ステンレス鋼中のトリチウムの分布*

鳥養 祐二^{*1}・村田 大樹^{*1}・Ralf-Dieter PENZHORN^{*1}赤石 憲也^{*1}・渡辺 国昭^{*1}・松山 政夫^{*1}

Tritium Depth Profiles in 316 Stainless Steel

Yuji TORIKAI, Daiju MURATA, Ralf-Dieter PENZHORN,
Kenya AKAISHI, Kuniaki WATANABE and Masao MATSUYAMA

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama, 930-8555, Japan

(Received November 9, 2006, Accepted February 11, 2006)

To investigate the behavior of hydrogen uptake and release by 316 stainless steel (SS316), as-received and finely polished stainless steel specimens were exposed at 573 K to tritium gas diluted with hydrogen. Then tritium concentration in the exposed specimens was measured as a function of depth using a chemical etching method. All the tritium concentration profiles showed a sharp drop in the range of 10 μm from the top surface up to the bulk. The amount of tritium absorbed into the polished specimens was three times larger than that into the as-received specimen. However, the polishing effects disappeared by exposing to the air for a long time.

1. はじめに

ステンレス鋼は真空装置の構造材として広く用いられているが、超高真空用では低ガス放出率化が課題である。また、ステンレス鋼は D+T 核融合炉の本体やトリチウム取扱設備の構造材として最有力な材料である¹⁾。この場合、トリチウムを含む水素同位体が構造材中に吸蔵されるので、トリチウムの汚染が問題となる。

そこで、ステンレス鋼中のトリチウムの効率的な除染法の開発を行うと共に、ステンレス鋼における水素の吸蔵-放出挙動を明らかにする一環として、高濃度のトリチウムガスを用いてステンレス鋼へのトリチウムの吸蔵・放出実験を行っている。本報告では、表面処理の異なるステンレス鋼に対し、吸蔵された水素の深さ分布を、トリチウムを用いて可視化したので報告する

2. 実 験

2.1 試料

実験で使用した試料は、SS316ステンレス鋼であり、加工サイズは15 mm 角で、厚さ0.5 mm である。未処理の試料(as-received : AR)、粒径0.06 μm のアルミナ粉末を用いて研磨した試料(polished : POL)および研磨後1ヶ月大気中に放置した試料(re-oxidized : OX)の3種類を用意し、それらを純水およびアセトンを用いて超音波洗浄した。Fig. 1にAR試料のSEM写真を示す。写真からわかるようにAR試料では粒界と思われる数 μm から数十 μm の結晶粒界が観察された。POLおよびOX試料についてもSEM観察を行ったが、表面は非常に平坦で、結晶粒界は観察されなかった。

2.2 トリチウムの曝露

Fig. 2は試料のトリチウム曝露に用いた高真空装置の概略図である。試料を石英製の反応管に入れ、前処理として温度373~673 Kの間で、50 K刻みに昇温し、各温度で 10^{-6}

Fig. 1 SEM image of the as-received SS316 surface.

Fig. 2 The schematic diagram of the apparatus for exposure of SS316 specimen to tritium. QMS: quadrupole mass spectrometer, IG: ionization gauge, CM: capacitance manometer, SIC: small ionization chamber, RP: rotary pump, TMP: turbo molecular pump, SIP: sputter ion pump.

Pa 台の真空度に達するまで十分に脱ガス排気を行った。その後、装置内の残留ガスを十分に排気するため、1~2日間イオンポンプを用いて排気した後、トリチウムガスへの曝露を行った。曝露に用いたガスは、24%のトリチウムを含む

* 平成17年11月10日 第46回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 富山大学水素同位体科学研究センター
(〒930-8555 富山県富山市五福3190)

水素-トリチウム混合ガスである。試料への曝露は、上記ガスの圧力を0.13または1.2 kPaに保ち、温度573 Kで3時間行った。曝露後直ちに室温まで冷却した後トリチウムガスを回収し、イオンポンプを用いて室温で1週間排気を行った。

2.3 トリチウム分布の測定

試料中のトリチウム分布は、エッチング法により調べた²⁾。50%王水を用いて表面を腐食溶解し、溶解液中に含まれるトリチウム量を液体シンチレーションカウンターで測定した。エッチング後に試料の重さを計り、エッチングにより溶出した試料の厚さを算出した。

3. 結果・考察

3.1 表面未処理試料のトリチウム深さ分布

AR 試料を曝露温度573 K、曝露圧力を0.13または1.2 kPaで、3時間トリチウムガスに曝露した。Table 1に示すように、トリチウム吸蔵量は、それぞれ0.9 MBq および7.8 MBq となった。

Fig. 3にAR 試料中のトリチウム深さ分布を示す。図の左右はトリチウム濃度とトリチウム濃度から換算した水素濃度を表している。図に示すように曝露圧力に関係なく、表面から数 μm までにトリチウム濃度の非常に高い領域が存在した。XPSやAESによるSS316の表面観察の報告によると、表面から数nmに酸化物層が存在していることが指摘されている³⁾。しかし、トリチウム濃度の高い領域が数 μm にも及

ぶことから、水素は単純に酸化物層に捕獲されているというわけではないと考えられる。

更に表面から深くなると、トリチウム濃度は急速に低下し、表面から約10 μm 付近で最低となった。その後トリチウム濃度は上昇し、表面から30~50 μm の深さではほぼ均質になった。

Reiter 等⁴⁾によってSS316中のトリチウムの拡散係数は、

$$D(\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 5.9 \times 10^{-7} \exp \left(-\frac{51.9 \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right) \quad (1)$$

と報告されており、曝露温度573 Kにおける拡散係数 $D_{573\text{K}}$ は $1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。従って、3時間曝露したときの拡散距離は $x = \sqrt{2\tau D}$ は $x = 490 \mu\text{m}$ となり、試料の厚さに比べて大きい。このため、内部のトリチウム分布がほぼ均一であると想定するのは妥当である。また、本試料は曝露後1週間真空排気を行っている。(1)式から室温における拡散係数を計算すると $D_{300\text{K}} = 5.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ なので、CalderとLewinの水素に対する拡散放出モデル⁵⁾を使って1週間排気したときの試料中の濃度分布 $c(x, t)$ を計算すると、濃度減少が $0 \leq x \leq 50 \mu\text{m}$ の範囲で起きることが示される。従って、10 μm 付近でトリチウム濃度が谷形となる結果は、1週間の真空排気によるトリチウム放出によると説明される。

3.2 トリチウム濃度分布に与える表面処理の影響

表面処理の異なる試料に対して温度573 K、圧力1.2 kPaで3時間トリチウムガスに曝露した。Table 1に示すように、AR、POLおよびOX試料のトリチウム吸蔵量は、それぞれ7.8、25.8および7.3 MBqであった。POL試料中にはARと比較して約3倍のトリチウムが存在したが、OX試料のトリチウム吸蔵量は、AR試料とほとんど同じであった。一般にステンレス試料表面には、酸化物等の水素透過障壁が存在するが、POL試料では表面研磨により透過障壁が取り除かれたため、トリチウム吸蔵量がAR試料に対して大きくなったと考えられる。しかし、OX試料では表面を研磨した後、1ヶ月間大気中に放置したことにより透過障壁が再生したため、トリチウム吸蔵量がAR試料のトリチウム吸蔵量と同じになったと考えられる。

試料内部のトリチウム分布をFig. 4に示す。図の横軸は表面からの深さ、縦軸の左右はトリチウム濃度と水素濃度を示している。また、図中の破線はReiter等によって報告されたSS316におけるトリチウムの溶解度式、

$$K_s(\text{at.fr.Pa}^{-1/2}) = 5.8 \times 10^{-6} \exp \left(-\frac{13.1 \text{ kJmol}^{-1}}{RT} \right) \quad (2)$$

より計算された温度573 K、圧力1.2 kPaにおけるトリチウム吸蔵量を示している。図に示すように表面処理にかかわらず表面近傍にはトリチウム濃度の非常に高い領域が存在し、その濃度は上記式から予測される吸蔵量と比較して2桁以上高かった。また、表面近傍の最もトリチウム濃度の高い部分の序列はAR>POL $\approx$ OXの順であった。しかしながら、トリチウム濃度の高い層の厚さは約1 μm であり、AR、POLおよびOXともほとんど大差はなかった。試料内部のトリチウム濃度は、ARおよびOXではほとんど同じであり、POLの濃度はARおよびOXの約3倍であった。

Table 1 Summary of loading results

Surface conditions	Loading conditions			Average of tritium inventory MBq/specimen
	Pressure kPa	Temperature K	Time hour	
AR	1.2	573	3	7.8(5)
AR	0.13	573	3	0.9(2)
POL	1.2	573	3	25.8(5)
OX	1.2	573	3	7.3(3)

( ) = number of specimen.

Fig. 3 Loading and etching results of tritium in as-received SS316 loaded at 573 K for 3 hours under the pressure of ●: 1.2 kPa and △: 0.13 kPa.

Fig. 4 Effect of surface conditions on the depth profiles of tritium in ●: AR, ○: POL and △: OX specimens.

ステンレス鋼材料の表面近傍には酸化物層や欠陥等のトラップサイトが存在することが知られている³⁾。表面近傍の高濃度のトリチウムは、これらトラップサイト上に大きな結合エネルギーで捕獲されているので、不動体水素と考えられる。したがって真空中での水素ガスの放出現象は、この不動体水素によるのではなく、この部分を通過できる動体水素によると考えられる。また、核融合炉では、真空容器の壁に蓄

積するトリチウムの除染が課題である。除染はこの動体水素が主役となるので、動体水素の挙動を研究することで、水素のガス放出の機構も明らかにできると思われる。

4. ま と め

表面処理の異なる試料に対し、トリチウムガスを用いて吸蔵された水素の分布を可視化した。その結果以下のことが分かった；

1. 表面処理にかかわらず、表面近傍にトリチウム濃度の非常に高い領域が存在する、
2. 研磨によって表面の水素透過障壁は除去されるが、一ヶ月程度大気中に放置することにより障壁は再生される。

〔文 献〕

- 1) K. Y. Wong, B. Hircq, R. A. Jalbert and W. T. Shmayda: Fus. Eng. and Design, **16** (1991) 155.
- 2) Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe: J. Nucl. Mater., **329-333** (2004) 1628.
- 3) Y. Hatano, T. Maetani and M. Sugisaki: Fus. Technol., **28** (1995) 1182.
- 4) F. Reiter, K. S. Forsey and G. Gervasini: "A compilation of tritium-material interaction parameters in fusion reactor materials" EUR 15217 EN (1993).
- 5) R. Calder and G. Lewin: Brit. J. Appl. Phys., **18** (1967) 1459.