

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 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560875

研究課題名（和文）金属酸化に伴う材料界面でのトリチウム挙動に関する研究

研究課題名（英文）Tritium behavior at the interface of oxidized metal under high temperature water

研究代表者

中村 博文（NAKAMURA HIROFUMI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門 研究副主幹

研究者番号：20354615

研究成果の概要（和文）：高温高圧重水（573K, 15MPa）環境下で酸化された鉄鋼材料、ニッケル等の原子炉材料中の重水素の分布及び溶解量を昇温脱離及びグロー放電発光分析法で測定し、酸化膜-金属界面における水素同位体輸送挙動を評価した。この結果、金属中への重水素の浸入は金属の酸化に伴い発生する水素が金属-酸化膜界面で浸入することが分かった。また、耐食材料や酸化防止膜を施工した場合には重水素の浸入を完全ではないが大幅に抑制することも分かった。

研究成果の概要（英文）：Deuterium behavior into the metals soaked in pressurized high temperature heavy water has been investigated in order to understand the oxidation initiated tritium infiltration in the nuclear reactor such as steel or nickel. Deuterium amount and depth distribution of elements in samples oxidized in hot heavy water were measured by the thermal desorption method and a glow discharge optical elemental spectroscopy method, respectively. As the results, it was found that deuterium infiltration into the material would be initiated by the deuterium gas generated at the oxidation process of metal at the oxide-metal interface. Nickel as the anti corrosion metal and gold plating as the permeation reduction coating could be relatively effective to prevent deuterium infiltration into the metal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：トリチウム 金属界面 酸化 溶解 拡散

1. 研究開始当初の背景

金属材料とトリチウム等との相互作用は、原子力の広い範囲において重要な課題である。特に 3 重核分裂で発生した水素同位体の溶解

による被覆管の脆性、PWR プラントにおける熱交換機細管を通じた 1 次系冷却水から 2 次系冷却水へのトリチウムの透過、LMFBR 熱交換機からのナトリウムから冷却水へのト

リチウム透過もしくは冷却水からナトリウムへの軽水素の逆方向への透過及び核融合炉中における冷却水中のトリチウム濃度の上昇、材料内トリチウムインベントリの増大等は、金属材料とトリチウム等との相互作用の最たる結果である。

一般に、分子状で気相中に存在する水素同位体は、金属内に原子状で溶解し、金属から脱離する場合には金属表面で再結合し水素分子となって放出移行することが知られている。一方、金属-水界面での水素同位体移行の系統的データは少なく、いわゆる気相への水素分子としての移行挙動に界面の酸化物等の水素移行抑制効果を期待した上で、その効果を見放した評価をすることで安全率を高めた評価とすることが多く、移行化学種についても水素状で放出されると期待した上で水状での放出と仮定することで保守的評価と称していた。1次系冷却水から2次系冷却水へのトリチウムの透過に関しては、研究代表者による報告で、気相中の透過の約3桁小さい透過量であることが確認されている程度であった。近年、研究代表者を主体とした研究グループにより、高純度のトリチウムを用い、高温純鉄配管(150℃)を介した高圧水(<1MPa)中へのトリチウム移行挙動を連続観測することに成功し、界面の酸化膜の成長により金属から水への水素同位体の移行化学種が水素分子状から水状へと劇的に相対変化することを世界ではじめて実験的に確認し報告した(科学研究費補助金：基盤研究C、課題番号 17560737)。その後の研究により、①純鉄管から透過してくるトリチウムの化学形は基本的に水状であり、酸化膜成長初期に観察されたトリチウムの水素状での放出は、鉄の酸化に伴う水素発生(シッコール反応)に起因するものであることが確認された(科学研究費補助金：基盤研究C、課題番号 19560833)。本現象は、透過側表面における酸化膜成長とともに表面に水素が発生し、金属内部に溶解し逆方向に拡散・透過することを意味する。しかし、金属-水界面で発生した水素のどれだけの割合が透過してきたトリチウムと同位体交換するか、また、発生した水素がどれだけ金属内に溶解し、逆拡散するかに関しては、実験的・理論的取り扱いはなされていないのが現状であった。

2. 研究の目的

高温の金属-水界面では、金属-水反応により水素が発生する。この発生した水素がどれだけ金属内に溶解し、拡散・透過するかに関しては、実験的・理論的扱いはなされていないのが現状である。本研究では、特に金属-水界面組織構造を制御した金属と高温高圧重水を用い、金属界面の高温高圧重水による酸化反応速度の評価と重水素侵入量

の評価、金属酸化・重水素侵入に対する金属表面組成の影響を調べるものである。本結果を拡散方程式から導かれる計算機的解析手法と組み合わせ、金属-水界面における金属酸化の進行と金属表面組成がトリチウム移行挙動に果たす機能・メカニズムを把握するとともに、その界面組織構造との関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、オートクレーブによる金属酸化実験とグロー放電発光分析法(GD-OES)及び昇温脱離法(TDS)実験による水素同位体測定より構成される。以下に各実験について述べる。

金属酸化実験： 高温水用オートクレーブ(最高使用温度:573K、最大圧力:20MPa、有効容積:200ml)を使用した。なお、圧力容器はSS316製であるが、容器の酸化による試料への影響を避けるため、容器内面は金メッキ処理されている。酸化実験は573K、15MPaの重水中で9時間から6日間保持し、試験体に酸化膜を形成させる。

水素同位体測定実験： 酸化実験で酸化層が生成された試料中の水素同位体の分布及び存在量をGD-OES法及びTDSで測定した。GD-OESにより酸化膜層及び水素同位体の深さ方向分布を測定した。一方、TDSは、試料の等速昇温(10K/min)により脱離する水素同位体を四重極質量分析計で測定し、試料内水素同位体の全量を評価した。

上記実験手法を用いて以下の研究を行った。

(1) 鉄鋼材料実験

酸化実験の試料として、SS304と低放射化フェライト/マルテンサイト鋼(F82H)を使用し、オーステナイト鋼とフェライト鋼間の差違を調べた。

(2) 非鉄鋼材料(ニッケル)実験

耐腐食性の高温材料であるニッケルに対し同様の実験を行い、鉄鋼材における酸化と重水素取り込みの挙動の差を調べた。

(3) 酸化抑制被膜実験

SS304鋼とF82H鋼試験体表面に10 μ m厚の金メッキを酸化抑制被膜として施工し、被膜の酸化重水素取り込みに対する影響を調べた。

なお、本実験に使用した試料形状は全て直径12-15mm、厚さ2mmの円板状試料である。

4. 研究成果

(1) 鉄鋼材料実験

①酸化速度：図1にSS304とF82Hでの重水中での酸化時間と酸化膜の測定結果を示す。酸化膜は酸化実験後にGD-OESで測定したものである。この結果、酸化膜はF82H、SS304共に酸化時間と共に成長していることが分

かった。膜成長速度は F82H の方が SS304 よりも速いことも確認できた。

②重水素分布・取り込み：上記酸化試料中に取り込まれた重水素量の分布と溶解量をそ

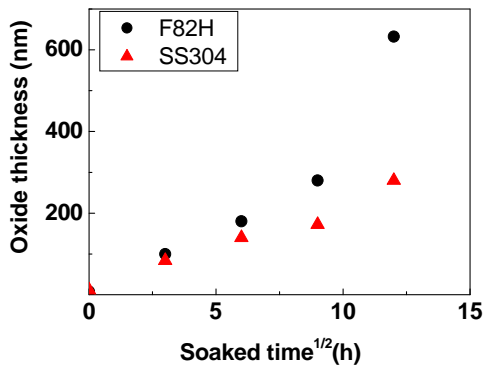


図1 酸化実験後の SS304 と F82H 表面に形成された酸化膜厚さの酸化時間依存性

れぞれ GD-OES 及び TDS で測定した。図 2 に GD-OES で測定した酸化実験後(酸化条件：573K、81 時間保持)の SS304 鋼及び F82H 鋼中の酸化膜及び重水素の深さ方向分布の測定結果を示す。本図より、SS304 鋼表面(a)には鉄の酸化層が存在し、重水素は酸化膜-金属界面に集中して存在していることが示唆さ

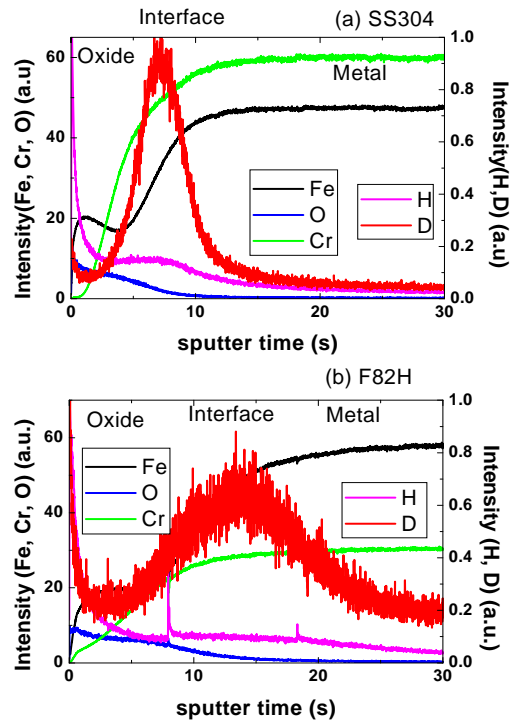


図2 酸化実験後の SS404 と F82H 中の深さ方向元素分析結果

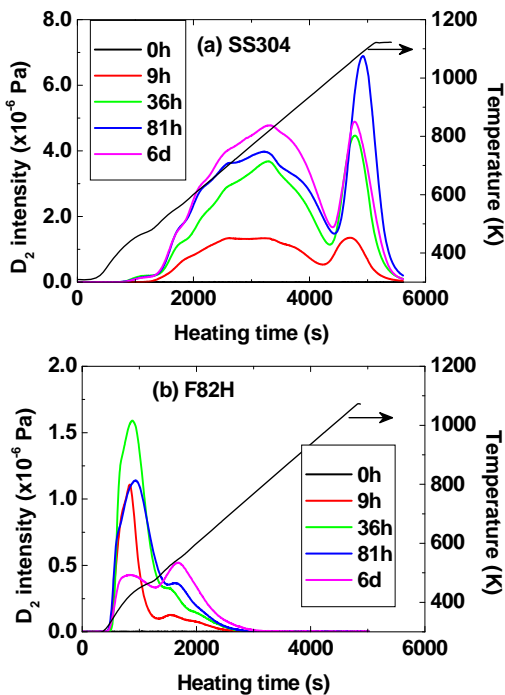


図3 SS304 及び F82H からの TDS 測定結果

れた。重水素が酸化膜-金属界面に存在するという結果は、鉄の酸化により生じた重水素が金属相に取り込まれた結果であることを示唆している。F82H 鋼(b)に対する測定結果

も SS304 と同様に酸化膜-金属界面に集中していることが確認された。ただし、F82H の測定結果は重水素がより内部まで侵入していることが確認された。本結果は、F82H 中の重水素の拡散が速いことに起因していると推測される。次に TDS で測定した異なった酸化時間毎の酸化実験後の SS304 (a) 及び F82H (b) からの重水素 ($M/e=4$) の測定結果を図 3 に示す。TDS の結果より、SS304 も F82H のいずれの場合も酸化時間が長くなるにつれて重水素の放出量が増加する傾向が確認された。なお、酸化試験前の試料中の重水素存在量はいずれの試料でも測定限界以下であった。SS304 と F82H での重水素放出挙動の違いに関しては、両者間に顕著な差が認められ、SS304 からの重水素放出が約 600K 以上の高温で起こるのに対し、F82H の場合には約 400K の低温領域でのみ起こることが観察された。図 3 から明らかなように、TDS で測定された重水素量は SS304 の方が F82H をはるかに上回る。本結果は、F82H からの放出温度が低いことから鑑みて、F82H の表面の酸化に伴い取り込まれた重水素が実験中に拡散し、試料から重水素が放出されていた可能性が示唆される。

(2) 非鉄鋼材料(ニッケル)実験

①酸化膜成長：図 4 に重水酸化実験(573K、15MPa、81 時間)後のニッケル表面の GD-OES による元素の深さ方向測定結果を示す。本図より、ニッケルの場合には鉄鋼材料

で見られた明瞭な酸化膜の形成は確認できなかった。

②重水素分布・取り込み：ニッケル中重水素

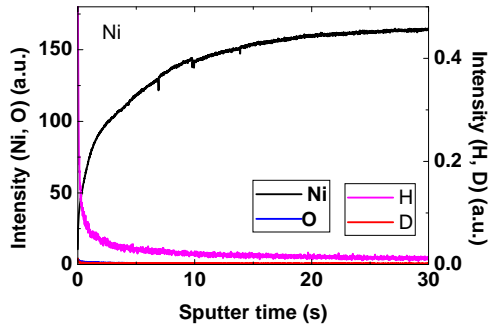


図4 酸化実験後のNi表面の深さ方向元素分析結果

分布に関しても、図4から分かるように酸化実験後のニッケル試料中の重水素の存在は確認できなかった。図5にTDSで測定した酸化実験後のニッケル中の重水素の放出挙動を示す。ニッケルの場合、SS304と同様に酸化時間が長くなるに伴い放出量が多くなる傾向が見られたものの、放出量そのものは、同一条件で得られたSS304の結果に比べはる

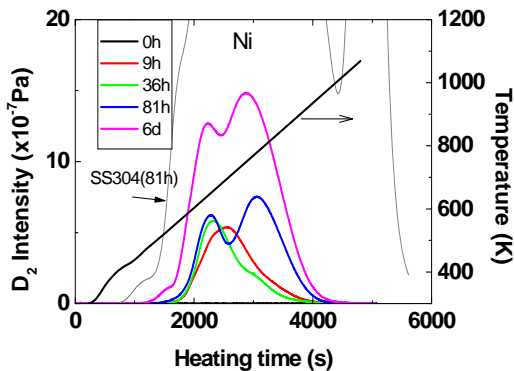


図5 NiからのTDS測定結果

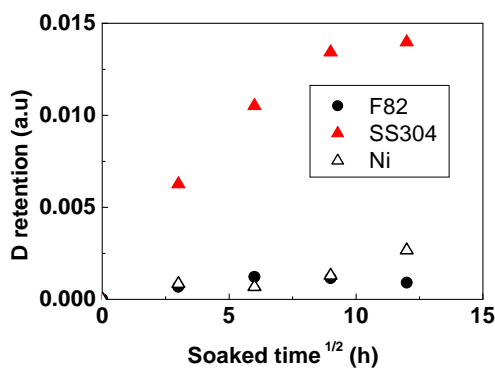


図6 TDS結果より求めた試料中重水素存在量

かに小さい量であることが分かった。図6にTDS結果から求めた試料中の重水素存在量の酸化時間の依存性を示す。本結果からもSS304中の重水素存在量に比べF82H及びニッケル中の重水素存在量は約10%程度であることが分かった。以上の結果から、耐食材料であるニッケルの場合には、高温高压重水中に保持しても鉄鋼材料のように酸化されにくいいため、酸化に伴う重水素の浸入も少ないことが示唆された。

(3)酸化抑制被膜実験

次に、SS304とF82H等の鉄鋼材料表面に酸化抑制被膜として金をメッキを施工した試料に対する酸化実験後(573K, 15MPa, 81時間)のTDSの結果を図7に示す。ここで(a)はSS304の結果であり、(b)はF82Hでの結果である。SS304の場合、1000Kで観察された高温側の放出ピークが金メッキを施工した試料では見られず、放出量も約5分の1程度まで減少した。本結果により、SS304表面への金メッキ等の表面被膜施工は、改善の余地はあるものの、ある程度酸化を防止し、材料中の重水素取り込みを抑制できることが分かった。一方、F82Hの場合、金メッキ施工した試料の方が高温側に放出ピークが現れ、1桁大きい放出量となっている。この結果は

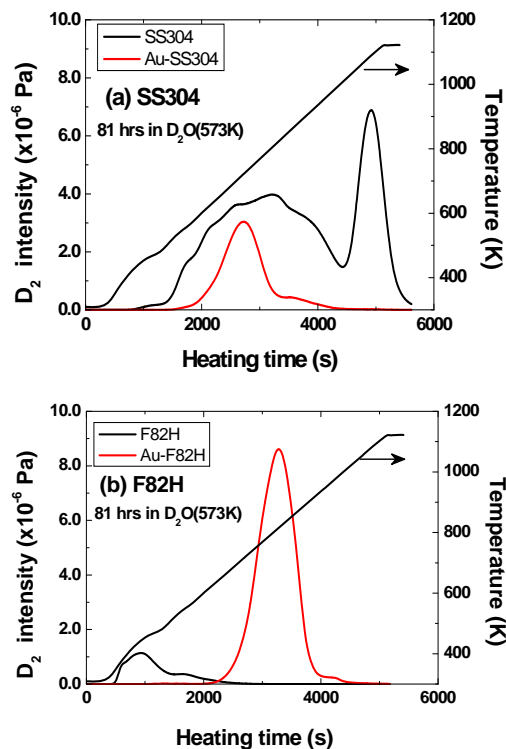


図7 表面金メッキしたSS304とF82HからのTDS結果

F82Hに対しては金メッキ施工の効果がないことを示唆している。GD-OESによる酸化試験

後の試料の深さ方向元素分析結果から、金メッキ施工した SS304 と F82H の表面には鉄と酸素の偏積が確認された。これは重水中の酸化実験中に金メッキ中を鉄が拡散し、表面で酸化されたことを示唆している。この結果は、鉄鋼材料への直接の金メッキは酸化防止効果が薄いことを意味し、今後メッキと母材との間に中間層を挟む等の改良が必要であることが示唆される結果となった。

以上得られた結果をまとめると、高温高压重水下で酸化させた材料中への重水素浸入挙動の測定により、重水素浸入は材料の酸化に伴い金属酸化膜界面で生じていることが明らかになり、材料中への重水素浸入を防止するには耐食材料、もしくは、酸化抑制被膜等の対策が有効であることが示唆された。

当初予定していたトリチウム水による酸化実験は、東日本大震災の被災の影響により施設が被災し、トリチウム実験の遂行が困難だったことから断念した。

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 1 件)

- ① H. Nakamura, Y. Hatano and T. Yamanishi, “Deuterium behavior at the interface of oxidized metal under high temperature heavy water”, Fusion Eng. and Des, 査読有, 印刷中

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379612001044>

[学会発表] (計 5 件)

- ① 中村 博文 波多野 雄治 山西 敏彦、高温水酸化に伴う F82H 中への水素溶解量の測定、電気化学会 2010 年年会 2010. 3. 31 富山大学
- ② 中村 博文 波多野 雄治 山西 敏彦、高温水による金属酸化に伴う材料界面でのトリチウム挙動、日本原子力学会 2010 年秋の年会 2010. 09. 17 北海道大学
- ③ 中村 博文 波多野 雄治 山西 敏彦、高温重水酸化に伴う金属界面での重水素挙動(2)-表面被膜の影響-, 日本原子力学会 2011 年年会 2011. 3 月 福井大学(震災のため予稿集で報告)
- ④ 中村 博文 波多野 雄治 山西 敏彦、高温重水下における材料中への重水素侵入量の測定、日本原子力学会 2011 年秋の年会 2011. 09. 21 北九州国際会議場
- ⑤ H. Nakamura Y. Hatano T. Yamanishi, Deuterium behavior at the interface of oxidized metal under high temperature

heavy water、核融合工学に関する国際会議 (ISFNT10) 2011. 09. 15 米国ポートランド

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 博文 (NAKAMURA HIROFUMI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究副主幹
研究者番号：20354615

(2) 連携研究者

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

磯部 兼嗣 (ISOBE KANETSUGU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・核融合研究開発部門・研究副主幹

研究者番号：00354613