

## 論 文

金属, セラミックス及び有機材料に対する

トリチウムの吸着 (II)

—— ステンレスに対するトリチウムの吸着防止 ——

松 山 政 夫・新 木 裕 一\*・芦 田 完

三 宅 均・渡 辺 国 昭

富山大学トリチウム科学センター

\*富山大学放射性同位元素総合実験室

〒930 富山市五福3190

Adsorption of Tritium on Metals, Ceramics

and Organic materials (II)

—— Adsorption Inhibition of Tritium for Stainless Steel ——

Masao MATSUYAMA, Yuuichi ARAKI\*

Kan ASHIDA, Hitoshi MIYAKE and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, \*Radio-Isotope Labs., Toyama University

Gofuku 3190, Toyoma 930, Japan

(Received December 24, 1988)

### Abstract

Tritium contamination of materials used for tritium handling systems becomes a serious problem because an increasing amount of tritium is used for the research and development of thermonuclear fusion reactors. As a first step to develop materials free from tritium contamination, we studied the adsorption and desorption of tritium on Ni, Fe, and various stainless steels.

The stainless steels used were SS-304 and SS-304/BN doped with Ce. The measurements were also carried out for passivated ones: namely, SS-304 passivated with electrochemical method (SS-304/P) and SS-304/BN annealed in vacuum at 800°C for 3 hr (SS-304/BN(H)). In addition, BN discs prepared by chemical vapor deposition were also used for comparison with SS-304/BN(H).

The amount of tritium adsorption and that of subsequent tritium desorption with heating considerably varied with samples. The order of the amount was

$\text{Ni} \gg (\text{Fe}, \text{SS}-304, \text{SS}-304/\text{BN}) \gg (\text{SS}-304/\text{P}, \text{SS}-304/\text{BN}(\text{H}), \text{BN})$ .

The amount of adsorption on Ni was about 100 times greater than that on Fe, SS-304 and SS-304/BN. The amount of adsorption on SS-304 was about 100 times greater than that on SS-304/P, SS-304/BN(H) and BN. Those results indicate that the adsorption of tritium is dependent to a considerable on the Ni content in the sub-surface layers of samples. This is supported by the surface analysis with X-ray photoelectron spectroscopy. It is noticeable that little tritium was adsorbed on SS-304/P and SS-304/BN(H). It was concluded that the stainless steels with surface passivation layers such as SS-304/P and SS-304/BN(H) are excellent as construction materials to minimize the tritium inventory and tritium contamination in the handling systems as well as thermonuclear fusion devices.

## 1. 緒 言

核融合反応実験装置及び小規模のトリチウム取扱い装置において、使用するトリチウム量またはトリチウム濃度が増大すればするほどトリチウムによる材料汚染が深刻な問題となる<sup>1)</sup>。しかしながら、この問題に対して装置の設計・製作の際に基本となる材料探索の観点から取り組んだ研究はほとんど見あたらない。この様な理由により、種々の材料に対するトリチウムの吸着-脱離に関する基礎データの集積が早急に望まれる。この種のデータベースが、汚染問題のみならず、使用される装置のトリチウムインベントリー、安全性、操作性及び経済性などを予め検討する際に極めて重要なよりどころとなるからである。

McConvilleらは<sup>2)</sup>、 $\text{D}_2 + \text{T}_2 \rightleftharpoons 2 \text{DT}$ の交換反応速度を調べるために、ステンレス鋼製反応容器を用いた。この研究では、トリチウムからの $\beta$ 線照射のみに起因する交換反応速度を調べ、器壁を交換反応に関与させないためにステンレス鋼表面を電気化学的な方法で特別処理した。その結果、この容器に $\text{H}_2$ と $\text{D}_2$ との混合ガスを1年間封入しておいてもHDの生成は検出されなかった。水素同位体交換反応が金属表面での吸着過程を経て起こる<sup>3)</sup>ことを考慮すれば、彼らの用いたステンレス鋼表面には水素同位体がほとんど吸着しなかったことを示している。また、Fujitaらは<sup>4)</sup>、窒素、酸素、およびセリウムを含浸させて熱処理したステンレス304鋼からの水素や水蒸気などの脱離量が未処理のものに比べ約1/10であることを見だしている。このことは、熱処理によって用いた材料表面への水素の吸着が低減しかつ内部から表面への拡散が抑制されることを示唆している。即ち、これらの材料はトリチウムの吸着に対しても不活性であることが期待される。

このような観点より、本研究ではトリチウムの吸着を防止できる材料の開発を目指し、トリチウム取扱い装置で使用頻度の高い一般のステンレス鋼及び表面を不活性化処理したステンレス鋼に対する吸着量ならびに昇温脱離法によるトリチウムの脱離スペクトルを測定し、二、三の知見を得たのでその結果について報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 装置

用いた装置はトリチウムにさらした試料を空気にさらすことなしに、トリチウムの吸着量及び脱離スペクトルを測定するために開発したもので、その基本的性能は既に評価済みである<sup>5)</sup>。以下では、その概略について述べる。Fig. 1 に示した実験装置は大きく分けて、①真空排気装置(VS)、②トリチウムガス接触部(V-2)、③トリチウム濃度測定部(V-1)、④トリチウムガス除去部(TRS)および⑤トリチウム吸着量測定部の5つの部分から構成されている。排気装置はガラス製の水銀拡散ポンプ及びロータリーポンプで構成されており、本装置を $3 \times 10^{-4}$ Paまで真空排気できる。なお、真空度は電離真空計(IG)により測定した。予め真空排気されたV-2部は真空排気後に一定圧のトリチウムガスをゲッター(GE-2)から供給し、試料(SA)にトリチウムを接触させるための場所である。この際の接触圧(全圧)は水銀マンオメーター(M)で測定できる。V-1部にはトリチウム濃度測定用として50ccの電離箱(IC)が接続されている。これは、ゲッターからV-2部に放出されたトリチウムをV-1部に分取し、これを循環ポンプ(CP)で空気と混合してトリチウム濃度を測定

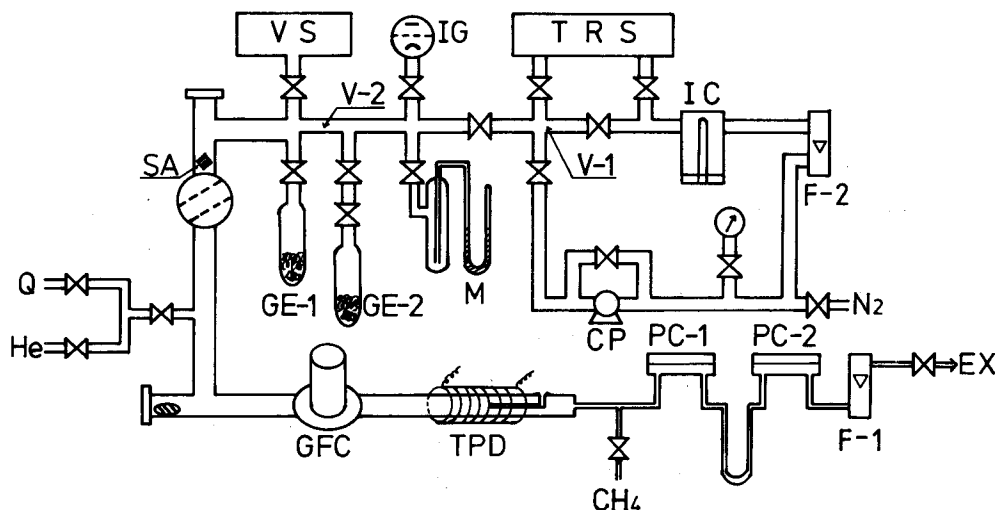


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus; VS:Vacuum System, SA:Sample, IG: Ionization Gauge, TRS:Tritium Removal System, GE-1 and GE-2:Getter, M:Mercury Manometer, IC:Ionization Chamber, F-1 and F-2: Flow meter, CP:Circulation Pump, GFC:Gas Flow Counter, TPD:Temperature Programmed Desorption Furnace, PC-1 and PC-2:Proportional Counter.

するためのものである。トリチウム濃度を測定した後、V-1を含む測定部系内のトリチウムを処理するためにTRSを使用した。TRSの処理方式は貴金属触媒とモレキュラーシーブスを用いた触媒酸化方式である。トリチウム吸着量測定部は、材料表面のトリチウムの吸着量を測定するための2 $\pi$ -ガスフローカウンター(GFC)<sup>5)</sup>と脱離スペクトルを測定するための昇温脱離装置からなっている。更に、昇温脱離装置は、一定の速度で昇温可能な電気炉(TPD)、材料から脱離したトリチウムを測るための比例計数管(PC-1, 2)及び流量計(F-1)より構成されている。なお、電気炉及び試料の温度測定用としてクロメル-アルメル熱電対がそれぞれ電気炉部の中に挿入されている。また、比例計数管は、トリチウム汚染によるバックグラウンドの上昇を防ぐために計数管内部の金属部分が全て金メッキされている。

## 2-2. 試料

用いた試料は市販のNi, Fe, SS-304ステンレス鋼、電気化学的表面処理を施す前後のSS-304ステンレス鋼(Quantum Mechanics社製(米国))、ステンレス鋼にN, B及びCe等を添加して改質したSS-304/BN並びに化学気相蒸着法(CVD法)で製作されたBN(日本電気化学工業(株)製)である。なお、SS-304/BNについては真空中で800°C、3時間熱処理した試料(SS-304/BN(H))も用いた。これらの試料の形状は、8 mm $\phi$ の円板状で厚みが0.3~0.5 mmである。但し、市販のNi, Fe, SS-304は、8 $\times$ 8 mmで角の部分を約1 mmくらい切り落として丸くしたものである。厚みはいずれも0.5 mmである。これらは使用前にアセトンで脱脂処理を行った。

## 2-3. 測定手順

測定対称となる試料2枚をV-2部のボールバルブの上に乗せ、 $4 \times 10^{-4}$  Paまで排気した。この後、軽水素で60倍に希釈したトリチウムガスを含むGE-2ゲッターを加熱し、ゲッターから脱離したトリチウムガスをV-2部に4 kPa導入した。この際、トリチウムガスの接触は室温で1時間とした。接触終了後、トリチウムガスを再びGE-2に回収して、真空排気を数分間行い、その後直ちに試料を吸着量測定部へ移動させた。この際、吸着量測定部側には予め計数ガスとしてQガス(Heと*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>の混合ガス)またはHeを200 cm<sup>3</sup>/minの速度で流しておいた。本実験では主としてQガスを用いた。吸着量測定部側に移動した2枚の試料を1枚ずつGFCのところに移動させて、試料表面のトリチウム量を測定した。なお、試料の移動は鉄心を封入したガラス棒を外部から磁石で動かすことによって行った。吸着量を測定した試料は、次にTPDの部分に移動させて昇温脱離測定を行った。その際、TPDの昇温速度は20 K/minとし、PC-1での計数ガスは上記と同じとした。

### 3. 結果及び考察

Fig. 2は、試料をトリチウムの接触部から吸着量測定部に移動させた直後にGFCで観測された計数値の時間変化を示したものである。この結果より、室温においてトリチウムが脱離すること及び未処理のSS-304/BN(丸印)に吸着したトリチウムはSS-304/P(×印)に吸着したトリチウムよりも脱離しやすいことが知られた。このような室温での脱離<sup>6)</sup>がみられる試料については、GFC計数値が一定になるまで放置し、その後に表面に残留しているトリチウム量を測定対象とした。但し、 $\beta$ 線測定法から得られる吸着量には、表面のトリチウムのみならず $\beta$ 線が透過できる厚み内に溶解しているトリチウムをも同時に含まれる。即ち、表面から内部へのトリチウムの拡散が早いような材料での吸着量は、表面層に溶解したトリチウム量の影響を受けることになる。本実験で使用したFe, Ni及びステンレス系材料における $\beta$ 線の線吸収係数はほぼ同じ( $5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ )<sup>7)</sup>であるので、材料内部に拡散したトリチウムからの $\beta$ 線が吸着量の測定値に寄与している深さもほぼ同じとしてよい。本実験で用いた材料では、線吸収係数から推定される $\beta$ 線の透過範囲はいずれも $0.5 \mu\text{m}$ 程度となる。以後、本報ではGFCで検出される「表面層のトリチウム量」を「吸着量」とし、各材料間の比較を行うこととする。

Table 1は種々の材料にたいするトリチウムの吸着量を測定した結果を示す。なお、括弧内の数字は被検材料に対する吸着量の変動範囲を示す。トリチウムの吸着量が最も多かったのはNiで、最も少なかったのはSS-304/BN(H)であった。Sinfeltら<sup>8)</sup>はNiに水素を室温で13.3kPa接触させて容量法で水素の吸着量を測定した結果、 $1.33 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^2$ であっ

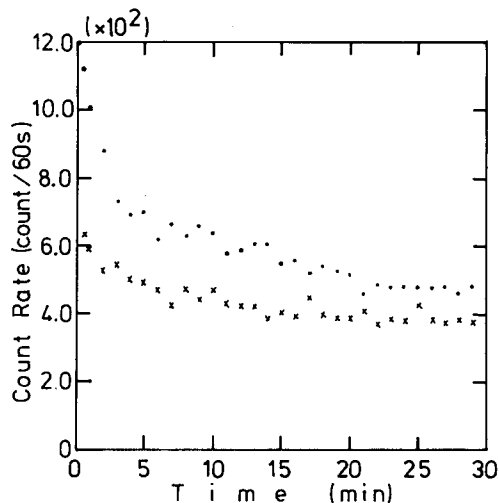


Fig. 2. Desorption of tritium at room temperature immediately after exposure. .... SS-304/BN, xxxxxx : SS-304/P

Table 1. The amount of adsorption of tritium on each sample at room temperature.

Sample	Amount of Adsorption(dpm)
Ni	$(5 \sim 6) \times 10^5$
Fe	$(2 \sim 4) \times 10^3$
SS-304	$(3 \sim 5) \times 10^3$
SS-304/NP	$(2 \sim 9) \times 10^2$
SS-304/P*	$(4 \sim 9) \times 10^1$
SS-304/BN	$(1 \sim 9) \times 10^0$
SS-304/BN(H)**	$(3 \sim 6) \times 10^1$
BN	$(5 \sim 9) \times 10^1$

\*Passivated with electrochemical treatment.

\*\*Passivated with vacuum annealing at  $800^\circ\text{C}$  for 3hr.

たことを報告している。本実験結果では $(5\sim 6)\times 10^5$ dpmであり、これを単位面積当りのトリチウム原子数に換算し( $1\text{ dpm}=9.36\times 10^6\text{ atoms}$ )、かつ同位体効果を見捨て水素同位体の全吸着量を計算すると、 $5\times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2$ となった。両者には約2倍の差がみられるが、接触圧、Ni表面の清浄度および測定法の違い等を考慮すれば、両者は良く一致していると言える。一方、Kwan<sup>9)</sup>はFeに対する水素の吸着量を測定し、 $3.3\times 10^{13}\text{ atoms/cm}^2$ という結果を得ている。Niの場合と同様にFeに対するトリチウムの吸着量から水素同位体の全吸着量を求めてみると、全吸着量は $2\times 10^{12}\text{ atoms/cm}^2$ となった。両者には約10倍の差がみられるが、原因としては、先に述べた試料表面の清浄度が大きく作用していると考えられる。即ち、FeはNiに比べて酸化されやすい。このため測定に用いたFe表面は、トリチウムガスを接触する以前に一部酸化膜で覆われており、トリチウムの吸着が阻害されたものと考えられる。これらの吸着量測定結果より、本実験で用いたGFCは吸着量の大きく異なる試料でも十分に測定可能であり、試料の表面状態を考慮すれば容量法で測定される吸着量とほぼ同じ値を得ることができることが知られた。

ステンレス鋼(SS-304, SS-304/NP及びSS-304/BN)へのトリチウムの吸着量はFeとほぼ同じで、Niに比べおよそ1/100となった。SS-304はFeを主成分とし、Niが約6%含まれている。先に述べたように、Niへのトリチウムの吸着量は極めて多い。このためにステンレス鋼に対するトリチウムの吸着量は、試料表面の僅かなNi量の変化によって大きく影響されることが予測される。例えば、Table 1が示すように、ステンレス鋼表面が改質されたSS-304/Pではトリチウムの吸着量が改質前に比べ約1/10に減少している。SS-304/Pの表面改質の具体的な方法は明確ではないが、X線光電子分光法で表面状態を分析した結果、通常の市販のステンレス鋼に比べて表面のNiの割合が少なく、かつCrやFeは酸化物の状態となっていた。また、表面の酸化クロムの量は、ステンレス鋼の成分割合よりもはるかに多かった。即ち、ステンレス鋼表面にNi成分の少ない酸化物層を形成することによって、トリチウムの吸着が抑制されたものと考えられる。また、Hirabayasiら<sup>10)</sup>は、SS-316に13.3kPaのトリチウムガス(軽水素で35倍に希釈)を室温で1週間接触させた後、昇温脱離法で吸着量を調べた結果、トリチウムの吸着量はおよそ $1\times 10^{15}\text{ molecules/cm}^2$ となったことを報告している。この値は本実験のSS-304に対する吸着量の約500倍、脱離量(Table 2)の16倍に相当する。ここで両者のNiの含有量を比較すると、SS-316ではSS-304の約2倍である。即ち、両者の吸着量の差は接触圧や接触時間の差にも影響されるが、SS-316表面でのトリチウムの吸着サイト(Niが主である)の増加が大きく影響しているものと考えられる。これらの結果は、ステンレス鋼に対するトリチウムの吸着量を低減するためには、ステンレス鋼表面に露出する金属状態のNi原子をできる限り少なくすることが有力な方法であることを示唆している。

一方、SS-304/BN(H)に対するトリチウムの吸着量は熱処理をしていないSS-304/BNに比べて約1/100に減少した。SS-304/BNを700°C以上で熱処理すると、表面はh-BN(六

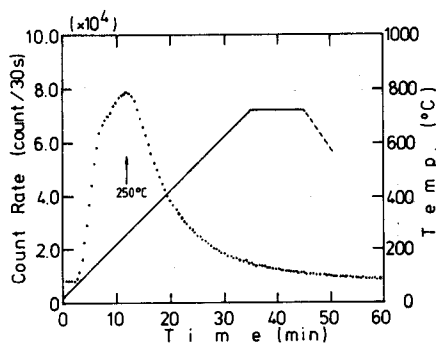


Fig. 3. Desorption spectrum of tritium for Ni.

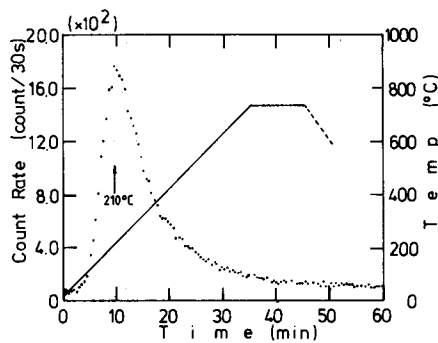


Fig. 4. Desorption spectrum of tritium for Fe.

方晶窒化ホウ素)で覆われることが知られている<sup>4)</sup>。従って、本実験で使用したSS-304/BN(H)で吸着量が大きく減少したのは、SS-304/BN表面に*h*-BNが生成したことによると考えられる。このことはCVD法によって製作されたBNに対するトリチウムの吸着量がSS-304/BN(H)とほぼ同じであったことから支持されるが、SS-304/BN(H)表面での*h*-BNの生成を確かめるために、この試料表面のレーザーラマン分光測定を試みた。CVD法で製作されたBN試料では、 $1366\text{cm}^{-1}$ にE<sub>2g</sub>モードに由来する鋭い大きなピークが1本観測されたが、SS-304/BN(H)では、このピークが全く観測されず、*h*-BNの生成を確認するにはいたらなかった。しかし、Fujitaら<sup>4)</sup>は、SS-304/BNと同じ材料を真空中で800°C 1時間熱処理し、高分解能の走査電子顕微鏡及びオージェ電子分光法で表面分析した結果、表面に30層(～10nm)位のBN層が生成することを報告している。本実験では熱処理の時間を3時間と長くしたが、生成するBNの層数には大きな変化はないとすると、本研究の結果はラマン分光法に対してBN層の厚みが薄すぎたためであり、試料表面には*h*-BNが生成しているものと考えられる。このように30層程度のBNが生成しただけで、トリチウムの吸着量を1/100以下に低減できることは、トリチウム取扱い装置用材料として注目に値する。

Fig. 3からFig. 10は各試料の昇温脱離スペクトルの一例である。またTable 2は昇温脱離スペクトルから計算された脱離量を表す。トリチウムの脱離量は、吸着量の測定結果と同様の傾向を示し、Niが最も多かった。Niからの脱離量は吸着量の約20倍であった。しかし、Feではこの脱離量と吸着量との比率は約100となった。即ち、両者の比

Table 2. The amount of desorption of tritium from each sample.

Sample	Amount of Adsorption(dpm)
Ni	( ~ 1 ) × 10 <sup>7</sup>
Fe	( 2 ~ 3 ) × 10 <sup>5</sup>
SS-304	( 5 ~ 8 ) × 10 <sup>4</sup>
SS-304/NP	( 3 ~ 9 ) × 10 <sup>4</sup>
SS-304/P	( 2 ~ 6 ) × 10 <sup>3</sup>
SS-304/BN	( 1 ~ 3 ) × 10 <sup>5</sup>
SS-304/BN(H)	( 2 ~ 4 ) × 10 <sup>3</sup>
BN	( 3 ~ 9 ) × 10 <sup>3</sup>

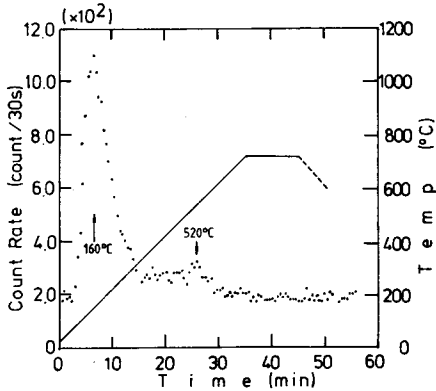


Fig. 5. Desorption spectrum of tritium for SS-304(Japanese maker).

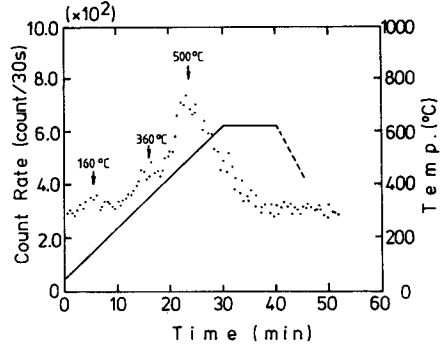


Fig. 6. Desorption spectrum of tritium for SS-304(US maker).

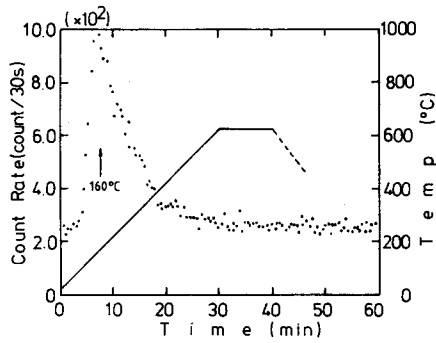


Fig. 7. Desorption spectrum of tritium for SS-304/BN.

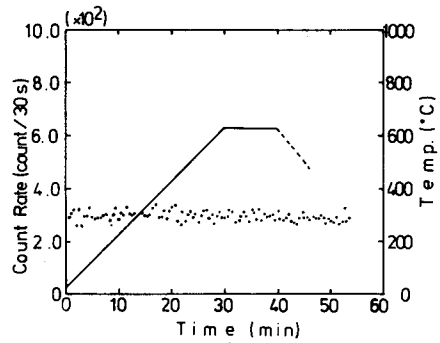


Fig. 8. Desorption spectrum of tritium for SS-304/P:SS-304(us-maker) passivated electrochemically.

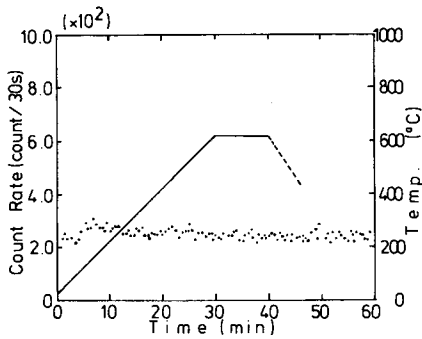


Fig. 9. Desorption spectrum of tritium for SS-304/BN(H):SS-304/BN annealed in vacuum at 800 °C for 3hr.

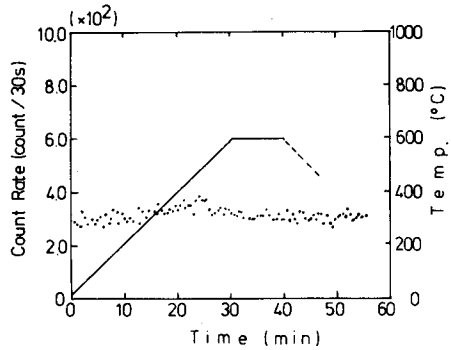


Fig. 10. Desorption spectrum of tritium for BN.



率には5倍の差が認められる。この原因は、主として両金属に対するトリチウムの拡散係数の差によるものと考えられる。同一測定法で両金属に対する室温でのトリチウムの拡散係数を比較した報告はみられないが、水素に対する測定はBeckらによって報告されている<sup>11,12)</sup>。彼らの測定によるとFeに対する水素の拡散係数はNiに比べ約 $10^5$ 倍大きい。即ち、この様な大きな拡散係数の差がトリチウムに対する上記の比率の差を与えたものと考えられる。

トリチウムの脱離ピークが観察されたのはNi, Fe, SS-304, SS-304/NPおよびSS-304/BNである(Fig. 3~Fig. 7)。脱離ピークは、Niでは250°C, Feでは210°Cにそれぞれ1本観測されたのに対して、SS-304では150と520°C, SS-304/NPでは140, 370及び490°Cに数本観測された。しかしながらSS-304/BNでは160°Cのみに1本観測された。これらのステンレス鋼は、製造メーカーが異なるだけで基本的には同じものである。従って、これらのピーク温度を共通的に眺めてみると、低温側のピークは140~160°C, 2番目のピークは~370°C, そして高温側のピークは490~520°Cに出現しており、ステンレス鋼からの脱離ピークはこれらの3種に区分できる。但し、各ピークの強度は試料の表面組成や表面状態の変化によって大きく影響されるものと思われる。

次に、SS-304/P, SS-304/BN(H)およびBNでは、ほとんどトリチウムの脱離が観測されなかった(Fig. 8~Fig. 10)。これは先のステンレス鋼試料と比較した場合、極めて大きな変化である。Table 2からも明らかなように、これらの試料からの脱離量はNiに比べると $1/10^4$ , Feや他のステンレス鋼と比べても約 $1/100$ に減少している。即ち、これらの試料の表面不活性化処理は、トリチウムの吸着のみならず内部への拡散も抑制していることが知れる。即ち、SS-304/PやSS-304/BN(H)はトリチウム取扱い装置やこれに接続する装置の製作材料の候補として有望であることが知られた。

#### 4. ま と め

トリチウムが吸着し難く、従って不要な場所でのトリチウムインベントリを低下できる材料を探索する目的で、Fe, Ni, ステンレス鋼及び表面を不活性化処理したステンレス鋼に対するトリチウムの吸着量及び昇温脱離スペクトルを測定し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 測定された試料の中で、Niへのトリチウムの吸着量が最も多く、表面を改質したステンレス鋼の約 $10^4$ 倍であった。
- 2) ステンレス鋼に対するトリチウムの脱離ピークは3本で、それらの出現温度は低温側から、140~160°C, ~370°C, 490~520°Cであり、試料の表面組成や表面状態の変化によって各ピークの強度は大きく変化する。
- 3) 表面を改質したステンレス鋼のSS-304/PやSS-304/BN(H)に対するトリチウムの吸着量及び脱離量は極めて少ない。従って、これらの表面改質を施した材料は小規模の

実験装置のみならず核融合実験装置及び炉でのトリチウムプロセッシング系の材料として極めて有望である。

## 謝 辞

本実験に際して、SS-304/BNの試料を提供していただいた金属材料技術研究所第一研究室室長の吉原一紘博士，SS-304/NPとSS-304/Pを提供してくださったQuantum Mechanics社のY.T. Sasaki社長，およびラマン分光による測定に御協力いただいた富山大学理学部の金森 寛助教授に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 渡辺国昭，市村憲司，松山政夫，富山大学トリチウム科学センター研究報告，**5** (1985) 1.
- 2) G. T. McConville, D. A. Menke, and R. E. Ellefson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (1983) 1441.
- 3) G. C. Bond, "Catalysis by Metals", (Academic Press, New York, 1962), p. 149.
- 4) D. Fujita and T. Homma, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988) 230.
- 5) 松山政夫，渡辺国昭，富山大学トリチウム科学センター研究報告，**7** (1987) 27.
- 6) 草開清志，久保 孝，大岡耕之，松山政夫，渡辺国昭，*日本金属学会誌*，**51** (1987) 174.
- 7) P. C. Souers, "Hydrogen Properties for Fusion Energy", (University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1986), p. 221.
- 8) J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catal.*, **24** (1972) 283.
- 9) T. Kwan, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido University*, **1** (1949) 100.
- 10) T. Hirabayasi, M. Saeki, and E. Tachikawa, *J. Nucl. Mater.*, **126** (1984) 38.
- 11) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis, *Proc. Roy. Soc.*, **A 290** (1966) 220.
- 12) W. Beck, J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw and P. K. Subramanyan, *Met. Trans.*, **2** (1971) 883.