

平成 21年 6月 9日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007 ～ 2008
 課題番号：19760604
 研究課題名 (和文) トリチウム水を用いた材料表面の水の存在状態のメカニズム解明に関する研究
 研究課題名 (英文) Clarification of mechanism for tritiated water vapor on the material surface
 研究代表者 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

研究成果の概要：材料表面の水蒸気の挙動を把握する目的で、トリチウム水蒸気を用い、有機系材料、コンクリート等の吸着量を測定し、コンクリート>エポキシ樹脂>アクリル=ブチルゴムであることを明らかにした。また、材料表面からの脱離においても、乾燥ガスではなく、水蒸気を含んだガスを用いることで、同位体交換により脱離を促進させると言うことを明らかにした。これは、FT-IR による材料表面の重水の吸着状態からも明らかとなり、本研究において、材料表面における水の挙動を把握することが可能となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	270,000	3,170,000

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：1) トリチウム水 2) 吸着・脱離係数 3) 同位体交換 4) 平衡吸着量
 5) メカニズム 6) FT-IR 7) 拡散・溶解・トラップ効果

1. 研究開始当初の背景

水分は大気中に大量に存在し、蒸発潜熱が他の物質に比べて大きいため配管内表面などの固体表面に吸着しやすく除去しにくい。このように材料表面に吸着した水分は、高真空分野や半導体製造プロセスに最も影響を及ぼすこととなり、材料表面の水分の除去と言うのが大きな問題となっている。よって材料表面の清浄度の向上・維持のために、様々な水の除去方法が検討されているが、検出感度の問題から水の材料表面での吸着・脱離メカニズムの解明には至っていない。核融合分

野においても燃料として用いるトリチウムは、 β 線による誘起反応などで容易にトリチウム水へ変化し、トリチウム水は水蒸気と同様、材料表面に吸着し、脱離しにくい。そのため、核融合炉施設においてもトリチウム水蒸気は壁汚染の原因となる。トリチウム水はトリチウムガスに比べ約 10000 倍も人体に吸収されやすく、作業員の被ばくの問題となることから、この吸着したトリチウムの効率的な除染方法の確立が、作業員の被ばく防護及び放射線管理上非常に重要である。

材料表面における水分の吸着・脱離挙動に

関しては、特にステンレス鋼等の金属材料や数種類の有機系材料に関する様々な研究がなされている。しかしながら、吸着・脱離係数と言った速度論的観点から議論することが非常に少ない。また、材料表面のメカニズムの解明の一つとして、どのような化学形態で材料表面に存在し、脱離するのかと言った研究も非常に少ない。本研究において、高濃度トリチウム水を用いて固体表面での水の吸着・脱離のメカニズムをミクロな観点から検討することにより、より詳細な材料表面における水分の挙動解明の研究を行う。

2. 研究の目的

本研究では、高濃度のトリチウム水蒸気を用いることにより、水の検出感度を飛躍的に向上させ、材料表面における水の吸着状態・脱離挙動を調べ、速度論的検討を加えることにより、そのメカニズムを解明する。主に、材料表面近傍での挙動は、図1に示すように、単層・多層物理吸着、化学吸着、溶解、拡散、トラップ等が考えられる。本研究においては、特に、多層・単層物理吸着について着目し、明らかにすることを目的とする。さらに、得られたデータを基に、より効率的な水分除去及びトリチウム除染方法を提案していくことを目的とする。

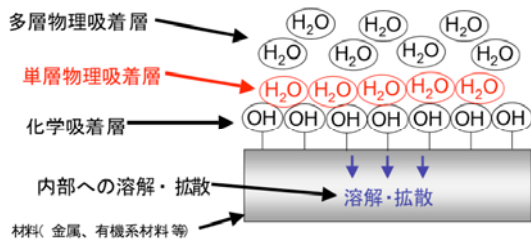


図1 材料と水との相互作用

3. 研究の方法

有機系材料を中心に、トリチウムに対する平衡吸着量の測定及びその後の脱離挙動に関するデータを取得する。さらに、内部への取り込み(拡散、溶解、トラップ効果)について検討する。

具体的には以下の方法で実施する。

(1) トリチウム水蒸気吸着試験

表1に示すトリチウム水蒸気雰囲気下に各種材料を曝露させ、以下の手順で各種材料へのトリチウム吸着量を測定した。

表1 トリチウム水蒸気曝露試験の実験条件

トリチウム水蒸気濃度	200~1000 Bq/cm ³
水蒸気濃度	100~300 ppm
曝露時間	1日~1ヶ月
曝露温度	室温
試料のサイズ	アクリル樹脂: 20mm(W) × 100mm(L) × 1.0mm(D) ブチルゴム: 20mm(W) × 100mm(L) × 1.0mm(D) エポキシ塗料: 20mm(W) × 100mm(L) × 0.15mm(D)

- ① トリチウム水蒸気雰囲気下に材料を曝露し、一定期間毎に試料を取り出す。
- ② 取り出した試料は、水に浸す。
- ③ その水のトリチウム濃度を液体シンチレーションカウンターにより測定する。
- ④ その結果より、各種材料へのトリチウムの平衡吸着量を評価する。
- ⑤ また、並行して取り出した試料は、イメージングプレートに露光させ、イメージングプレートリーダー (FUJI FILM 製 BAS-1800) により材料表面に吸着したトリチウム分布を測定する。

(2) トリチウム水蒸気脱離試験

図2のような試験装置を組み立て、以下の手順で、脱離時の挙動を把握する。主な脱離試験時の条件は、表2に示す。

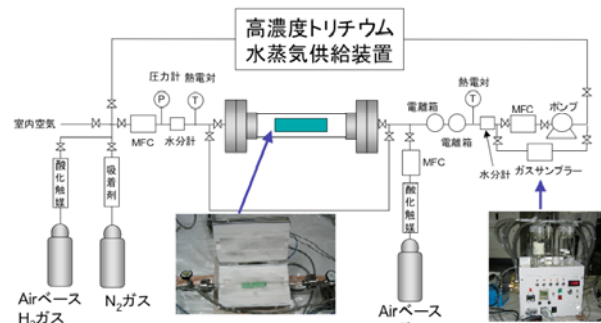


図2 トリチウム脱離試験装置

表2 トリチウム脱離試験の実験条件

	脱離ガス種	窒素ガス
脱離(除染)-1	流量	100 cm ³ /min
	脱離時間	5~6時間
	温度	室温
	脱離ガス種	60~7000 ppmの水蒸気を含んだ空気
脱離(除染)-2	流量	100 cm ³ /min
	脱離時間	12時間
	温度	室温

- ①一日曝露した試料を、チェンバー内に設置する。
- ②窒素ガスによりチェンバー内をパージし、材料表面から脱離したトリチウムについてトリチウムモニターで測定すると共に、ガスサンプラーにより捕集する。ガスサンプラーにより捕集されたトリチウム水は、液体シンチレーションカウンターにより測定する。
- ③窒素パージ後に、空気ベースの水素ガスを酸化触媒へ通すことにより既知量の水蒸気を添加し、さらに脱離挙動をトリチウムモニター及びガスサンプラーにより測定する。

(3) 吸着形態の観察

材料表面に吸着したトリチウムを観察するために、重水及び水を用いて、FT-IRにより表面の吸着形態を測定する。主な手順は以下の通りである。

- ①各種材料を重水中へ浸す。
- ②小型のFT-IR（ブルカーオペティクス製ALPHA）を用い、全反射測定により材料表面に吸着した重水及び水を測定する。

以上のデータを基に、解析コードを用い、実験結果を比較し、更に内部への取り込まれる（拡散、溶解、トラップ効果）などについて評価する。

4. 研究成果

(1) 材料表面におけるトリチウム吸着挙動

図3に曝露時間と各種材料のトリチウム水蒸気吸着量、表3に各種材料の平衡吸着量及び図4にイメージングプレート法による1日曝露した材料表面のトリチウム分布の結果を示す。

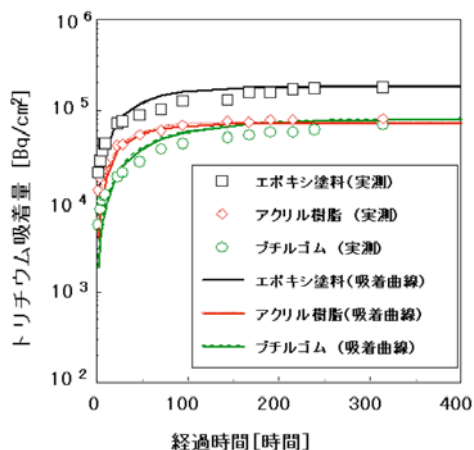


図3 曝露時間と各種材料のトリチウム水蒸気の吸着量の関係

表3 各種材料のトリチウム水蒸気の吸着量の関係

材料	吸着量 [kBq/cm ²]
ステンレス鋼	0.1
アクリル樹脂	80
ブチルゴム	80
エポキシ塗料	190

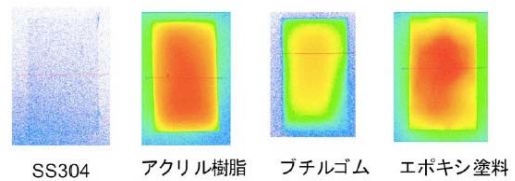


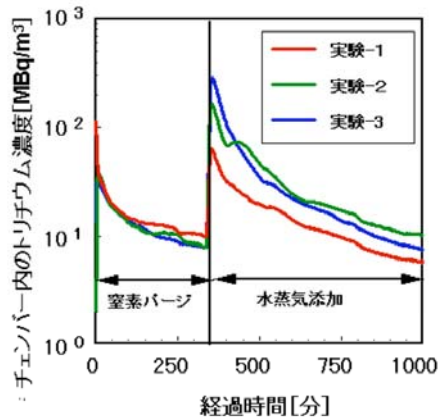
図4 イメージングプレート法による材料表面のトリチウム分布

- ①図3より各種材料へのトリチウム水蒸気の吸着量は約1～4週間で飽和に達することが明らかになった。
- ②表3より有機材料へのトリチウムの平衡吸着量は、ステンレス鋼に比べ数百から千数百倍高く、これら材料の吸着量は、エポキシ塗料>アクリル樹脂=ブチルゴム>ステンレス鋼の順となった。
- ③図4より材料表面のトリチウム分布を観察することにより、表面のトリチウムの分布は、ほぼ均一であり、1日程度で材料表面は、飽和に達することが明らかになった。

以上の結果より、金属材料に比べ、有機系材料の吸着量が多い原因は、表面が平滑でないこと、そして、イメージングプレートでは、表面の吸着量は1日程度で均一になるものの、水に浸して溶出させると飽和に達するまでに数週間かかることから、内部にも取り込まれていることが明らかになった。

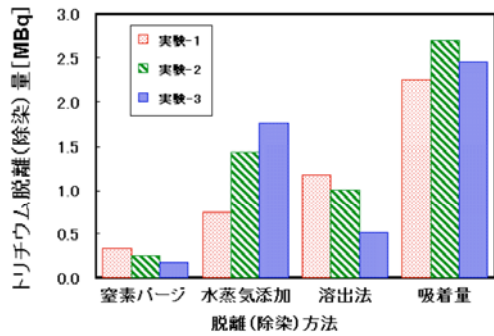
(2) 材料からのトリチウムの脱離挙動

図5に窒素及び水蒸気を添加したときの脱離挙動を、図6に脱離法の違いによる材料表面からの脱離量を、表4に脱離法の違いによる除去率を示す。さらに、図7にFT-IRによる材料表面の重水、水の吸着挙動を、また、図8に脱離時のメカニズムについて示す。



実験-1 窒素パージ後水蒸気200ppm添加
 実験-2 窒素パージ後水蒸気700ppm添加
 実験-3 窒素パージ後水蒸気7000ppm添加

図5 窒素及び水蒸気添加によるエポキシ塗料のトリチウム脱離挙動



実験-1 窒素パージ後200ppmの水分を添加
 実験-2 窒素パージ後700ppmの水分を添加
 実験-3 窒素パージ後7000ppmの水分を添加

図6 脱離方法の違いによるエポキシ塗料中のトリチウムの脱離量

表4 脱離方法の違いによるエポキシ塗料中のトリチウムの脱離効率

	窒素 (%)	水蒸気添加 (%)	残留トリチウム (%)
実験-1	15	33	52
実験-2	10	53	37
実験-3	7	72	21

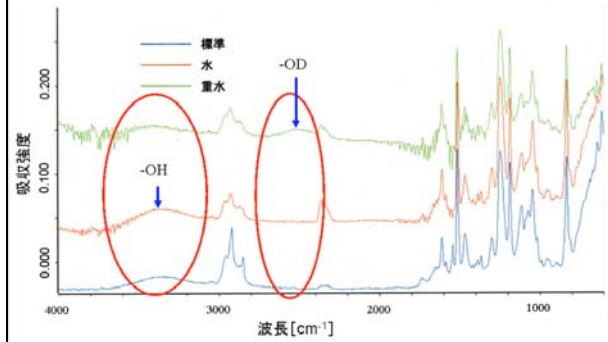


図7 FT-IRによる材料表面の水及び重水観察

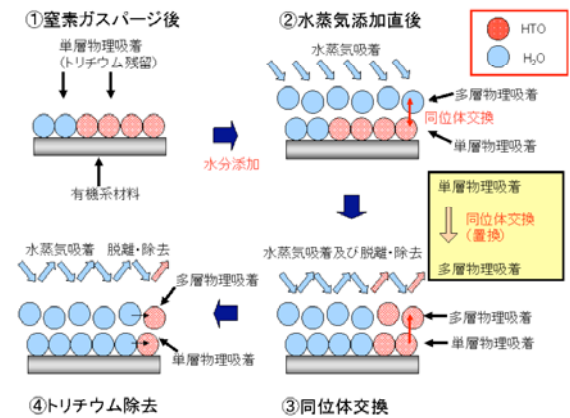


図8 材料表面におけるトリチウム水の脱離挙動

①図5に示すように、窒素パージによる材料表面からのトリチウムの脱離では、脱離したトリチウムが再吸着しないと仮定した場合、その傾きから脱離係数を評価すると、大きな差は見られず、材料表面からの脱離のメカニズムに大きな差がないことが示唆された。また、これら、窒素パージにより脱離される吸着種として考えられるのは、材料表面に多層に吸着した層であると考えられる。

②同様に図5に示した、窒素パージによる脱離後、さらに水蒸気を添加し脱離させると、瞬時に材料表面に残留しているトリチウムが同位体交換し、脱離された。表4及び図6に示すように、脱離方法の違いによる脱離量の割合を示すと、水蒸気を添加することにより、全吸着量の30～70%のトリチウムが速やかに脱離することが明らかになった。また、添加した水分量としては、数百ppm程度で十分効果があることが明らかになった。

③図7に示すように、重水及び水に浸した有機系材料の表面の吸着種をFT-IRによ

り測定すると、重水に浸した試料は、 2500cm^{-1} 付近に -OD ピークが検出され、水に浸した試料については、 3300cm^{-1} 付近で -OH ピークが見られた。その後、重水に浸した試料を、空气中に曝しておく、 2500cm^{-1} 付近の -OD ピークが消失し、 3300cm^{-1} 付近で -OH ピークが検出された。これは、空气中に曝すことにより、空气中の水分と材料表面に吸着した重水が同位体交換することで、重水のピークが消失したと考えられる。

以上より、材料表面での水の挙動を検討した結果、以下のようなことが明らかになった。材料表面に吸着した水は、図 8 に示すように、まず、窒素パーズより、多層物理吸着層が容易に脱離して、材料表面には、多層物理吸着層より相互作用の強いと考えられる単層物理吸着層が残る。その単層物理吸着層は、窒素パーズでは、脱離することが難しいものの、添加された水蒸気と単層物理吸着層のトリチウム水蒸気とが瞬時に同位体交換し、単層物理吸着層に吸着したトリチウムは、多層物理吸着層に移動し、容易に脱離されると考えられる。

これより、材料表面のトリチウム脱離には、同位体交換を利用した脱離方法が有効であることが明らかになった。また、わずかな水蒸気量でも有効であることが明らかになった。

また、内部に取り込まれたトリチウムに関して、解析コードにより拡散係数、溶解度、トラップ効果を考慮することにより実験結果を再現することが出来た。

(3) まとめ

材料表面における水の挙動に関し、高濃度のトリチウムを用いることで、多層物理吸着層は容易に脱離するものの、単層物理吸着層は、脱離しづらいという特性を明らかにした。これは、真空分野や半導体分野でも単層物理吸着層の脱離に着目することで、吸着した水の問題を解決できる可能性を示すことが出来た。また、トリチウム汚染に関しても同様に作業員の被ばくなどの観点から、数百 ppm の水蒸気を添加することで、単層物理吸着層の脱離は、同位体交換を利用することにより、促進出来ることを明らかにし、核融合炉におけるトリチウム安全取扱技術の向上に貢献することが出来た。

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 K. Kobayashi, T. Hayashi, H. Nakamura,

T. Yamanishi, Y. Oya and K. Okuno “Study for the behavior of tritiated water vapor on organic materials”, Fusion Sci. & Technol., 52, 696-700 (2007), 査読有

[学会発表] (計 3 件)

① 小林 和容、材料中におけるトリチウム水蒸気の挙動に関する研究、日本原子力学会 2009 年春の学会、2009 年 3 月 23 日、東京工業大学

② 小林 和容、エポキシ塗料中のトリチウム水蒸気の除去挙動、日本原子力学会 2008 年春の学会、2008 年 3 月 23 日、大阪大学

③ 小林 和容、材料表面でのトリチウム吸着・脱離挙動に関する研究、2007 日本放射化学年会・第 51 回放射化学討論会、2007 年 9 月 25 日、静岡県コンベンションアーツセンター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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