

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560833  
 研究課題名（和文） 金属界面における水素同位体移行挙動に関する水分子の機能の解明  
 研究課題名（英文） Function of water molecule for tritium behavior on the water-metal boundary  
 研究代表者  
 林 巧（HAYASHI TAKUMI）  
 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・研究主幹  
 研究者番号：70354678

研究成果の概要：界面に 423K の高温水中で生成した 1.4  $\mu\text{m}$  厚の酸化膜や 7  $\mu\text{m}$  厚の金メッキを施した純鉄配管に高純度トリチウムガス（T-1kPa）を封入し、423K で水蒸気及び水雰囲気への T 透過を化学形弁別しつつ測定した結果、純鉄界面の酸素と相互作用した T が雰囲気の水分子と同位体交換して T 水蒸気となり移行することが解った。界面の酸素を低減すると再結合して T 水素分子として移行し、液体の水でも 1000ppm 以下の水分子でも効果は同じであった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
20 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 総合工学・核融合学

キーワード： 構造・機能材料、水素同位体、表面・界面物性、同位体交換、再結合、水蒸気、酸化膜

## 1. 研究開始当初の背景

金属中に存在する水素同位体の金属-水界面での相互作用は、界面でのナノレベルの物理化学的組織構造と、水分子や溶存種との相互作用により大きく変動する。この相互作用による現象の正確な理解は、特に構造材料の水素脆性や腐食及びトリチウムの透過や汚染拡大などの防止といった観点から原子力分野において重要であるばかりでなく、燃料電池や触媒、水素貯蔵合金など界面での水素

移動を伴う機能性材料の開発やその界面の自己修復/制御、さらには機能付加といった新材料創製への応用分野に進展をもたらすものと期待できる。

金属内に原子状で溶解している水素は真空及び不活性ガス中へ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が、金属-水界面での水素同位体移行の系統的データはほとんどなかった。よって、上記の原子力分野における種々の評価

においては、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や水酸基などの水素移行抑制効果を想定して保守的に評価することが多く、移行化学種についてもよくわかっていなかった。

最近、申請者らのグループでは、高純度のトリチウムを用い、高温純鉄配管（423K）を介した高圧水（ $<10\text{kg/cm}^2$ ）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、

(1) 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、  
(2) 成長する酸化膜はマグネタイトであり、この酸化膜が成長しても何ら水素同位体透過防止効果を向上しないこと、  
などを国内外で初めて実験的に確認し報告した。これらは高純度のトリチウムを用いたことによる検出感度向上による成果であり、  
(3) 金属-水界面で水素同位体は、金属酸化膜と相互作用し、その後、主として水分子との同位体交換反応で水相に移行することが支配的であることを実証した。（科学研究費補助金：基盤研究C、課題番号17560737により実施）

しかしながら、金属-水界面での水分子への水素同位体の移行挙動のモデル化にあたっては、水分子そのものが金属表面に物理的に相互作用する役割（蒸気圧）が支配的なのか、液体としての電気化学的な表面反応の受容媒体としての役割が大きいのかは議論のあるところで、詳細な検討には至っていない。これら水分子の金属界面での挙動解明及びそのモデル化は、非常に興味深い課題であり、金属表面の水・水蒸気腐食とその界面組織構造に関する研究についても新たな進展が期待できるものと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、特に界面組織構造を制御した金属と高純度のトリチウムを用い、(1)トリチウムの金属から水蒸気雰囲気への移行挙動、(2)水素同位体の金属への侵入挙動、(3)金属表面及びバルクでの水素同位体の存在状態及びその分布などの「金属-水蒸気界面における水素同位体移行」を雰囲気中の水蒸気分圧を変えて取得し、水の吸着に係る情報とともに、計算機的解析手法と組み合わせ、水分子の金属界面での水素同位体移行挙動に果たすメカニズムを把握すると共に、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

(1) 423K水中酸化によりマグネタイト酸化物層の成長が確認できている表面組織構造を有する純鉄金属試験体と、金メッキにより完全に酸化物層のない表面組織構造を有する純鉄金属試験体を製作し、(2)高純度のトリチウム( $^3\text{H}$ )を用いた金属-水蒸気界面における水素同位体移行実験と、(3) $^3\text{H}$ の表面及び配管内分布の分析を実施し、水蒸気分圧の水素同位体移行挙動への影響を確認する。これらの結果を、(4)計算機的手法による水素の透過解析と合わせ、界面の組織構造との相関や移行経路に係る検討・議論し、水分子の機能を解明する。

以下に、具体的な実施条件を示す。

(1) 試験体の製作：片端封入した外形10mm肉厚1mm長さ75mmの試料を同形のステンレス(SUS)配管に電子ビーム溶接した試験体を製作し、①表面を機械研磨した直後のもの、②マグネタイト酸化膜を形成（約 $1.4\ \mu\text{m}$ 程度： $150^\circ\text{C}$ 、8気圧の高温水中で20時間程度保管し自然形成）させたもの、および、③金メッキ（浸式法で金膜厚 $7\ \mu\text{m}$ ）を施したものを用意し、これらを内包するSUS容器で構成される試験体を製作する。

高純度 $^3\text{H}$ ガス導入及び圧力調整・ガス流通を行う配管・弁を購入し試験体に設置する。上記金属配管と同等の試料片を用意し、表面状態をSEM, XPS, XRD等で分析する。

(2) 水素同位体移行試験：①7.4GBq程度の高純度 $^3\text{H}$ ( $>90\%$ )を封入した上記試験体を透過試験装置に設置、試験体を423Kまで昇温する。試験体外側容器に所定の分圧の水蒸気を導入。試験装置は図1参照。

②金属中の $^3\text{H}$ の濃度勾配を駆動力とする $^3\text{H}$ の拡散により、試験体の外側表面に溶解 $^3\text{H}$ を形成する。

③溶解 $^3\text{H}$ と水蒸気との相互作用により外容器側に移行する $^3\text{H}$ 量とその化学形（酸化触媒を挟んだ2つのバブラーで弁別捕捉）、高純度 $^3\text{H}$ ガス相へ移行した水素量、などの測定を試みる。

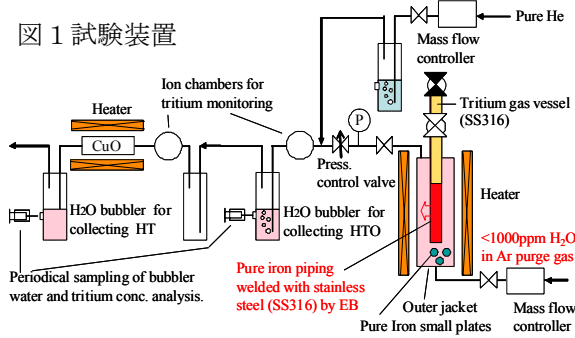
④外側容器中の水蒸気濃度や流通量等を変化させ、移行 $^3\text{H}$ の量と化学形を測定し、それぞれの結果から、水素同位体移行挙動に係る水蒸気分圧等の影響を議論する。

(3) トリチウム配管内分布及び吸脱着試験：

①実験終了後の試験体は解体し、別途入れた小試験金属片や金属試料管の外側表面のSEM, XPS, XRDの分析を試みる。

②配管表面もしくは切断面のオートラジオグラフィ法による<sup>3</sup>Hの内部分布と表面組織構造の観察を試みる。

図1 試験装置



(4) 総合解析、調査、成果報告等：

上記の情報を総合し、計算機的手法により、金属界面での水素の透過解析を試みるとともに、界面組織構造との相関や移行経路に関する考察を行う。

4. 研究成果

(1) 試験体及び実験条件

①表面を機械研磨した、②マグネタイト酸化膜形成（約  $1.4\ \mu\text{m}$  : 423K、8気圧の高温水中で20時間程度保管し自然形成）させた、及び③ $7\ \mu\text{m}$ 厚の金メッキを施した、純鉄試験体（写真参照）を用い、その容器内に封入したトリチウム(1kPa)の400~1000ppm-H<sub>2</sub>O in Arガスパージ雰囲気への移行挙動を約423Kにて、化学形を弁別して実施した。試験条件を表1に示す。

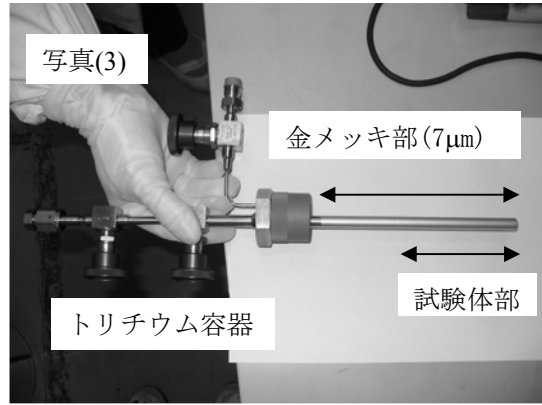
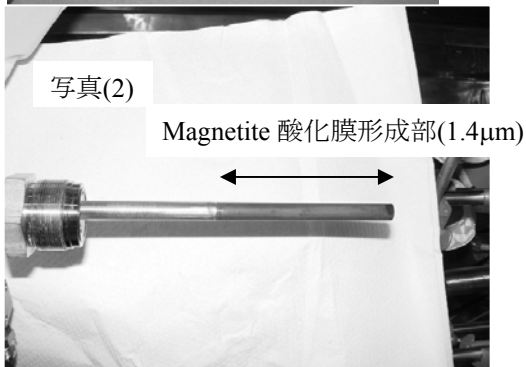
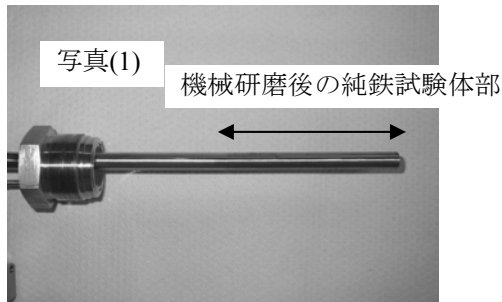


表1 実験条件

試料：材質	純鉄
表面	1) 機械研磨 2) $1.4\ \mu\text{m}$ -magnetite 酸化物 3) $7\ \mu\text{m}$ 金メッキ
サイズ	$\phi 10 \times 75 \times 1$ (mm)
界面面積	$0.00235\ \text{m}^2$
トリチウム：分圧	1 kPa
量	7.4 GBq
純度	> 90% (< 10% of H)
外容器：容積	53 ml
温度	423 K
圧力	0.9 MPa
雰囲気	<1000 ppm of H <sub>2</sub> O in Ar
パージ流量	100 std.ml/min
加熱条件	定常まで 5~30 hrs + 冷却時間 10 hrs
水バブラー容積	100 ml
サンプリング条件	5 ml/分取/時 (分取後 5ml of 純水補充)

(2) 水蒸気雰囲気へのトリチウム透過と液体状及び気体状の水の影響

各種試験体におけるトリチウムの透過化学形の変化を表2に示す。また、典型的なトリチウム透過経過を図2（酸化物層）、図3（金メッキ）に示した。実線は図1に示す電離箱の値、プロットはバブラーで回収した積算トリチウム濃度である。上部の小図は試験体の温度変化。

機械研磨後のわずかな酸化物層によっても、数100ppm程度の水蒸気分圧があればほぼ全て水（HTO）の化学形で移行し、上述の水蒸気分圧変化では透過量に顕著な変化はなかった。また、高温水中への移行量と大きな変化は認められなかった。なお、この水蒸気分圧条件では、高温水と異なり酸化膜の形成増加は見られなかった。

このことから、少なくとも水分子の機能

として「液体としての電気化学的な表面反応の受容媒体としての役割は小さい」ものと考えられた。

表2 トリチウム透過化学形の相違

表面	透過側 媒体	HT 成分	HTO 成分
機械研磨 <sup>*1</sup>	高温水 <sup>*4</sup>	31.0%	69.0%
マグネタイト <sup>*2</sup>	高温水 <sup>*4</sup>	0.7%	99.3%
マグネタイト <sup>*2</sup>	高温水蒸気 <sup>*5</sup>	0.3%	99.7%
機械研磨 <sup>*3</sup>	高温水蒸気 <sup>*5</sup>	0.3%	99.7%
金メッキ <sup>#</sup>	高温水蒸気 <sup>*5</sup>	~ 85%	~ 15%

\*1: 機械研磨試料の実験初期: マグネタイト酸化膜形成初期

\*2: ~1.4 μm のマグネタイト酸化膜形成: 423 K の高温水ジャケット内で 20 時間程度.

\*3: 機械研磨試料: 実験後も金属光沢があり、マクロなマグネタイト酸化膜の成長は見られなかった。

\*4: He ガスにより 0.8MPa に加圧、423K.

\*5: < 1000 ppm of H<sub>2</sub>O 水蒸気、アルゴンガスバランス.

#: 機械研磨後、7 μm の金メッキを施した試料

なお、金属-水界面実験結果と比較し、純鉄は高温水中で界面にマグネタイト酸化膜を成長させ、この膜形成初期の水素発生(シッコール反応)に伴い、水素 (HT) で移行する成分があるが、酸化膜成長後は HTO が支配的となることが判明した。

### (3) 界面状態の違いと透過機構の考察

表2、図2、図3より、金メッキ試料について、透過量は、機械研磨後及び高温水中酸化膜(1.4μm 厚)形成後と比較して約1桁減少した。移行後の化学形は、機械研磨後及び高温水中酸化膜形成後ではほぼ100%水蒸気状であったが、金メッキ試料では85%が水素分子状であった。このことから、界面酸素を低減することで、界面に移行したトリチウムが水蒸気と同位体交換するよりも他の水素同位体原子と再結合することが支配的となる。本実験条件では、全体の透過量が1桁減少したにもかかわらず、界面に酸素がないと再結合反応による移行量が数10倍増加した。また、水蒸気への移行量は全体として2桁減少した。

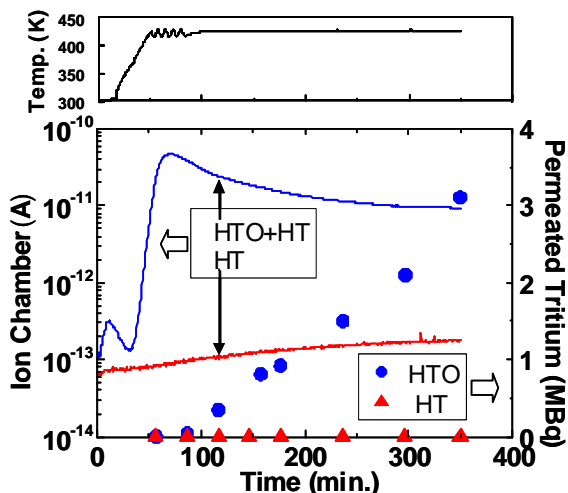


図2 マグネタイト酸化膜試験体から水蒸気雰囲気へ移行したトリチウムの経時変化

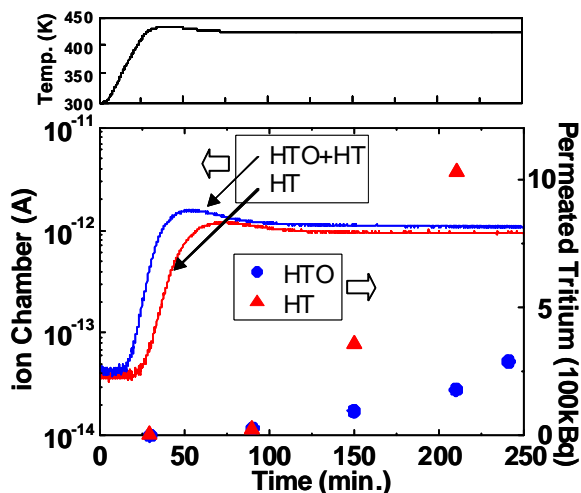


図3 金メッキ試験体から水蒸気雰囲気へ移行したトリチウムの経時変化

すべての実験条件で、トリチウムの移行速度と比較して1000ppmの水蒸気の界面衝突頻度は9~10桁も多く、金属界面でのトリチウムの水蒸気との同位体交換には金属界面の酸素が重要な役割を果たし、金属界面に移行したトリチウムが界面の酸素と一旦相互作用した状態で水蒸気と同位体交換するものと理解できる。

### (4) 金属界面に形成した酸化膜の分析

図4に酸化条件の異なる純鉄酸化膜(水蒸気下 623K 200Hr、空気下 623K 200Hr、高温水下 423K 20Hr)のXPS分析の結果を示す。特に水蒸気及び高温水下で酸化した

場合は OH のシフトが観測できており、酸素へ水素の補足が示唆された。

一方で、トリチウム透過実験後、酸化膜表面のトリチウムをオトラジオグラフ法で観測したところ、金属バルク中には均一に検出できるトリチウムが表面では検出できないことがわかっており、分析時の雰囲気制御ができてないためすでに空気中の水蒸気による除染が進行したものと考えられた。本結果は、上記の考察と矛盾しない。

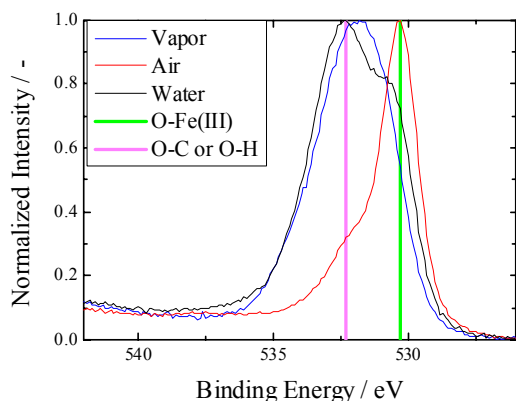


図4 各種の純鉄酸化膜のXPS分析結果

#### (5) 金属界面でのマスバランス評価

水蒸気雰囲気への透過実験において、実施後の試験体容器内部のトリチウムガス組成分析を四重極質量分析計により実施したところ、透過により外部に移行したトリチウム量にほぼ匹敵するかそれ以上の水素が検出された。限られた知見ではあるが、このことは、水蒸気雰囲気の軽水素がトリチウムとは逆方向に移行したことを示すものであり、水素同位体が独立で拡散移行したことを示すとともに、界面での同位体交換反応により逆に軽水素が金属側に持ち込まれたことを示唆するもので、上記の移行機構の解釈とも矛盾しない。全体のマスバランスとともに、この逆方向の水素同位体移行挙動については今後別途調べる必要がある。

#### 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 2件)

- ① T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, T. Yamanishi, H. Ishikawa, Y. Oya and K. Okuno, “Function of Water Molecule for Tritium Behavior on the

Water-Metal Boundary”, in-press, Fusion Sci. & Technol. 査読有。

- ② K. Isobe, T. Hayashi, H. Nakamura, K. Kobayashi, T. Yamanishi and K. Okuno, “Observation of Tritium Distribution in Iron Oxide with Tritium Micro Autoradiography”, Fusion Sci. & Technol., 54, 533-536 (2008). 査読有。

[学会発表] (計 3件)

- ① 林 巧, 中村博文, 磯部兼嗣, 小林和容, 山西敏彦, 稲垣祐治, 大矢恭久, 奥野健二, 「高純度トリチウムを用いた金属—水界面における水素同位体移行挙動に関する研究(III)」—金属界面における水素同位体移行挙動に関する水分子の機能に関する考察(II)—, 日本原子力学会 2009 春の年会、平成 21 年 3 月 23 日、東京工業大学。
- ② T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, T. Yamanishi, H. Ishikawa, Y. Oya and K. Okuno, “Function of Water Molecule for Tritium Behavior on the Water-Metal Boundary”, 18<sup>th</sup> Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, 2008.10.2, San Francisco, U.S.A.
- ③ 林 巧, 中村博文, 磯部兼嗣, 小林和容, 山西敏彦, 石川寛匡, 大矢恭久, 奥野健二, 「高純度トリチウムを用いた金属—水界面における水素同位体移行挙動に関する研究(II)」—金属界面における水素同位体移行挙動に関する水分子の機能に関する考察—, 日本原子力学会 2008 春の年会、平成 20 年 3 月 26 日、大阪大学。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

林 巧 (HAYASHI TAKUMI)

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・研究主幹  
研究者番号：70354678

##### (2) 研究分担者

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

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

小林 和容 (KOBAYASHI KAZUHIRO)

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：40354609

(3)連携研究者

大矢 恭久 (OOYA YASUHISA)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：80334291

奥野 健二 (OKUNO KENJI)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：80293596