

平成22年5月13日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560826

研究課題名（和文） 核融合炉システム用トリチウム低吸着・低溶解材料の探索

研究課題名（英文） Research and development of a functional material with low adsorption and solubility of tritium for fusion systems.

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

研究成果の概要（和文）：トリチウムガスに曝されても吸着・吸収による汚染が起こり難い材料の探索を目途として、銅基合金材料表面への吸着及び内部への溶解挙動を調べた。表面層にトリチウム高濃度領域が存在したが、内部は表面層に比べ1/1000以下の濃度であり、ステンレス鋼に対する溶解度の約1/300であった。この際の溶解熱は17 kJ/molとなり、純Cuに対する報告値の約1/3に低下した。即ち、本合金が有望な候補材になり得る事が知られた。

研究成果の概要（英文）：To develop a new functional material applicable for tritium handling devices, behavior of adsorption on the surface and dissolution into the bulk of tritium has been examined using copper-based alloy. It was found that although fairly high concentration appeared in surface layers, tritium concentration in the bulk was below 1/1000 than that on the surface, and it was lower than 1/300 in comparison with the solubility in stainless steel. Heat of solution of tritium was 17 kJ/mol, and it reduced to about 1/3 by alloying with beryllium. It was seen, therefore, that the present alloy plays a role as a promising material for tritium handling devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：高濃度トリチウム、メモリー効果、吸着量、溶解度、銅基合金

## 1. 研究開始当初の背景

核融合炉では大量のトリチウム及び重水素が燃料として使用されるが、これらは何れも常温で気体であり散逸性が高く、広い酸素濃度範囲で僅かな火源により爆発的燃焼を起こす。この様な性質に加えて、トリチウムはβ

線を放出するという特異性があり、天然には殆ど存在しないため、安全閉じ込めと同時に燃料として有効利用するための技術的検討が必要不可欠である。

核融合炉内への燃料供給はトリチウムプラントが担うが、プラントから炉内に供給され

るトリチウムは回収—精製—分離—貯蔵過程を経て再び供給プロセスに戻される。即ち、核融合炉の運転と同時に炉内及びプラントの燃料配管内をトリチウムが駆け巡る。従って、トリチウムは各種の金属及び非金属材料の表面と接触し、それぞれの材料表面の物理的・化学的性質に応じた吸着・溶解現象が起こる。

この際の吸着量及び溶解量はトリチウムが接触する材料の種類や温度条件等に依存して大きく変化するが、何れにしても核融合炉システムではトリチウムが接触する面積は膨大であり、全吸着量及び溶解量も膨大となる。従って、トリチウムのインベントリー低減、有効利用、除染操作、廃棄物処理及び安全性確保などの観点から、トリチウムの低吸着・低溶解材料の探索・開発は極めて重大な課題である。しかしながら、現状ではこの重要課題に真正面から取り組んだ研究が殆ど無いのが実情である。

## 2. 研究の目的

研究代表者らが所属するセンターでは、トリチウム濃度として数GBq/cm<sup>3</sup>の元素状トリチウムを使用した研究が精力的に行われているが、実験装置の配管や容器の内表面に吸着・溶解したトリチウムの影響が問題となっている。また、同様な問題として、これまでに開発したトリチウム測定装置においても、検出器の材料表面での吸着現象が測定下限や測定精度等の向上に対する最大の障壁となっている。

また、トリチウムで汚染された金属材料の除染技術の確立という観点より、トリチウム取扱いシステムに通常使用されているステンレス系材料におけるトリチウムの吸収—放出挙動を系統的に調べている。現状では材料内部に溶解したトリチウムを効率的に除去する方法としては加熱法以外に無く、高温加熱が困難な材料や環境条件の場合には更に深刻な状況となる。即ち、トリチウムの吸着・溶解量の根本的な低減には新しい材料の探索・開発を目指さなければならない。

他方、材料の表面及び表面近傍に吸着・溶解したトリチウム量を評価するためには、トリチウムの定量的評価に対して最適な計測法が要求されるが、研究代表者らは材料表面に保持されたトリチウム量の新しい非破壊測定法としてβ線誘起X線計測法(BIXS)を開発し、新しい材料開発に向けての簡便かつ高精度のトリチウム評価技術を確立した。

更に、図1に示すように、種々の金属材料に対する水素の溶解度が調べられているが、銅やアルミニウム中への溶解度はステンレス

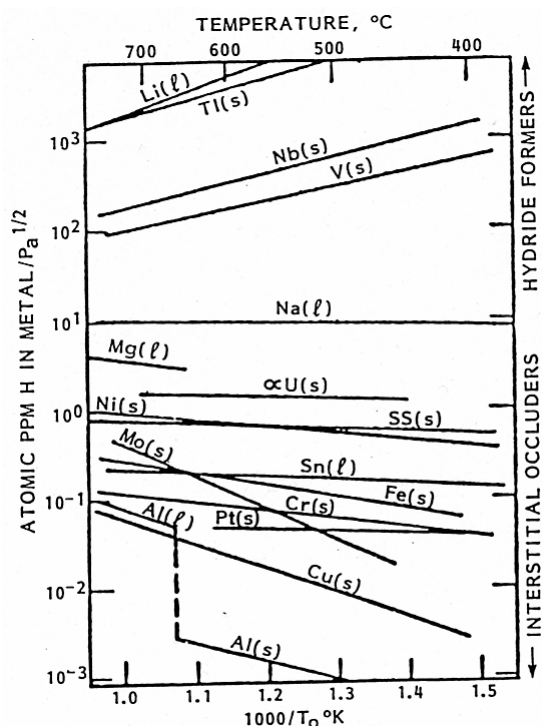


図1. 各種材料における水素溶解度の温度依存性

系材料などに比べ1/100以下であることが知られている。加えて、これらの材料は水素の吸着に対しても不活性である。また、研究代表者らはトリチウムを溶解した純銅材料でのトリチウム挙動を調べており、最近、上述の様な水素特性を支持するトリチウム挙動のデータを得ている。即ち、これらの材料はトリチウムの低吸着・低溶解度の候補材になり得る可能性を秘めている。

本研究は、この様な状況に鑑み、トリチウムの吸着量・溶解量を根本的に低減し、トリチウムプラント等で実際的に使用可能な材料の開発指針を構築することを目途とし、試験材料表面の物理的・化学的状態及び組成の分析と共にトリチウムの吸着量・溶解量の測定データの蓄積・評価を行い、トリチウム低吸着・低溶解材料の探索・開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

試験材料表面の物理的・化学的状態は研磨条件、熱処理条件及び雰囲気ガスの条件等によって変化する。この様な材料調製条件の変化による表面構造、表面組成及び表面状態の変化はトリチウムの吸着・溶解挙動に大きな影響を与える。従って、先ず、上記条件の変化によって試験材料の表面構造、表面組成及び表面状態がどのように変化するのか、SEM及びXPS等の表面観察・分析機器を主として用いて基本的な表面特性を明らかにす

る。次いで、トリチウム曝露材料の標準調製条件を決定する。

即ち、具体的な実験方法としては

(1) 所定の機械的研磨または電解研磨を行った銅合金材料を入手し、as-receivedの状態及び所定の温度で熱処理した状態での表面構造及びバルク構造の変化をSEM及びXRD等により調べる。

(2) 所定の研磨が施された試験材料を真空中及び雰囲気中で熱処理を行い、表面組成及び表面状態の変化をXPSにより測定して、観測スペクトルのエネルギー及び形状解析を行う。

引き続き、所定の試験材料調製法に基づいて作成された試料にトリチウムガスを曝露し、材料表面への吸着及び内部への溶解挙動を調べる。この際、トリチウムガスの曝露条件として、圧力及び温度をパラメーターとして変化させ、それぞれの依存性を評価する。

なお、板状試料へのトリチウムの吸着量は、表面積が小さいため、絶対量としては非常に僅かとなる。このために通常の容量法を適用することが困難であるので、研究代表者らが新しく開発したβ線誘起X線計測法(BIXS)を適用して、表面のトリチウム量を非破壊に測定する。

即ち、具体的な実験方法としては、

(1) 先ず、BIXS法を用いてトリチウムの吸着量を測定するための高真空を基本とするトリチウム吸着・溶解量測定装置を設計・製作する。この際、廃棄物低減のため既設のトリチウム取扱い装置を一部改造して使用する。

(2) 非破壊で吸着量の定量的評価ができるように、トリチウムで標識された標準試料を用いて、装置定数を決定する。

(3) 次いで、トリチウム吸着量測定装置内で所定の加熱排気を行い、所定温度でトリチウムガスに曝露する。一定時間後、BIXS法にて表面のトリチウム吸着量を測定する。吸着量は観測されるX線スペクトルの強度及び形状解析より求める。

(4) 引き続き、温度又は圧力を変えて吸着量及び溶解量を評価する。

(5) 溶解量の測定は、トリチウム曝露後に試料を取り出して、化学的エッチング法によりトリチウムを液体中に溶出させ、そのトリチウム濃度を液体シンチレーションカウンターで測定する。

#### 4. 研究成果

試験材料としてはCu-Be合金を評価対象として選定し、購入材料を所定のサイズに切断

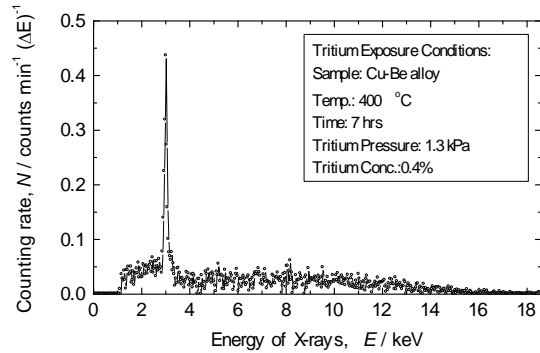


図2. BIXS スペクトルの一例

したのち、0.1 μm以下の表面粗さにまで研磨して、所定条件下でトリチウムガスに曝露した。この様に研磨処理された材料内に溶解したトリチウム量及び分布状況をBIXS法によって調べた結果の一例を図2に示す。図より明らかのように、トリチウム濃度の高い表面層が存在する事が知られた。表面から0.2 μmまでの表面層はトリチウム濃度が内部の約1000倍以上となっているにも拘らず、内部はほぼ均一な濃度となっていた。また、この際の濃度はステンレス系材料と比較すると約300倍以上低いことが知られ、本材料がトリチウムの低溶解材料として有望であることが示唆された。

573K以上の温度でCu-Be合金をトリチウムガスに曝露した場合、SS316L材と同程度のトリチウム濃縮が表面層に観測され、内部との濃度差は1000倍以上に達し、このトリチウム濃縮層の厚みは表面から1 μm程度以下であると推定されたが、この表面層に保持されたトリチウムは水との接触によって20%程度まで除去できるが、完全な除去は困難であることが判明した。

一方、Cu-Be合金内部のトリチウム濃度は、図3に示すように、深さに関係なく内部はほぼ一定になっており、更に曝露温度が高くなると内部の濃度も高くなり、トリチウムの溶

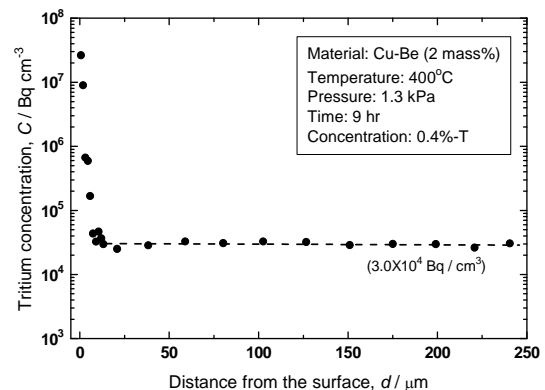


図3. トリチウムの深さ分布

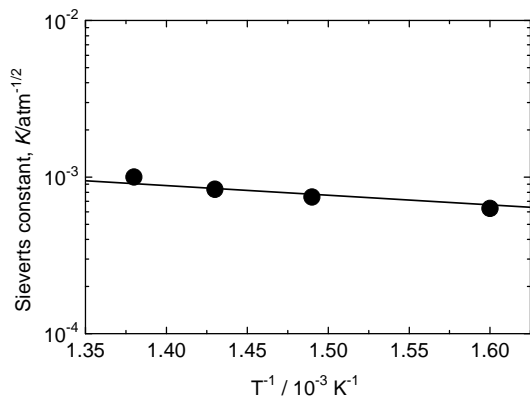


図4. トリチウム溶解度の温度依存性

解反応が吸熱的であることが知られた。なお、溶解量の温度依存性は純銅における水素の溶解度の温度依存性に一致した。

合金内部のトリチウム濃度は、曝露条件に関係なく表面層に高濃度領域が存在し、内部は均一濃度分布であった。また、曝露温度や曝露時間にも依存するが、内部は表面層に比べ 1/1000 以下の濃度であると共に、SS316L 材に比べ約 1/300 の濃度であったことを考慮すると、トリチウム取り扱い装置等に主として使用されているステンレス鋼の代替材料として本材料を使用すれば、トリチウムの溶解量を大幅に低減し得る可能性がある事が知られた。

なお、曝露条件として温度一定でトリチウムガスの圧力を変化させた場合、溶解濃度は圧力の 1/2 次に比例し、トリチウムガスが合金表面で分子状態から原子状態に解離して合金内部に溶解する Sieverts 則に従う事が明らかとなった。図4に示すように、曝露温度依存性より Sieverts 定数を温度の逆数に対してプロットすると両者の間に直線関係が得られ、この直線の傾きより溶解熱が求められた。求められた溶解熱は 17 kJ/mol となり、純 Cu に対して報告されている溶解熱の約 1/3 となった。Be との合金化に伴う溶解熱の低下は、Be との合金化による結晶構造の変化は起こっておらず、格子定数が純 Cu よりも 1.1%減少していたことを考慮すると、トリチウム原子の溶解可能な体積が減少したことによる構造的な因子の影響と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) S. Naoe, Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe and M. Matsuyama, "Transport of tritium in SS316 at moderate temperatures", Fusion Science and Technology,

54 (2008) 515-518.

[学会発表] (計 3 件)

- (1) M. Matsuyama et al., "Solubility of Tritium in Cu-Be Alloy", 9th International Conference on Tritium Science and Technology, October, 2010, Nara, Japan. (Submitted)
- (2) M. Matsuyama, "Trapping and Depth Profile of Tritium in Surface Layers of Metallic Materials", 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, September 6-11, 2009, Sapporo, Japan.
- (3) 松山政夫、陳 志、「Cu-Be合金におけるトリチウムの吸着・溶解挙動 [I]」、G15、2008 年日本原子力学会秋の大会。

[その他]

ホームページ等

<http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (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

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：