

論文

BIXS法のトリチウム汚染材料計測への応用

鳥養祐二¹⁾, 村田大樹¹⁾, A. Perevezentsev²⁾, 渡辺国昭¹⁾, 松山政夫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 3190

2) EURATOM/UKAEA Fusion Association, Culham Science Center, Abingdon, OX14 3DB, UK

Application of BIXS Measurement to Tritium Contaminated Materials

Y. Torikai¹⁾, D. Murata¹⁾, A. Perevezentsev²⁾, K. Watanabe¹⁾, M. Matsuyama¹⁾

1) Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University, Gofuku 3160, Toyama 930-8555, Japan

2) EURATOM/UKAEA Fusion Association, Culham Science Center, Abingdon, OX14 3DB, UK

(Received August 8, 2005; Accepted November 28, 2005)

Abstract

Depth profiles of tritium in stainless steel type 316 loaded at several different conditions at JET were analyzed by β -ray-induced X-ray spectrometry (BIXS), in order to investigate the possibilities of the measurement method. The tritium depth profiles obtained by BIXS were compared with that obtained by chemical etching and radioluminography (RLG) methods. It was found that most of tritium depth profiles near surface (up to $\approx 2\mu\text{m}$) obtained by BIXS were in good accordance with chemical etching and RLG methods. In the same time significant difference between BIXS and RLG was found in determination of tritium depth profiles in the sub-surface layer. The reasons for the deviations will be discussed.

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⁾。実際に重水素とトリチウムを使って核融合実験を行っているイギリス原子力公社(UKAEA)配下のヨーロッパ共同トラス研究所(JET)では、トリチウムで汚染されたステンレス鋼、銅、アルミニウムやその他合金が大量に発生しているが、処分法がないために、現在は保管・管理しているのみである²⁾。そこで、UKAEAと富山大学水素同位体科学研究センター(HRC)では、2004年度から「トリチウムに汚染された金属及び合金の除染技術の研究開発」に関する共同研究を開始した。

除染技術の開発に先立ち、トリチウムで汚染された金属・合金の汚染状態の確認技術の開発を行った。トリチウムで汚染された金属・合金中のトリチウム濃度の測定法としては、イメージング法、Pin-diode法や酸によるエッチング法等が提案されている^{3,4,5)}また、実際にトリチウムで汚染された材料を多量に保管しているJETでは、イメージング法と電解研磨法を組み合わせる方法(RLG法)の開発を行っている⁶⁾。このなかで、イメージング法やPin-diode法は、トリチウムから発生するβ線を測定しトリチウム量を求める方法で、表面近傍に存在するトリチウム量を測定するには適しているが、β線の材料からの脱出深さ以上の深さに存在するトリチウムの測定は不可能である。また、エッチング法やRLG法は破壊法であり、多量のトリチウムを含む試料では安全性に問題があるなどの欠点を持つ。近年、材料中のトリチウム測定法として、トリチウムのβ線により誘起したX線を測定するβ線誘起X線検出法(BIXS)が松山等によって開発された⁷⁾。金属材料中におけるX線の飛程はβ線の飛程に比べて遙かに大きいため、BIXS法では、表面近傍のみではなく、より深いところに存在するトリチウムの分布を知ることができる。また、非破壊で測定できるという特徴を持つ。

そこで本研究では、トリチウムに汚染されたステンレス鋼の汚染状態の確認法として、BIXS法の適応性について検討した。富山大学においてトリチウムに曝露したステンレス鋼(SS316)と、JETにおいてトリチウムに曝露したステンレス鋼(SS316L)の試料内部のトリチウムの濃度分布をBIXS法およびエッチング法を用いて求め、両者を比較した。また、核融合実験で生じると予測される程度に汚染されたステンレス鋼を模擬するため、JETにおいて種々の条件でトリチウムに曝露された試料に関してBIXS測定を行い、RLG法により求められたトリチウムの濃度分布⁶⁾と比較を行った。

2. 実験

2.1 試料

ステンレス鋼としてJETから提供を受けたSS316Lおよびニラコ社から購入したSS316を用いた。SS316LはS5を除くS1からS19まで連番付けされた試料を用いた。また、S1からS18まではイギリスで加工されたSS316L、S19は日本製のSS316Lである。本実験に用いたSS316Lのサイズは $15 \times 15 \times 6 \text{ mm}^3$ で平均密度は 7.63 g/cm^3 である。これらの試料はJETにおいて種々の条件下でトリチウムに曝露された。Table 1にSS316Lのそれぞれの試料の表面加工、曝露前の前処理および曝露条件を示す⁶⁾。SS316試料はHRCにおいてトリチウムに曝露された。その詳細は著者等によってすでに報告されている⁵⁾。SS316試料のサイズは $15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。

2.2 BIXS 測定

BIXS測定は、CANBERRA社製高分解能低エネルギーSi半導体検出器 model SS150150 および、Ge半導体検出器 model GUL0055Pを用いて、アルゴン気流中で行った。アルゴンガスの流量はすべての測定で 40 ml/min とした。測定時間はトリチウム保持量により種々変化させた。

2.3 BIXS 解析

BIXS測定によって得られたスペクトルを解析し、表面近傍のトリチウム量及び試料内部のトリチウム濃度分布を求めた。その方法はすでに松山等によって詳細に報告されている⁷⁾。Table 2にBIXSの解析に用いたステンレス鋼の組成を示す。実際の解析では、種々のパターンのトリチウムの濃度分布を与え、理論X線ピークのシミュレーションを行い、最も実測スペクトルを再現できる濃度分布を、その試料中のトリチウム分布とした。

$\text{Ar}(K_{\alpha})$ 線強度からトリチウム量への変換は、松山等によって報告されたトリチウムの線からアルゴン特性X線への変換係数⁸⁾を元に、検出部と試料との位置関係を補正して求めた。その結果、 $\text{Ar}(K_{\alpha})$ 線強度 $1 \text{ count/sec} = 3.56 \times 10^5 \text{ Bq/cm}^2$ であった。

Table 1 List of samples loaded with tritium.

ID No	Type ^{a)}	Heat treatment prior to tritium loading ^{b)}	Exposure to tritium-containing hydrogen			
			T (K)	C _T (at.%)	P (MPa)	Time (hour)
S1	F NP	Yes	470	50	0.05	8
S2	NF NP	Yes	470	50	0.05	8
S3	NF P	Yes	470	50	0.05	8
S4	NF NP	No	300	50	0.05	100
S6	NF NP	No	300	50	0.05	8
S7	NF P	No	300	50	0.05	8
S8	NF P	Yes	300	50	0.05	8
S9	NF NP	Yes	370	50	0.05	8
S10	NF NP	Yes	470	50	0.05	8
S11	NF NP	Yes	300	50	0.05	8
S12	NF NP	Yes	770	50	0.05	8
S13	NF NP	Yes	470	50	1·10 ⁻⁴	8
S14	NF NP	Yes	470	50	1·10 ⁻³	8
S15	NF NP	Yes	470	50	1·10 ⁻²	8
S16	NF NP	Yes	470	1	0.05	8
S17	NF NP	No	470	50	0.05	8
S18	NF NP	Yes	470	≈100	0.05	8
S19	NF NP	Yes	470	50	0.05	8

a) F : stands for forged, NF : for non-forged, P : for electropolished, NP : for non-polished;

b) Heat treatment consists of samples exposure to vacuum at temperature of 770K for 12 hours.

Table 2 Chemical composition of SS316L.

Element	Cr / wt%	Mn / wt%	Fe / wt%	Ni / wt%	Mo / wt%
	18	2	64	13	3

3. 結果・考察

3.1 BIXS スペクトルの一例

Figure 1 にBIXS測定の一例を示す。図はJETにおいて50%トリチウムガスを用いて、温度770K、圧力0.05MPaで8時間曝露されたS12試料のBIXSスペクトルである。図の横軸はX線のエネルギー、縦軸はカウント数を示している。すでに報告されたようにステンレス鋼のBIXSスペクトルは、6本の強いピークと制動X線から構成されている⁹⁾。

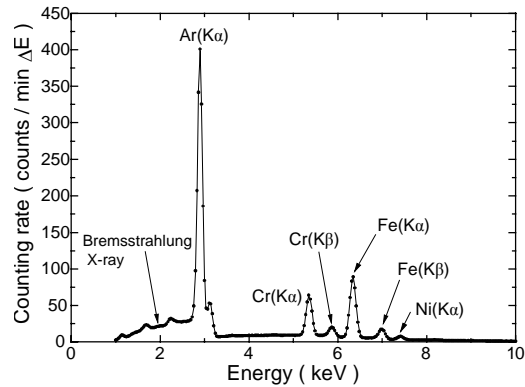


Fig. 1 Example X-ray spectra of SS-316L (S-12)

それぞれのピークは低エネルギー側からAr(K_α)、Cr(K_α)、Cr(K_β)、Fe(K_α)、Fe(K_β)およびNi(K_α)に帰属される。また、ブロードなピークは制動X線である。この中でAr(K_α)は試料表面近傍にとらえられたトリチウムから放出されたX線が、気相中のAr原子を励起して発生したX線である。SS316L等の金属材料におけるトリチウムから発生したX線の脱出深さが0.2 μm程度であることより¹⁰⁾、Ar(K_α)線強度は表面から0.2 μm程度の深さ(以下:表面近傍)までに存在するトリチウム量を表していると考えられる。制動X線とその他の特性X線は、X線とSS316Lの構成元素との相互作用により発生したX線である。これら制動X線と特性X線から試料内部のトリチウム分布を求めた。

3.2 BIXS 解析の一例

BIXSスペクトルのピーク形状とその強度より試料内部のトリチウム分布を求めた。Figure 2はS12試料に関して解析した一例を示す。Figure 2(a)、(b)および(c)は実測スペクトルと図中に記載されたトリチウム分布より求められた計算スペクトルとの比較を示す。Figure 2(a)は表面から深さ1.3 μmまでに多量のトリチウムが存在し、その後トリチウム濃度分布が一定な分布、Fig. 2(b)は表面から1.3 μmまでトリチウムが存在し、バルクにはトリチウムが全く存在しない分布、Fig. 2(c)は表面からバルクまで均質にトリチウムが分布したときの比較である。これらの中で、Fig. 2(a)に示したトリチウム分布を与えたときに理論ピークと実測ピークが良く一致した。トリチウムに曝露したSS316Lにおいて、

表面から約 1 μm までにトリチウム濃度の高い領域が存在することが、著者らによって報告されているが⁹⁾、JETにおいてトリチウムに曝露されたSS316Lでも同様に表面近傍にトリチウム濃度の高い領域が存在することがわかった。

表面近傍のトリチウム分布を詳細に検討するため、表面近傍のトリチウム量の違う 2 つのモデルについて解析を行った。1 つは、トリチウム濃度が表面から深さ 1 μm までに急激に減少し、その後一定となる分布、もう一つは、表面から深さ 2 μm までに急激に減少し、その後一定となる分布である。Figure 3 に深さ 1 μm までおよび深さ 2 μm までにトリチウム濃度が減少したときの計算値と実測値の比較を示す。図に示すように、1 ~ 3keV までの制動X線、Cr(K_{α}) およびFe(K_{α}) の強度を比較すると、明らかに実測スペクトルと異なる。従って、表面近傍に存在するトリチウム濃度の高い層の厚さは、1 μm や2 μm ではなく、Fig. 2(a)に示すように約 1.3 μm であると考えられる。このようにBIXS測定によって、S12 試料の表面近傍にはおよそ 1.3 μm の厚さのトリチウム濃度の非常に高い層が存在することが示唆された。

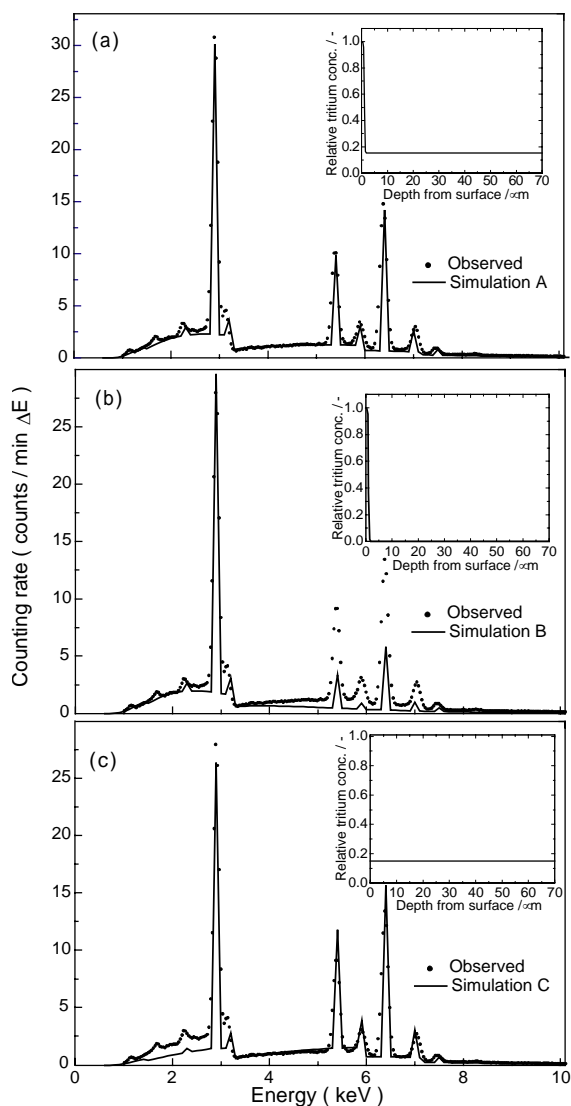


Fig. 2 Comparison between observed spectrum and simulated spectrum. Inside figure is the proposal depth profile to simulate the depth profile.

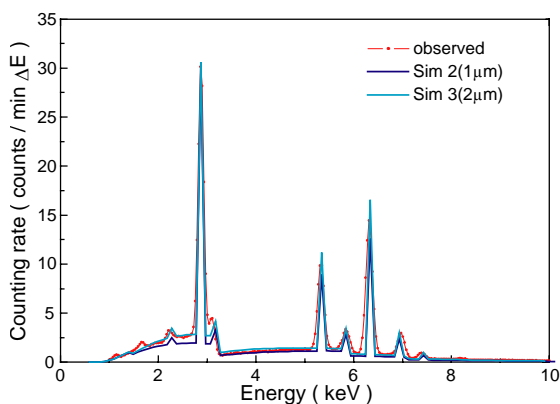


Fig. 3 Comparison between observed spectrum and simulated spectra depending on depths of highly tritium concentrated range near surface.

3.3 BIXS 解析の精度

次に、BIXS 測定による材料内部のトリチウム分布測定の精度を検討するため、BIXS 法より求めたトリチウム分布とエッチング法より求めたトリチウム分布の比較を行った。Figure 4 は HRC においてトリチウムに曝露し、8.6MBq のトリチウムを保持した SS316 について、BIXS 法とエッチング法により求めたトリチウムの内部分布を示している。図の横軸は試料表面からの深さ、縦軸はトリチウム濃度である。図に示すように、BIXS 法で得られたトリチウムの濃度分布は、エッチング法で得られた分布と良く一致した。トリチウム濃度は表面から 5 μm 近傍まで急激に低下し、それ以降ではトリチウム濃度は緩やかに増加した。両者の結果より、この試料におけるトリチウム濃度は Fig. 4 に示すような分布を示していると考えられる。また、BIXS 法はエッチング法と同程度にトリチウム汚染材料中のトリチウム分布を測定できると判断した。

次に JET において曝露された SS316L について、BIXS 法で得られたトリチウム分布とエッチング法によって求められたトリチウム分布を比較した。Figure 5 にエッチング法により求めた S13 および S14 試料中のトリチウム分布を示す。図に示すように両方の試料とも表面から数 μm の深さまでに非常に高濃度のトリチウムが存在した。S13 では表面から 0.2 μm に 2.5 GBq/g のトリチウムが、S14 では 1.6 GBq/g のトリチウムが存在した。さらに深くなるとトリチウム濃度は急速に低下し、S13 試料では表面から 7 μm で 3.0 MBq/g、S14 試料では 10 μm で 3.1 MBq/g となった。

エッチングを進め、更に奥に入ると、表面から 150 μm 付近までトリチウム濃度は増加した。その後更に奥にはいと、S13

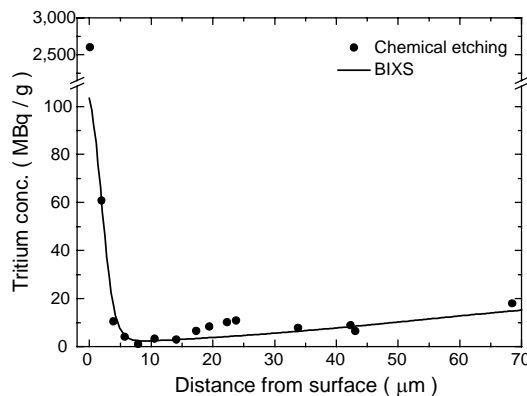


Fig. 4 Comparison between depth profiles obtained by BIXS and chemical etching

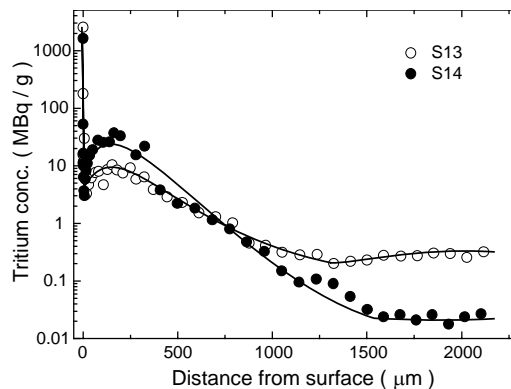


Fig. 5 Depth profiles of SS-316L specimens obtained by chemical etching

では表面から約 1,300 μm 以降で、S14 では表面から約 1,800 μm 以降でトリチウム濃度は一定となった。表面から数 μm までにトリチウム濃度の非常に高い層がある理由はわからないが、トリチウム曝露後、長い時間が経過したため、表面から 150 μm 付近までのトリチウムが試料外に抜けたと考えられる¹¹⁾。

Figure 6 はFig. 5 で求めたトリチウムの濃度分布とBIXS法により求めたトリチウム分布の比較を示す。Figure 6(a)および (b)は、それぞれS13 およびS14 の結果である。図に示すように、BIXS法によって求められた表面近傍のトリチウム濃度は、エッチング法

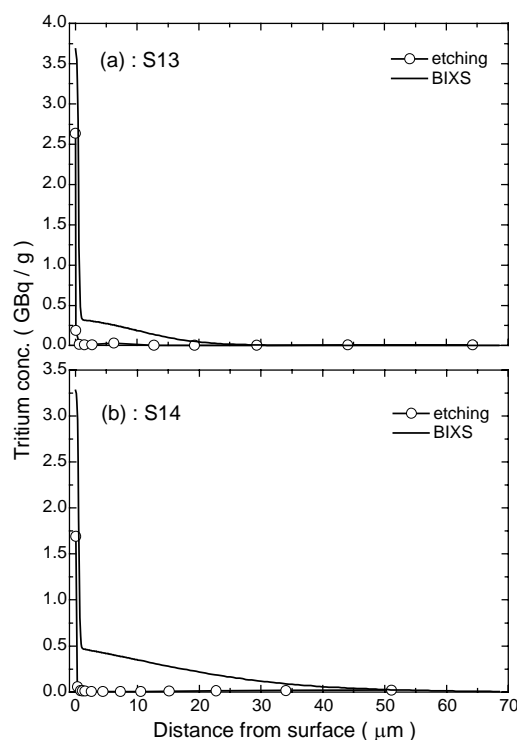


Fig. 6 Comparisons between depth profiles of SS316L obtained by BIXS and chemical etching

と比較的良く一致し、表面から数 μm の深さにトリチウム濃度の非常に高い層が存在することが示唆された。Perevezentsev等⁶⁾は、RLG法で同じ試料のトリチウム分布を求めているが、同法では数 μm までの深さにトリチウム濃度の高い領域が存在することは明らかにしていない。

表面から数 μm までのトリチウム分布に対しバルクのトリチウム分布は、BIXS 法で得られた分布とエッチング法で求められた分布で大きく異なった。Figure 6(a)および図 6(b)に示すように、表面から数 μm 以降の深さでは、BIXS 法で求めたトリチウム濃度がエッチング法で求めた値よりも大きくなった。JET で曝露された試料において、バルクのトリチウム濃度が、BIXS法とエッチング法で求めた値と大きく異なった理由を調べるため、S14 のトリチウム分布についてさらに詳細に検討した。Figure 7(a)は Fig. 6(b)のトリチウムの深さ分布を求めたときの BIXS の実測スペクトルと計算スペクトルを示している。図に示すように両者は非常に良く一致している。したがって、S14 試料では BIXS の解析からは Fig. 6(b)に示したトリチウム分布であることを示唆している。これに対し、Fig. 6(b)は、BIXS の実測スペクトルとエッチングから求めたトリチウム分布より求

めた計算スペクトルを比較した図である。両者を比較すると全く一致していない。ここで、エッチングによって得られたトリチウム分布が正しいと仮定して、再検討を行った。BIXS法の解析では、材料を構成する元素の質量吸収係数とその存在比率より理論ピークを求めている。質量吸収係数は元素固有値であるため、その組成を変化させて再計算を行った。その結果、Feの濃度が、64%ではなく、50%と仮定して再計算を行うと、実測スペクトルとエッチング法により求めたトリチウム分布に基づくスペクトルが一致することがわかった。一般にステンレス鋼の表面組成が変化することが知られている。従って、BIXS解析に用いた一般的なSS316ステンレス鋼の組成と、JETにおいて曝露された試料の表面近傍の組成が異なるため、それぞれの方法で得られたトリチウム分布に違いが現れた可能性がある。今後、BIXS法の最適化を行う必要がある。

3.4 BIXS 測定結果

Table 3に、BIXS法で求めたSS316Lの表面近傍のトリチウム濃度および、トリチウムの深さ分布から求めた表面から50 μm までの平均トリチウム濃度をまとめて示す。表に示すように表面近傍のトリチウム濃度および表面から50 μm までのトリチウム濃度は、曝露した条件及び試料への処理により変化した。

Table 3にはPerevezentsev等⁶⁾によってRLG法で求めた結果も併せて示してある。異なる二つの測定法により求められたトリチウム濃度を比較すると、表面近傍のトリチウム濃度は試料によって若干のばらつきはあるものの、両者で非常に良く一致した。従って、BIXS法によりSS316L表面近傍に存在するトリチウム量を計ることができると判断した。それに対し、表面から50

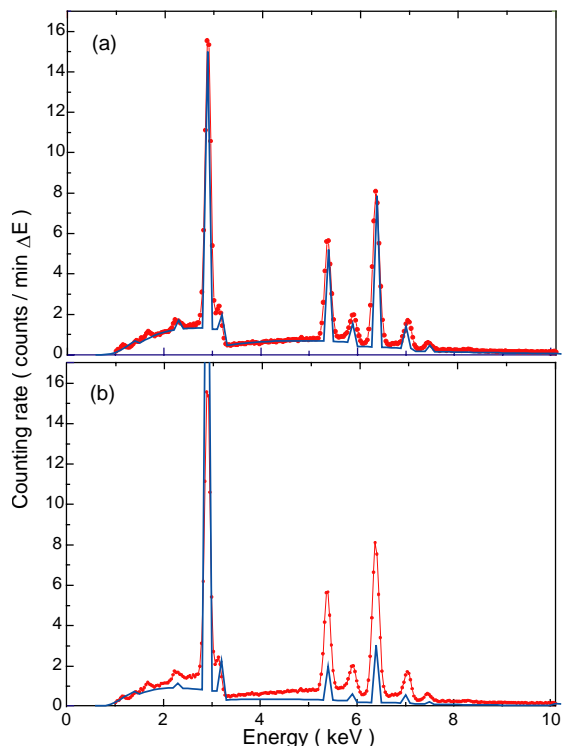


Fig. 7 Comparisons between observed spectrum and simulated spectrum of S14. (a): simulated from the depth profile of “BIXS” and (b): simulated from the depth profile of “etching” shown in Fig.5.

μmまでのトリチウム濃度を比較するとS14 試料のように一致する試料もあったが、ほとんどの試料で、BIXS法で求めた値の方が大きくなった。これは、先にも述べたとおり、BIXS法の計算に用いた組成が実際の試料の組成と異なったため、それぞれの方法で得られたトリチウム量に違いが出たと考えられる。

Table 3 Comparison of BIXS and Radioluminography (RLG)⁶⁾ results.

ID No	Surface concentration (kBq/cm ²)		Average concentration for subsurface layer 0-50μm (MBq/g)	
	BIXS	RLG	BIXS	RLG
S1	670-840	580-670	1,340	330
S2	570	520-580	1480	180
S3	620	560-680	960	330
S4	4,080	6700	780	50
S6	1,070	680-840	270	--
S7	270	370-1040	5	120
S8	280-540	230-280	6	11
S9	500	420-480	440	85
S10	603	470-610	1,390	310
S11	365	390-420	110	48
S12	2,900	2,000-2,600	4,090	850
S13	140	160-170	0.1	60
S14	170	170-180	26	28
S15	280	310-350	660	89
S16	110	80-120	--	32
S17	4150	3,300-4,300	4,110	615
S18	10,400	4,400-5,500	4,690	1,880
S19	577-826	600-1,060	1,460	240

4. 結論

核融合研究で発生すると考えられる程度にトリチウムで汚染された SS316L の汚染状態の確認技術を開発するため、非破壊で試料中のトリチウム分布を求めることができる BIXS 法の適応性の検討を行った。その結果、BIXS 法では、曝露条件や、試料の処理によるトリチウム濃度の違いを測定することができた。また、BIXS 法によって得られたトリチウム濃度分布を、RLG 法と比較した結果、表面近傍のトリチウム濃度について、両者は非常に良く一致した。さらに BIXS 法では、表面近傍にトリチウム濃度の非

常に高い層が存在することを明らかにした。しかしながら、バルクのトリチウム濃度についてはエッチング法や、RLG 法よりも高く見積もられた。この原因として、BIXS の解析に用いた試料の組成の違いに起因すると考えられる。今後さらなる最適化が必要だと考えられる。

参考文献

- [1] K. Y. Wong, B. Hircq, R. A. Jalbert and W. T. Shmayda, *Fus. Eng. and Design*, **16** (1991) 155.
- [2] “Technical aspects of deuterium-tritium experiment at JET”, *Fus. Eng. Design*, **47** (1999) 107.
- [3] T. Tanabe et al., *J. Nucl. Mater.*, **313&316** (2003) 478.
- [4] R.-D. Penzhorn et al., *J. Nucl. Mater.*, **288** (2001) 170.
- [5] Y. Torikai, R. -D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **329-333** (2004) 1624.
- [6] A. N. Perevezentsev, L. A. Rivkis, V. V. Gushin, V. M. Filin, V. I. Bulkin, E. V. Dmitrievskaya, A. I. Markin, N. N. Rysantseva and M. I. Belyakov, *Fus. Eng. Design*, **48** (2005) 208.
- [7] M. Matsuyama et al., *Fusion Eng. Design*, **39&40** (1998) 929.
- [8] Y. Torikai, A. N. Perevezentsev, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fus. Eng. Design*, **41** (2002) 736.
- [9] M. Matsuyama, T. Murai and K. Watanabe, *Fusion Sci. and Technol.* **41** (2002) 505.
- [10] A. N. Perevezentsev et. al., in press.
- [11] Y. Torikai, R. -D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fus. Eng. and Design*, **48** (2005) 177.