固体増殖材料中でのトリチウム素過程の解明および プロセス過程との体系化

Shizuoka University REpository

SURE静岡大学学術リポジトリ

メタデータ	言語: ja			
	出版者:静岡大学			
	公開日: 2013-01-08			
	キーワード (Ja):			
	キーワード (En):			
	作成者: 奥野, 健二			
	メールアドレス:			
	所属:			
URL	http://hdl.handle.net/10297/6948			

科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号:1380 研究種目:基盤研究 研究期間:2008~20 課題番号:20246131 研究課題名(和文)	1 (A) 1 1			
	体系化			
研究課題名(英文)	The evaluation for elementary step of tritium migration in solid breeder materials and the modeling with tritium processing			
研究代表者 奥野 健二(OKUNO KENJI) 静岡大学・理学部・教授 研究者番号:80293596				

研究成果の概要(和文):

本研究は核融合炉固体増殖材料中におけるトリチウム挙動のモデル化を達成するものである。 中性子照射したLi₂TiO₃からのトリチウムは材料全体に分布するため、拡散律速で放出すること が明らかとなった。また、トリチウムは照射欠陥による捕捉や水酸基を形成し滞留することが 示された。最終的に拡散過程を含めたこれらの捕捉状態からのトリチウム放出過程の速度論を 明らかにした。また、リチウム濃度の高いチタン酸リチウムに関してもトリチウム放出挙動を 解明し、先進材料におけるトリチウム移行挙動を明らかにした。 研究成果の概要(英文):

Establishment of tritium migration model in solid breeder materials was purposed. Tritium release from Li_2TiO_3 was controlled by diffusion process due to uniform tritium distribution in Li_2TiO_3 . Tritium trapping processes by irradiation defects and as hydroxyl groups were also found. The kinetics of tritium migration in these processes was evaluated. Tritium release behaviors for lithium enriched Li_2TiO_3 were also evaluated to understand tritium migration processes in advanced breeder material.

交付決定額

			(金額単位:円)
	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	13, 300, 000	3, 990, 000	17, 290, 000
2009年度	11, 700, 000	3, 510, 000	15, 210, 000
2010年度	5,600,000	1, 680, 000	7, 280, 000
2011年度	3, 500, 000	1,050,000	4, 550, 000
年度			
総計	34, 100, 000	10, 230, 000	44, 330, 000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:総合工学・核融合学 キーワード:トリチウム、固体増殖材料、ブランケット、照射欠陥、中性子照射、核融合

1. 研究開始当初の背景

D-T 核融合炉のブランケットシステムで は、トリチウム増殖材としてリチウム化合物 の導入が考えられている。核融合炉の持続的 な運転にはリチウムと中性子との核反応に よりトリチウム増殖材中で生成したトリチ ウムの挙動を制御し、定常的に回収する技術 の確立が必要である。また、ブランケットシ ステムは、トリチウム滞留量が多くなる機器 のひとつとあることからトリチウムのハザ ードポテンシャルを評価する上でも、生成か ら回収までのトリチウムの移行挙動に関す る基礎的メカニズムを明らかにし、その包括 的データベースの確立および移行挙動のモ デル化が必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は国際核融合実験炉でのト リチウム増殖候補材のひとつであるチタン 酸リチウム(Li₂TiO₃)をモデル材料として用 い、中性子照射・イオン照射によりトリチウ ム(水素同位体)を材料中に注入し、その結果 起こる材料の変化(表面化学状態、損傷、ト リチウムの捕捉)を明らかにし、それらの昇 温下での挙動とトリチウム放出挙動との相 関関係からトリチウム移行過程を明らかす るとともに、先進材料であるリチウム濃度の 高いチタン酸リチウム(Li_{2+x}TiO₃)におけるト リチウムの放出挙動を明らかにすることで、 トリチウム移行過程におけるリチウムの影 響を解明するである。

3. 研究の方法

試料である Li₂TiO₃ 粉末は約 3 ・m の結晶 粒同士が集まったものと、個々にばらばらに なっているものが混在していた。リチウム濃 度の高いチタン酸リチウムとして、Li22TiO3, Li24TiO3粉末を用いた。これらの試料の結晶 粒径は1 ・m であった。試料表面・内部に存 在する水などの不純物を除去するため、石英 管に 0.3 g 詰めた試料を He 減圧下にて室温 から1173Kまで3時間かけて加熱を行った。 石英管に封入した試料を、京都大学原子炉実 験所圧気輸送管(KUR Pn-2)にて熱中性子照射 を行った。熱中性子フラックスは 5.5 × 10¹² n cm⁻²で熱中性子フルエンス 3.3 x 10¹⁵ n cm⁻² まで照射を行った。その後中性子照射試料か らのトリチウム放出挙動を TDS(Thermal desorption spectroscopy)法を用いて測定し た。特に、等温加熱・等速昇温下でのトリチ ウム放出過程から、トリチウム移行過程を明 らかにした。さらにイオン照射実験のため、 Li₂TiO₃試料をペレット状に圧縮し、大気下で 1173 K で 3 時間加熱することで焼結材を作成 した。真空下で不純物を除去後に重水素イオ ン (D_2^+) 照射をイオンエネルギーを3 keV D_2^+ , フルエンスを 1.0 x 10^{22} D⁺ m⁻²まで行った。 イオン照射後の試料からの重水素放出を TDS 測定より明らかにした。D₂⁺照射前後の試料の 化学状態変化を XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)法にて明らかにすると共に、 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 測定により重水素の化学状 態を明らかにした。また、試料内部に欠陥を 生成させるため、γ 線照射を行い、欠陥の定 量測定を ESR (Electron spin resonance) 測定 にて行った。

4. 研究成果

図1に中性子照射したLi₂TiO₃の、昇温速 度0.5 K/min及び5 K/minにおけるトリチウ ムTDSスペクトルを示す。500 K付近からト リチウム放出が観測された。0.5 K/minの昇



図1 中性子照射した Li₂TiO₃の各昇温速度

におけるトリチウム TDS スペクトル

温速度では 600 K にピークが存在し、700 K 付近までにほとんどのトリチウムが放出し た。一方で5 K/min では750 K 付近にピーク があり、1100 K 付近までトリチウムの放出が 観測された。高温領域までのトリチウムの放出が 観測された。高温領域までのトリチウムの放 出はメモリ効果の影響が示唆された。次にト リチウム放出の律速段階の解明を試みた。は じめに拡散律速の場合を検討した。試料であ る Li₂TiO₃の結晶粒は球と見なすことが出来、 一定温度下での球状媒体中の物質(トリチウ ム) 拡散はフィックの拡散方程式から式 1 の ように表すことが出来る。

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \quad (1)$$

ここで a はトリチウム放出率[単位なし]、Dは拡散速度[$m^2 s^{-1}$]、aは球の半径[m]、tが経 過時間[s]である。aの値は結晶粒半径である 1.5 x 10⁻⁶ m とした。各温度下での等温加熱 におけるトリチウム放出と式1を比較するこ とで律速段階の評価を行った。図2に各温度 での等温加熱下におけるトリチウム放出挙 動と式1から求められた拡散律速でのトリチ ウム放出曲線を示す。この結果から500-600 K におけるトリチウム放出挙動と拡散律速モ



デルでのシミュレーションの結果は良く一 致し、Li₂TiO₃からのトリチウム放出は拡散過 程により支配されていることが分かった。次 に各温度でのトリチウム拡散速度からトリ チウム拡散の活性化エネルギーを求めた。一 般に単一反応の速度論はアレニウス式によ り表現することが出来、特に拡散に関するア レニウス式は式2で表される。

$$D = D_0 \exp \left(-Ea/kT\right) \tag{2}$$

ここで、D₀は拡散係数、k はボルツマン定数、 T は温度、Ea は拡散の活性化エネルギーであ る。図2で求められた各温度における拡散速 度を式2に代入することで以下の式3を得た。

4.9 x 10^{-12} exp (-0.59 eV / kT) m² s⁻¹ (3)

式3からLi₂TiO₃構造中でのトリチウム拡散 の活性化エネルギーは約0.6 eV であると分 かった。密度汎関数法を用いた量子科学計算 から求められたリチウム空孔からリチウム 空孔へのジャンプのエネルギーは0.5-1.0 eV と見積もられ、本研究で得られた拡散の活性 化エネルギーが妥当であることが示された。

図 3 に D₂⁺照射した Li₂TiO₃の昇温速度 5 K/min おける D₂ TDS スペクトルを示す。 300-900 K に重水素の脱離が見られた。同じ 昇温速度でも、中性子照射材からのトリチウ ム放出と比較して放出挙動が大きく異なる ことが分かった。この違いは水素同位体(ト リチウム・重水素)の分布及び欠陥密度の差 異に因るものと考えられた。D。TDS スペクト ルは3つのピークに分離することが出来、そ れぞれ Peak 1 (460 K), Peak 2 (520 K), Peak 3 (680 K)とした。これらのピークからの重 水素の放出過程を理解するため、昇温速度を 変化させた TDS 測定の結果から各ピークにお ける重水素放出の活性化エネルギーを算出 した。図4に5-30K/minと昇温速度を変化 させた際の D₂ TDS スペクトルを示す。昇温速 度が増加するに伴い重水素の放出温度は高 温領域にシフトした。それぞれの昇温速度に おける TDS スペクトルを3つのピークに分離



D₂TDS スペクトルとピーク分離結果



図4 各昇温速度における D₂ TDS スペクトル

し、各ピークの温度から活性化エネルギーの 算出を行った。図5に各ピークにおけるアレ ニウスプロットを示す。アレニウスプロット の傾きから活性化エネルギーを算出した。そ の結果、Peak 1, Peak 2, Peak 3 における重 水素の放出の活性化エネルギーはそれぞれ 0.6 eV, 0.7 eV, 1.0 eV と算出された。特に Peak1に関しては中性子照射試料で得られた 拡散の活性化エネルギーと一致した。中性子 照射とは異なり、イオン照射では重水素の分 布は試料表面に限定されるため重水素の拡 散距離は打ち込み深さに相当することにな る。SRIM (Stopping range of ions in matter) コード計算から、3 keV D₂⁺ (1.5 keV D⁺)の平 均打ち込み深さは約 25 nm と見積もられた。 算出された打ち込み深さは試料の結晶粒径 と比較して大幅に小さいため、拡散律速によ る重水素放出が低温領域に出現したと考え られた。

Peak 1 より高温領域で現れた Peak 2, Peak 3 は拡散が律速段階ではなく、試料内部での 重水素の捕捉サイトからの脱捕捉が律速段 階であると考えられた。重水素の捕捉サイト として照射欠陥と酸素の影響が考えられた。 まず、照射欠陥に関しては ESR 測定により明 らかにした。 D_2^+ 照射では試料表面にのみ欠陥 が生成することから、欠陥量が限られるため、 ESR 測定ではほとんど欠陥が検出されなかっ た。そのため γ 線により試料全体に欠陥を



形成させ、その消滅挙動をアニーリング実験 から明らかにした。ESR 測定の結果、試料内 部に照射欠陥として酸素正孔中心などの格 子間酸素原子と酸素空孔(E'-center)が形 成していた。また、XPS 測定からも酸素空孔 の生成が確認された。特にこれまでの研究か ら E'-center による水素同位体の捕捉が考 えられた。E'-center の消滅温度は 500-650 K で Peak 2 の消滅温度領域と一致した。(図 また、等温加熱アニーリング実験から 6) E'-center 消滅の活性化エネルギーは 0.68 eV と算出され欠陥消滅の活性化エネルギー と Peak 2 における重水素放出エネルギーが 一致した。この結果から、これらの現象は同 じ過程で進行することが考えられた。即ち、 E'-center に捕捉されていた重水素が E'-centerの消滅に伴い脱捕捉・放出してい ることが考えられた。

0-D 結合として酸素に捕捉された重水素は 赤外光吸収を示すため FT-IR 測定からその挙 動を明らかにした。FT-IR 測定から複数の 0-D 結合が観測され、表面の 0-D 結合や、格子間 の 0-D 結合などと帰属された。一方、これら の 0-D 結合の消滅挙動は種類に依らずほとん ど変化なかった。図6に赤外吸収スペクトル のピーク面積の温度による変化を示す。また、 ESR 測定から得られたE'-centerの消滅挙動 も併せて示した。0-D 結合は 600-900 K で消 滅することが図から示された。この温度領域 は Peak 3 における重水素の放出温度領域と ほぼ一致した。以上の結果から Peak 3 は 0-D 結合を形成していた重水素が 0-D 結合の解離 に伴う脱捕捉過程が律速となり放出してい るものであると考えられた。

以上の結果をまとめると、Li₂TiO₃からのト リチウムの放出には大きく分けて拡散・脱捕 捉2つの律速過程が存在し、特に中性子照射 環境では試料全体にトリチウムが分布する ため、結晶粒径が大きくなるほど拡散距離が 大きくなり、トリチウム放出は拡散過程に支 配されることが考えられた。一部のトリチウ ムは欠陥による捕捉、または 0-T 結合として





Li_{2+x}TiO₃のトリチウム TDS スペクトル

滞留することが示された。これらの捕捉サイトは高エネルギーのトリチウムの衝突に起因することが考えられ、核融合炉の運転時間が増加するほど滞留量は増加すると考えられる。本研究で得られた拡散、脱捕捉反応の物理定数はトリチウム増殖材内部におけるトリチウム移行過程のモデル化における重要な知見であると共に、実機におけるトリチウムリサイクリング制御評価にも有用であると考えられる。

さらに、先進材料である Li_{2.2}TiO₃, Li_{2.4}TiO₃ に関しても中性子照射を行い、トリチウム放 出挙動を明らかにした。図7にLi2+,TiO3にお ける昇温速度 0.5 K/min でのトリチウム TDS スペクトルを示す。Li₂TiO₃と比較して 480 K 付近の低温領域にトリチウムの放出が確認 された(Peak A)。またすべての試料で 580 K 付近にものピークが確認された(Peak B)。特 に Peak A はリチウム濃度の増加に伴いその 割合が増加したことから過剰なリチウムに 起因するトリチウムの放出であると考えら れた。構造解析の結果から過剰なリチウムは Li₄TiO₄構造として材料中に存在することが 分かり、Peak A は Li₄TiO₄中の拡散過程が影 響したトリチウム放出であると考えた。一方 で Peak B に関してはすべての試料で確認さ れた。Li_{2tx}TiO₃に対して等温加熱実験を行っ たところ、拡散律速でのトリチウム放出が確 認され、拡散の活性化エネルギーも約0.6 eV と算出された。この結果からリチウム濃度の 高い試料でも Li₂TiO₃ 中のトリチウム拡散が トリチウム放出の律速段階であり、TDS スペ クトルでは Peak B として出現していると考 えられた。

また実際に先進増殖材を核融合炉で使用 する際に大気下での長期間の材料保管が予 想されるため、材料の水分との相互作用に関 しても調べた。Li₂TiO₃は湿潤雰囲気下でも構 造に変化は起こらないことが明らかとなっ た。一方 Li_{2+x}TiO₃では Li₄TiO₄が水分及び二 酸化炭素と相互作用し、不純物構造を形成す ることが明らかとなり、材料の保管状態によ りトリチウム挙動に大きな影響を与えるこ とが示唆され、十分な注意を要することが示 された。

主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- Makoto Kobayashi, et al., Release kinetics of tritium generated in lithium-enriched Li2+xTiO3 by thermal neutron irradiation, Fusion Eng. Des., in press. (査読あり)
- (2) Deqiong Zhu et al., Effect of grain size on hydrogen isotope behavior in LiNbO₃, Fusion Sci. Technol., 60 (2011) 1147. (査読あり)
- (3) <u>Kenji Okuno</u> et al., Role of energetic tritium chemistry on developing thermonuclear fusion reactors Original Research Article, Fusion Engineering and Design, 86 (2011) 2358-2361. (査読あり)
- (4) Junya Osuo et al., Dependence of gamma-ray dose on annihilation processes of irradiation defects in Li₂TiO₃, Fusion Engineering and Design, 86 (2011) 2362-2364. (査読あり)
- (5) Makoto Kobayashi et al., Study on annihilation behavior of y-ray induced defects in Li₂0, Journal of Nuclear Materials, 417 (2011) 700-702. (査読あり)
- (6) <u>Kenzo Munakata</u> et al., Tritium release from ceramic breeder materials deposited with noble metals, Journal of Nuclear Materials, 417 (2011) 731-734. (査読あり)
- (7) Akiko Hamada et al., "Retention and desorption behavior of hydrogen isotopes in gamma-ray irradiated Li2TiO3", Fusion Sci. Technol., 60 (2011) 399. (査読あり)
- (8) Sachiko Suzuki et al., Elucidation of annihilation processes of defects induced by γ-irradiation in Li₂TiO₃, Fusion Engineering and Design, 85 (2010) 2331-2333. (査読あり)
- (9) <u>Masanori Hara</u> et al., Crystal structure change of Li_{2+x}TiO_{3+y} tritium breeder under moist air, Journal of Nuclear Materials, 404 (2010) 217-221. (査読あり)
- (10) <u>Kenzo Munakata</u> et al., Tritium release from lithium orthosilicate pebbles deposited with palladium, Journal of Nuclear Materials, 386-388

(2009) 1091-1094. (査読あり)

〔学会発表〕(計 22件)

- 戸田健介 他、固体における高エネルギ ーイオンのホットアトム化学的過程に 関する研究(XXⅢ) 一熱中性子照射した チタン酸リチウムにおけるトリチウム の化学的放出過程の解明一、日本放射化 学学会 第 55 回放射化学討論会、2011 年9月 20-22 日、長野
- 小林真他、チタン酸リチウムにおける トリチウムの放出挙動に及ぼすリチウム濃度依存性の研究,日本原子力学会 秋の大会、2011年9月19-22日、福岡
- 3. Tetsuo Fujishima et. al., Study of irradiation defect effects on tritium release process in thermal neutron-irradiated LiAlO₂, 10th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, 2011 年 9 月 11-16 日,ポートランド・アメリカ
- 小林真 他、熱中性子照射したチタン酸 リチウム中に生成した反跳トリチウム の放出機構に関する速度論的研究、日本 原子力学会 春の年会、2011 年 3 月 28-30 日、福井
- 濱田明公子他、核融合炉トリチウム増 殖材中トリチウムの移行過程に及ぼす 照射効果 -γ線照射した Li₂TiO₃中に 精製した照射欠陥消滅挙動の線量依存 性-,第45回学術講演会,2011年1月 27-28日,大阪
- 川崎淨貴 他、14MeV 中性子照射した酸 化リチウム中での照射欠陥消滅過程の 解明、日本原子力学会 第42回中部支 部研究発表会、2010年12月14-15日、 名古屋
- Akiko Hamada et. al., Retention and desorption behavior of Hydrogen isotopes in gamma-ray irradiated Li₂TiO₃, 19th Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy, 2010 年 11月7-11日、ラスベガス・アメリカ
- Junya Osuo et. al., Dependence of gamma-ray dose on annihilation processes of irradiation defects in Li₂TiO₃, 26th Symposium of Fusion Technology, 2010年9月27日-10月1日, ポルトー・ポルトガル
- 宮原祐人 他、固体における高エネルギ ーイオンのホットアトム化学的過程に 関する研究(XXV) - y 線照射した酸化 リチウム中における照射欠陥消滅過程 に関する研究一、日本放射化学学会 第 54 回放射化学討論会、2010 年 9 月 27-29 日、大阪
- 10. Makoto kobayshi et. al., Trapping and desorption behavior of hydrogen

isotopes in gamma-ray irradiated Li_2TiO_3 , 3rd Japan-china workshop on the tritium and breeding blanket technology, 2010 年 6 6 月 20-23 日, 昆 明・中国

- 11. <u>Yasuhisa Oya</u> et. al., Behavior of irradiation damage in lithium oxide produced by 14MeV neutron and gamma-ray irradiation, 3rd Japan-China Workshop on the tritium and breeding blanket technology, 2010年6月20-23 日、昆明・中国
- 12. 倉田理江 他、Li₂TiO₃における水素同位 体の移行過程に関する研究、第8回核融 合エネルギー連合講演会、2010 年 6 月 10-11 日、岐阜
- 13. <u>奥野健二</u>他、固体トリチウム増殖材中 に生成する反跳トリチウムの移行過程 に関する研究、第8回核融合エネルギー 連合講演会、2010年6月10-11日、岐阜
- 14. 奥野健二 他、リチウム酸化物中に生成 するトリチウムの化学的存在状態の熱 アニーリング仮定と欠陥消滅過程の相 関性に関する考察、日本原子力学会 春 の年会、2010年3月26-28日、茨城
- 15. 松岡和志 他、14MeV 中性子照射により 酸化リチウム中に生成した照射欠陥の 消滅過程の速度論的研究、日本原子力学 会 春の年会、2010年3月26-28日、茨 城
- 16. Sachiko Suzuki et. al., Effects of defects formation mechanism on tritium transport processes in Li₂TiO₃, JSPS Asian CORE program Winter School Seminar on Fusion Blanket and liquid Metal Technology, 2010 年 2 月 22-23 日、札幌
- 17. Wanjing Wang et. al., Study on irradiation defects in lithium oxide by means of electron spin resonance, JSPS Asian CORE program Winter School Seminar on Fusion Blanket and liquid Metal Technology, 2010 年 2 月 22-23 日、 札幌
- 鈴木優斗 他、γ線照射により酸化リチ ウム中に生成した照射欠陥消滅過程の 解明、日本原子力学会 第41回中部支 部研究発表会、2009年11月30日-12月 1日、名古屋
- Sachiko Suzuki et. al., Elucidation of Annihilation Processes of Defects Induced by γ-irradiation in Li₂TiO₃, The 9th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, 2009 年 10 月 1-16 日、Dalian・中国
- 20. Makoto Kobayashi et. al., Study on Annihilation Behavior of γ -ray

Induced Defects in Li₂0, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2009年9月7-12日、 札幌

- 濱田明公子 他、固体における高エネル ギーイオンのホットアトム化学的過程 に関する研究(XXⅡ) —14MeV 中性子照 射したアルミン酸リチウム中に生成し た照射欠陥消滅挙動一、日本放射化学学 会 第53回放射化学討論会、2009年9 月28-30日、東京
- 22. 鈴木祥子 他、チタン酸リチウムにおけるトリチウムの脱捕捉 放出機構の解明に関する研究、日本原子力学会 秋の年会、2009年9月16-18日、宮城

[その他]

ホームページ等

http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~srkokun/

6. 研究組織

(1)研究代表者
奥野 健二 (OKUNO KENJI)
静岡大学・理学部・教授
研究者番号: 80293596

(2)研究分担者 大矢 恭久 (OYA YASUHISA) 静岡大学・理学部・准教授 研究者番号:80334291 田中 知 (TANAKA SATORU) 東京大学・工学研究科・教授 研究者番号:10114547 小田 卓司 (ODA TAKUJI) 東京大学・工学研究科・助教 研究者番号:40436556 原 正憲 (HARA MASANORI) 富山大学・水素同位体科学研究センター・ 准教授 研究者番号:00334714 高木 郁二 (TANAGI IKUJI) 京都大学・工学研究科・教授 研究者番号:20206717 深田 智 (FUKADA SATOSHI) 九州大学・総合理工学研究科・教授 研究者番号:50117230 宗像 健三 (MUNAKATA KENZO) 秋田大学・工学資源学研究科・教授 研究者番号:70264067 谷川 尚 (TANIGAWA HISASHI) 日本原子力研究開発機構・研究員 研究者番号:70370426

(3)連携研究者

