

課題目標・目的及び研究成果

1. 当初の目的・目標	【研究開発目標】 2次冷却系に超臨界炭酸ガスを用いるナトリウム冷却型高速増殖炉(SCCO₂-FBR)は安全性・経済性に優れているが、炭酸ガス側へのトリチウム透過が従来炉に比べて大きくなるとともに、トリチウム化合物形成の可能性がある、炭酸ガス冷却材中のトリチウム濃度を制御する必要性が指摘されている。そこで本業務では、トリチウム透過防止膜の適用性及び冷却材からのトリチウム除去法を検討することにより、冷却材中のトリチウム濃度制御技術を開発することを目的とする。 【全体計画】 本事業では、SCCO₂-FBRにおける冷却材中トリチウム濃度制御手法の確立を目標として、超臨界炭酸ガス冷却系内へのトリチウムの透過をできる限り抑制し、また炭酸ガス内に混入したトリチウムを効率的に除去するために、以下の研究開発項目を実施する。 (1)透過防止膜の適用性の確証 ①透過防止膜-超臨界炭酸ガス共存性試験 原子力機構が開発したトリチウム透過防止膜の超臨界炭酸ガス環境下における物理的・化学的健全性を確証するために透過防止膜-超臨界炭酸ガス共存性試験を行う。具体的には以下の項目を実施する。 1)超臨界炭酸ガス浸漬装置の製作 2)共存性試験用試験体の製作 3)超臨界炭酸ガスへの試験体の浸漬 4)試験体の分析(SEM/EPMA、XPS、XRD 等による形状・元素・構造分析) ②重水素透過抑制性能確証試験 超臨界炭酸ガスに長期間浸漬された透過防止膜の透過抑制機能を重水素透過試験の実施により評価し、超臨界炭酸ガス環境下における透過抑制機能の健全性を確証する。具体的には以下の項目を実施する。 1)透過試験用試験体の製作 2)重水素透過試験装置の製作 3)超臨界炭酸ガスへの試験体の浸漬 4)重水素透過試験 (2)トリチウム除去法の検討 ①炭酸ガス中トリチウム存在化学形態評価 炭酸ガス系内に混入したトリチウムを効率的に除去することを目的として、高温・高圧下でのトリチウム-炭酸ガス反応による自己放射化学
-------------	---

	反応を測定し、透過したトリチウムの超臨界炭酸ガス下での存在化学形態等の評価する。具体的には以下の項目を実施する。 1)反応セルの製作 2)トリチウム-炭酸ガス自己放射化学反応実験 3)反応機構の解明(反応生成物・反応速度定数の評価) ②最適トリチウム除去法の検討 炭酸ガス中トリチウム存在化学形態評価の研究で得られた超臨界炭酸ガス中のトリチウムの存在化学形態を基に、超臨界炭酸ガスからのトリチウム及びトリチウム化合物除去法(水素透過膜法、吸着法、電気化学的手法等)に関する検討を行い、トリチウムの最適な除去方法を提案する。具体的には以下の項目を実施する。 1)トリチウム除去法の調査 2)最適トリチウム除去法の検討
2. 研究成果	【事業項目1】透過防止膜の適用性の確証 本研究は、原子力機構がオーステナイト鋼からのトリチウム透過防止膜として開発してきたガラス系リン酸クロム酸化膜(MSZAC)皮膜のフェライト鋼への適用性検証、当該透過防止膜の超臨界炭酸ガス環境での健全性評価及び超臨界炭酸ガス環境下における透過抑制機能の検証より構成される。 本研究を遂行するに当たり、透過防止膜試験体を原子炉と同じ超臨界炭酸ガス環境(823K, 12.5MPa)にすることが可能な超臨界炭酸ガス浸漬装置と透過抑制係数を評価するための重水素透過試験装置を製作した。 まず、透過防止膜の適用性に関する研究に先立ち、熱交換器伝熱管の候補材料である12%Cr含有フェライトマルテンサイト鋼(12Cr鋼)中のトリチウム透過特性を評価するために重水素透過試験装置を使用して、12Cr鋼そのものの重水素透過特性の測定を行った。実験は、当該原子炉の熱交換器の運転温度である830Kから550Kの温度範囲で行った。その結果、12Cr鋼からの重水素透過係数は、フェライトマルテンサイト鋼の1種であるF82H鋼の清浄表面で得られた結果の数分の1であり、非清浄表面のF82Hとほぼ同じであることを明らかにした。これは、本試験体が、表面処理を行っていないことを考慮すれば妥当な結果であると思われる。一方、拡散係数に関しても、非清浄表面のF82Hとほぼ同じ結果であった。以上の結果より、12Cr鋼中の重水素の透過挙動は同じフェライトマルテンサイト鋼と同等に重水素透過が大きく、また拡散も速いことが確認された。また、当初の研究計画には無かったものの、外側表面に酸化膜が存在する12Cr鋼中の重水素透過は顕著な酸化膜相が認められない12Cr鋼とほとんど同じ挙動を示し、酸化膜による透過の抑制は期待で

	きないことも明らかにした。 透過防止膜のフェライト鋼への適用性に関しては、当初予定していたMSZAC皮膜(50 μm厚)は、重水素透過特性は、熱交換器運転温度である約830Kでは約1桁の透過低減が見込めるのに対し、550K近傍の温度領域では透過抑制が期待できないことが判明した。透過試験に供した試験体の表面観察の結果、皮膜表面に多数の亀裂が認められた。これに関連し、当初研究計画には無かったABAQUSコードによる皮膜に作用する応力解析を実施したところ、皮膜と12Cr鋼との熱膨張率の違いにより引っ張り応力が作用し、低温では皮膜に亀裂が発生する可能性が示唆された。一方、MSZAC皮膜自身の超臨界炭酸ガス中の健全性に関しては、超臨界炭酸ガス環境下での物理的・化学的健全性は2ヶ月間の長期浸漬においても問題は生じないことをSEM/EPMA、XRD、XPS測定により明らかとした。 以上の結果をふまえ、フェライト鋼との両立性が良いと考えられる改良型透過防止膜を急遽開発し、超臨界炭酸ガス環境下での共存性と超臨界炭酸ガス環境下での重水素透過抑制機能の検証を行った。改良型透過防止膜はSS316アンダーコート(MS-ZAC(SS316+MSZAC))、MS-ZACの表層塗料であるアモルファス状のリン酸クロムの薄膜(TFZ6)(数 μm厚)、フェライト鋼との熱膨張率が近いジルコニア表面へのリン酸クロム薄膜塗装材(ZrO₂+TFZ)(50 μm厚)及びの金メッキ材(10 μm厚)の4種であった。これらの透過防止膜に対して、MSZACと同様に超臨界炭酸ガス環境下での物理的・化学的共存性試験と重水素透過抑制機能の検証を行った。この結果、SS316+MSZACは、皮膜に亀裂が発生し、応力緩和が不十分であることが判明し、TFZ6に関しては、超臨界炭酸ガス浸漬によって皮膜が変性してしまうことが確認され、この両者は超臨界炭酸ガス環境下でのフェライト鋼への施工には適さないことが明らかとなった。一方、ZrO₂+TFZと金メッキに関しては、フェライト鋼への施工性、超臨界炭酸ガス環境下での共存性及び830Kの運転温度及び550Kでの低温領域での透過抑制機能も維持できることが確認された。このとき期待される透過抑制はいずれも膜も830Kの熱交換器運転温度で約1桁以上であった。これらZrO₂+TFZと金メッキは超臨界炭酸ガスへの2週間の浸漬においても顕著な透過性能の劣化は認められなかった。以上の結果より、SCCO₂-FBR熱交換器には、現在のところZrO₂+TFZもしくは金メッキを採用することが望ましいことを明らかとした。これらの皮膜はコスト的にもMS-ZACと同等であり、著しい経済性の悪化はない。改良型透過防止膜での透過抑制性能評価においては、短期間に4種類もの改良型透過防止膜の重水素透過実験及び超臨界炭酸ガスへの浸漬を実施しなければならず、このため計画期間を超える研究期間を要した。
--	--

	透過防止膜に作用する応力解析の結果、ZrO₂+TFZ皮膜に作用する応力はMSZACに比べ非常に小さいことが確認され、透過抑制性能と皮膜への応力との相関が確認された。本結果から透過防止膜の選定に当たっては、母材と皮膜の応力解析による事前評価が有効であることを明らかにした。 【事業項目2】 トリチウム除去法の検討 本研究は、炭酸ガス中のトリチウム存在状態評価とトリチウム除去法の調査・検討より構成される。 炭酸ガス中トリチウム存在状態評価では、炭酸ガス中でのトリチウムの存在化学形態を明らかにするため、トリチウムを用いた反応実験ができる実験装置を整備し、T2-CO₂系の自己放射化学反応実験による高温炭酸ガス中でのトリチウムの存在化学形評価を実施した。 T2-CO₂系に先立つH₂-CO₂系の反応実験では反応生成物は検出されず、水素と炭酸ガスの混合は、なんら反応を生じないことを確認し、バックグラウンドデータを得た。T2-CO₂系の自己放射化学反応実験は、トリチウムと二酸化炭素の1：1の混合比で373K、473K及び573Kの3点で、また、低トリチウム濃度を模擬した1：1400の混合比において473Kで実施した。この結果、混合比1：1の場合、混合から2週間後の測定ではメタン、水、一酸化炭素の発生が確認された。これら反応生成物や生成物の組成は温度を変えても余り変わらないという放射化学反応特有の結果が確認できた。本結果から、炭酸ガス中におけるトリチウムの存在化学形態としては、水素ガス、水、メタンを考慮すればよい事、トリチウム-炭酸ガス自己放射化学反応には温度の影響がほとんど無い事が判明した。混合比1：1400の自己放射化学反応実験では、混合比1：1で見られた反応生成物及びその他の化合物に起因するようなピークは測定されなかった。この結果から、トリチウムのβ線に起因する特異的な反応生成物は存在しないことが示唆された。したがって、極低濃度のトリチウムしか存在しない場合、トリチウムはほとんど水素分子状で存在することが示唆された。 次に、トリチウム除去法の調査・検討では、高純度炭酸ガス精製プラントにおける不純物除去手法を調査し、既存プラントでは水分除去に関してはゼオライト等の吸着塔が、水素等の気体状不純物除去には液化精留法が採用されており、炭酸ガスからの不純物除去にはこれらの方法が好ましいと判断された。しかしながら、これら手法は高温高压の超臨界炭酸ガス環境では性能を発揮できないため、主系統とは別の分岐系を設けて低温・低圧状態で処理する方法とするのが最適であると判断した。 以上の結果を基に、SCCO₂-FBRにおける最適なトリチウム濃度制御策
--	---

	を検討した。その結果、SCC02中のトリチウム濃度は、12Cr鋼中のトリチウムの拡散が速いため、SCC02-FBRの運転開始の早期に1次ナトリウム系と定常状態になるが、SCC02中のトリチウム分圧は小さく、主として水素状態で存在することが予想された。以上の結果から、SCC02冷却系からのトリチウム除去はプラント運転中ではなく、プラント停止時の超臨界状態ではない状態の炭酸ガス(例えば液状)から、既存炭酸ガスプラントで採用されている水分や炭化水素除去用の吸着法と水素成分除去の減圧精製法を組み合わせたトリチウム除去設備を用いてトリチウムを除去する方法が望ましいと結論づけた。 【事業全体】 SCC02-FBR熱交換器からのトリチウム透過挙動に関し、①熱交換器伝熱管からのトリチウム透過係数及び拡散係数の実験的導出、②伝熱管表面に施工したトリチウム透過防止膜の透過抑制係数の実験的導出、③透過防止膜の超臨界炭酸ガス中健全性の実験評価、④炭酸ガス中に透過したトリチウムの存在化学形の評価(自己放射化学反応実験)、⑤炭酸ガス純化プラントに基づくトリチウムの化学形に応じた除去法の調査・選定、といった熱交換器から冷却材に至るトリチウムの流れを全て網羅した実験・評価を行うことにより、超臨界炭酸ガス冷却系のトリチウム濃度制御方法を導いた研究成果である。 重水素透過試験の結果得られた12Cr鋼中の重水素の透過特性に関する実験データは、おそらく世界で初めての成果である。 一方、トリチウム存在状態評価で得られたT2-CO2反応の実験結果は、高純度のトリチウムガスを使用して得られた極めて貴重な結果である。 【得られた成果の外部発表】 論文発表： (1) H. Nakamura et al., Research program on tritium control methods in super critical CO₂ gas cooled reactors, Fusion Science and Technology, 54 (2008) 341-345. (TRITIUM2007発表分) (2) H. Nakamura et al., Permeation Reduction Performance of Various Coatings on Ferritic / Martensitic steel, , Fusion Engineering and Design (8月投稿予定) (ISFNT-9分) 学会発表： (3) H. Nakamura et al., , Research program on tritium control methods in super critical CO₂ gas cooled reactors, 第7回トリチウムに関する国際会議(TRITIUM2007) (2007年10月) (ポスター)
--	--

	(4) 中村 他、核融合炉燃料システムにおけるトリチウム透過量評価と透過防止技術の新展開－(8)トリチウム透過防止膜のフェライト鋼への適合性研究－, 日本原子力学会2009年秋の大会 (5) H. Nakamura et al., Permeation Reduction Performance of Various Coatings on Ferritic / Martensitic steel, 第9回核融合工学に関する国際シンポジウム (ISFNT-9)
--	--