

ステンレスにおける水素同位体透過挙動の解明

Study on permeation behavior of hydrogen isotope in stainless steel

静岡大・理・放射研	押尾 純也	Junya OSUO	Student Member
静岡大・理・放射研	倉田 理江	Rie KURATA	Student Member
静岡大・理・放射研	小林 真	Makoto KOBAYASHI	Student Member
静岡大・理・放射研	鈴木 優斗	Masato SUZUKI	Student Member
静岡大・理・放射研	王 万景	Wanjing WANG	Member
静岡大・理・放射研	大矢 恭久	Yasuhisa OYA	Member
静岡大・理・放射研	奥野 健二	Kenji OKUNO	Member

Stainless steel is used in various nuclear installations as a major structural material. Tritium is produced by several nuclear reactions in these facilities. It is considered that the hydrogen isotope included tritium permeated for stainless steel through the interaction such as dissolution, diffusion and recombination, and is released on the atmosphere. Therefore, it is important to clarify permeation behavior of tritium in stainless steel from the viewpoint for improvement of the social acceptability of the nuclear energy and safety. In this study, deuterium experiments for each temperature and pressure were carried out. As a result, chemical state of deuterium permeation was gaseous state. In addition, activation energy of permeated deuterium was 0.30 ± 0.01 eV.

Keywords: permeation, hydrogen isotope, stainless steel, chemical state, activation energy

1. 緒言

原子力施設において、様々な核反応過程により生成するトリチウムは、原子力施設の主要な構造材であるステンレス材料を透過・拡散し、環境中に放出されることが知られており、Fig.1 のような過程を経て放出されることが予想される。ここで、透過したトリチウムが水形(H_2O)の化学種に変化することで人体への影響が大きくなることが報告されている。また、ステンレス材料は表面に酸化層を形成し、ステンレス中を透過した水素同位体が表面酸化層において捕捉・脱捕捉などの相互作用を通し、水形にて放出することが考えられ、原子力エネルギーの社会的受容性の向上および安全性の観点からステンレス材料におけるトリチウムの透過挙動を明らかにすることが必要である。そこで、本研究では、原子力施設で広く用いられているSS316 に対して水素同位体透過実験を行い、透過挙動

について解明を行うと共に、透過過程における物理定数の導出を行うことでトリチウム透過に向けてのデータベースを構築することを目的とした。

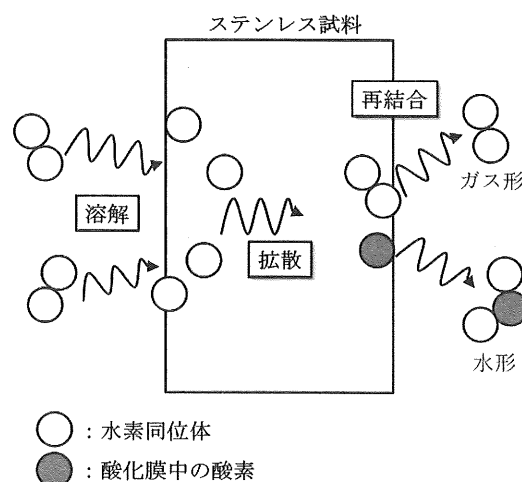


Fig.1 Model of permeation process

連絡先: 押尾 純也

静岡大学大学院理学研究科化学専攻

〒422-8529 静岡県静岡市駿河区大谷 836

静岡大学理学部附属放射科学研究施設

電話 : 054-238-4752

E-mail : r0032005@ipc.shizuoka.ac.jp

2. 実験手法

透過実験を行う際のステンレス試料としてニラコ株式会社製 SS316(0.1 mm²)を用い、静岡大学に設置された透過回収分析システムにて水素同位体である重水素透過実験を行った。金属材料中に溶解する水素同位体量はジーベルトの法則により見積もることができ、同様にステンレスにも適応できる。ジーベルト則は以下の式で表わされる。

$$J = \frac{SK_D}{d}(\sqrt{P_h} - \sqrt{P_l}) \quad (1)$$

ここで、 J は水素同位体透過量、 S が表面積、 K_D が透過係数、 d が試料厚、 P_h がガス導入圧力、 P_l が試料透過圧力を示している。化学系および透過の活性化エネルギー算出のために重水素曝露温度依存性実験を、水素同位体におけるジーベルト定数および透過係数の算出を目的とし重水素曝露圧力依存性実験を行った。

2.1 重水素曝露圧力依存性実験

初めに不純物除去を目的として加熱温度 673 K として加熱処理を真空中にて行った。その後試料温度を 673 K と固定し、曝露圧力を 0.05-100 Pa に変化させ、重水素透過挙動を四重極質量分析計(QMS)を用いて観測した。

2.2 重水素曝露温度依存性実験

上の実験と同様に不純物除去を目的とした加熱処理を行った後、曝露圧力を 100 Pa に固定し、試料温度を 423-673 K に変化させて重水素透過挙動の観測を行った。

3. 実験結果

3.1 重水素曝露圧力依存性実験

Fig.2 に重水素圧力 100 Pa、試料温度 673 K における透過重水素の各化学形を示す。

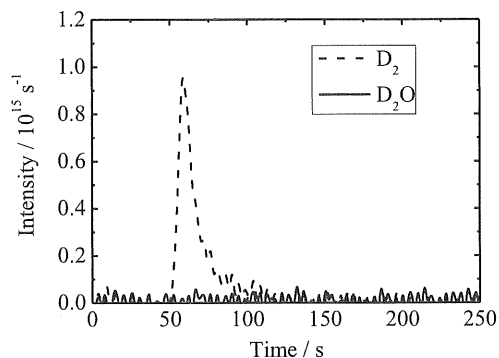


Fig.2 Chemical forms of permeated deuterium

Fig.2 の結果より透過重水素の化学形はほとんどがガス系(H₂)で表面酸化層における酸素と結合して放出しないことが明らかとなった。また Fig.3 に各曝露圧力における重水素透過量のジーベルト則のフィッティングを示す。

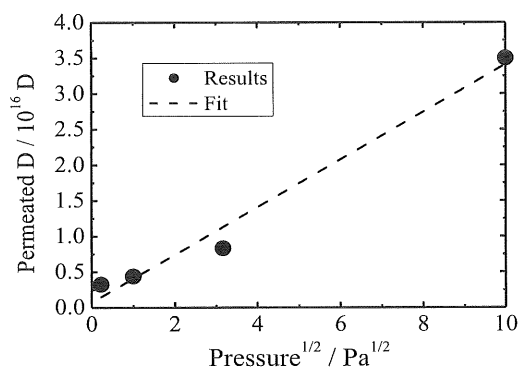


Fig.3 The amount of permeated deuterium with the fitting results using Siebert rule

この結果、ステンレスに対する重水素透過はジーベルト則に従い、673 K のステンレスに対するジーベルト定数は $4.95 \times 10^{14} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{1/2}$ であることが明らかとなった。

3.2 重水素曝露温度依存性実験

本実験においても透過重水素の化学形はほとんどがガス形であることが明らかとなり、重水素透過に関して表面酸化膜における酸素と重水素が結合し水形として放出することはほとんどないことが明らかとなった。ここで 3.1 にて求めた透過係数よりアレニウスの式を用いて活性化エネルギーの算出を行った。Fig.4 に各圧力における透過係数に対するアレニウスプロットを示す。

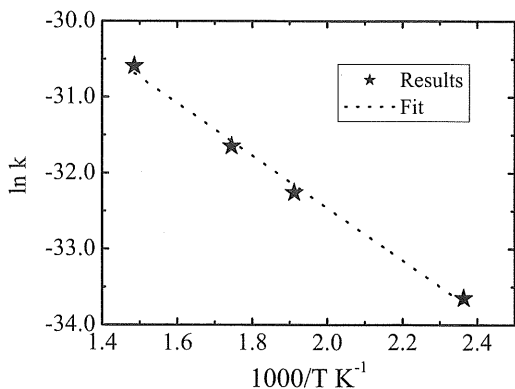


Fig.4 Arrhenius plot to the permeation constant at pressure dependence experiment

Fig.4 の結果より、温度変化による透過量の変化により相関性がみられ、ステンレスに対する重水素の透過における活性化エネルギーは 0.30 ± 0.01 eV となり、C. San Marchi らの報告したステンレスに対する重水素透過の活性化エネルギーと比べおよそ半分の値を示した。また彼らは、重水素と水素におけるエネルギーの関係として水素のエネルギーは重水素の 2 の平方根倍に比例することを示しており、重水素のエネルギーが明らかになることによって他の水素同位体のエネルギーおよび透過量を見積もることができることが示唆された。

また Fig.5 に各温度における重水素透過量プロットおよびフィッティングを示す。

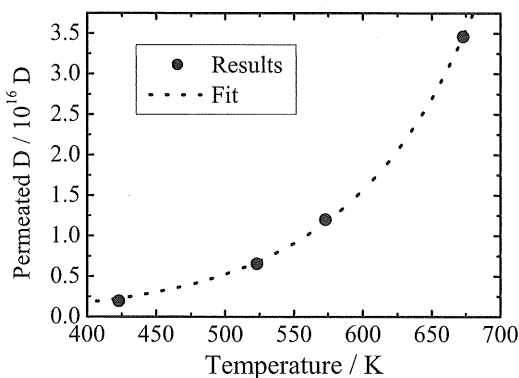


Fig.5 The amount of permeated deuterium with elevated temperature

試料温度を変化させた際の重水素透過量は、フィッティングの結果、試料温度上昇に伴い指数関数的に上昇

することが明らかとなった。フィッティング式を以下に示す。

$$J = \exp(30.74 + 0.011T) \quad (2)$$

以上の式により各温度における重水素透過量を見積もることが可能ということが示唆された。

4. 総括

本実験の結果より透過重水素の化学形はほとんどがガス形であることが明らかとなった。この結果より、ステンレス表面の酸化膜は温度領域 673 K 以下において、拡散してきた重水素と表面再結合することはなく、ステンレス中を拡散してきた重水素は、酸化膜中においても同様に拡散し、透過した重水素はパージ側の表面にて重水素と再結合をし、ガス形で放出されていることが示唆された。また今回の結果より、ステンレスにおけるトリチウム透過時の化学形が明らかとなり、透過量を見積もることが可能であることが示唆された。このことよりステンレスに対するトリチウム透過における安全性の評価が可能であることが考えられる。

参考文献

- [1] C.San Marchi, B.P.Somerday, S.L.Robinson
 “Permeation, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gass pressures”
International Journal of Hydrogen Energy, 32, 100-116 (2007)