子で冷却できるために液体窒素が不要、② SDD は真空装置内に挿入可能、③ X線入射窓には 1 μm 以下の極薄のポリマー膜が採用されているため 1 keV 以下の低エネルギー領域のX線も測定可能、④ エネルギー分解能が高い、などが挙げられる。

毎回の測定時の試料位置を固定するために試料保持用直線導入機(LMF-3)が取り付けられている。更に、試料移動用としては2個の直線導入機(LMF-1 及び LMF-2)を取り付けており、試料の加熱排気及び移動操作が真空装置内でできるようになっている。トリチウム曝露試料からのトリチウムの脱離によるX線検出器の汚染を防止するために、X線測定部には圧力計とともにイオンポンプを接続しており、真空又は低圧状態での測定が可能である。

② Advanced-BIXS システムの基本的性能

図2にアルゴン雰囲気中でX線スペクトルを測定した例を示す。測定試料は LHD において1サイクルのプラズマ実験に曝露したステンレス鋼にトリチウムガスを 350°Cで曝露したものである。なお、図中の数字は各ピークのチャンネル数を示す。本スペクトルでは

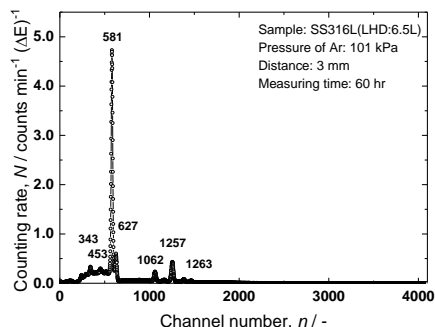


図2. X線スペクトルの測定例

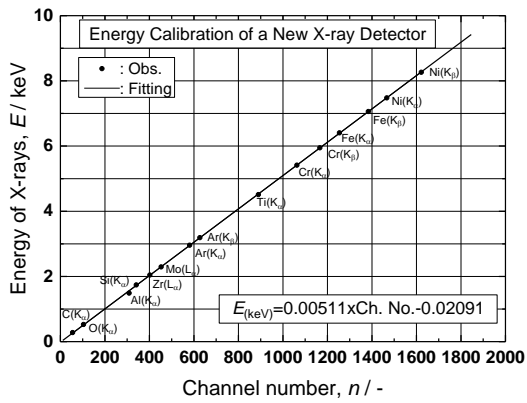


図3. SDD 検出器のエネルギー校正曲線

小さいピークを含め 12 本が観測された。これらのピークは試料の表面に吸着及び表面層に吸収されたトリチウムからの β^- 線によって誘起された特性 X 線である。581 チャンネルの最も強くシャープなピークは試料表面に吸着したトリチウムを測定するために使用したアルゴンの特性 X 線 ($\text{Ar}(K_{\alpha})$: 2.96 keV) である。その他の小さいピークはステンレス鋼の成分元素に対応している。

X 線検出器の重要な特性としてエネルギーの比例性及び分解能である。前者の特性を調べるために、トリチウムを含む種々の材料を測定し、チャンネル数とエネルギーの関係を示す校正曲線を作成した。その結果を図3に示す。図より明らかなように、0.25~8 keV の範囲において極めて良好な直線性 (1 チャンネル当たりのエネルギー幅 (ΔE) は 5.1 eV に相当) が得られ、本 X 線測定装置は当初の要求性能を有していることが知られた。

得られたエネルギー校正曲線を用いて図2の横軸をエネルギーに変換し、観測ピークからエネルギー分解能 (Energy Resolution: R) を調べた。分解能は着目するピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) とピークエネルギーとの比 ($R = \text{FWHM}/E$) で示される。低エネルギー領域の分解能の測定には通常 ^{55}Fe から放射される γ 線のエネルギー (5.899 keV) の FWHM が利用されるので、これに最も近いエネルギーとして 6.404 keV の $\text{Fe}(K_{\alpha})$ ピークについて調べたところ FWHM は 137 eV であり、 $R = 2.14\%$ であった。ちなみに $\text{Ar}(K_{\alpha})$ の FWHM は 101 eV、 $R = 3.42\%$ となりエネルギー依存性を示した。これらの分解能は、

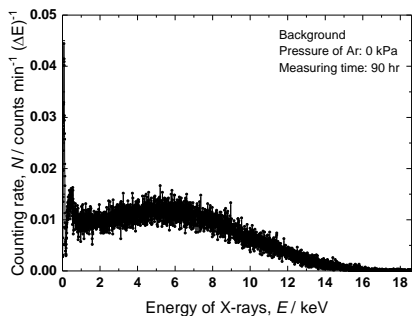


図5. 真空状態でのバックグラウンド

図4で示すように、従来 BIXS 測定に使用

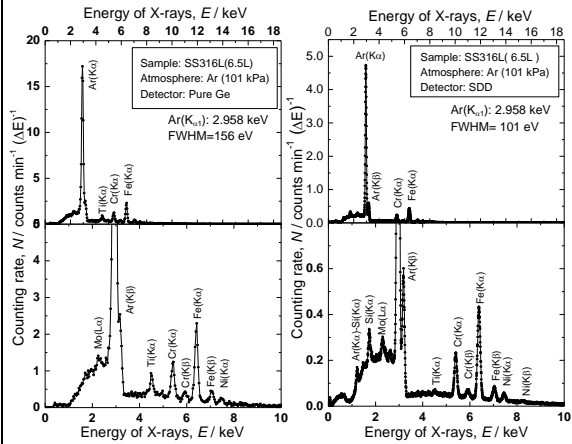


図4. 2種類の X 線検出器による X 線スペクトルの比較: 左は Ge 検出器、右は SDD 検出器

してきた Ge 検出器と比較して十分に良好である事が判明した。即ち、X 線スペクトル測定に対して SDD 検出器が十分適用可能であると結論した。

測定感度はバックグラウンドレベル (BGL) に強く依存するが、X 線測定部を真空状態にした場合とアルゴンガスが充填されている場合では異なる可能性がある。図5は真空状態での BGL を測定した結果である。1 keV 以下の領域での BGL は幾らか高いが、それ以上のエネルギー領域では毎分 0.01 カウント (0.01 cpm) 程度であり、測定限界は X 線のエネルギーにもよるが 5×10^{-3} cpm 程度であることが判明した。

③ 試料と X 線検出器の配置に関わるアルゴンの圧力依存性

トリチウムを吸着・吸収した試料からは、トリチウムの存在場所に依存して β^- 線、特性 X 線及び制動 X 線が放出されるが、これらを効率良く測定するためには測定試料と X 線検出器との間隔を最適化する必要がある。特に表面層に存在するトリチウムを定量するための動作気体として導入されるアルゴンガスの圧力依存性を予め評価しておく必要がある。 β^- 線はアルゴンガス原子との相互作用によって $\text{Ar}(K_{\alpha,\beta})$ の特性 X 線に一部転換さ

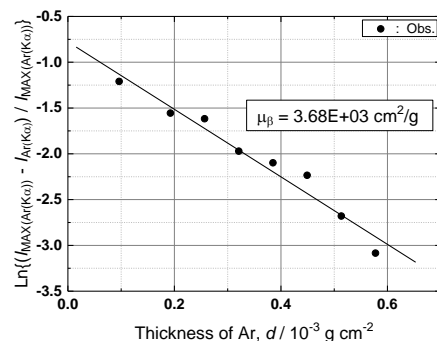


図6. $\text{Ar}(K_{\alpha})$ への転換に対するアルゴンガスの圧力依存性

れ、その強度は試料表面から放出される β 線の強度、即ち表面に吸着しているトリチウム原子数に比例する。特性X線への転換割合はアルゴンガス中での吸収割合に依存する。

当該測定にはグラファイトにトリチウムイオンを照射した試料を用いた。試料ホルダーとSDD検出器前面との間隔は3 mmに固定した。測定結果を図6に示す。なお、横軸の圧力はアルゴンガスの密度を 1.78 mg/cm^3 (273K, 101 kPa)とした時の(間隔×密度)に変換されているが、この積は圧力に比例する。アルゴンガスの圧力増加と共に特性X線強度は増大し、約30 kPa程度で飽和傾向を示した。即ち、 β 線がアルゴンガス中での最大飛程に達したことを示している。このような圧力依存性より β 線の吸収係数を算出できるが、図中に式で示したように、その値は $3.68 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ となった。

④ 低エネルギー領域($E < 1 \text{ keV}$)における特性X線強度の圧力依存性

材料表面のトリチウム保持量測定のためにアルゴンガスを導入するが、これにより試料内部から放出される低エネルギーの特性X線が光電効果により一部吸収される。この影響を評価するために、幾つかの元素から放出されるX線の透過率に対するアルゴンガス圧力依存性を計算により求めた。その結果を図7に示す。図より明らかな様に、炭素($\text{C}(\text{K}_\alpha)$: 0.277 keV)や酸素($\text{O}(\text{K}_\alpha)$: 0.525 keV)からのX線は10 kPa以下の圧力でも吸収が著しく大きいため透過率が小さくなるが、アルゴンや鉄

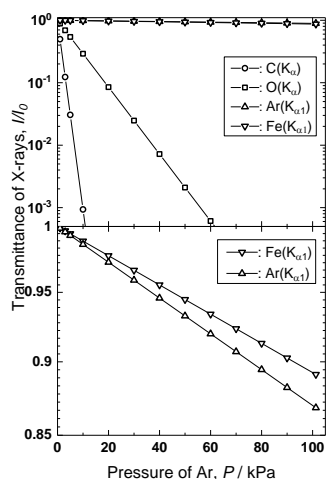


図7. X線の透過率に対するアルゴンの圧力依存性

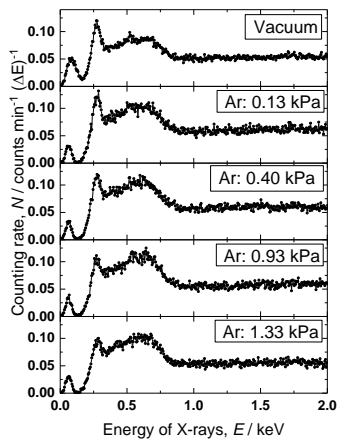


図8. PMMA 試料で観測されたX線スペクトルの圧力依存性

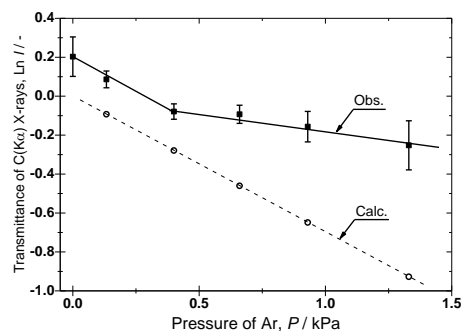


図9. トリチウムガスに曝露されたステンレス鋼で観測されたX線スペクトル

等の3 keV以上のX線は100 kPaの雰囲気でも86%以上の透過率が得られ、感度良く測定可能であることが判明した。

1 keV以下の領域では特性X線強度がアルゴンガスの圧力に大きく依存するため、その挙動をトリチウムで標識されたアマシャム製ポリメチルメタアクリレート($(\text{T-C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$: PMMA)線源を用いて調べた。アルゴンの圧力を0~1.33 kPaの範囲で変えた時に観測されたX線スペクトルを図8に示す。1 keV以下の領域において数本(0.08, 0.27, 0.52 keV)のピークが観測された。低エネルギー側からそれぞれをピーク1、2及び3とする。ピーク1は電気的なノイズによるものであり、ピーク2は $\text{C}(\text{K}_\alpha)$ 、ピーク3は $\text{O}(\text{K}_\alpha)$ の特性X線に帰属された。

ピーク2の強度に対するアルゴンの圧力依存性を調べた結果を図9に示す。なお、0.270 keVの光子に対する質量吸収係数から計算によって求めた圧力依存性についても示してある。図より明らかなように、0.5 kPa以下では計算値による透過率の傾きと良い一致を示したが、それ以上の圧力では異なる傾きの圧力依存性を示した。即ち、ピーク2の強度変化は $\text{C}(\text{K}_\alpha)$ の特性X線によるものと言える。同様の圧力依存性を $\text{Fe}(\text{K}_\alpha)$ ピークについても調べたところ、計算値との良い一致を示し、アルゴン雰囲気でも観測される強度変化を評価可能であると言える。

⑤ 加熱排気に伴うトリチウム保持量変化のin-situ分析への適用

トリチウム曝露試料としては核融合実験装置等の構造材として使用されているステンレス鋼(SS316)を用いた。トリチウムガス曝露直後のX線スペクトルを図10に示す。図2に示したステンレス鋼試料に対するX線スペクトルと基本的なピークは同じであるが、全体的な強度及びピークの強度比が異なっている。即ち、清浄なステンレス鋼表面にトリチウムガスを曝露した場合に、表面のトリチウム保持量が約1/50程度まで減少し、かつ表面の保持量は内部の量に対して低下することが知られた。

この試料を室温から773Kまで真空中で段階的に加熱し、図中に示した各特性X線の β

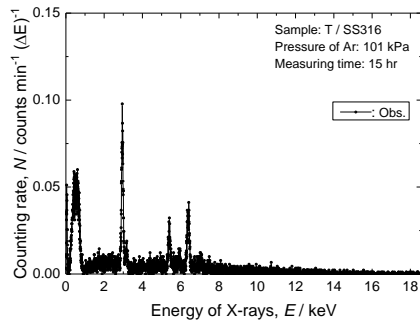


図 10. トリチウムガスを曝露したステンレス鋼で観測された X 線スペクトル

ーク強度の変化を調べた。その結果を図 1 1 に示す。温度上昇とともに最も低温から減少し始めるのは Ar(K_{α})ピークであり、最初に表面のトリチウムが脱離していることを示している。逆に最も高温まで変化しないのは Cr(K_{α})ピークであった。更に、Ar(K_{α})ピークの強度は当初の曝露温度以上に加熱したところで再び増大し、773K の最終温度で大きく低下した。これは試料内部のトリチウム濃度が低下したことによる。このような加熱排気-測定サイクルに伴う表面及び内部のトリチウム保持量の挙動は Advanced-BIXS 法によって初めて明らかにされたものである。

<引用文献>

- ① M. Matsuyama et al., *J. Nucl. Mater.*, **417** (2011) 900-903.
- ② M. Matsuyama et al., *J. Nucl. Mater.*, **290-293** (2001) 437-442.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Matsuyama and S. Abe, Advanced β -ray-induced X-ray spectrometry for non-destructive measurement of tritium retained in fusion related materials, *Fusion Engineering and Design*, in press. (doi:10.1016/j.fusengdes.2015.11.020)
- ② M. Matsuyama, M. Kondo, N. Noda, M. Tanaka, K. Nishimura, Isotope Effects on Desorption Kinetics of Hydrogen Isotopes Implanted Into Stainless Steel by Glow Discharge, *Fusion Science and Technology*, **67** (2015) 471-474.
- ③ M. Matsuyama, S. Abe, K. Nishimura, N. Ashikawa, Y. Oya, K. Okuno, Y. Yamauchi, Y. Nobuta, A. Sagara, Tritium Retention on the Surface of Stainless Steel Samples Fixed on the Plasma-Facing Wall in LHD, *Plasma and Fusion Research: Regular Articles*, Vol. **9** (2014) 3405135

[学会発表] (計 7 件)

- ① M. Matsuyama and S. Abe, Tracking of Tritium Retention in Stainless Steel by BIXS, *Asia-Pacific Symposium on Tritium Science (APSOT-1)*, November 1-5, 2015, Mianyang,

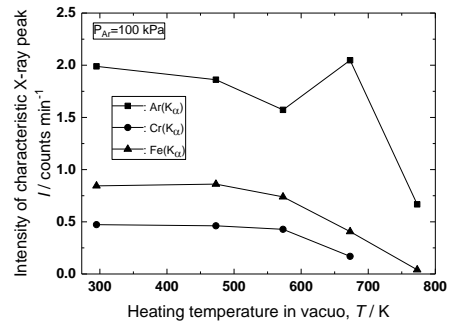


図 1 1. 加熱排気に伴うピーク強度の変化

Sichuan, China

- ② M. Matsuyama and S. Abe, Advanced β -Ray-Induced X-ray Spectrometry for Non-destructive Measurement of Tritium Retained in Fusion Related Materials, 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, September 14-18, 2015, Jeju Island, Korea
- ③ M. Matsuyama, M. Kondo, N. Noda, M. Tanaka and K. Nishimura, Thermal desorption behavior of hydrogen isotopes implanted by glow discharge, *Korea-Japan Tritium Joint Workshop*, July 14-16, 2014, NFRI (Daejeon), Korea
- ④ S. Abe and M. Matsuyama, Effects of Helium Irradiation for Tritium Retention in Stainless Steel, The 24th International Toki Conference (ITC-24) on Expanding Horizons of Plasma and Fusion Science through Cross-Fertilization, November 4-7, 2014, Ceratopia Toki, Toki-city, Gifu, Japan
- ⑤ S. Abe and M. Matsuyama, Tritium Retention in Stainless Steel Pre-irradiated with Helium, November 11-18, 2014, TOKI MESSE Niigata Convention Center, Niigata, Japan
- ⑥ M. Matsuyama, M. Kondo, N. Noda, M. Tanaka and K. Nishimura, Isotope Effects on Desorption Kinetics of Hydrogen Isotopes Implanted into Stainless Steel by Glow Discharge, 10th International Conference on Tritium Science and Technology, October, 21-25, 2013, Nice Acropolis France
- ⑦ M. Matsuyama, S. Abe, K. Nishimura, N. Ashikawa, Y. Oya, K. Okuno, Y. Yamauchi, Y. Nobuta and A. Sagara, Tritium retention on stainless steel surface exposed to plasmas in LHD (III), 23rd International Toki Conference on Large-scale Simulation and Fusion Science, November 18-21, 2013, Ceratopia Toki, Toki-city, Gifu, Japan

6. 研究組織

研究代表者

松山 政夫 (MATSUYAMA Masao)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授
研究者番号：90135004