

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 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21360458

研究課題名（和文） 金属-水界面における双方向水素同位体移行挙動に関する同位体効果の解明

研究課題名（英文） Isotope effect of hydrogen behavior transferring 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（和文）： 金属-水界面において、金属内部から界面に移行した水素同位体は、界面の酸素と相互作用し容易に水分子と同位体交換して水側へ移行するが、酸素がないと他の水素原子と再結合して水素同位体ガス分子状で水側へ移行する。一方、金属の酸化などにより水側から水素同位体が容易に金属内に侵入し、上記と逆方向に金属バルク中を移行する。この双方向同時移行挙動は水素同位体毎に独立しており、実験条件範囲では顕著な同位体差は見られないことを明らかとした。これらを界面変化の観察を含め、整理しモデル化した。

研究成果の概要（英文）： On the water-metal boundary, hydrogen isotopes transfers from the metal to the water as water molecule by isotope exchange through interaction with oxygen atom on the metal surface, though transfers as hydrogen isotope gases by recombination if there is no effective surface oxygen for the hydrogen interaction. On the other hand, hydrogen isotope atom transfers from the water to the metal through the surface oxidation and moves independent with other hydrogen isotope behavior. This report summarizes the above behavior with surface analysis results.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

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：燃料・ブランケット、トリチウム、同位体効果、界面構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 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。一方、上記現象の正確な情報を得るための高純度水素同位体の利

用は必須であり、基礎的な同位体効果や特異性に係る新たな知見の整理にも大いに期待できる。

(2) 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や水酸基などの水素移行抑制効果を想定して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 (10kg/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の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)。さらに、純鉄試料界面の酸素量を酸化及び金メッキ等により制御し、水蒸気 ($1000\text{ppm } \text{-H}_2\text{O in Ar}$) 雰囲気へのトリチウム透過を化学種別に連続監視する実験を実施した。結果、4) 金属界面でのトリチウム移行には、界面の酸素がその移行化学形に大きく影響すること(純鉄では機械研磨後のわずかな酸化物層によっても、1000ppm 以下の水蒸気分圧で 99% 以上水 (HTO) の化学形で移行したが、金メッキ (約 7micro-m) 等により界面の酸素を低減すると、水素 (HT) で移行する割合が支配的 (>85%) となる)、5) 純鉄は、高温水中で界面に水素を発生してマグネタイトを成長させ、その時期に水素 (HT) で移行する成分が増加するが、酸化膜成長後は HTO が支配的となることを報告し、6) 界面の酸化物層と相互作用したトリチウムの水分子との同位体交換反応に液体の水は必要ではないことなど移行機構を実験的に確認した(科学研究費補助金：基盤研究 C、課題番号 19560833 により実施)。(3) 一方、上記の界面でのトリチウム移行は逆方向への軽水素の移行と同時に進んでいる

可能性を試験後の高純度トリチウムの分析により概略確認しており、さらに界面での水素移行挙動を詳細にモデル化するために、a) 水分子自身の金属界面での挙動を精度良く検出し、b) 界面での相互移行挙動及びその同位体効果(挙動)を、c) 界面でのラジカル化学種の平衡情報を把握しつつ、明らかにすることは学術的に大変興味深く、必要なことである。

2. 研究の目的

本研究では、金属-水界面での双方向水素移行挙動に関する同位体効果に焦点をあて、特に水状の水素同位体が金属界面でどのように振舞うのかを実験的に解明し、既存の金属界面でのトリチウムの軽水への移行データなどと合わせて、界面での水素同位体挙動モデルの高度化を計ることを目的とする。

3. 研究の方法

3. 1 概要

(1) 界面組織構造を制御した金属と高純度の水素同位体ガスを用い、水素同位体の金属から重水への移行挙動、重水中の重水素の金属への侵入挙動、金属表面での水素同位体の存在状態及びその分布などの「金属-重水界面における双方向の水素同位体移行挙動」を取得し、軽水及び軽水蒸気での既存の結果と比較する。

(2) 一方、界面でのラジカル化学種の平衡状態を模擬条件化での電子スピン共鳴分析にて把握することを試みる。

(3) 上記の結果をもとに、総合的に金属-水界面での水素同位体移行挙動における同位体効果を把握するとともに、トリチウムの特異性を含め、界面での水素同位体挙動モデルの高度化を計る。

3. 2 実験手法

(1) トリチウムの金属から水への移行試験

1) 試験体の製作

純鉄配管試料(表面に金メッキ(7・micro-m程度)を施し、水界面の酸素を低減したもの)を用意し、これらを内包するステンレス容器で構成される試験体を製作する。(図1参照)

高純度トリチウムガス導入及び圧力調整・ガス流通を行う配管・弁を試験体に設置する。

2) 水側へのトリチウム移行試験

①数 GBq 程度の高純度トリチウムを封入した試験体を用意し、軽水を入れた外側ジャケットに設置し、ジャケットを Ar で加圧しつつ試験体を 150°C 程度まで昇温させる。

②金属中のトリチウムの濃度勾配を駆動力と

するトリチウムの拡散により、金メッキにより水界面の酸素を低減した純鉄管の外側表面（水-金メッキ界面）に溶解トリチウムを形成。
 ③溶解トリチウムと高温高圧水との相互作用により外容器側に移行するトリチウム量とその化学形（高温水側を Ar パージ、酸化触媒を挟んだ2つのバブラーで弁別捕捉）などを連続及び一定時間毎に測定する。（図1参照）

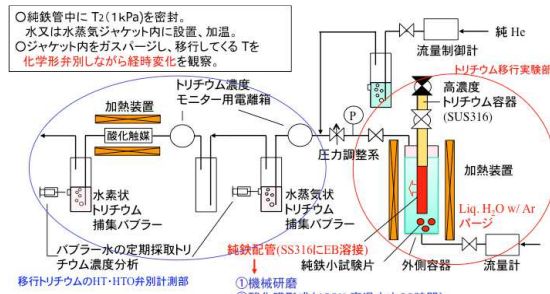


図1 水側へのトリチウム移行試験装置

(2) 重水中の重水素の金属への移行試験

1) 試験体の製作

純鉄配管試料（高温水蒸気酸化、金メッキ：10・micro-m）、及びステンレス鋼（SUS316）、純ニッケル試料を用意し、重水を入れた高温耐圧ジャケットに設置する。

2) 金属側への重水素移行試験

- ①耐圧容器内に設置した試料配管の内側を残留ガス分析計（四重極質量分析計：QMS）を配置した真空排気系統で排気し、耐圧容器を He で加圧しつつ 300℃程度まで昇温させる。
- ②金属-水界面での重水素発生-金属への侵入。
- ③濃度勾配を駆動力とする重水素の拡散により、金属試料配管内側への重水素移行を QMS による連続監視。
- ④金属-重水素界面変化による重水素発生の有無、温度や材料種による金属を介した重水素移行挙動（(1)とは逆方向）の変化を実験的に把握。（図2参照）

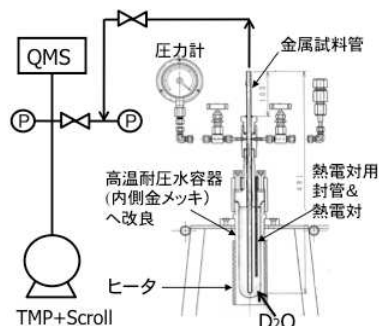


図2 重水側から金属への重水素移行試験装置

(3) 双方向同時水素同位体移行試験

1) 試験体の製作

純ニッケル（Ni）配管試料を用意し、重水を入れた高温耐圧ジャケットに設置する。

2) 金属側への重水素移行の確認

- ①耐圧容器内に設置した試料配管の内側を残留ガス分析計（四重極質量分析計：QMS）を配置した真空排気系統で排気し、耐圧容器を He で加圧しつつ 300℃程度まで昇温させる。
- ②金属-水界面での重水素発生-金属への侵入。
- ③濃度勾配を駆動力とする重水素の拡散により、Ni 試料配管内側への重水素移行を QMS による連続監視し、定常透過を確認。
- ④Ni 試料配管内側へ、その時点での重水素分圧（50Torr）の約 10 倍程度（500Torr）の軽水素を導入し、それぞれの同位体分圧の時間変化を連続観察し、双方向への水素同位体移行挙動を確認。（図3参照）

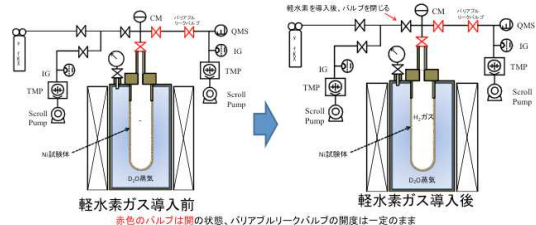


図3 図2装置を用いた双方向移行試験

(4) 金属酸化膜中の水素の存在状態確認

酸化膜を形成した金属（ステンレス）表面における水素同位体捕捉挙動を、XPS、TDS、SEM、AFM 等を用いて分析して酸素との結合状態を評価した。

(5) 溶存ラジカル種の挙動計測の試み

水界面でのラジカル化学種の平衡状態の計測を試みるため、純水に、77K で、Co-60 線源を用いたγ線照射（2630Gy）を行い、電子スピン共鳴分析（ESR）を実施する。

2) 金属との共存及び共存金属種によるラジカル生成への影響の有無を ESR 分析により把握する。

4. 研究成果

(1) トリチウムの金属から水への移行試験

金メッキ（7micro-m厚）を施した純鉄配管試料容器内に封入したトリチウム（1kPa）の軽水中への移行挙動を約 423K にて、Ar ガスパージ下で移行化学形を弁別測定した。結果、移行後の化学形は、通常の純鉄試験体ではほぼ 100%水状であるが、金メッキ試料では明確に水素分子状の成分が増加した。本結果は 1000ppm 水蒸気パージ中への移行時と同傾向であり、界面に移行したトリチウムは、水分子と同位体交換せず他に水素同位体原子と

再結合する割合が増加した。この現象は金メッキによる界面酸素の低減により界面でトリチウムが酸素と相互作用できず、水分子との同位体交換が進まなかったと理解でき、移行化学形は金属界面の酸素に大きく影響されることを明らかとした。

(2) 重水中の重水素の金属への移行試験

高温耐圧水容器に重水を入れ、300℃、15MPa (He 加圧調整下) にて、容器内に設置した純鉄配管の内側へ移行する重水素量及び移行速度の経時変化と、表面酸化 (腐食) の関係を確認した。結果、150℃以上に昇温すると、十分有意な重水素ガスの透過が四重極質量分析計により観測された。300℃で定常温度になると共に透過量が減少するが、ほぼ定常的な透過が観測できた。この定常値には温度依存性が観測でき、その活性化エネルギーは約 40 kJ/mol であった。実験後の純鉄配管試料には、Schikorr 反応にて界面に生成した酸化層が目視できた。容器内の重水素分析等により、生成した重水素の約 40% が金属中に移行し透過したことが判明した。(図 4 ①及び図 6 及び 7 参照)

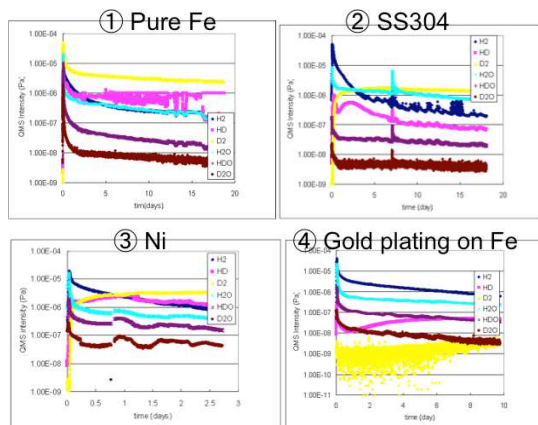


図 4 金属-重水界面での重水から各種金属へ移行した重水素の金属透過挙動の経時変化 (黄: D₂, 桃: HD, 青: H₂, 茶: D₂O, 紫: HDO, 淡青: H₂O)

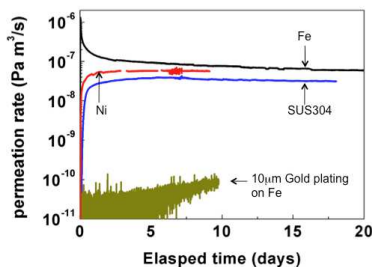


図 5 図 4 の D₂ の透過挙動を材料間で比較

また、SUS316 や Ni 試料においても、十分有意な D₂ の透過が観測され、昇温時の透過挙動の過渡変化に違いはあるが、300℃でほぼ定常的な透過が観測でき、本試験条件では、材料種によらず、純鉄と同程度の D₂ 透過量であり、試験後の試料表面には酸化層が観察できた。一方、金メッキ試料では顕著な D₂ の透過も表面酸化層も観測できなかった。(図 4, 5, 7, 8 参照、詳細は論文①及び③参照) D₂ 透過と重水-金属界面での酸化膜形成の相関は顕著であるが、実験後の重水中の金属 (鉄) イオン等の優位な存在は確認できず、

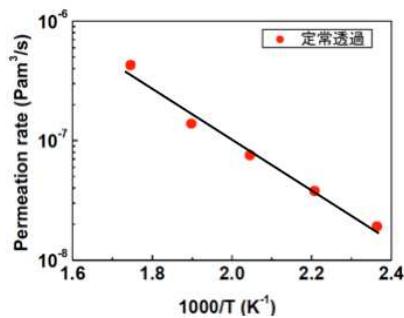


図 6 重水素透過のアレニウスプロット

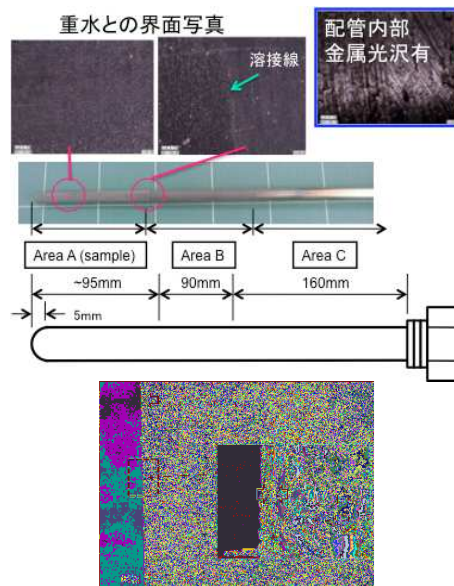


図 7 実験後の純鉄配管の界面酸化状態 (下部写真は断面の SEM 観察)

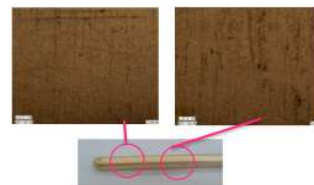


図 8 実験後の金メッキ配管の界面状態

単純な Schikorr 反応ではないことを確認した。

(3) 双方向同時水素同位体移行試験

高温耐圧水容器に重水を入れ、300°C、15MPaにて、容器内に設置した純Ni 試料配管の内側へ移行する D₂ 量を確認後、Ni 配管内側へ H₂ を導入し、H₂, HD, D₂ の各分圧の経時変化を確認した。図 9 に結果の一例を示すが、H と D がほぼそれぞれ独立して双方向同時に、高温水中酸化界面を有する金属配管を介して、金属-水界面上で移行している挙動が実験的に確認でき、トリチウム実験の結果と整合した。(詳細は学会発表②予稿参照)

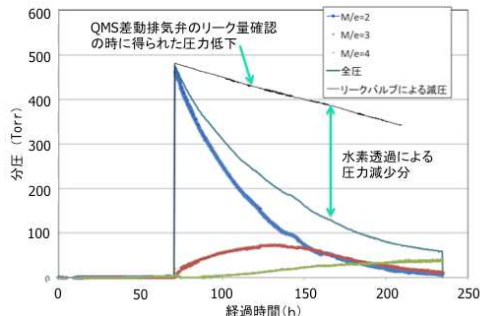


図 9 双方向水素同位体移行実験結果

(4) 金属酸化膜中の水素の存在状態確認

酸化膜を形成した金属 (SS316) 表面における重水素捕捉挙動を、各種界面観察と透過試験により調査し、酸化物界面での重水素と酸素との相互作用の影響を確認できた。(論文②及び④参照)

(5) 溶存ラジカル種の挙動計測の試み

静岡大にて、Co60 ガンマ線源を用いた模擬体系 (2630Gy, 77K) により、水ラジカル種の ESR 分析を試み、H₂O₂、O⁻ や HO 等のラジカル種の生成を確認するとともに、SUS316 粉末共存下では純水と比較してラジカル種が低減するこ

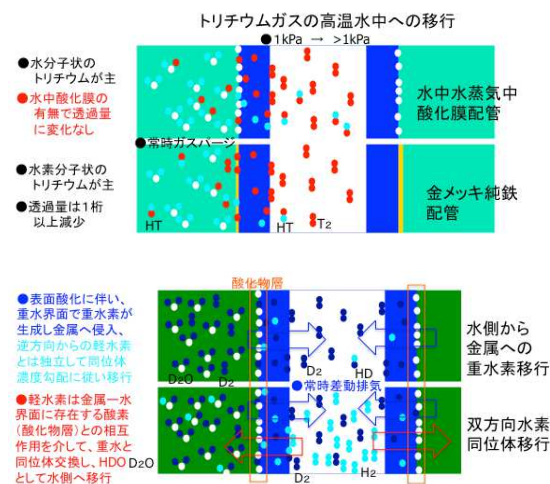


図 10 金属-水界面での水素同位体移行モデル

とを確認した。ラジカル種が金属表面へ化学吸着し、金属-水界面で水酸基として安定化していることが示唆され (詳細は学会発表①予稿参照)、高線量下での金属-水界面で水側から金属への水素同位体移行量の増大が示唆された。

(6) 結論

金属-水界面では、水から金属へは界面酸化やラジカル吸着により水素が移行、同時に金属から水へは、界面に存在する水酸基等を介した同位体交換により移行していることが明らかとなった。今回の実験条件の範囲においては、双方向の水素同位体移行は、ほぼ独立していることも確認できた。これらの結果を総合して、図 10 のように、金属-水界面での水素同位体移行モデルを整理できた。

(7) 謝辞

本研究を遂行するにあたり、原子力機構・核融合研究開発部門・ブランケット工学研究開発ユニット長：秋場真人氏 (当時) に特段の配慮を頂いたこと、また、同ユニット・トリチウム工学研究グループの山西敏彦リーダー (当時) はじめ多くのスタッフの方々に協力頂いたこと、更に静岡大学では学生・スタッフの皆さんに ESR や表面観察を実施いただいたことを記録すると共に、研究組織を代表して感謝の意を表します。

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 4 件)

- ① T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, T. Yamanishi, Y. Oya, K. Okuno, Hydrogen isotope permeation behavior from cooling water through various metal piping, Fusion Eng. and Design, 査読有、Vol. 87, 2012, 1333-1337.
DOI:10.1016/j.fusengdes.2012.03.009
- ② Y. Oya, M. Kobayashi, J. Osuo, M. Suzuki, A. Hamada, K. Matsuoka, Y. Hatano, M. Matsuyama, T. Hayashi, T. Yamanishi, K. Okuno, Effect of surface oxide layer on deuterium permeation behaviors through a type 316 stainless steel, Fusion Eng. and Design, 査読有、Vol. 87, 2012 580-583.
DOI:10.1016/j.fusengdes.2012.01.025
- ③ T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, Y. Oya, K. Okuno, T. Yamanishi, Hydrogen isotope behavior transferring through water - metal boundary, Fusion Sci. and

Technol, 査読有、Vol.60, 2011, 369-372.

<http://epubs.ans.org/?a=12382>

- ④ Y. Oya, S. Suzuki, M. Matsuyama, T. Hayashi, T. Yamanishi, Y. Asakura and K. Okuno, Fluence dependence on deuterium retention for the oxidized SS-316, J. Nucl. Mater., 査読有、Vol.417, 2011,1154-1157.
DOI:10.1016/j.jnucmat.2010.12.210

[学会発表] (計 10 件)

- ① 奥野健二、大矢恭久、小林真、他 3 名 (6 番目)、ステンレスにおける固-液界面での水素同位体存在状態に及ぼす水の放射線分解の影響、日本原子力学会 2013 年春の年会、2013.3.26、大阪府 東大阪市 近畿大学
- ② 林 巧、磯部兼嗣、中村博文、他 5 名、金属-水界面における水素同位体移行挙動-重水からの重水素透過挙動 IV: 双方向水素同位体移行実験-、日本原子力学会 2013 年春の年会、2013.3.26、大阪府 東大阪市 近畿大学
- ③ T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, Y. Edao, T. Yamanishi, Y. Oya, K. Okuno, Hydrogen isotopes behavior on water metal boundary with/without the Metal Oxide, 20th ANS Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, 2012.8.27, Nashville, TN, U. S. A.
- ④ 林 巧、中村博文、磯部兼嗣、他 4 名、金属-水界面における水素同位体移行挙動、第 9 回核融合エネルギー連合講演会、2012.6.27、兵庫県 神戸市 神戸国際会議場
- ⑤ 林 巧、磯部兼嗣、中村博文、他 5 名、金属-水界面における水素同位体移行挙動-重水からの重水素透過挙動 III-、日本原子力学会 2011 年秋の大会、2011.9.21、福岡県 北九州市 北九州国際会議場
- ⑥ T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, T. Yamanishi, Y. Oya, K. Okuno, Hydrogen isotope permeation behavior from cooling water through various metal piping, 10th International Symposium on Fusion Nucl. Technol., 2011.9.14, Portland, OR, U. S. A.
- ⑦ 林 巧、中村博文、磯部兼嗣、他 4 名、金属-水界面における水素同位体移行挙動-重水からの重水素透過挙動 II-、日本原子力学会 2011 年春の年会、2011.3.30、福井県 福井市 福井大学
- ⑧ T. Hayashi, H. Nakamura, K. Isobe, K. Kobayashi, M. Oyaizu, Y. Oya, K. Okuno,

T. Yamanishi, Hydrogen isotope behavior transferring through water - metal boundary, 19th Topical Meeting on Fusion Energy, 2010.11.10, Las Vegas, NV, U. S. A. .

- ⑨ 林 巧、中村博文、磯部兼嗣、他 5 名、金属-水界面における水素同位体移行挙動-重水からの重水素透過挙動-、日本原子力学会 2010 年秋の大会、2010.9.15、北海道 札幌市 北海道大学
- ⑩ Y. Oya, S. Suzuki, M. Matsuyama, T. Hayashi, T. Yamanishi, Y. Asakura and K. Okuno, Fluence dependence on deuterium retention for the oxidized SS-316, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2009.9.7, Sapporo, Japan

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・研究主幹
研究者番号：40354609

大矢 恭久 (OYA 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

(3) 連携研究者

小柳津 誠 (OYAIZU MAKOTO)

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・任期付き研究員
研究者番号：60516855 (2009-2011)

枝尾 祐希 (EDA0 YUKI)

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・博士研究員
研究者番号：70633858 (2012)