

課題目標・目的及び研究成果

<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>本技術は、高速増殖炉において生成するトリチウムを蒸気発生器内の二重管において効率的かつ能動的に回収することにより、トリチウムの水ループへの移行を低減化するための技術を開発するものである。社会的受容性の向上および効率的なトリチウム回収の観点から、水ループ中へトリチウムが移行する前に能動的にトリチウムを回収することが重要であると考えられる。そこで本研究では、蒸気発生器内のナトリウム二重管における雰囲気ガス側の配管表面処理および雰囲気ガス中の水蒸気または酸素濃度を制御することにより、効率的なトリチウム除去の可能性について、実験及びシミュレーションの両方の観点から検討し、その有効性について検証するものである。</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>【事業項目1】</p> <p>トリチウム透過回収挙動評価高速増殖炉蒸気発生器中の二重管を模擬し、トリチウム回収の可能性を評価するとともに、その二重管の間にアルゴンを導入し、トリチウム回収を模擬できる透過回収分析システムを設計・製作した。トリチウムを用いた実験ができ、試料温度を350℃まで加熱できる仕様とし、透過および回収される水素同位体を同時に測定するために二つの質量分析器を備えたシステムとした。</p> <p>この装置を用いて、試料の温度を350℃、二重管内のアルゴンガス中の酸素濃度を0および10000ppmとして、重水素透過実験を行ったところ、酸素10000ppm添加した際には、透過側の重水素量が減少することを確認した。ステンレスのみの通常管と比較して二重配管の間にアルゴンを導入することにより重水素の透過量が約1/40に低減するとともに、酸素10000ppmのアルゴンを用いることにより重水素の透過量が約1/200にまで低減することが確認できた。回収用アルゴン中の酸素濃度を変化させて重水素の透過回収試験を実施したところ、酸素濃度1000ppmにおいてアルゴンのみの場合と比べて1/5まで重水素の透過を低減できることが示された。また、二重管内のアルゴン圧力を変化させた結果、圧力が小さいほど透過量が減少することを確認した。材料表面処理として透過回収実験前に重水素透過側をアルゴンスパッタにより酸化被膜を除去した後、重水素透過回収実験を実施したところ、約6倍の重水素透過量の増加が見られた。酸化膜が回収挙動に与える影響を評価するために、重水素の曝露時間を変化させて酸化膜消費速度実験を行った。その結果、60時間以上ステンレスに重水素を曝露したところ、重水の回収量は変わらないが、重水素ガスの回収量は増加する傾向があることがわかった。</p>

一方、鉄試料では重水、重水素ガスともに回収量に変化は見られなかった。これら各試料に対するXPS測定およびアルゴンイオンスパッタ法による深さ方向分析の結果、表面酸化膜の厚さはどちらもおよそ50 nm以上であることがわかり両試料に差は見られなかったが、表面酸化膜の化学状態に違いが見られた。その結果、酸化層中において鉄との結合に関与していない酸素原子が水の透過に寄与していることが明らかになった。一方、透過トリチウム化学形を明らかにするために、透過回収分析システムにトリチウムを取り扱うことができるようにグローブボックスおよび放出トリチウム化学形分析装置を付加し、トリチウムの測定および化学形分析実験が可能なシステムを構築した。重水素にて10万倍に希釈した1 GBqのトリチウムを用いてトリチウム透過回収実験を実施した。この重水素希釈したトリチウムを350℃に加熱した試料に100 Paにて数日間透過実験を行い、その際に回収側に透過するトリチウムの化学形を分離してそれぞれの化学形に含まれるトリチウム量の測定を行った。その結果、水形およびガス形の化学形でのトリチウムの透過が確認され、透過回収プロセス中の水形トリチウムと元素状トリチウムの比率を評価した。また、透過後のトリチウムの化学形に及ぼす回収用アルゴン中の酸素濃度依存性を明らかにするために、酸素濃度を0～1000ppmに変化させた透過試験を実施し、放出トリチウムの化学形を評価した。その結果、放出化学形は主にトリチウム水であり、酸素濃度10ppmでトリチウムの回収量は大きく減少した。このことより、試料表面の酸化層は酸素濃度10ppmにおいて十分に形成され、トリチウムの拡散障壁として機能すると考えられた。

【事業項目2】

トリチウム透過回収挙動解析および捕捉状態シミュレーション評価本事業のための計算システムを構築し、トリチウム透過挙動をシミュレーションするために、(i)吸収、(ii)固体内拡散、(iii)捕捉・脱捕捉、(iv)脱離の4過程をモデル化するモンテカルロ法の計算コードを構築した。モンテカルロ法を用いた透過挙動シミュレーションプログラムでは、「(i)吸収」過程は吸着エネルギー、トリチウム分圧、表面からバルクへの移行障壁とその有効振動数、「(ii)固体内拡散」過程は拡散障壁とその有効振動数、「(iii)捕捉・脱捕捉」過程は捕捉エネルギーと脱捕捉反応の頻度因子、「(iv)脱離」過程は脱離エネルギー、表面からバルクへの移行障壁とその有効振動数を、パラメータとして計算するコードを構築した。計算コードの健全性を調べるために、トリチウムの拡散定数を評価したところ、シミュレーションで得られた拡散定数と理論値は十分に一致し、健全性を確認できた。トリチウム透過挙動シミュレーション

オンにおいて、(i) 吸収と(ii) 固体内拡散のモデルで利用するパラメータ(拡散障壁、吸着エネルギー等)を、ステンレス鋼の母材である鉄を対象とし、量子力学計算により評価し、トリチウム透過挙動を分析した。VASPコードを用いた密度汎関数理論に基づく量子力学計算により、鉄中でのトリチウムの安定位置を決定し、拡散における遷移状態を2つ決定した。決定された遷移構造に対して、基準振動モード解析を行うことで、遷移構造であることを確認した。2つの遷移構造のうち、一方は1つの、他方は2つの虚数振動数を有していた。計算した基準モードを用いて、拡散の有効振動数を見積った。拡散障壁や有効振動数の温度依存性を評価するために、結晶格子を膨張させた条件においても、同様に拡散障壁を計算した。格子定数の増加とともに、拡散障壁の減少が確認された。並行して、鉄表面におけるトリチウムの吸着/脱離の活性化障壁を評価した。表面における安定構造を決定し、表面からバルクへのトリチウム移行障壁を計算した。これらの結果を参考にして、トリチウム透過回収挙動を予測し、実験結果との比較を行った。定性的には良い一致が得られた。次に、これらのパラメータに基づき、配管材料の母材である鉄中でのトリチウム透過挙動を、モンテカルロシミュレーションにより予測した。②1) ii)の評価を踏まえて、これらを合金材料へ拡張させた。また、透過回収挙動分析実験と比較検証し、シミュレーションの信頼性を向上させた。 α 鉄中でのトリチウム透過挙動を種々のスイープガス条件(温度、流量等)で計算し、透過回収挙動分析実験の結果との比較を行った。トリチウム透過において、表面過程が重要な役割を有することを確認した。②1) ii)で行った計算結果に基づき、トリチウム透過回収シミュレーションコードを、 α 鉄中にクロムやニッケルが存在する系を取り扱えるように拡張した。対象を合金材料に拡張するために、量子力学計算を用いて、合金金属組成(クロムおよびニッケル)が上のパラメータに与える影響を評価し、 α 鉄中に置換型で存在するニッケル原子の近傍におけるトリチウムの存在状態と移動障壁を、VASPコードを用いた量子力学計算により評価した。その結果、鉄近傍にある水素よりもニッケル近傍にある水素の方が不安定であることがわかり、ニッケルによる捕捉の影響は小さいことが確認された。また、クロムについても同様の計算結果が得られた。さらに、配管材料中の欠陥及び不純物をモデル化し、量子力学計算によりトリチウム捕捉力を見積るとともに、不純物がトリチウム透過挙動に与える影響を評価した。 α 鉄中の空孔及び酸素不純物をモデル化し、それらの近傍におけるトリチウムの存在状態と移動障壁を、VASPコードを用いた量子力学計算により評価した。空孔及び酸素不純物は、周辺に存在するトリチウムの移動障壁を変化させることによ

り、 α 鉄中のトリチウム透過挙動に影響を与えることが確認された。ただし、空孔や不純物の拡散は水素の拡散に比べて有意に遅いため、実験で観察された水形でのトリチウムの脱離は、表面に存在する酸化層とトリチウムとの相互作用に起因すると考えられた。さらに、配管材料の表面酸化物層がトリチウム透過回収挙動に及ぼす影響について量子化学計算により評価した。特に表面酸化物層の厚みがトリチウム透過回収挙動に与える影響について評価し、得られた結果を実験結果と比較することにより、その妥当性を評価した。表面酸化物層の形成により、表面および酸化物層内でのトリチウムの存在状態や安定性が変化し、トリチウムの透過および脱離挙動を変化させることが確認された。トリチウム透過回収モデルに非金属不純物によるトリチウムの捕捉、表面酸化物層の影響を付加し、その妥当性をモンテカルロシミュレーションにより評価した。構築したモデルを用いてトリチウム回収のための最適な条件について数値解析シミュレーションにより評価した。12Cr鋼を想定した透過回収モデルにおけるトリチウム透過回収挙動についても検討した。これらの結果をこれまでの実験結果と比較してトリチウム回収に最適な条件について総合的に検討した。その結果、クロムは水素同位体を捕捉する力が弱いため、12Cr鋼においては、純鉄における回収挙動と類似した結果が確認された。一方で、非金属不純物と原子空孔は、水素同位体を捕捉する力が強いため、トリチウムの透過挙動に有意な影響を及ぼすことが確認された。透過回収シミュレーションで評価された欠陥や表面酸化物の影響は、既往の実験結果と一致した傾向であり、構築した透過回収モデルが妥当であることが確認された。この透過回収モデルを用いることで、スイープガス流速、材料の厚み、表面酸化物層の厚み等の関数として、トリチウム回収挙動を評価した。得られた結果を、実験結果や既往の研究報告と比較することを通して、トリチウム回収を最適化する上で重要な条件を整理した。これらの結果に基づいて酸化物層をモデル化し、表面酸化物層の厚みがトリチウム透過回収挙動に与える影響について評価した。これらの計算機シミュレーションで得られた結果は、実験結果と一致した傾向を示し、その妥当性が確認された。表面酸化物の影響と、材料中の欠陥及び不純物の影響について総合的に評価した結果、特に表面酸化膜がトリチウムの透過回収挙動に大きな影響を及ぼすことが確認された。

【事業項目3】まとめ

本試験結果を総合的にまとめるとともに、トリチウム透過回収挙動解析および捕捉状態シミュレーション評価結果との整合性について検討した。また、本提案が実用化されるための今後の問題点や課題について整

理した。その結果、酸素が10ppm程度で酸化膜を継続的に形成させ、トリチウムを回収できることが示唆されるとともに、シミュレーションによってその効果が示された。また、回収ガス流量よりも酸化膜形成等の透過係数に関連する要因を制御することが重要であることが示された。さらに、本研究開発により、ナトリウムから透過してくるトリチウムをトリチウム水形に変換して回収でき、環境への放出を低減できる可能性が示された。二重管が工学的に製作可能であり、システムの整合性を検討し、解決することで実用化できる見通しが得られた。

【事業全体】

本技術は、高速増殖炉において生成するトリチウムを蒸気発生器内の二重管において効率的かつ能動的に回収することにより、トリチウムの水ループへの移行を低減化するための技術を開発しようとするものである。特に雰囲気ガス中の酸素濃度をなるべく低減させつつ、材料表面酸化物層でトリチウムガスを水形に変換させるようとするものである。また、トリチウム水生成における表面化学反応のメカニズムについて量子化学計算、モンテカルロ法および数値シミュレーションを組み合わせ、実験結果を考察し、将来の適用可能性について検討した。その結果、低濃度の酸素濃度である10ppmでも十分に酸化被膜が形成し、トリチウムガスを水形に変換できることが示された。また、この結果はシミュレーション結果とよく一致し、酸素濃度が高く、酸化被膜が厚くなると、トリチウムインベントリーが高くなることが示唆され、表面層にわずかな酸化物層が継続的に形成される雰囲気制御を行うことが重要であるとの結果が得られた。また、本技術は、ナトリウムループからのトリチウムの透過漏洩を制御しようとするものであるが、一方で、ナトリウム中の水素濃度制御やコールドトラップの性能向上のため、冷却水から逆に透過してくる水素の制御・低減にも寄与することができ、本技術を利用することにより、ナトリウムループ中のコールドトラップのさらなる長期運用にも貢献できると考えられる。

【得られた成果の外部発表】

1. Yasuhisa Oya, Takuji Oda, Satoru Tanaka and Kenji Okuno, “Recovery of tritium dissolved in sodium at the steam generator of fast breeder reactor”, Fusion Science and Technology, 54 (2008) 337-340.
2. Takuji Oda, Yasuhisa Oya, Kenji Okuno and Satoru Tanaka, Monte Carlo simulation on tritium permeation through steels”, Fusion

	<p>Science and Technology 54 (2008) 537-540.</p> <p>3. 大矢恭久、小田卓司、田中知、奥野健二、“高速増殖炉における熱交換器でのトリチウム回収に関する検討(1)透過回収実験”、日本原子力学会2009年春の年会、2009年3月、東京</p> <p>4. 小田卓司、大矢恭久、奥野健二、田中知、“高速増殖炉における熱交換器でのトリチウム回収に関する検討(2)計算シミュレーション”、日本原子力学会2009年春の年会、2009年3月、東京</p> <p>5. 大矢恭久、小田卓司、田中知、奥野健二、“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”、日本原子力学会2009年秋の大会、2009年9月、仙台</p> <p>6. Takuji Oda, Yasuhisa Oya, Kenji Okuno, Satoru Tanaka, “Effect of permeation barrier on tritium leakage through metallic materials”, 9th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, October 11-16, 2009, Dalian, China</p>
--	--