

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 21: 73-82, 2001.

論文

SS-316 ステンレス鋼のトリチウムの除染(II) 除染に与える水の影響

鳥養祐二¹⁾, A. Perevezentsev²⁾, 松山政夫¹⁾, 渡辺国昭¹⁾

1) 富山大学 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3090

2) UKAEA, Culham Science Centre, Abingdon, OX14 3DB, UK

Removal of tritium from stainless steel type 316(II) - Effect of Water Vapor -

Y. Torikai¹⁾, A. Perevezentsev²⁾, M. Matsuyama¹⁾, K. Watanabe¹⁾,

1) Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan

2) UKAEA, Culham Science Centre, Abingdon, OX14 3DB, UK

(Received November 5, 2002; Accepted December 20, 2002)

Abstract

To establish a decontamination method for stainless steel type-316 (SS-316) contaminated by tritium, desorption behavior of tritium caused by heating was examined. When tritium was exposed to a temperature at 523 K for 3 hours, tritium inventories in the SS-316 samples were in the range of 2 to 12 MBq. The tritium depth profiles obtained from BIXS measurements showed that tritium diffused to a depth of more than 70 μm . Decontamination tests on tritium were carried out at elevated temperatures by purging with commercial argon, argon dried by a getter and argon containing water vapor. The presence of water vapor in the argon atmosphere was found to be necessary for tritium decontamination from SS-316 samples. The result suggested that an isotope exchange reaction with water vapor adsorbed on the surface plays an important role in the decontamination of tritium. It was concluded that not only tritium adsorbed on the surface but also that dissolved in the bulk can be removed by heating.

1 緒言

核融合炉開発研究の進展に伴い、トリチウム汚染材料が蓄積の一途をたどっている。そのため、トリチウム除染法の開発が急務となっている。特にステンレス鋼は核融合炉本体の構造材や配管等の最有力候補であり、ステンレス鋼の除染技術の早期確立が強く求められている¹⁾。この課題に対して、これまでにステンレス鋼でのトリチウムの吸着・脱離反応、拡散、透過等の基礎過程の研究^{2,3,4,5)}、及び除染法自体^{6,7,8)}の研究が進められてきている。しかしながら、前者に関してはデータのばらつきが大きく、材料のトリチウム汚染及び除染過程を定量的に記述できる段階には至っていないのが現状である。また、後者に関しては、そのほとんどが表面の除染に注目したものであり、材料のバルク領域までの除染を対象とした研究はきわめて少ない。水素同位体の常として、トリチウムの金属中での拡散は早く、汚染材料のバルク領域に存在するトリチウム量は表面に存在するものに比べて圧倒的に多いことを考慮すれば、バルク領域までを含む除染の重要性は明らかである。

このような観点より、著者らはトリチウムをその内部まで溶解させたステンレス鋼を用い、様々な雰囲気における加熱処理の除染効果を調べ、雰囲気気体中の水蒸気が表面のみならずバルク領域の除染にも重要な役割を果たすことを見いだした⁹⁾。本論文では、SS-316 ステンレス鋼の除染試験の詳細と、その除染効果に対するアルゴンガス中の水蒸気の影響を詳細に調べた結果を報告する。

2 実験

2.1 試料

実験材料としてニラコ社製の SS-316 ステンレス鋼を用いた。PHILIPS 社製蛍光 X 線分析装置 pw2300 x-ray spectrometer により求めた組成を Table 1 に示す。試料のサイズは $15 \times 15 \times 0.5$ mm とした。試料の前処理として、イオン交換水およびアセトン中で超音波洗浄機を用いて洗浄を行った。Fig. 1 に試料表面の SEM 像を示す。本研究で用いた試料は研磨やエッチング等の特別な処理は行っていないため、図に

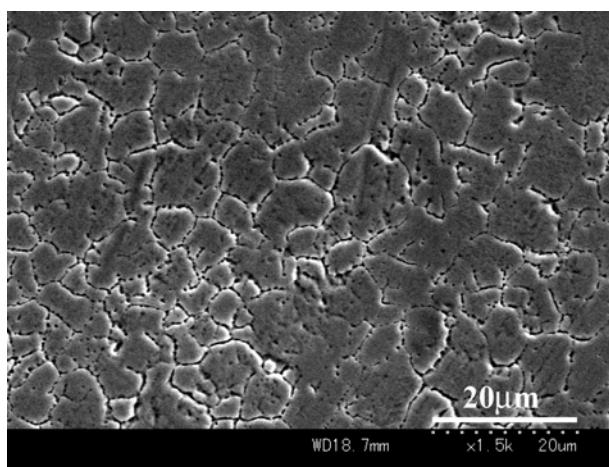


Fig. 1. SEM picture of SS-316 Stainless steel surface.

示すように試料表面には傷や、粒界に起因すると思われる溝が観察された。

Table 1 Chemical composition of SS-316

Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
Content(wt%)	69.4	16.2	6.1	1.8	0.8

2.2 トリチウムの暴露

トリチウムの暴露はFig. 2 に示す高真空装置を用いて行った。試料を石英製の反応管に入れ、前処理として 373K ~ 673K の間で、50K 刻みに昇温し、各温度で 10^{-6} Pa 台の真空度に達するまで排気を行った。その後、装置内の残留ガス(水分)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、トリチウムの暴露を行った。トリチウムの暴露は、32%のトリチウムを含む水素-トリチウム混合ガスを用いて、温度 523K、または 573K、圧力 1.2 kPa で 3 時間行った。暴露後、トリチウムをゲッタ中に回収し、イオンポンプで 1 週間排気を行った後、除染試験に用いた。

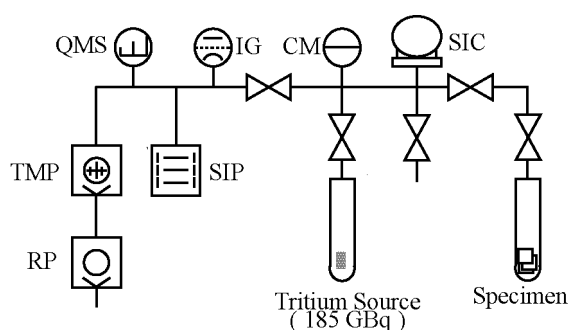


Fig. 2. The schematic diagram of the apparatus for exposure of SS-316 specimen to tritium. QMS:quadropole mass spectrometer, IG:ionization gauge, CM:capacitance manometer, SIC:small ionization chamber, RP:rotary pump, TMP:turbo molecular pump, SIP:sputter ion pump.

2.3 除染試験

Fig. 3 にトリチウム除染試験装置の概略を示す。装置はゲッタと水バブラーを装備したガス供給部、石英製の試料加熱部、二つの水バブラーと CuO 反応管を装備したトリチウム回収部の三つで構成されている。これらはステンレス管により接合した。試験中は配管を 400K に加熱し、試料より脱離したトリチウムが装置内に残留するのを防いだ。

試料の除染には不活性ガス流通下加熱法を採用した。その際の加熱温度は 353 ~ 573K で、キャリアガスとして、日本酸素株式会社製高純度アルゴンガスを使用した。

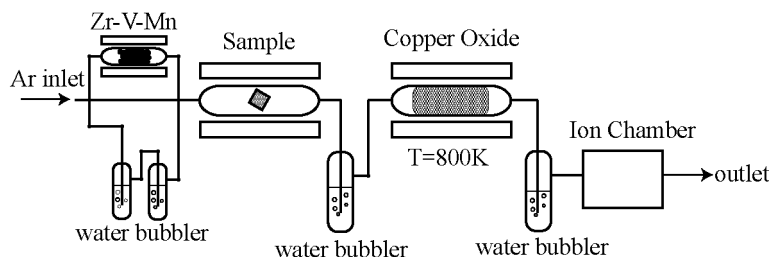


Fig. 3. Experimental apparatus used for decontamination tests.

その純度は、保証値 99.9999%以上、不純物として N_2 :<0.3ppm, O_2 :<0.1ppm, CO :<0.1ppm, CO_2 :<0.1ppm, CH_4 :<0.1ppm, H_2 :<0.2ppm, および H_2O を 0.073Pa含む。本実験ではボンベより直接除染装置に導入したガス(as-received Ar, 以下: asr-Ar), 装置に供給する前にZr-V-Mnゲッタを用いて乾燥させたもの(以下: dry-Ar), 及び水バブラーを用いて2.6kPaの水を含ませたもの(以下: wet-Ar)の3種類を使用した。ガス流量は100cc/minとした。

試料から放出された水蒸気状のトリチウム(以下: HTO)は、最初の水バブラーで、試料から元素状で脱離したトリチウム(以下: HT)は CuO により酸化した後水バブラーで捕集した。なお、除染試験後、試料を1073Kで1時間加熱し試料中のトリチウムを全て脱離させ、試料中に残留したトリチウム量を測定した。試料に導入したトリチウムの総量は脱離したトリチウムの総和より求めた。バブラー通過後のガス中のトリチウムの残量を調べるため、イオンチャンバーを用いて、系外へのトリチウムの放出量をモニターした。水バブラーに捕集されたトリチウム量はアロカ社製液体シンチレーションカウンター-LB-1 或いは LB-5 を用いて測定した。

2.4 トリチウム分布の測定

試料内部のトリチウムの分布は、線誘起X線計測(BIXS)法¹⁰⁾およびエッチング法により求めた。BIXS測定は、CANBERRA社製GUL005Pゲルマニウム半導体検出器を用いて、アルゴン雰囲気中で行った。得られたスペクトルを解析しトリチウムの内部分布を求めた。その際、SS-316の組成として表1の値を、SS-316およびArの質量吸収係数にはTable 2に示す値を用いた¹¹⁾。Table 2に示した μ_1 及び μ_2 は、それぞれの原子に固有なエネルギー領域における質量吸収係数を示している。この計算法の詳細はすでに松山らによって報告されている¹⁰⁾。エッチングには50%-王水をもちい、エッチング層の厚さは、試料の重量変化より求めた。この値と王水中に溶出したトリチウム量よりエッチング層中のトリチウム濃度を算出した。なお、王水中のトリチウム濃度は、溶液を100倍に希釈した後、液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。

Table 2 Mass absorption coefficients (μ_1 for K_α and μ_2 for K_β in cm^2/g) of constituents of SS-316 and argon.

Elements	Fe	Cr	Ni	Mo	Fn	Ar
μ_1	13939E-2.8304	9850E-2.7832	14700E-2.7236	6337E-2.5676	11298E-2.7992	3350E-2.7104
μ_2	98409E-2.7384	111571E-2.8703	114183E-2.7171	509549E-2.7595	124652E-2.8730	40519E-2.8169

3 結果・考察

3.1 暴露試料中のトリチウムの分布

除染試験に用いたトリチウム暴露試料中でのトリチウムの深さ方向分布をBIXS法により求め、更にエッチング法により確認した。BIXS測定の一例として、573Kで3時間トリチウムに暴露した試料の、装置から取り出し直後に測定したスペクトルをFig. 4に示す。図の横軸はエネルギー、縦軸はゲルマニウム半導体検出器の単位時間あたりのカウント数である。図中、白抜きのプロットは実測値、実線はシミュレーションによって得られた計算結果である。なお、図に示した試料は、11.6MBqのトリチウムを含んでいる。図の様にスペクトルは幅広で強度の弱い制動X線スペクトルと、鋭い特性X線のピークより構成されている。この中で、3つの強度の大きいピークはAr(K α), Cr(K α)及びFe(K α)の特性X線である。これらの中で、Ar(K α)は試料表面のトリチウム量を反映している¹⁰⁾。また、シミュレーションの結果によれば、Cr(K α)およびFe(K α)は8~10 μ m近傍のトリチウム量を、制動X線は70 μ m付近までのトリチウム量を示している。

Fig. 4に実線で示したスペクトルは、この試料のトリチウムの深さ方向分布がFig. 5に示すようであると仮定したときに得られたシミュレーション結果で、実測スペクトルときわめてよく一致した。更に本研究では、この試料中でのトリチウム分布をエッチング法でも確認した。Fig. 6はその結果であり、BIXS法で得られた深さ方向分布と同一パターンの深さ方向分布が観測され、BIXS法による深さ方向分布の妥当性が確認された。これらの結果は、更に表面から数 μ m以内にトリチウム濃度の高い領域が存在し、それ以下のバルク領域ではトリチウムが均一に分布していることを示している。即ち、上に述

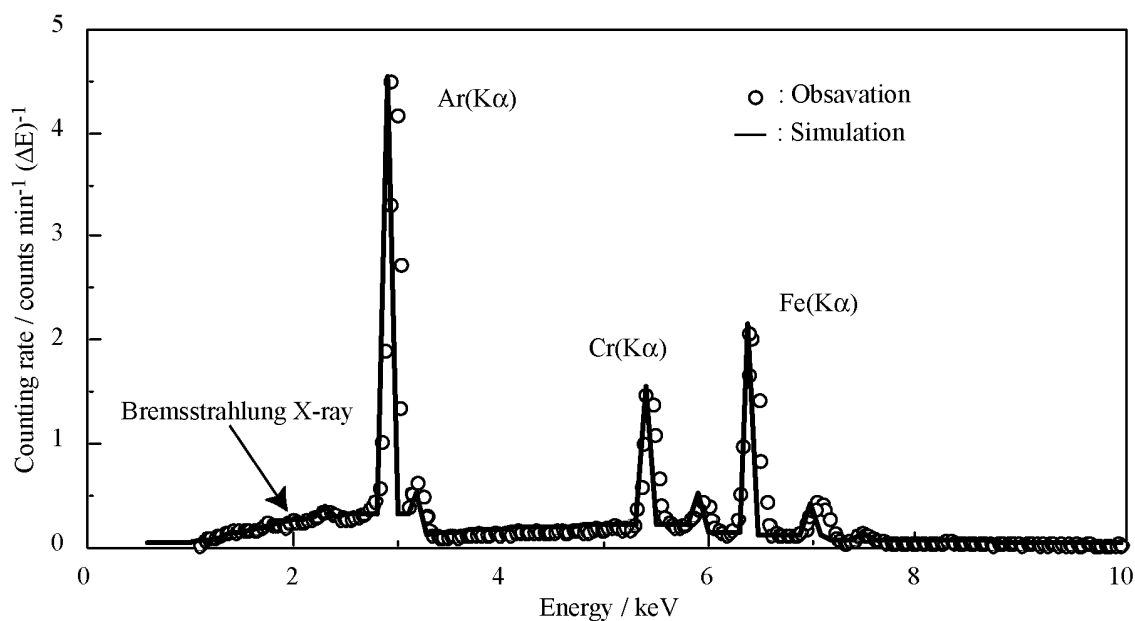


Fig. 4. Observed BIXS spectrum for SS-316 specimen loaded with tritium of 11.6MBq and the spectrum obtained by simulation.

べた暴露条件ではトリチウムが内部まで拡散し、溶解平行に達していることが知られた。

3.2 トリチウムの除染

Fig. 7は、トリチウム量がそれぞれ約5MBqの試料をasr-Ar中で加熱したときのトリチウムの脱離挙動を示している。図の横軸は時間、縦軸はトリチウム残留量の相対値である。図のようにトリチウムの脱離速度は温度に大きく依存した。たとえば、353Kで6時間の加熱ではトリチウムは10%しか脱離しないが、573Kでは2時間で97%のトリチウムが脱離した。

トリチウムを11.6MBq含む試料について、573Kで6時間asr-Ar中で除染試験を行い、試験後にBIXS測定を行うとともに、王水を用いて試料を完全に溶解し、試料中に残存するトリチウム量を求めた。その結果によれば、暴露直後11.6MBq存在したトリチウムは、573K、6時間の加熱により230Bqに低下した。このときのBIXSピークの変化をFig. 8に示す。Fig. 8 (a)はFig. 4に示した加熱前のBIXSピークで、トリチウム量が11.6MBqときのもので、Fig. 8 (b)は加熱後、トリチウムが230Bqに低下した時のピークである。図に示すように加熱処理により試料表面のトリチウム量に依存するAr(K α)のピークは大きく減少した。また、試料内部のトリチウム量を反映するCr(K α)、

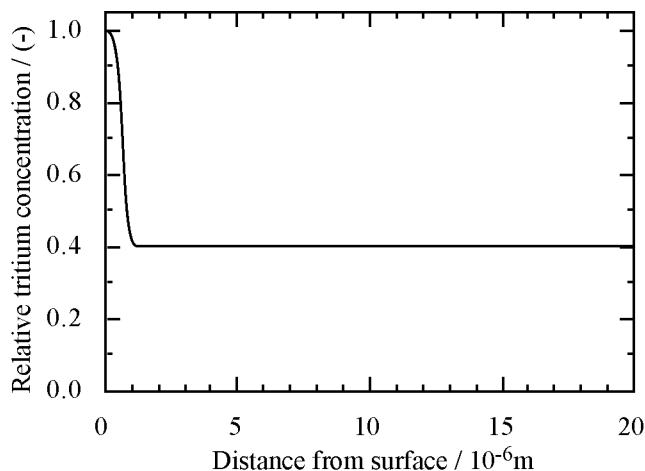


Fig. 5 Depth profile of tritium in SS-316 calculated from Fig. 4. Tritium inventory: 11.6MBq.

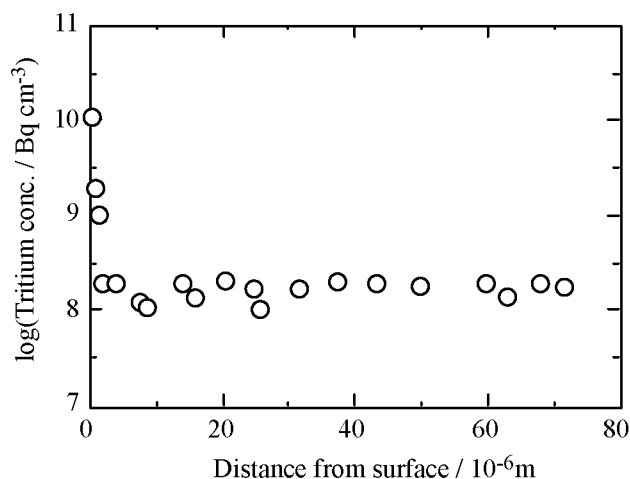


Fig. 6 Depth profile of tritium in SS-316 measured by acid etching. Tritium inventory: 10.1MBq.

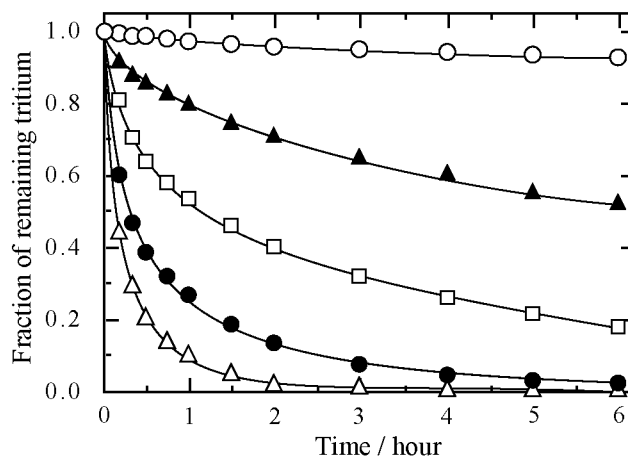


Fig. 7. Tritium removal curves for SS-316 in asr-Ar.
○: 353K, ▲: 423K, □: 473K, ●: 523K, △: 573K.

Fe(K α)のピークは完全に消滅し、制動X線もバックグラウンドレベルまで低下した。これらのことより、573K、6時間の加熱処理により表面に若干のトリチウムが残っているものの、BIXSによって測定される範囲にはトリチウムほとんど存在しないことが確認できた。

以上、BIXS及びエッチングの知見より、加熱処理により表面トリチウムだけでなく内部に存在するトリチウムも除染できることが確認できた。

3.3 除染に与える水の影響

トリチウムの除染の律速課程は、表面からのトリチウムの脱離であると考えられており、表面反応を促進させるための種々の方法が提案されている^{1,5,12,13,14,15}。その方法の一つとして、水による同位体交換法が考えられている。そこで、トリチウムの脱離に与える水の影響を調べるため、asr-Ar, dry-Ar, wet-Arの3種類のキャリアガスを用いて除染試験を行った。その結果をFig. 9に示す。図の横軸は時間、縦軸は試料中のトリチウム残量である。図中○, ◇は353Kの結果, △, ▽, ▲は573Kの結果, □, ▷, ■は573Kの結果である、また, ○, △, □はasr-Arの結果, ◇, ▽, ▷はwet-Arの結果, ▲, ■はdry-Arの結果である。図に示すように353K, 423K, 573Kの各温度においてasr-Arおよびwet-Arの除染速度は、ほとんど同じであった。特に除染速度の遅い低温では、水分による表面脱離速度の促進効果を期待したが、キャリアガス

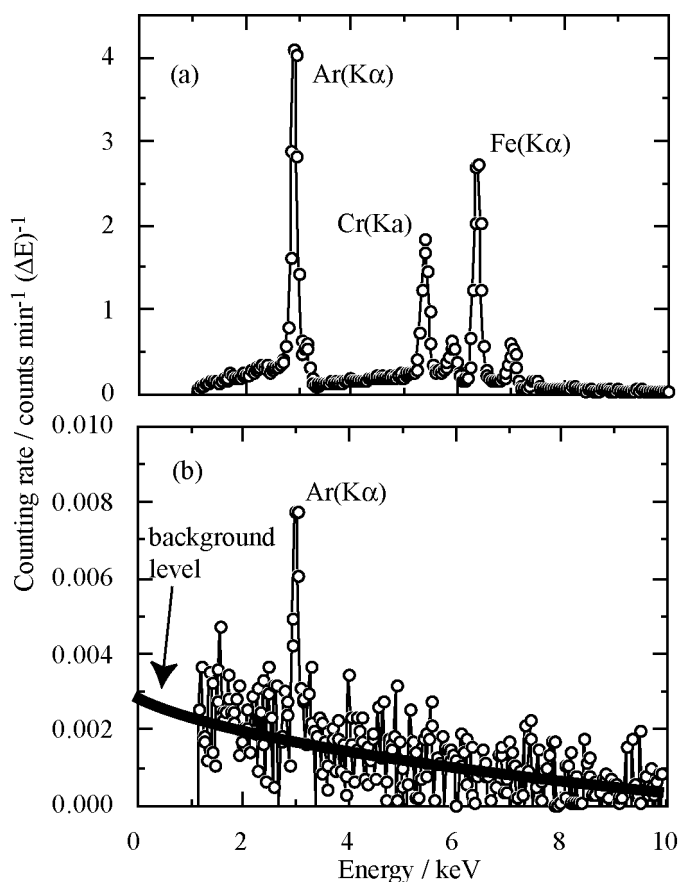


Fig. 8. BIXS spectra before(a) and after heating at 573K for 6hours(b).

Tritium inventory (a):11.6MBq, (b):230Bq.

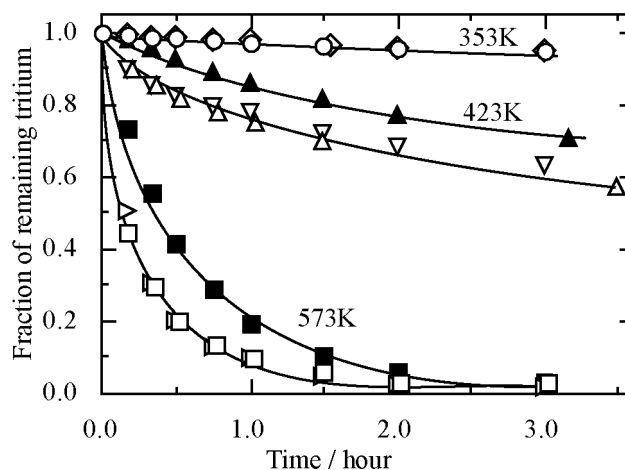


Fig. 9. Tritium removal curves for SS-316 in different carrier gases at; ○△□ :asr-Ar ◇▽▷ : wet-Ar, ▲■ : dry-Ar.

中の水分を増加させてもasr-Arと変わらず、促進効果は認められなかった。これに対し、423K及び523Kでは、asr-Ar及びwet-Arに比してdry-Arの除染速度は明らかに遅い。

Fig. 10 は 573K における三種のガスによる除染効果をまとめたもので、(a)は装荷したトリチウム量(横軸)とその内の 80%が除染されるまでに要した時間(横軸)との関係、(b)は脱離トリチウムに占める HTO の比率を示している。(a)図に見られるように asr-Ar と wet-Ar の結果は同一直線上に乗ったが、dry-Ar では別の直線関係が見られ、トリチウム量の多少に関わらず、asr-Ar 及び wet-Ar に比べ除染効果の低いことを示している。しかし、いずれのガス及びトリチウム装荷量でも脱離するトリチウムの 99.9%以上が HTO の形であった。

平林らは^{14,15)}、種々の表面処理を施したSS-316 に関して、室温で長時間トリチウムに暴露した試料中のトリチウムの存在状態を、昇温脱離により検討している。SS-316 の He中での昇温脱離では、水蒸気状のトリチウムによるブロードなピークと、3つのHTによる明確なピークを得ている。それぞれのピークをHTO, HT-1, HT-2, HT-3 とした場合、HTOとHT-1 は表面に弱く吸着したトリチウム、HT-2 は表面に強く吸着したトリチウム、HT-3 は内部に拡散したトリチウムであり、HTOはT⁻やOT⁻の形で表面に吸着したトリチウムの脱離によって生成すると結論している。これに対し、Fig. 1 に示すような表面処理を全く行っていないSS-316 を高温でトリチウムに暴露し、内部までトリチウムが十分に拡散した試料の等温加熱では、内部に存在するトリチウムもHTOとして脱離した。

一般に、金属試料では、表面は酸化膜で覆われており、酸化物上ではトリチウムはT⁻やOT⁻の形で存在していると考えられている^{15,16)}。トリチウムのほとんどがHTOとして脱離すること、気相の水分量が少なくなると除染速度が低下することを考慮すると、表面からのトリチウムの脱離は気層の水蒸気と表面のT⁻やOT⁻との間の同位体交換によって起きていると考えられる。また、内部から表面に拡散したトリチウムは表面酸化物にトラップされ、T⁻やOT⁻を形成した後、気相中の水と同位体交換を起こして脱離すると考えられる。即ち、その同位体交換反応が水蒸気による除去促進効果の主要因と考えられる。ただし、この場合、ポンベに含まれる 0.073Paと非常に少量の水が存在するだけでも、すでに表面トリチウムと気相の水との同位体反応は飽和状態にあるといえる。

5 結論

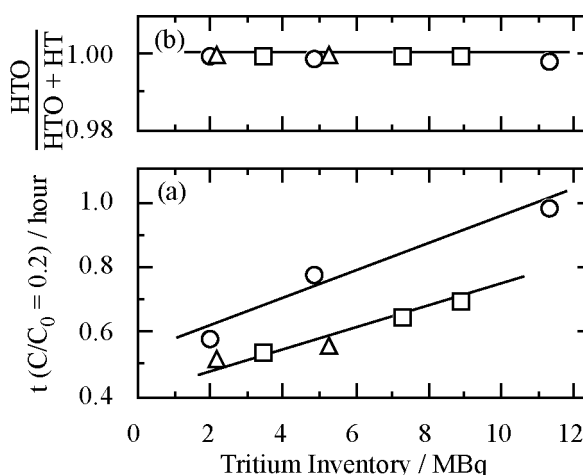


Fig. 10. Dependence of tritium removal efficiency(a) and the fraction of HTO(b) on the tritium inventory: "t" is the time required for 80% decontamination. ○:dry argon, □:commercial argon, △:wet argon.

内部まで十分にトリチウムは拡散した SS-316 ステンレス鋼について、加熱によるトリチウムの脱離挙動について検討した。その結果、

- (1) 表面に吸着したトリチウム同様、内部に存在するトリチウムも加熱により除染できることがわかった。
- (2) トリチウムの表面からの脱離は同位体交換によっておきるが、 ^{37}Ar に含まれる 0.073Pq という非常に少量の水蒸気でもすでに交換反応は飽和していることがわかった。

参考文献

- 1) K. Y. Wong, B. Hircq, R. A. Jalbert and W. T. Shmayda, Fusion Engineering and Design, **16** (1991)155.
- 2) T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, J. Nucl. Mater., **122 & 123**(1984)1568.
- 3) D. M. Grant, D. L. Cumming and D. A. Blackburn, J. Nucl. Mater., **152** (1988)139.
- 4) M. Nishikawa, N. Nakashio, Y. Shiraishi, S. Odoi, T. Takeishi and K. Kamimae, J. Nucl. Mater., **277**(2000)99.
- 5) F. Reiter, K.S. Forcey and G. Gervasini, Cat. No. CD-NA-15217-EN-C, ECSC-EEC-EAEC Brussels, (1993).
- 6) T. Itoh, S. Ueda, K. Tatenuma, Y. Torikai, M. Matsuyama and K. Watanabe, Fusion Engineering and Design, **41**(2002)741.
- 7) A. N. Perevezentsev, K. Watanabe, M. Matsuyama and Y. Torikai, Fusion Engineering and Design, **41**(2002)706.
- 8) A. N. Perevezentsev, K. Watanabe, M. Matsuyama and Y. Torikai, Fusion Engineering and Design, **41**(2002)746.
- 9) Y. Torikai, A. N. Perevezentsev, M. Matsuyama and K. Watanabe, Fusion Engineering and Design, **41**(2002)736.
- 10) M. Matsuyama, K. Watanabe and K. Hasegawa, Fusion Engineering and Design, **39 & 40**(1998)929.
- 11) D. R. Lide, CRC Press, 76th edit., p.10-284.
- 12) A. B. Antoniazzi, W. T. Shmayda and R. A. Surette, Fusion Technology, **21**(1992)867.
- 13) Y. Oya, K. Kobayashi, W. Shu, T. Higashijima, K. Obara, K. Shibanuma and K. Koizumi, Fusion Technology, **39**(2001)867.
- 14) T. Hirabayashi and M. Saeki, J. Nucl. Mater., **120**(1984)309.
- 15) T. Hirabayashi, M. Saeki and E. Tachikawa, J. Nucl. Mater., **126**(1984)38.

- 16) D. Stover, H. P. Buchkremer, R. Hecker and H. J. Leyers, J. Nucl. Mater., **122 & 123**(1984)1541.