

トリチウム用新機能材料開発の基礎研究

A fundamental study for developing new functional materials applicable to tritium

代表研究者	東京大学工学部教授 Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Michio YAMAWAKI	山脇道夫
協同研究者	東京大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Satoru TANAKA	田中知
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Kenji YAMAGUCHI	山口憲司

Desorption processes of hydrogen implanted into isotropic graphite, a candidate material for first wall of fusion reactor, were investigated by thermal desorption spectroscopy (TDS). Desorption rates of various hydrocarbon species were evaluated with changing temperature-increasing rate as well as hydrogen implanted fluence. Desorption rate peak of each hydrocarbon species appeared at a same temperature, revealing the existence of a common elementary process to limit the overall rate of each hydrocarbon formation: Formation process of either CH_2 or CH_3 . The activation energy evaluated for desorption of hydrocarbon exhibited that transport processes with relatively low activation energies become dominant under excessive hydrogen population condition. Such new findings can give important insight into clarification of the mechanism of chemical sputtering of graphite, which is an important feature of first wall graphite.

The second part of the study is to investigate the mechanism of tritium recovery from breeding ceramic material irradiated in a nuclear reactor. Lithium oxide Li_2O or lithium mixed oxide such as LiAlO_2 are promising breeder ceramics, where tritium is generated from lithium by nuclear reaction due to neutron irradiation. Effects of addition of H_2 , D_2 or H_2O to the sweeping helium gas upon the residence time of tritium in a reactor were investigated in detail. As a result, the surface concentration of OH radical was observed to depend strongly on the moisture of the system, which governed the tritium release rate. Also, the chemical form of released tritium, either T_2 or T_2O , was found to be affected by various recovery conditions. Isotopic effect upon the composition of released gas was confirmed. Such findings are highly useful in developing an excellent breeder material or effective tritium recovering system.

Thirdly, several intermetallic compounds of uranium were tested for checking usability as tritium storage material. Uranium metal is widely utilized as a storage material for tritium on account of the suitable decomposition pressure and high hydrogen-storage capacity, but it is easily pulverized on hydriding. Alloying of titanium or zirconium to uranium resulted in much improved resistance against powdering. Especially titanium compounds such as UTi_2 , U_2Ti etc. showed high integrity on hydriding, which was attributed to the formation of a new ternary hydride UTi_2H_x . Such findings can point out future directions to be taken to develop excellent tritium processing materials.

研究目的

D-T 燃焼による核融合炉を実現するためには、D-T プラズマと第一壁の相互作用 (PWI) を理解し制御しようとともに、ブランケットにおける増殖材中でのトリチウム増殖・回収特性を理解し制御しようようになることが必要である。また、トリチウム燃料サイクルを確立するため、安全で効率の良いトリチウム貯蔵材を開発することも必要である。これらの重要課題に対して主として材料化学的側面から各機能を発現したり劣化する機構を解明することに重点を置いて探求することを本研究の目的とする。

黒鉛の化学スパッタリングの機構解明

1. はじめに

等方性黒鉛材料や C/C 複合材などの炭素系材料は、その低原子番号性や優れた耐熱性などの点から第一壁材料として有望視されている。しかし、燃料プラズマとの相互作用に起因する化学スパッタリングが、その使用に大きな制約を与えることが懸念される。本研究では、この化学スパッタリングの機構解明に関する研究として、昇温脱離法 (TDS: Thermal Desorption Spectroscopy) を用いて関与する反応素過程を明らかにすることを目標とした。

2. 実験方法

本研究は、トリチウムによる PWI の研究を究極の目的として製作された、トリチウムビーム試験装置 (TBTS) を用いて行われた。本装置は、ECR 型イオン源を独自の設計に基づき改良し、将来のトリチウムを用いた実験に備えるべく、コンパクトでしかも取り扱いが容易にしてある。ビーム強度は、引き出し電圧 2.0 kV のとき、最大 8×10^{14} ions/cm²·s である。試料は等方性黒鉛材料 (商品名; ISO-880U, 東洋炭素(株)製, かさ密度; 1.90 g/cm³) を用い、これに 2 keV の水素イオンを室温で注入し、その後試料を 1000°C 以上まで加熱し、四重極質量分析計により脱離する各ガスの昇温脱離 (TDS) スペクトルを求めた。

3. 研究成果

本研究で求められた、メタン (CH₄) や水素 (H₂) についての TDS スペクトルを比較した結果、ス

ペクトルの形状や、活性化エネルギーを評価する上で重要となる脱離速度のピーク位置が、大きく異なることがわかった¹⁾。これは、室温でのイオン照射によって形成される C-H 結合に水素 (H) 原子が順次付加していくことによってメタンが生成するのに対し、水素分子は H 原子同士が C-H 結合を断って再結合することによって生成するという、生成機構の違いに帰せられる。

メタン以外の炭化水素についても TDS スペクトルの評価を試みた。そのため、まず、代表的な炭化水素について、cracking pattern を求め、また並行して感度較正を行った。昇温時の各 *m/z* の信号強度を各炭化水素ごとに脱離速度に割り振ることにより得られた TDS スペクトルの一例を Fig. 1²⁾ に示す。このように各炭化水素について TDS スペクトルが評価されたのは、本研究が初めてと思われる。実験としては、さらに試料の昇温速度や注入水素フルエンスを変えて TDS スペクトルを求めた。その結果得られた結論を以下に箇条書きに示す。

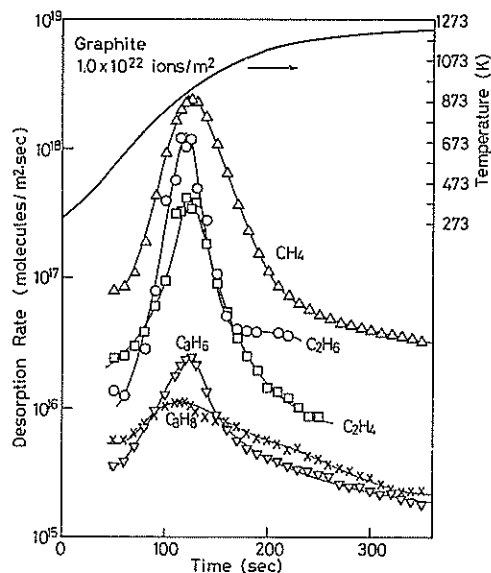


Fig. 1. Thermal desorption spectra of various hydrocarbons from isotropic graphite (ISO-880U) irradiated by hydrogen ions up to 1.0×10^{22} ions/m², together with temperature history. In the figure the desorption rate of C₃H₆ corresponds to the sum of that of propylene and cyclopropane.²⁾

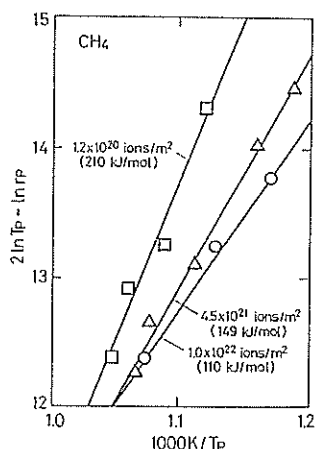


Fig. 2. Evaluation of the activation energy of desorption for methane (CH_4) from the plots of $2 \ln T_p - \ln r_p$ vs. T_p^{-1} at three different hydrogen fluences, where T_p is the temperature where the desorption rate becomes maximum, and r_p is the heating rate at T_p .²⁾

(1) 脱離速度は CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 ... の順に減少している。この順序は、昇温速度やフルエンスに依存しない。

(2) 各炭化水素で TDS スペクトルのピーク位置がほとんど変わらない。しかも、この傾向は昇温速度を変えても同じである。

(3) 脱離に際しての見掛けの活性化エネルギーを CH_4 について評価したところ、フルエンスが大きくなるにつれ減少することがわかった (Fig. 2²⁾ 参照)。

などの興味深い事実が判明した。

CH_4 や C_2H_6 が大きい脱離速度を有するということは、それらが炭化水素の中でも大きな標準生成自由エネルギーを有する、すなわち熱化学的に安定性が高いという事実と符合している。一方で、(2) は、脱離に際しての見掛けの活性化エネルギーが、炭化水素の種類によらずほぼ同じになることを示す。実際には、炭化水素の生成機構は複雑なものと考えられるのだが、それぞれに共通の反応過程が律速過程として介在することを示唆している。そのようなものとして、C-H 基に順次 H 原子が付加して CH_3 や CH_2 のような活性な化学種を生成する反応が考えられる。各炭化水素の生

成は、これらの化学種を基点として速やかに進行すると推定される。さらに、脱離の活性化エネルギーがフルエンスとともに減少するのは、黒鉛中の H 原子密度が増加するにつれ補獲サイトが飽和し H 原子の易動度が大きくなるためか、あるいは、高密度の状態では H 原子同士の反発が大きくなり移動しやすくなるためと解釈される。

本研究によって明らかになったこれらの事実は、黒鉛第一壁における化学スパッタリングの現象の解明に新たな知見を与え得たものと考えられる。

4. 今後の課題と発展

TDS によって評価される活性化エネルギーは、複数の反応素過程が共存、あるいは競合する結果として観測されるものと思われるので、今後さらに個々の素過程にまで立ち入った検討が必要である。具体的には、それぞれの素過程についてモデリングを行い、それをもとに炭化水素の生成速度を計算し、実験結果と比較、検討することを今後の課題として考えている。さらに、こうして得られた知見が、同位体効果や、他の粒子との化学的相互作用にまで適用できないかを検討するため、重水素や酸素のビームの照射による昇温脱離を調べるのも今後の研究として興味深く、本分野においては今後大いに発展性が期待される。

トリチウム増殖材からのトリチウム回収反応の機構解明

1. はじめに

核融合炉においては燃料となるトリチウムが天然中に少ないため、ブランケットにおいてリチウムを含んだトリチウム増殖材料より中性子との核反応によってトリチウムを生産し回収する必要がある。トリチウム回収特性としてはトリチウム増殖比以外に、発生してから回収されるまでに要する時間 (回収時間遅れあるいはトリチウム平均滞在時間) と、トリチウムの放出化学形 (分子状水素 HT , T_2 か、水蒸気 HTO , T_2O か) が重要である。

トリチウム増殖材として、 Li_2O のようなリチウムセラミックスが高温安定性の観点などから有望な材料である。このようなセラミックス増殖材

料は焼結体構造をとると考えられるが、この場合、生成したトリチウムは結晶粒内拡散、結晶粒界での脱離反応(表面反応)、結晶粒に沿っての拡散、マクロ孔での移動、によりスイープガスに移行する。この中で、表面反応についてはその重要性にもかかわらず未知の点が多く、本研究はこの観点からの機構解明を目標としている。

2. 実験方法

東京大学に設置されている研究炉「弥生」に高温照射下トリチウム回収実験装置を設置し、本研究を進めている。これは、原子炉の実験孔内に1000℃まで加熱制御できる照射装置を挿入するものである。金属製の容器に粉末状セラミックス増殖材を数グラム装荷し、発生したトリチウムは組成を十分に制御したスイープガスにより連続的に回収する³⁾。回収トリチウムは、間にシリカゲル水トラップを入れた二つの通気型比例計数管により、第1段ではHT+HTOを、第2段ではHT成分を連続的に測定することができる。なお、通常の実験において試料は原子炉での照射・回収実験に先立ち700℃まで乾燥窒素ガスにより十分乾燥する。

3. 放出化学形

放出化学形は、サンプルの前処理条件やスイープガスの化学組成、容器材料によって変化する⁴⁾。実施前に700℃で1週間程度前処理したLi₂Oに、He+1% H₂、He+1% O₂、及び純Heスイープガスを用いて放出化学形を調べたところ、He+1% H₂の場合にはほとんどがHTであった。また、He+1% O₂の場合には、ほとんどHTOであった。Heスイープガスの場合には、他の条件によって放出化学形が変化することが分かった。He+1% H₂の場合には、金属製容器表面においてHTOがH₂との環元反応でHTに変換されている可能性があるが、最近の研究によればサンプルの乾燥が十分で、かつ、パージガス中の水素濃度がある程度高いという系の酸素活量が低い状態においては、Li₂OよりHTとして放出されるものが大半であると考えられている。サンプルの前処理によってもトリチウム放出化学形が変化することが確認された。この場合、試料容器表面状態の

変化も重要である。ステンレス鋼に装荷したLi₂Oについて、前処理なしにHeスイープガストリチウム放出実験を行うと、初期にはほとんどHTであることが分かった。これは、Li₂Oより放出されたHTOが活性なステンレス鋼表面において還元されてHTになったものと考えられる。しかし、炉内で高温の状態为数日経過すると、スイープガス中の微量の水蒸気によりステンレス鋼表面が酸化されて、還元能力が低下するため、HTOの化学形で観察されるものが大きくなった。また、前処理として十分乾燥した試料(ステンレス鋼容器)を用いると、純Heスイープガスの場合においてもHTが主であった。一方、ニッケルに装荷された試料を用いると、前乾燥を十分に行った場合もほとんどがHTOであった。このような一連の実験より、トリチウムの放出化学形は系の酸素ポテンシャルによって決定されると結論付けられた。

4. 表面反応機構

トリチウムの表面反応は、スイープガスの種類、試料の前処理条件、容器材料に依存することがこれまでの研究で分かっている。スイープガス中の成分としてはH₂とH₂Oが重要である。

4.1 添加水蒸気の効果^{5,6)}

H₂Oの効果について研究するために、Heに2~200 PaのH₂OあるいはD₂Oを添加したスイープガスによりLi₂O、LiAlO₂からのトリチウム放出実験を行い、放出の時間遅れを求めた。尚、試料の前処理として乾燥N₂により700℃で1週間乾燥したものをを用いた。この程度のH₂O、D₂Oをスイープガスに添加した場合には、放出化学形はHTOあるいはDTOであった。トリチウム滞在時間は、拡散による寄与と表面反応による分の和で表されると考えられる。拡散による滞在時間については、He+3% H₂スイープガス(この場合、表面反応による滞在時間に比して、拡散による滞在時間は十分に短いことが確かめられている)による実験によって評価できる。表面反応に起因するトリチウム滞在時間のH₂O圧依存性を調べたのがFig. 3である⁶⁾。トリチウム滞在時間はH₂O、D₂O圧力の-1/2乗に比例することが判

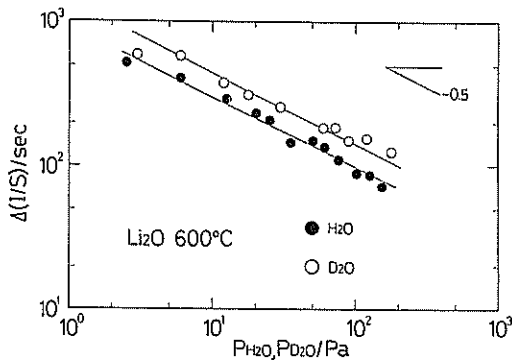


Fig. 3. Dependence of tritium surface residence time for Li_2O at 600°C on H_2O and D_2O vapor pressures in the sweep gas.⁶⁾

る。このことは、表面反応速度は H_2O 、 D_2O 圧力の $1/2$ 乗に比例することを示している。また、 D_2O の場合には、 H_2O の場合に比してトリチウム滞在時間は 1.7 倍になっており、 D_2O の方が表面反応速度は 1.7 分の 1 遅くなっていることを示している。一方、 Li_2O についての水蒸気の吸着挙動についてはかなり研究が進んでおり、表面水酸基 ($-\text{OH}$) の形で付着していると考えられている。このことと、以上の実験結果を総合して考えると、 H_2O 添加スイープガスの場合、表面に存在している $-\text{OT}$ と解離吸着によりできた $-\text{OH}$ ないし $-\text{OD}$ との再結合反応により HTO 、 DTO が生成する反応機構が考えられる。この機構は炉外実験で行った付着トリチウム水蒸気の $\text{He} + \text{H}_2\text{O}$ による脱離実験においても裏付けられた⁷⁾。

4.2 添加水素の効果

$\text{He} + \text{H}_2$ スイープガスの場合には、表面反応は複雑である。というのも、一概に H_2 を添加したと言っても試料の前処理条件や容器材料の種類などによって、すなわち系の酸素活量によって表面状態が異なり、放出挙動が異なるためである。Fig. 4 は、トリチウム滞在時間のスイープガス中 H_2 圧力依存性を示している。前乾燥を乾燥 N_2 で行い $\text{He} + \text{H}_2\text{O}$ スイープガスの実験にも用いた試料については、表面滞在時間は大きく（表面反応速度は遅い）、また、 H_2 圧力の $-1/2$ 乗に比例することが分かった。しかし、前乾燥を $\text{He} + 1\% \text{H}_2$ により行い、常に H_2 ないし D_2 を含んだスイープ

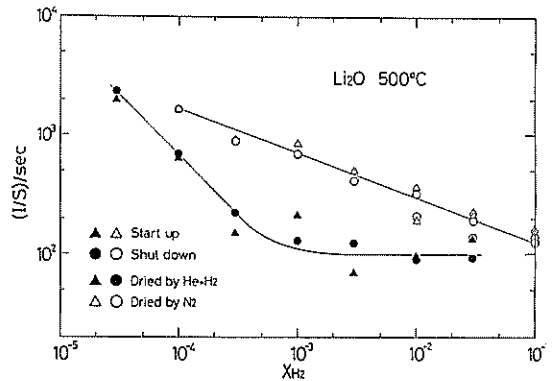


Fig. 4. Dependence of tritium surface residence time for Li_2O at 500°C on H_2 concentrations in the sweep gas. Comparison is shown between the two differently dried samples.⁶⁾

ガスで実験した試料（低酸素ポテンシャル）については表面滞在時間は短く、かつ H_2 圧の -1 乗に比例することが分かった。 $\text{He} + \text{D}_2$ の場合についても実験を行ったが、いずれの試料においても H_2 の場合とで表面滞在時間に実験誤差の範囲で有意な差異は見られなかった。

トリチウム放出化学形は、高水素分圧程、 HT の割合が大きく、また、低酸素ポテンシャルの試料の方がガス成分が大きい。また、 $\text{He} + \text{H}_2$ と $\text{He} + \text{D}_2$ の割合とで比較すると、 $\text{He} + \text{D}_2$ の方がガス成分が大きいことが分かった。試料表面や、配管表面における水蒸気からガス形への変換反応は重水素によるよりも水素による方が速いことを考えると、このことは Li_2O 表面から一部ガス状トリチウムとして放出されていることを示唆している。

水素を添加した場合の表面反応については、炉外におけるトリチウムあるいは重水素の $\text{He} + \text{H}_2$ 脱離実験によっても研究されており、*in-situ* 実験と同じく、系の酸素ポテンシャルによって表面反応機構が異なる事が示されている^{8,9)}。

5. 今後の課題と発展

増殖材表面での反応機構に関しては、酸素ポテンシャルが高い場合には、 H_2 が解離吸着して表面に水酸基を作り、これと表面でのトリチウム

(-OT の形で存すると考えられる) との再結合反応で HTO を作る反応がメカニズムとして考えられる。一方、低酸素ポテンシャルの試料については、表面付近に存在する H_2 と表面トリチウムとの交換反応が考えられるが、さらに研究が必要である。また、いずれの試料においても、水素添加の場合と、重水素添加の場合とで表面滞留時間に差がなかったのは、 D_2 の場合の表面吸着量の増加と反応速度の低下とが相殺したものと考えられるが詳細についてはさらに研究が必要であろう。

トリチウム貯蔵材としてのウラン金属間化合物の開発

1. はじめに

核融合炉用燃料として用いられるトリチウムは、人体への危険性が大きく、安全な貯蔵法の開発が必要である。現在最も多く使われているのは、ウランの水素化物として貯蔵する方法であるが、これは、ウラン水素化物の解離圧特性がトリチウム貯蔵に最も適しているためである。しかし、ウランは水素化により著しく微粉化し、発火性の増大、熱伝導性の悪化、また放射能汚染の可能性の増大などを招く。そこで、これを合金化、特に金属間化合物化することにより、耐微粉化特性の改善された材料を開発することを目的として、本研究を行った。

2. 研究の経過ならびに実験方法

鉄、パラジウム、チタン、珪素、ジルコニウムなどとの 2 元金属間化合物を作成し、それぞれの水素吸収放出特性を測定し、生成物の X 線回折試験、XMA 観察を行った。パラジウム、珪素との化合物や UFe_2 はほとんど水素を吸収しなかった。 U_2Ti 、 $UZr_{2.3}$ や U_6Fe は、 UH_3 と他成分の水素化物に分離して水素を吸収した。これらのうち、 $UZr_{2.3}$ は微粉化が顕著に抑制されることが分かったが¹⁰⁾、それは UH_3 の生成によって生ずる歪を ZrH_2 が吸収するためであると推定された。

3. ウラン-チタン金属間化合物の水素吸収放出特性^{11, 12)}

U_2Ti 、 UTi_2 、 UTi_4 の各金属間化合物を作成し、それぞれの水素吸収放出特性を測定した。Fig. 5 は、 U_2Ti の水素放出における圧力-組成等温

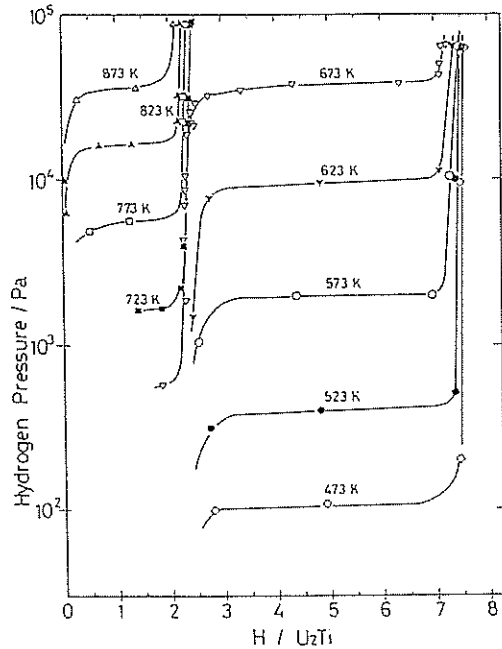


Fig. 5. Hydrogen desorption isotherms of U_2Ti at various temperatures.¹¹⁾

カーブを示す。第 2 プラトー、すなわち高水素濃度領域のプラトーでは UH_3 が生成し、その圧力は純粋な U から UH_3 が生成する解離圧にほぼ一致することが確認された。しかし、第 1 プラトーの方は、単純なチタン水素化物の生成には対応せず、 UTi_2B_x という新しい 3 元水素化物の生成に帰着できることが確かめられた。この新しい 3 元水素化物の生成によって、水素化に伴う微粉化が著しく抑制されることも分かった。 UTi_2 、 UTi_4 の水素化においては、この UTi_2H_x が主要生成物を成すため、耐微粉化性の特に優れた材料となっていることも判明した。 UTi_2H_x の結晶構造は、 $MgCu_2$ 型構造であり水素の出入りが容易な配置であることが中性子回折による構造解析などから推定された。また水素化物の組織観察から、 UTi_2H_x 相の外に、 TiH_x 相や U 相も混在しており、このような混合組織も応力吸収に寄与しているものと推定された。

4. 今後の課題と発展

トリチウム貯蔵材の研究については、各種金属

と U との金属間化合物のうち耐微粉化性の点で Zr あるいは Ti との化合物が有望であることが明らかにされた。特に Ti との化合物では、新しい 3 元水素化物 UTi_2H_x が生成することによって耐微粉化性が著しく高められることが明らかにされ、その結晶構造や組織に基づいて耐熱粉化性改善に対する説明が試みられた。これらの観点より、さらにいっそう深く耐微粉化性改善の機構を解明していくことは、今後実用性の高い貯蔵材の開発を行っていく上で重要な課題であり、実用化への発展性をはらんだものと言える。

発表論文

- 1) M. Yamawaki, K. Yamaguchi, T. Iwai and S. Tanaka, "Interaction of Graphite with an Energetic Hydrogen Isotope Beam," 2nd Int. Conf. Plasma Surface Engineering, Sep. 10~14, 1990, Garmisch-Partenkirchen. *Mater. Sci. Eng.*, A140, 809, (1991).
- 2) K. Yamaguchi, R. Ohmori, S. Tanaka and M. Yamawaki, "Post-Irradiation Thermal Desorption Spectroscopy of Graphite and Its Relation to Chemical Sputtering," 2nd Int. Symp. Fusion Nuclear Technology, Jun, 2~7, 1991, Karlsruhe. To be Published in *J. Nucl. Mater.*
- 3) S. Tanaka *et al.*, "In-situ Tritium Release Experiments from Solid Breeding Materials (TTTEx)—Effects of Sweep Gas Composition," *J. Nucl. Mater.*, 155~157, 533, (1988).
- 4) T. Terai, Y. Takahashi and S. Tanaka, "In-situ Tritium Release Experiments from Solid Breeding Materials (TTTEx)—Released Chemical Form of Tritium and Its Diffusivities in Li_2O ," *Fusion Eng. Des.*, 7, 345, (1989).
- 5) S. Tanaka, A. Kawamoto, D. Yamaki, K. Yamaguchi and M. Yamawaki, "In-situ Tritium Release Experiments from Solid Breeding Materials (TTTEx)—Surface Reaction on Li_2O and $LiAlO_2$ for Sweep Gases of $He+H_2$ and $He+H_2O$," *J. Nucl. Mater.*, 179~181, 867, (1991).
- 6) D. Yamaki, S. Tanaka and M. Yamawaki, "Study on Surface Reaction in Tritium Release from Solid Breeding Materials by Using Hydrogen Isotopes," to be published *Fusion Eng. Design.* (1991).
- 7) S. Tanaka, T. Usami and M. Yamawaki "Desorption of Adsorbed Tritiated Water on Li_2O by $He+H_2O$ Sweep Gas," Proceedings of the 16th Symposium of Fusion Technology, September 3~7, 1990, London.
- 8) S. Tanaka, N. Suzuki, K. Yamaguchi and M. Yamawaki, "Hydrogen-Tritium Exchange on the Surface of Ceramic Breeders", in "Advances in Ceramics Vol. 27, Fabrication and Properties of Lithium Ceramics II" (ed. by Hollenberg and Hastings), pp. 345 ~ 360, American Ceramics Society, Ohio (1990).
- 9) S. Tanaka, K. Uozumi and M. Yamawaki, "Desorption and Exchange Reaction of Hydrogen Isotopes on the Surface of Solid Breeding Materials," in the Proceedings of the Third International Symposium on the Fabrication and Properties of Lithium Ceramics, April 28 ~ May 2, 1991, Cincinnati, Ohio.
- 10) T. Yamamoto, T. Yoneoka, S. Kokubo and M. Yamawaki, "Development of Tritium Processing Material—A U-Zr Alloy as a Promising Tritium Storage Material," *Fusion Eng. Des.*, 7, 363 (1989).
- 11) T. Yamamoto, S. Tanaka and M. Yamawaki, "Hydrogen Absorption-Desorption Properties of U_2Ti ," *J. Nucl. Mater.*, 170, 140 (1990).
- 12) T. Yamamoto, H. Kayano and M. Yamawaki, "New Ternary Hydride Formation in U-Ti-H System," *Sci. Rep. RITU, Ser. A*, 35, 275 (1991).