

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：13201

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19055002

研究課題名（和文）トリチウムの透過漏洩と汚染・除染

研究課題名（英文）TRITIUM PERMEATION, CONTAMINATION AND DECONTAMINATION

研究代表者

波多野 雄治 (HATANO YUJI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号：80218487

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、核融合炉システムからのトリチウム（T）漏洩を制御するための学術基盤構築である。鉄鋼材料配管を透過するTは元素状（HT）と内部被曝リスクが高い水蒸気状（HTO）に大別できるが、材料表面のFe水酸基濃度を低減すると水蒸気状でのT透過を抑制できることを見出した。また、複雑形状へ適用可能な湿式法による酸化物系透過抑制被膜形成技術の開発に取組み、透過速度を $1/10^4$ に低減することに成功した。加えて、炉心材料が中性子照射を受けると著しくT蓄積量が増大することを見出し、照射欠陥と水素同位体の結合エネルギー等を定量的に評価すると共に、HやDに照射欠陥を占有させることでT除染効率を著しく向上できることを見出した。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to gain an understanding of tritium (T)-material interactions to minimize uncontrolled tritium emissions from fusion reactors. The main chemical forms of T permeating steel pipes are HT and HTO, and the latter has a far higher risk of internal exposure. We found that the fraction of HTO was able to be reduced by reducing surface coverage of Fe hydroxides. Developments of wet-chemical methods to prepare ceramic permeation barrier coatings enabled reduction in permeation rate to $1/10^4$. Retention of T in tungsten being a leading candidate of plasma-facing material was found to increase significantly with neutron irradiations. Important parameters for assessment of T inventory in a reactor core such as binding energy between T and radiation defects were quantitatively evaluated. Heat treatments under the presence of H and/or D were proposed for efficient decontamination of neutron-irradiated tungsten.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	29,800,000	0	29,800,000
2008年度	32,400,000	0	32,400,000
2009年度	24,400,000	0	24,400,000
2010年度	23,300,000	0	23,300,000
2011年度	8,100,000	0	8,100,000
総計	118,000,000	0	118,000,000

研究分野：水素同位体科学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：核融合、トリチウム、水素、放射性同位体、放射線、同位体効果、透過、除染

1. 研究開始当初の背景

核融合炉システムからのトリチウム(T)の漏洩は、作業者の安全および核融合炉の社会的受容性に直結する極めて重要な問題である。Tの漏洩経路としては、(1) 運転時における高温配管材料中の透過、(2) システム開放時や炉外取出し時における材料からの放出・移行、などが考えられる。これらの漏洩プロセスはいずれも材料の表面状態やバルク中の拡散挙動に敏感に依存する現象であり、これまでも軽水素Hや重水素Dを用いた研究がなされてきた。しかし、内部被曝リスクに大きな影響を与えるTの放出化学形(主にはHTとHTOだが、後者の方がはるかに人体中に残留しやすい)を支配する因子や、より積極的にT放出を抑制する技術に関する知見は不十分であった。また、核融合炉特有の照射環境が材料中のT挙動に及ぼす影響はほとんど理解されていなかった。国際熱核融合実験炉ITERの建設・運転を目前に控え、また原型炉の設計に向け、その解明が急務となっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、核融合炉システムから作業環境および一般環境へのT漏洩を制御するための学術的基盤を構築し、ITERおよび原型炉における作業者の内部被曝の抑制および原型炉建設に対する社会的受容性の確保に資することである。これらの目的を達成するため、T移行を理解・制御する上で特に重要な下記の研究を進める。

- (1) 材料からのT放出・移行速度および化学形と、これら支配する因子の解明
- (2) 高温材料中のT透過抑制技術の開発
- (3) 材料の汚染防止技術および除染技術の開発

3. 研究の方法

上記課題(1)については、Tシステム主要構成材料である鉄鋼材料に注目し、高濃度DTガスに曝露した試料中のT分布をエッチング法やイメージングプレート(IP)法で調べると共に、T放出速度およびD、Tの透過速度を放出化学形ごとに測定した。並行してX線光電子分光(XPS)法、赤外分光(FT-IR)法等による表面分析を実施し、化学的表面状態や吸着種を調べた。これらの結果より、T放出速度および化学形を支配する因子を考察した。

課題(2)については、複雑形状の配管部材等への施工を考慮し、鉄鋼材料表面に湿式法(ディップ法および電気化学法)で透過抑制被膜を形成する技術の開発研究を推進した。ラマン分光法やX線回折(XRD)法等で形成さ

れた被膜の結晶構造等を調べると共に、H₂およびD₂ガスを用いて透過速度を測定した。また、高濃度DTガスに曝露し、T滞留量やT雰囲気下での健全性を評価した。

課題(3)に関しては、最も高濃度のT汚染が予測されるプラズマ対向材料(PFM)に着目した。現在、タングステン(W)がPFMとして有望視されているが、核融合中性子の照射を受け内部に欠陥が形成されると、その捕獲効果によりT滞留量が増大する可能性がある。そこで、高エネルギーイオンにより照射欠陥を導入したW試料をDTおよびD₂ガス、プラズマ等に曝露し、TやDの滞留特性や放出特性を詳細に調べた。また、研究代表者および分担者の一部が参画している日米科学技術協力事業核融合分野TITAN計画で得られた中性子照射試料に関するデータを後述のマルチスケールモデリングにより解析し、照射欠陥と水素同位体の結合エネルギー等を定量的に明らかにした。加えて、汚染材料中のT濃度測定法、および真空加熱やH₂雰囲気加熱等の除染法の検討を行った。

以上のような実験室規模で得られるT放出挙動に関する知見と、大型プラズマ装置中のT挙動の整合性を確認するため、核融合科学研究所大型ヘリカル装置LHDでの重水素実験を念頭に、真空容器排気系へのT移行量を連続的に定量評価可能なT回収システムを設計した。加えて、分子動力学法、モンテカルロ法、数値解析法等に基づくマルチスケールモデリングにより、原子スケールでの理解に基づくTの透過・漏洩モデルを構築し、シミュレーションコードを開発した。また、空孔型照射欠陥と水素同位体との相互作用エネルギーを体系的に整理した。

4. 研究成果

得られた成果の大部分は既に論文として公表されているので、ここでは主な成果についてのみを報告する。

- (1) 材料からのT放出・移行速度および化学形と、これら支配する因子の解明

Tシステムの主要構成材料であるSUS316ステンレス鋼を高濃度DTガスに曝露し、その後のT放出挙動を室温~300°Cにおいて大気中、真空中、不活性ガス気流中等の広範な雰囲気下で調べたところ、大部分のTがHTOの状態では放出されることがわかった。また、その放出速度はバルク中の拡散過程により支配されていた。図1は曝露直後および真空中にて150°Cで3時間加熱したのちのT深さ方向分布である。加熱後はバルク中に明確な濃度勾配が形成されており、このことから、放出速度が拡散過程に支配されていること

が確認できる。一方、表面近傍には高濃度に T が集積している。より広範な温度範囲で D 透過実験を行った結果を図 2 に示す。300°C 以下の領域では T 放出実験同様に水蒸気状での脱離が支配的であり、温度の上昇に伴い元素状へと移行した。

XPS 法や FT-IR 法による表面分析の結果、DT ガスおよび D₂ ガスに曝露した試料の表面には Fe 水酸化物が形成されており、透過化学形が大きく変化した 300°C 付近で Fe 水酸化物の分解が起こることがわかった。すなわち、図 1 に見られる表面 T 濃縮は主には Fe 水酸化物としての捕獲によるものであり、Fe 水酸化物の分解および表面 O-T と気相中の水蒸気 H₂O の同位体交換により HTO が放出されたことが明らかとなった。以上のことから、Fe 水酸化物が形成されない表面組成・温度・気相中水蒸気分圧であれば T による表面汚染および HTO としての放出を低減できると結論した。実際に、SUS316 ステンレス鋼を厚さ 50 nm 程度の Cr₂O₃ 層で被覆することで表面汚染を低減できることを確認した。

(2) 高温材料中の T 透過抑制技術の開発

まず、比較的成膜技術が確立しているめっき法で作製した金属膜の効果を調べた。膜材料には水素同位体透過率が低い Au、Cu、Al を用いた。フェライト鋼上に厚さ 10 μm の膜を形成したのち、300~550°C で D₂ ガスを用いて透過実験を行ったところ、Au が最も高い透過抑制能を示し、300°C では透過速度を 1/10³ 程度に減少させることができた。しかし、高温ではより低い透過抑制能しか得られなかった。また、他の材料ではバルク材の水素同位体透過速度から期待されるほどの透過抑制能は得られなかった。めっき膜が緻密ではなく、開気孔を通して D₂ 分子が基板へ到達したためと考えた。同様に水素同位体透過率が低い W についても、プラズマ溶射膜の透過抑制能を調べた。この場合も溶射膜の緻密性が低かったため、十分な透過抑制能は得られなかった。

以上の結果を踏まえ、湿式法による酸化物被膜形成技術の開発研究を進めた。被膜材として、比較的鉄鋼材料と熱膨張率が近く、また中性子吸収断面積が小さく低放射化材料である ZrO₂ を選択した。まず、ディップ法による成膜を試みた。本法はコロイド溶液（ゾル）中への試料の浸漬と乾燥を所定の回数繰り返したのち、大気中で焼成するという比較的単純な方法であるが、図 3 に示すように均一性の高い膜が得られた。焼成温度は基板であるフェライト鋼の組織に影響を与えないよう 550°C とした。ラマン分光法や XRD 法で結晶構造を調べたところ、準安定な正方晶 ZrO₂ が形成されていることがわかった。

図 4 に H₂ 透過実験の結果を示す。上流側の

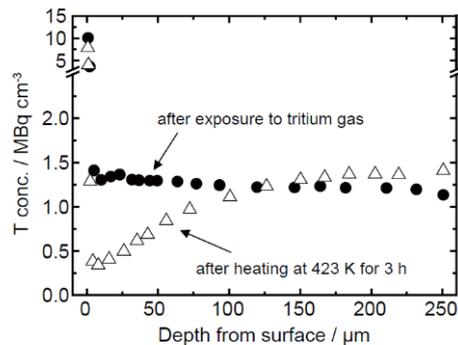


図 1 DT ガスへ曝露した直後および真空中で 150°C に 3 時間加熱した後の SUS316 ステンレス鋼中の T 濃度深さ方向分布。

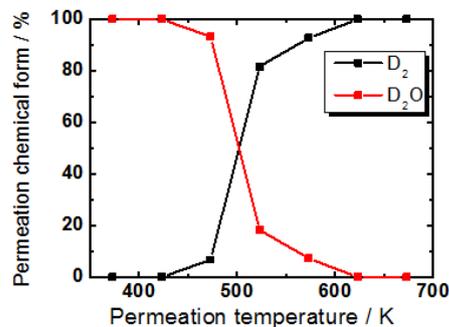


図 2 SUS316 ステンレス鋼を透過する D の放出化学形の温度依存性。

圧力は 0.1 MPa とした。浸漬-乾燥処理の回数に依存して膜厚が変化するが、透過抑制能は膜厚と共に増大し、膜厚 120 nm の場合にはフェライト鋼の想定使用温度全範囲 (300~550°C) にわたり透過速度を約 1/10⁴ に低減することができた。また、透過実験は数週間~数カ月に及ぶが、その間に試料温度を変化させても顕著な劣化は見られなかった。ただし、1 回の浸漬-乾燥工程には約 2 時間を要するので、T システムを構成する全ての材料に 50 回程度の浸漬-乾燥処理を施すことは容易ではない。そこで、より迅速に ZrO₂ 膜を形成する手法として電気化学法にも取り組んだ。まずディップ法で比較的薄い膜を形成したのち、試料を硝酸 Zr エタノール溶液中に浸漬し、カソード側へ分極することで水酸化 Zr 層を堆積させた。その後、同様に 550°C で焼成した。図 5 は水素透過実験の結果である。ディップ法で成膜した場合と比べるとやや劣るものの、300~550°C において透過速度を約 1/10³ に低減できており、また透過実験中に劣化も見られず、電気化学法も透過抑制膜形成法として有望であると結論した。

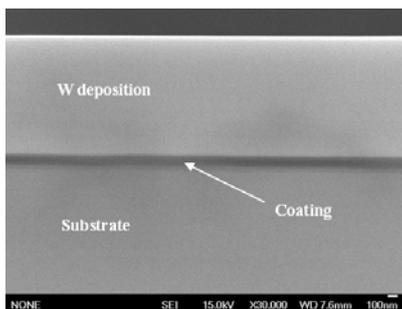


図3 ディップ法で形成した ZrO_2 被膜の断面走査電子顕微鏡写真。上部 W 層は集束イオンビーム装置での断面加工時に ZrO_2 被膜を保護するためのもの。

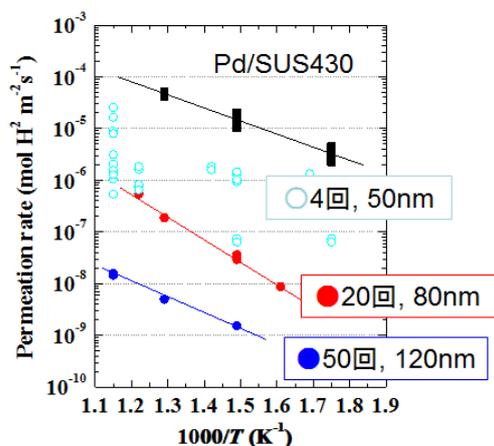


図4 ディップ法で ZrO_2 被膜を形成した SUS430 フェライト鋼中の水素透過速度。

図6はディップ法で ZrO_2 層を成膜した試料を 300°C で DT ガスに曝露したのち、IP 法で被膜中の T 濃度分布を測定した結果である。T 濃度の多きな偏りは見られず、このことから ZrO_2 被膜の均一性が高いことがわかる。比較のため、緻密なバルク焼結体(立方晶イットリア安定化ジルコニア、YSZ)を同等条件で DT ガスに曝露した結果も示している。ディップ法で成膜した ZrO_2 層中の T 濃度(数百 ppm)は、緻密な焼結体中の値(ppb)と比較して桁違いに高いことが明らかとなった。このような T 濃度の著しい違いは、高い水素同位体透過抑制能を有する ZrO_2 膜においても結晶粒界や微細な気孔等の欠陥が存在し、これら欠陥に T が捕獲されていることを示している。膜厚と共に透過抑制能が増大したのは、被膜表面から被膜/基板界面まで貫通している欠陥の密度が減少したためと考えられる。なお、本法で形成した ZrO_2 被膜は $100\sim 200\text{ nm}$ と比較的小さな膜厚で十分高い透過抑制能を発揮するため、上述の濃度程度まで T が蓄積してもシステム全体の T 滞留量に与える影響は小さいことがわかった。モンテ

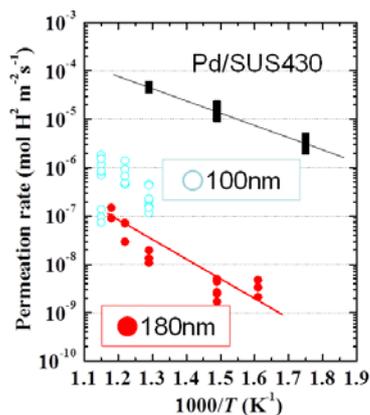


図5 ディップ法および電気化学法で ZrO_2 被膜を形成した SUS430 フェライト鋼中の水素透過速度。

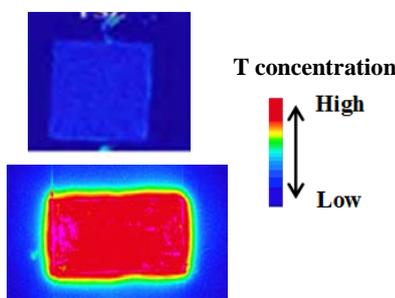


図6 DT ガスに曝露した緻密 YSZ(上)およびディップ法による ZrO_2 被膜(下)の IP 像。

カルロ法で被膜破損の影響を評価したところ、十分な透過抑制能の維持のためには、99.99%以上の被覆率を保つ必要があることがわかった。

(3) 材料の汚染防止技術および除染技術の開発

上述のように、最も高濃度の T 汚染が懸念される PFM 中の T 蓄積機構と除染技術について研究を進めた。図7は、現在最有力候補と考えられている W を、 300°C で高濃度 DT ガスに曝露した上で T 濃度分布を IP 法で測定した結果である。20 MeV の W 自己イオンで 0.5 dpa まで照射し深さ約 $2\ \mu\text{m}$ の領域に欠陥を導入した場合と、非照射の場合を比較している。照射領域で明らかに T 濃度が増大しており、照射欠陥による捕獲が W 中の水素同位体滞留量を支配することがわかる。既知濃度の T で標識された標準サンプルとの比較や、 D_2 ガス曝露材を用いた核反応法による測定などから、照射領域中の水素同位体濃度は $1\text{ at}\%$ に達することが明らかとなった。仮の話であるが、ITER 程度の大きさの装置のプラズマ対向面全面を厚さ 1 mm の W で覆い、そこに $1\text{ at}\%$ 程度の T が滞留すると、その総量は数百 PBq 程度に達することになる。従って、滞留

量を正確に見積もると共に、T 除去技術を確認することは重要な課題である。

照射欠陥等の捕獲サイトが水素同位体により占有される確率 θ_t は、W 結晶格子中に固溶する水素同位体の濃度の関数として次式のように表される。

$$\theta_t / (1 - \theta_t) = \theta_L \exp(E_{bin} / kT) \quad (1)$$

ここで、 θ_L はW結晶中の格子間位置の占有率、 E_{bin} は捕獲サイトと水素同位体の結合エネルギー、 T は温度である。欠陥に捕獲されている水素同位体濃度と固溶濃度の相関を測定すれば E_{bin} の値が得られるが、プラズマやイオン照射下では固溶濃度が表面状態に敏感に依存して同一条件下でも大きく変化するため、この測定は容易ではない。一方で、ガス曝露下での固溶濃度 C_s は圧力 P と溶解度 K_s により決定される($C_s = K_s P^{1/2}$)。そこで異なる温度・圧力条件下で照射試料をD₂ガスに曝露し、照射領域中のD濃度変化を核反応法で求めたところ、比較的強い捕獲サイトの E_{bin} が1.4 eV程度であることがわかった。TITAN 計画で得られた中性子照射材(0.025 dpa)についても、同程度の値であった。

図8は上述の E_{bin} の値を用いて式(1)より核融合炉環境下でのT蓄積を予想したものである。表面再結合係数1と示した結果は、Anderlら[Fusion Technology, 21(1992)745-752]によって実験的に求められた値を用いて計算したものである。Anderlらが報告している表面再結合係数は清浄表面で予測される値よりも桁違いに小さく、表面汚染の影響を受けているため、表面再結合係数2ではそれより10⁶倍大きな値(それでも清浄表面よりは著しく小さな値)を用いて見積もった。比較的表面を清浄に保った状態にて600℃程度で使用すれば、T蓄積量を大きく低減できる可能性がある。逆により低温で、かつ表面汚染が厳しい状況下で使用せざるを得ない場合には、T蓄積に注意する必要がある。

T蓄積が避けられない場合も想定し、T除去法の検討を行った。まず、通常用いられる真空中での熱処理について検討したが、照射欠陥の捕獲効果により実効的拡散係数が著しく減少しているため、400~500℃程度での加熱ではT除去が困難であることがわかった。そこで、捕獲サイトを他の水素同位体で埋めることで、除去したい水素同位体すなわちTの実効的拡散係数を増大させることを考えた。図9はDを吸蔵させた照射W試料を真空中あるいは0.1 MPaのH₂ガス中で400℃に10時間加熱した後のD深さ方向分布である。H₂ガス中では、Hが照射欠陥を占有することで明らかにDの脱離が促進されている。同様に、Tの除去効率もH、Dを共存させることで著しく増大するはずであり、T除染法として有望であると結論した。

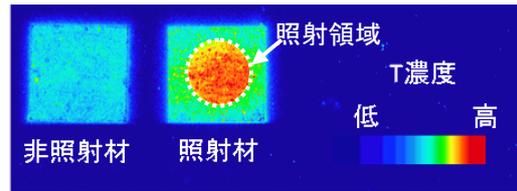


図7 300℃でDTガスに曝露したW試料のIP像。右：20 MeV Wイオン照射材(0.5 dpa)、左：非照射材

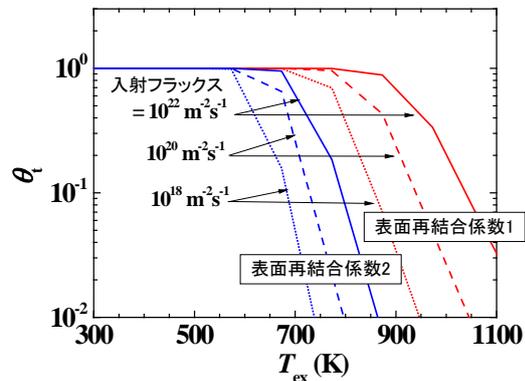


図8 捕獲サイト占有率の温度および入射フラックス依存性。水素同位体と捕獲サイトの結合エネルギーを1.4 eVとして計算した。

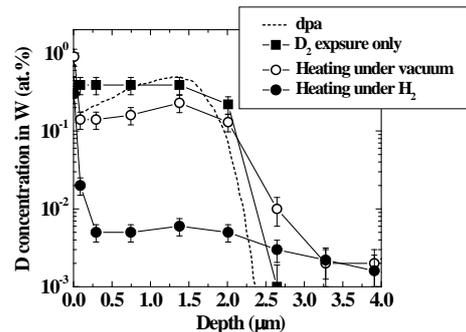


図9 照射WにDを吸蔵させたうえで、真空中あるいは0.1 MPaのH₂ガス中で加熱処理を行った後のD深さ方向分布。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計71件)

- ① Y. Hatano, K. Zhang, K. Hashizume, Fabrication of ZrO₂ coatings on ferritic steel by wet-chemical methods as a tritium permeation barrier, Phys. Scr., 査読有, T145, 2011, 014044.
- ② Y. Oya, M. Shimada, M. Kobayashi, T. Oda, M. Hara, H. Watanabe, Y. Hatano, P. Calderoni, K. Okuno, Comparison of deuterium retention for ion-irradiated and neutron-irradiated

tungsten, Phys. Scr., 査読有, T145, 2011, 014050.

- ③ Y. Ozeki, Y. Hatano, H. Taniguchi, M. Matsuyama, Influence of chromium oxide layer on surface tritium contamination of type 316 stainless steel, Fusion Sci. Technol., 査読有, 60, 2011, 1499.
- ④ Y. Asakura, M. Tanaka, T. Uda, H. Ogawa, S. Takami, Y. Oya, K. Okuno, S. Fukada, Design of gaseous tritium recovery system applying commercially available membrane type dehumidifier, J. Nucl. Sci. Technol., 査読有, 46, 2009, 641-647.
- ⑤ S. Naoe, Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe, M. Matsuyama, Transport of tritium in SS316 at moderate temperatures, Fusion Sci. Technol., 査読有, 54, 2008, 515-518.

[学会発表] (計 199 件)

- ① Y. Hatano, Effects of neutron and ion irradiations on retention of hydrogen isotopes in tungsten, 15th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, 2011 年 10 月 17 日, チャールストン, 米国.
- ② Y. Hatano, Wet-chemical methods for fabrication of tritium permeation barrier coatings, 13th Int. Workshop Plasma-Facing Materials & Components for Fusion Applications and 1st Int. Conf. Fusion Energy Materials Science, 2011 年 5 月 12 日, ローゼンハイム, ドイツ. (招待講演)
- ③ S. Tanaka, Strategy of energy development and progress of fusion research, 3rd China-Japan Workshop on the Tritium and Breeding Blanket Technology, 2010 年 6 月 21 日, 昆明. (招待基調講演)
- ④ T. Oda, Effect of permeation barrier on tritium leakage through metallic materials, 9th Int. Symp. Fusion Nuclear Technology, 2009 年 10 月 12 日, 大連.
- ⑤ H. Nakamura, Effect of welding and coating on deuterium permeation through F82H, 14th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, 2009 年 9 月 9 日, 札幌市.

[図書] (計 1 件)

波多野雄治、日本金属学会、日本金属学会
第 1 分科会シンポジウム「核融合システムにおける材料開発課題-キーテクノロジーは何か-」テキスト、2010.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 金属表面への被膜生成方法
発明者: 波多野雄治、張 鯤
権利者: 富山大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-166165
出願年月日: 平成 21 年 7 月 14 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://tritium.nifs.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多野 雄治 (HATANO YUJI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・
教授

研究者番号: 80218487

(2) 研究分担者

鳥養 祐二 (TORIKAI YUJI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・
准教授

研究者番号: 80313592

赤丸 悟士 (AKAMARU SATOSHI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・
助教

研究者番号: 10420324

大矢 恭久 (OYA YASUHISA)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号: 80334291

小田 卓司 (ODA TAKUJI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 40436556

田中 知 (TANAKA SATORU)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 10114547

中村 博文 (NAKAMURA HIROFUMI)

日本原子力研究開発機構・核融合研究開発
部門・研究主幹

研究者番号: 20354615

朝倉 大和 (ASAKURA YAMATO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授
研究者番号: 00342642