

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289364

研究課題名 (和文) 金属の水腐食によるトリチウムの取り込み・透過機構の解明

研究課題名 (英文) Tritium permeation induced by water corrosion of metals

研究代表者

大塚 哲平 (OTSUKA, Teppei)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：80315118

交付決定額 (研究期間全体) : (直接経費) 8,200,000円

研究成果の概要 (和文) : 本研究では水/金属および金属/水界面におけるトリチウム透過輸送モデルとして、(1) 水中トリチウムの金属への侵入、(2) 金属中トリチウムの水中への放出、(3) (1)および(2)に及ぼす応力負荷の影響を提案することができた。

水中における金属の腐食によって発生した水素ガスに含まれるトリチウムのごく一部が金属の格子間に溶解 (侵入) する。金属表面のフガシティ、金属中の水素拡散係数によってトリチウム透過速度が定まることが示唆された。金属を透過してきた原子状トリチウムは再結合して水分子状として放出されることがわかった。また、金属のトリチウム透過挙動に及ぼす応力負荷の影響は小さいことがわかった。

研究成果の概要 (英文) : Models of transport of tritium through metal/water or water/metal interfaces are proposed as follows, (1) Tritium entry in metals by water corrosion, (2) Tritium release into water by oxidation, (3) effects of residual stress on tritium permeation behaviors (1) and (2).

A part of tritium produced by water corrosion of metals dissolves and enters in interstitials of metals. The rate of permeation of tritium is determined by fugacity of tritium dissolution and diffusivity of hydrogen in metals. Atomic tritium permeated through the metals is released into water by oxidation of atomic tritium to water form. The effects of stress or strain on tritium permeation is very small.

研究分野：材料科学、トリチウム理工学、材料-水素相互作用

キーワード：トリチウム 透過 腐食

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故後処理では、ラボレベル（数百 dpm/cc）の濃度ではあるものの多量（40 万トン）のトリチウム水を安全に貯留し保管することが喫緊の課題となっている。現在までのトリチウム水漏洩事案は、ほぼ全てが機械的フランジ接合用ゴムシールのずれや損傷によるものである。これらが修復されれば短期的にはよいかもしいが、貯留容器内部の表面積を考えれば、長期的には金属製容器の腐食に伴う原子状トリチウムの透過、ガス状または水状トリチウムの漏洩が問題となることが懸念される。我々トリチウム研究者には、想定される漏洩事象について一般公衆への説明義務があると考えている。しかし、腐食により発生した水素およびトリチウムがどのように金属中に取り込まれるのか、またそれらがどのように透過してくるのかについては、学術的に未解明である。これは、室温近傍の温度領域では金属中の水素溶解度が小さくなるので、水素または重水素の検出自体が困難であり、また、水が共存する状況下での水素（重水素）の定量検出法が乏しいからである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、トリチウムトレーサー技術による μmol 以下の微量水素の透過実験手法や、金属表面および内部のトリチウム（水素）分布の定量的可視化技術を利用することにより、金属の水腐食により発生した水素がどのように金属を透過漏洩していくのかを明らかにすることである。また、さまざまな気相、液相の条件下で金属・合金を腐食させ、その際に発生した水素の気相（雰囲気）、液相（水溶液）そして固相（金属・合金）への分配のマスマランスを定めることにより、金属の腐食によるトリチウム取り込み、および透過機構を明らかにしようとするものである。

3. 研究の方法

図 1 に本研究で開発した腐食水素透過量測定装置の概念図と実際の装置外観写真を示す。透過セル本体をテフロン樹脂製とし、トリチウムの侵入、 β 線による化学的劣化を防ぐとともに、金属腐食の腐食電位測定に影響を及ぼさないように工夫した。金属薄膜を隔壁として、容器を上流側と下流側とに隔てた。上流側にはトリチウム水を満たし、下流側には液体シンチレーションカクテルを循環させた。循環させた液体シンチレーションカクテルを、液体シンチレーション計測装置に輸送し、光電子増倍管によって液体シンチレーションカクテル中のトリチウム濃度を測定した。

図 2 には、本研究課題から派生した金属から水中へのトリチウム透過挙動を調べるための実験装置外観写真を示す。これは図 1 における液体シンチレーションカクテルを純水に置き換え、純水中のトリチウム濃度を固体シンチレーターによって連続的にモニタリング

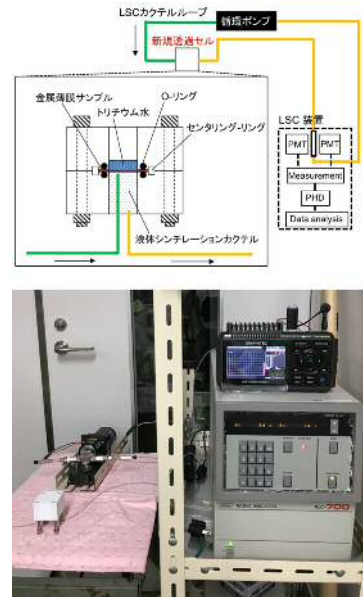


図 1 腐食水素透過量測定装置の概念図と実際の外観写真

するためのものである。これにより、原子炉や核融合炉材料としての配管や容器にトリチウムが侵入した場合に、冷却水中にどのように透過漏洩してくるのかを調べていくことが可能となった。



図 2 水へのトリチウム透過量測定装置の外観写真

図 3 は、金属のトリチウム透過挙動に及ぼす放出トリチウムの化学形態および負荷応力の影響を調べるための高温トリチウム透過実験装置の概念図である。本装置では、上流側にトリチウムガスとし、下流側にアルゴンガスを流通し、透過してきたトリチウムを 2 段階の水バブラーで捕集した。

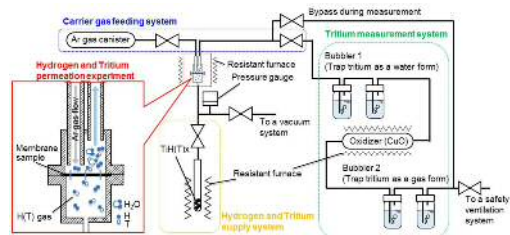


図 3 高温トリチウム透過実験装置

4. 研究成果

本研究で提案したトリチウム透過輸送モデルは以下の3つである。

- (1) 水中トリチウムの金属への侵入
- (2) 金属中トリチウムの水中への放出
- (3) (1)および(2)に及ぼす応力負荷の影響である。以下にその成果を述べる。

(1) 水中トリチウムの金属への侵入

図4に純鉄の水腐食により発生したトリチウムの透過量の温度依存性を示す。図中、腐食温度が上昇するとともに、トリチウム侵入量が増大し、トリチウム透過量が増大した。また、純鉄中のトリチウム拡散係数が大きくなるために、透過速度も増大すると考えられる。

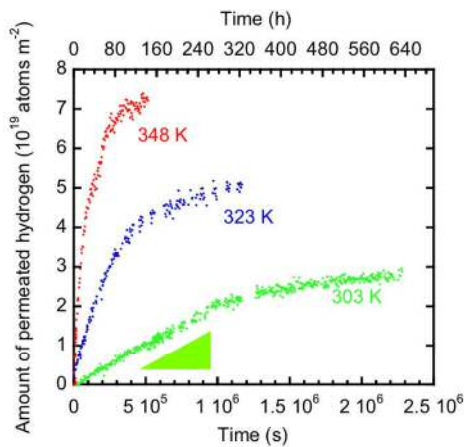


図4 純鉄の水腐食により発生したトリチウムの透過量の温度依存性

図5に、腐食溶液に塩酸とした場合のトリチウム透過速度を示す。図より、塩酸腐食により腐食量(速度)が増大するにつれて、透過速度も大きくなることわかる。

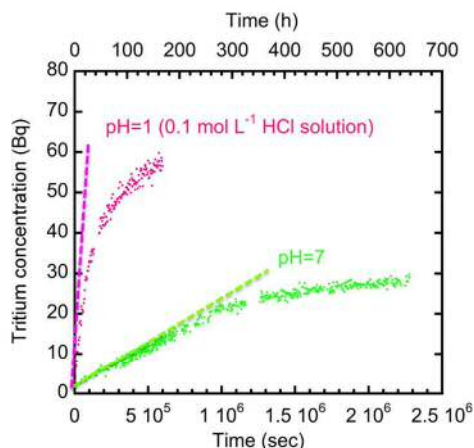


図5 303 Kにおける純鉄の塩酸腐食により発生したトリチウムの透過量

一方、典型的な水素透過膜として知られるパラジウムを試料として用いた場合、水/パラジウム界面を介したトリチウム透過は見られなかった。

図4におけるトリチウム透過量から、腐食

表面における水素のフガシティを求めたところ、0.7~9.5 kPaであった。これは、純鉄の腐食と水素生成の自由エネルギーから求められたフガシティ 14.3 MPaの1/1000であった。

以上のことから、水中において金属の腐食によって発生した水素ガスに含まれるトリチウムの極一部が金属の格子間に溶解(侵入)すること、その量(速度)は腐食量(速度)に依存することが示唆された。

(2) 金属中トリチウムの水中への放出

図6にトリチウム含有ガスからニッケルに侵入し、純水中に透過してきたトリチウムの透過量の時間依存性を示す。図より、液体シンチレーション溶液よりも純水中への透過量が約1/100になった。このことは、ニッケルを透過してきた原子状トリチウムが裏側で酸化され、水状として放出される反応が透過を律速していることを示唆している。この放出挙動については、金属中の水素透過係数に依存する金属表面への供給水素量(速度)および、金属表面酸化膜の熱力学的水素ポテンシャルによって定まると考えられる。

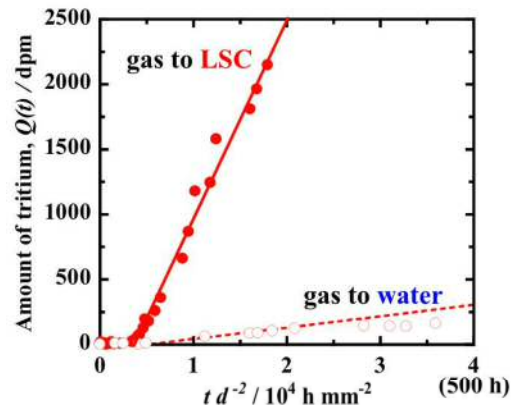


図6 ニッケルを透過してきたトリチウムの水への透過挙動

図2で示した固体シンチレーション計測装置の固体シンチレーターとして、フッ化カルシウム(CaF₂)またはイットリウムシリケート(Y₂SiO₅)をベースとした蛍光体粉末を用いた。蛍光体粉末はPTFE製チューブ内に充填されているため、セルの最大使用圧力は1.2 MPaとされている。この最大使用圧力を越えない範囲内でCaF₂蛍光体セルおよびY₂SiO₅蛍光体セルに純水を送水したところ、純水の流速は、それぞれ0.674±0.005 cc min⁻¹および1.91±0.02 cc min⁻¹であった。この流速の違いは流路内の蛍光体粉末の充填密度の違いによって生じたものであり、Y₂SiO₅蛍光体セルのほうがCaF₂蛍光体セルよりも3倍ほど多くの純水を送水できることがわかった。図7にCaF₂蛍光体セルおよびY₂SiO₅蛍光体セルによるトリチウム濃度校正結果を示す。純水中のトリチウム濃度は液体シンチレーション計測装置によって定量した。図中、固体シンチレーション計測装置β-RAMの蛍

光強度値と純水中トリチウム濃度は良い直線性を示しており、これによりβ-RAMで連続的かつ自動的に純水中トリチウム濃度を定量できることを実証することができた。また、CaF₂蛍光体セルおよびY₂SiO₅蛍光体セルでも相関係数および検出限度は同程度であった。セル内の純水の流速の観点から、Y₂SiO₅蛍光体セルのほうがトリチウム濃度の時間変化を調べるうえでは有利であることがわかった。

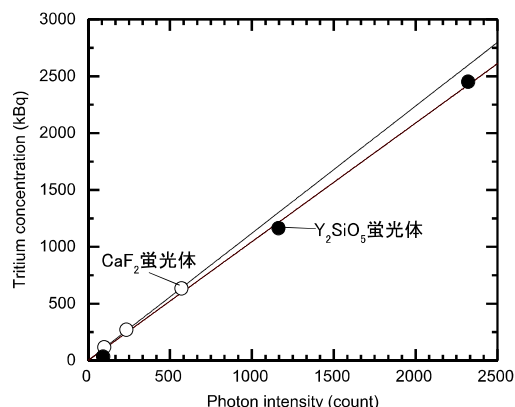


図7 CaF₂蛍光体セルおよびY₂SiO₅蛍光体セルのトリチウム濃度校正曲線

(3) (1)および(2)に及ぼす応力負荷の影響

図8は、純鉄表面にショットピーニングした場合の、表面から深さ方向の応力状態をX線により測定したものである。図より、表面から180 μm深さまでに250 MPaの圧縮応力が負荷されていたことがわかる。

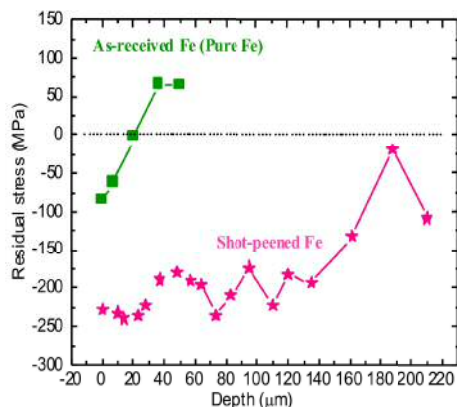


図8 ショットピーニングした純鉄表面の応力状態近傍

図9に純鉄の水素透過係数に及ぼす応力負荷の影響を示す。水素透過係数は室温近傍では未処理材の1/10程度であったが、473 K以上では未処理材と同程度であった。室温近傍における水素透過係数の低下は、圧縮応力による水素溶解量の低下および、ショットピーニング処理による表面状態の変化による相乗効果であることが示唆された。

図9に、ショットピーニングした純鉄からの水素脱離特性を示す。ショットピーニング

すると、表面に欠陥が導入され、水素が強く捕獲されていることがわかった。

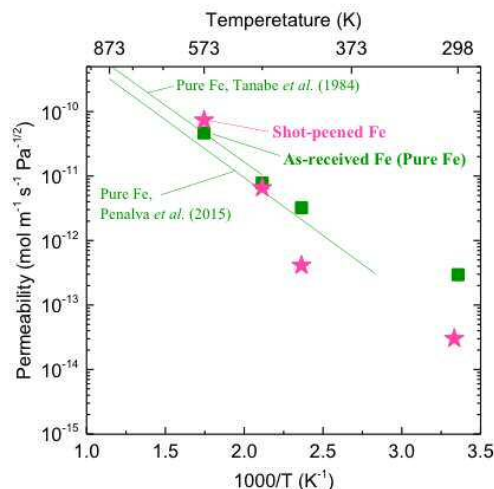


図9 純鉄の水素透過係数に及ぼすショットピーニング処理の影響

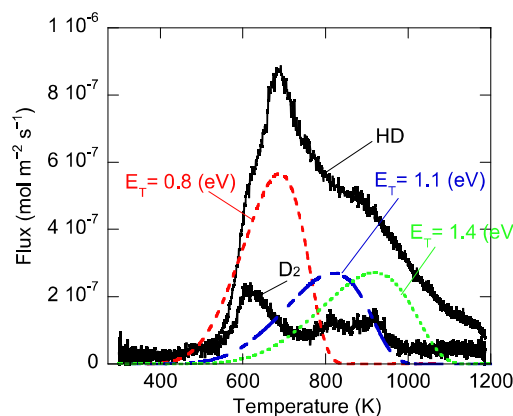


図10 ショットピーニングした純鉄からの水素昇温脱離ピーク

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 5件)

1. Teppei Otsuka, Kengo Goto, Kan Sakamoto, Kenichi Hashizume, Chemical forms of hydrogen desorbed by permeation through pure iron and oxide dispersion strengthened steels, Fusion Engineering and Design 132 (2018) 107–109.
2. Teppei Otsuka, Kengo Goto, Akihiro Yamamoto, Kenichi Hashizume, Effects of shot-peening on permeation and retention behaviors of hydrogen in alpha iron, Fusion Engineering and Design, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.03.007>.

3. Teppei Otsuka, Yusuke Ogawa, Hiroki Horinouchi, Kenichi Hashizume, Release behavior of tritium in pure copper and its alloys into pure water at ambient temperature, Fusion Engineering and Design, 113, (2016) 227-230.
4. T. Otsuka, Y. Ogawa, M. Higaki, Y. Ishitani, Retention behaviors of tritium loaded near the surface region of metals by gas absorption and plasma implantation, Journal of Nuclear Materials 463 (2015) 1029-1032.
5. Teppei Otsuka, Kenichi Hashizume, Behavior of Tritium Permeation Induced by Water Corrosion of Alpha Iron Around Room Temperature, Fusion Science and Technology, Volume 67, Number 3 (2015).

[学会発表] (計 9 件)

1. Teppei Otsuka, Kengo Goto, Kan Sakamoto, Kenichi Hashizume, Chemical forms of desorbed hydrogen by permeation through pure iron and oxide dispersion strengthened steels, San Francisco, Pleasanton, 2nd Asia Pacific Symposium on Tritium Science and Technology, APSOT-2, 2018 年 9 月 5 日.
2. Teppei Otsuka, Kengo Goto, Akihiro Yamamoto, Kenichi Hashizume, Effects of shot-peening on tritium retention and permeation behaviors of pure iron, 13th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, ISFNT-13, 2018 年 9 月 26 日.
3. Teppei Otsuka, Hydrogen permeation behavior through a shot-peened surface of alpha iron examined by tritium tracer techniques, 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Interlaken, Switzerland, August 9.
4. 後藤健吾, 大塚哲平, 橋爪健一, 純鉄の水素透過挙動に及ぼすショットピーニングの影響, 日本鉄鋼協会 第 172 回秋季講演大会, 大阪大学豊中キャンパス, 2016 年 9 月 21 日~23 日.
5. 後藤健吾, 大塚哲平, 橋爪健一, 鉄鋼から透過した水素の化学形態に関する研究, 第 11 回核融合エネルギー連合講演会, 九州大学伊都キャンパス, 2016 年 7 月 14 日~15 日.
6. 大塚哲平, 水腐食により純鉄に取り込まれた水素の観察へのトリチウムトレーサー技術の応用, 日本鉄鋼協会 170 回秋季講演大会, 九州大学伊都キャンパス, 平成 27 年 9 月 18 日.
7. T. Otsuka, Y. Ogawa, M. Higaki, Y. Ishitani, Retention behaviors of tritium loaded near the surface region of metals by gas absorption and plasma implantation, 21st International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices (21st PSI), Ongaku-do, Kanazawa Ishikawa, Japan, 26-30 May 2014.

8. 小川裕輔, 堀之内寛輝, 大塚哲平, 橋爪健一, トリチウムトレーサー技術を用いた室温付近における銅合金の水素放出機構の解明, 日本原子力学会 2014 年秋の大会, 京都大学, 9 月 8 日~10 日.
9. T. Otsuka, Behaviors of tritium permeation induced by water-corrosion of steels, 12th International Workshop on Hydrogen in Nuclear Fusion Materials (HWS-12), University of Toyama, Japan, June 2-4(3), 2014.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 出願年月日 :
 国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 取得年月日 :
 国内外の別 :

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織
 - (1) 研究代表者
 - 大塚 哲平 (OTSUKA, Teppei)
 - 近畿大学・理工学部・准教授
 - 研究者番号 : 80315118