

SUS-316ステンレス鋼中へのトリチウムガスの溶解速度に対する酸化膜の影響

杉崎, 昌和
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

前谷, 敏夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 | 川崎製鉄 (株)

山口, 敦司
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

中村, 久紀
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17258>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 14 (1), pp.9-15, 1992-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

SUS-316 ステンレス鋼中へのトリチウムガスの 溶解速度に対する酸化膜の影響

杉崎 昌和*・前谷 敏夫**・山口 敦司***
中村 久紀***・波多野 雄治*
(平成4年2月28日 受理)

Influence of Oxide Film on Dissolution Rate of Gaseous Tritium into SUS-316 Stainless Steel

Masayasu SUGISAKI, Toshio MAETANI, Atsushi YAMAGUCHI
Hisanori NAKAMURA and Yuji HATANO

Characterization of surface impurities on SUS-316 stainless steel was performed with an Auger electron spectroscopy, the surface of which was prepared in two ways. Oxygen impurity was not observed on the surface annealed at 1273K in vacuum but segregation of appreciable amount of sulfur was observed.

A duplex oxide layer of chromium and iron oxides was observed on the surface exposed to air at room temperature after vacuum annealing. Summarizing these experimental results and the data of our previous experiment on measurement of dissolution rate of gaseous tritium into the present stainless steel, the barrier effect of oxide film on the dissolution rate of gaseous tritium into stainless steel was discussed. The disappearance of barrier effect of the present duplex oxide film under a reducing conditions was ascribed to the reconstruction of oxide film resulted from the reduction of top layer of iron oxide.

1. 緒 言

ステンレス鋼は現在液体金属冷却高速増殖炉の燃料被覆管材として使用されており、ステンレス鋼中のトリチウムの透過率のデータは三重核分裂により生成したトリチウムの冷却材への移行量を評価する際不可欠である。また、ステンレス鋼は将来のエネルギー源として期待されている D-T 核融合炉のブランケット部分の構造材として使用されることが予定されており、Li ブランケット材より生成したトリチウムの回収率および冷却材への漏洩量等の評価の際にもステンレス鋼中のトリチウムの透過率のデータが重要となる。この際、問題となるのはステンレス鋼中のトリチウムの透過率はステンレス鋼表面の不純物により著しく影響されるため、種々の表面状態でのトリチウムの透過率を評価できる実験データを整備しておかねばならない

ことである。しかし、実際に使用される種々の条件下でのトリチウム透過率を予め測定しておくことは現実的ではなく、何種類かの単純でしかも良くキャラクタライズされた表面状態についてトリチウム透過率を測定しておき、実際の使用条件下でのトリチウム透過量の評価はそれらのデータを基礎に行なうのが望ましい。このような観点より、筆者らは前報¹⁾において2種の表面処理を施した SUS-316 ステンレス鋼表面をトリチウムガスと接触させてトリチウムのステンレス鋼中への溶解速度を測定し、表面状態とトリチウム溶解速度との関係を調べた。その結果、1273K で真空焼鈍したステンレス鋼表面にはトリチウムの溶解過程の障害になる表面不純物は全く存在しないこと、およびこの真空焼鈍後に室温で大気に曝した試料表面にはトリチウム溶解過程の障害となる表面不純物が存在し、しかもこの障害は高温では消失することを明らかにした。また、この表面不純物は酸素不純物であり、ステンレス鋼表面には鉄、クロムの酸化物が形成されており、この酸化物が水素雰囲気中の高温では不安定

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程 (現在川崎製鉄(株))

***材料開発工学専攻修士課程

であるため、障壁効果が高温で消失するのであると推論したが、このことを直接確認するには至らなかった。従って、本研究では上記の2種類の表面処理を施したステンレス鋼表面をオージェ電子分光法により分析して、ステンレス鋼の表面不純物を同定するとともに、高温での障壁効果の消失現象の機構を明らかにすることを試みた。また、表面不純物による障壁効果の消失過程を詳しく調べるため、1273Kで真空焼鈍後室温で15torrの酸素雰囲気中に曝した試料につき前報と同じトリチウム吸収実験を行なった。

2. 実験

2.1 試料の調製及びトリチウムガス吸収実験

前報で使用したステンレス鋼棒材を溶体化処理した後、ディスク状(直径10mm, 厚さ1mm)の試料を切り出し、表面をSiC研磨紙で研磨した後、 $0.3\mu\text{m}$ アルミナ粉末を用いてバフ研磨して鏡面仕上げした。この試料を真空中($1 \times 10^{-4}\text{Pa}$)で1273Kに1時間加熱した。この試料を以後“試料A”と呼ぶ。また、この“試料A”を室温で大気に1日曝した試料を“試料B”と呼ぶ。また、“試料A”を室温で15torrの酸素雰囲気中に1時間曝した試料を“試料C”と呼ぶ。トリチウム吸収実験は“試料A”および“試料B”については前報で行なっているので、今回は“試料C”について行なった。使用したトリチウム吸収実験装置は前報と同一のものであり、その詳しい説明は前報で行なっているのでここでは省略する。

2.2 試料表面のオージェ電子分光分析

“試料A”および“試料B”について表面不純物のオージェ電子分光分析を行なった。また、これら試料の表面不純物の物理化学的状態がトリチウムガスとの接触中にどのように変化するか調べるため、“試料A”および“試料B”を80torrの軽水素ガス中でトリチウム吸収実験と同一の条件で加熱した後、オージェ電子分光分析を行なった。これらの表面処理はオージェ電子分光分析装置に隣接した試料処理室で行い、処理後の試料は大気に曝すことなく真空中でマニピュレータにより分析室に移送した。オージェ電子分光分析はオージェ電子励起用の電子銃を同軸上に内蔵した円筒鏡型分析管(Cylindrical Mirror Analyzer, CMA)で行なった。また、アルゴンイオン銃によるスパッターエッチングを使用して深さ方向分析も行なった。分析室内の真空度は $2 \times 10^{-7}\text{Pa}$ である。また、オージェ電

子分光分析は一次電子は3keV、変調エネルギーは2eVもしくは6eVで行なった。

3. 結果

3.1 トリチウム吸収実験

“試料C”についてのトリチウム吸収実験結果をFig. 1, 2, 3, 4にまとめてある。図の縦軸の M_t/M_∞

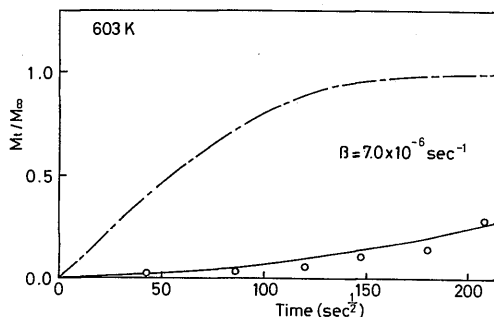


Fig. 1 Experimental data of M_t/M_∞ versus t at 603K.

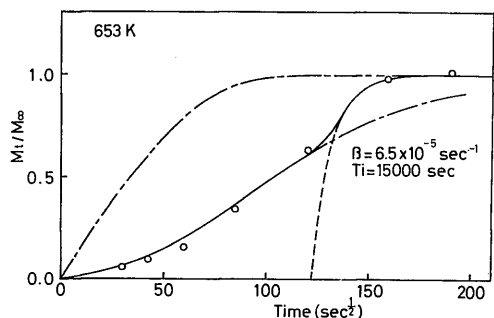


Fig. 2 Experimental data of M_t/M_∞ versus t at 653K.

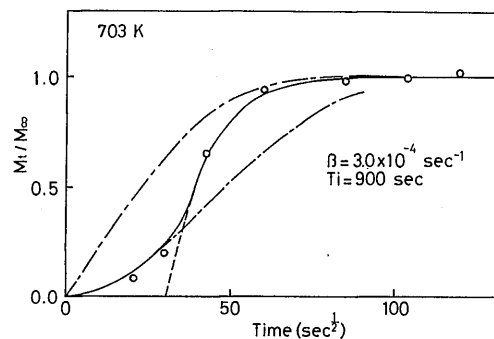


Fig. 3 Experimental data of M_t/M_∞ versus t at 703K.

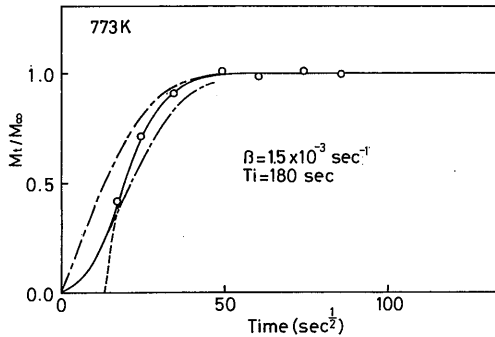


Fig. 4 Experimental data of M_t/M_∞ versus t at 773K.

はトリチウム吸収量の飽和値 M_∞ と t 時間での吸収量 M_t との比を示している。図中の丸印が実験データである。なお、一点鎖線は前報で報告した“試料A”についての結果である。図中の実験値より明らかに“試料C”の表面にはトリチウム吸収過程に対する何らかの障壁が存在し、その障壁効果は高温領域では消失して行くことが分かる。これらの実験データを解析するため、前報と同様につきの拡散モデルを使用した。すなわち、表面におけるトリチウム気体分子の吸着・解離過程が表面不純物により阻害されるため、ステンレス鋼表面におけるトリチウム濃度 C_t は速やかに平衡濃度 C_0 にならず、時間と共に漸的に平衡濃度 C_0 に近づくとした。

$$C_t = C_0 (1 - \exp^{-\beta t}) \quad (1)$$

ここで、 β は遅延効果の特徴づけるパラメータである。

このような、境界条件のもとに拡散方程式を解くと、 M_t/M_∞ の時間依存性は次のように表せる²⁾³⁾。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp^{-\beta t} - \frac{32\beta e^{-\beta t}}{\pi^2 d^2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2 \alpha_n^2} \times \frac{1 - \exp\left\{-\left[D\left(\alpha_n^2 + \frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2}\right) - \beta\right]t\right\}}{D\left(\alpha_n^2 + \frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2}\right) - \beta} \quad (2)$$

ここで、 d はディスク状試料の直径、 l は厚みを表す。

β をフィッティングパラメータとして、(2)式を実験値に最適化すると、Fig. 1, 2, 3, 4 の実線のように拡散初期は良くフィッティングできる。なお、この際、拡散係数 D は障壁効果のない試料について得られた値を用いた。しかし、653K 以上の温度領域のデータでは拡散後期の部分がうまくフィッティングできなかった。したがって、この拡散後期では次のような拡散モデルを使用した。すなわち、拡散後期になると障壁効果が消失するため、 M_t/M_∞ の時間依存性は遅延効果のない拡散方程式でその時間軸を T_i (induction time) だけずらせた式で記述できるとした。すなわち、

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{32}{\pi^2 d^2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2 \alpha_n^2} \times \exp\left\{-D\left(\alpha_n^2 + \frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2}\right)(t - T_i)\right\} \quad (3)$$

Fig. 1, 2, 3, 4 の拡散後期の実線は式(3)中の T_i を適当に選ぶことにより決定したものである。このようにして決定された β と T_i の温度依存性をアレニウスプロットとして、Fig. 5, 6 に示してある。

3.2 オージェ電子分光分析の結果

Fig. 7 に“試料A”のオージェ電子スペクトルを示す。図に見られるように酸素、炭素の不純物は全く観測されないが、硫黄 (152eV) がかなり表面偏析しており、燐 (120eV) の偏析もいくらか見られる。これらの結果より 1×10^{-4} Pa の真空中で 1273K に加熱すると試料表面に最初存在した酸素および炭素は消失してしまうことが確認された。また、このスペクトルの 0-100eV の部分を拡大したものを Fig. 8 に示す。この図に見られる Cr, Fe, Ni のピーク位置はそれぞれ 36eV, 47eV, 60eV で、これらの元素が金属状態で存在していることを示している⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。Fig. 9 に“試料B”のオージェ電子スペクトルを示す。酸素 (503eV) および炭素 (272eV) が観測され、硫黄のピークは小さくなっている。また、このスペクトルの 0-100eV の部分を Fig. 10 に示す。ニッケルのピークは観測されなくなり、クロムのピークもほとんど観測されなくなっている。また、鉄のピークは 45eV と 51eV にスプリットしており、鉄は酸化物で存在することがわかった。この状態での表面からの深さ方向分析をアルゴンイオンスパッターエッチングを使用して行なった結

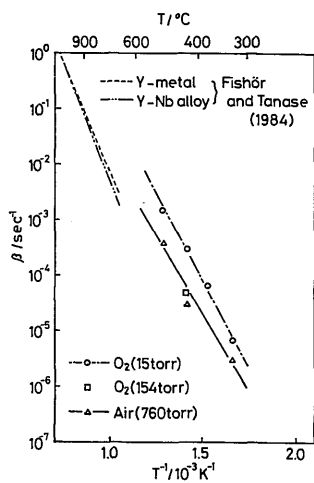


Fig. 5 Arrhenius plot of β

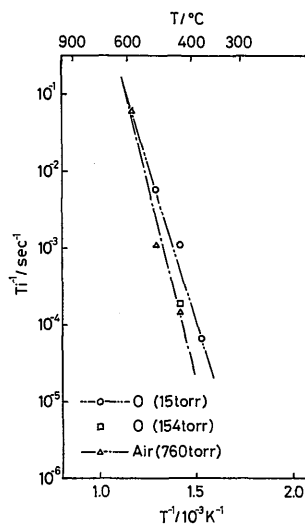


Fig. 6 Arrhenius plot of Ti^{-1}

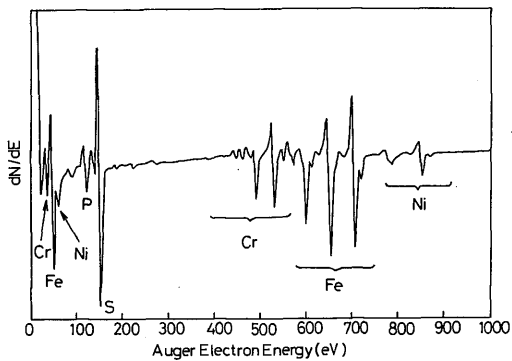


Fig. 7 Auger spectra of "specimen A" (0-1000eV)

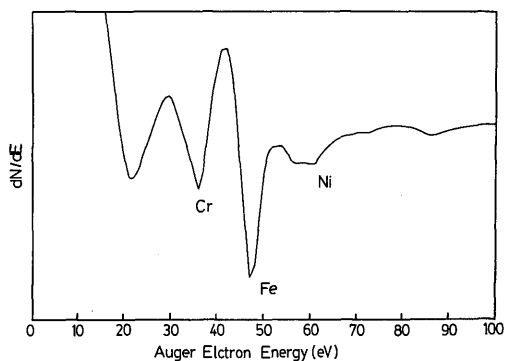


Fig. 8 Auger spectra of "specimen A" (0-100eV)

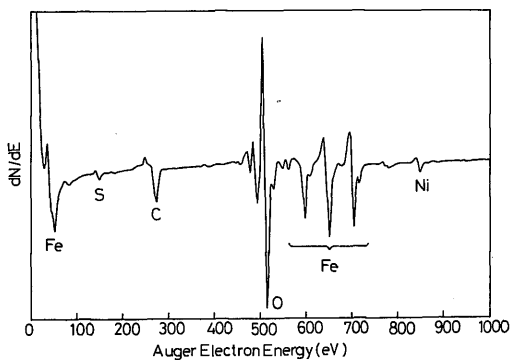


Fig. 9 Auger spectra of "specimen B" (0-1000eV)

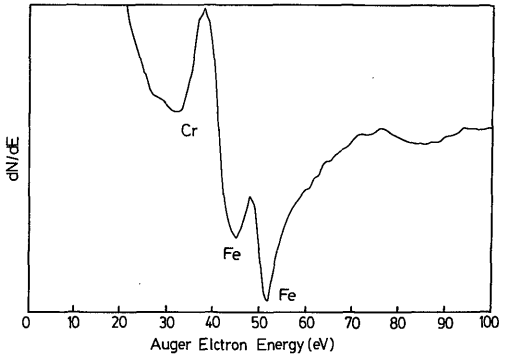


Fig. 10 Auger spectra of "specimen B" (0-100eV)

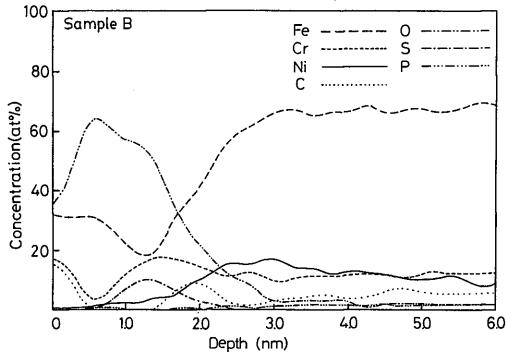


Fig. 11 Depth profile of "specimen B"

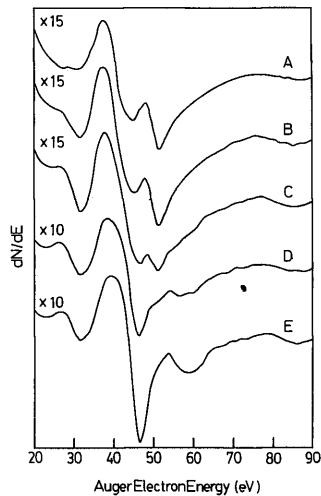


Fig. 12 Change of Auger spectra with sputtering time. A: 0 min, B: 2 min, C: 4 min, D: 6 min, E: 8 min

果を Fig. 11 に示す. 酸素は表面から約 3nm の深さの所まで侵入しており, 硫黄は内部に存在していることがわかる. この深さ方向分布での金属元素の化学的存在状態を調べるため, 表面からアルゴンイオンによりスパッターエッチングしながらクロム, 鉄, ニッケルの低エネルギー領域のスペクトルを測定した結果を Fig. 12 に示してある. スパッターエッチングを開始する前はクロムのピーク位置はクロムが酸化物であることを示している. さらにスパッタリングを続けて行くと, 鉄のピークは金属状態を示すようになり, クロムのピーク強度は増加して行く. このことより, "試料 B" の表面には二重の酸化物層が形成されており, 最上層の酸化物は鉄の酸化物であり, その下には

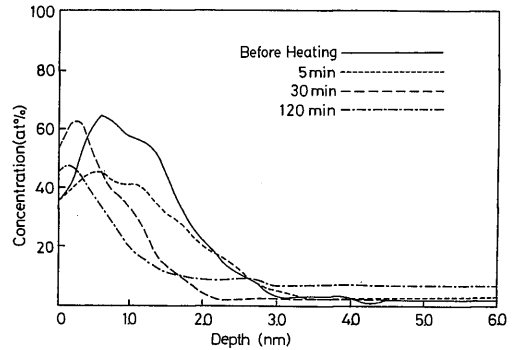


Fig. 13 Change of depth profile of oxygen with heating time at 773K

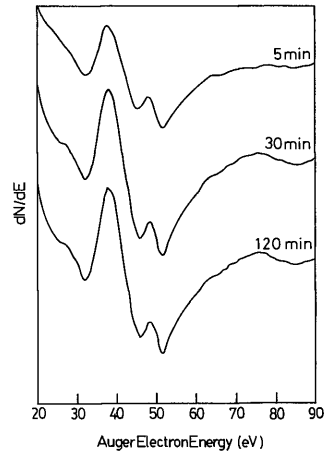


Fig. 14 Change of Auger spectra with heating time at 773K

クロムと鉄の混合酸化物の層があり, 深くなるにつれクロムの割合が増加して, 酸化物の最下層はクロム酸化物であることがわかる. また, 鉄が完全に金属状態になった深さではニッケルのピークが明確に観察されるようになっている.

次に, "試料 B" を 80torr の水素雰囲気中で加熱した時の酸素の深さ方向分布の様子を Fig. 13 に示す. 加熱時間とともに酸素の存在する深さが浅くなることがわかる. ここで注意すべきことは120分後でも酸素はかなりの量残っていることである. この加熱に伴う表面のクロムと鉄のスペクトル変化を調べた結果を Fig. 14 にまとめてある. 最初不明確であったクロムのピークが加熱後5分で明確になり, 30分後に

はさらに明確になる。この現象はクロム酸化物の上にあった鉄の酸化物が還元されて金属状態の鉄が生成し、その鉄がクロム酸化物層に潜り込み、クロム酸化物層の上の鉄酸化物層がなくなるため、クロムのピークが明確に観測されるようになるためと解釈される。

4. 考 察

4.1 トリチウム吸収過程に対する障壁の原因とその消滅機構

前節のオージェ電子分光分析の結果で詳しく説明したように、1273K で真空焼鈍した“試料 A”の表面には酸素不純物は全く存在していないが、硫黄が多量に偏析している。一方、前報でのトリチウム吸収実験によれば、この試料表面を通してのトリチウム吸収には何らの障壁も存在していないという結果が得られている。従って、両者の実験からは硫黄が存在しているにも関わらずトリチウム吸収過程の障壁が存在しないという一見矛盾した結果が得られる。しかし、このパラドクスは次のように考えれば合理的に解釈できる。すなわち、硫黄の存在は試料表面におけるトリチウムの吸着・解離過程の障壁となっているが、その遅延効果あまり大きくないため、拡散過程よりは十分に速く吸着・解離が起こるので、拡散実験では一見表面障壁が存在しないかのような結果が得られたものと解釈される。

一方、1273K で真空焼鈍した後大気もしくは酸素雰囲気中に曝した試料表面には酸化物層が形成されることが確認されたので、この酸化物層がトリチウム吸収過程の障害となっていることは明らかである。酸化膜表面ではトリチウムガスの吸着・解離はほとんど起こらないと考えられるので、表面が酸化膜で覆われたステンレス鋼中へトリチウムが溶解するためには、トリチウムガスは酸化膜の開気孔を通してステンレス鋼表面に到達しなければならず、ステンレス鋼表面での吸着・解離が著しく遅延するものと解釈される。従って、酸化膜の障壁効果が消失するためには酸化膜が完全に表面上から取り去られる必要はなく、酸化膜中の開気孔の量が著しく増加すればそれで十分であると考えられる。事実、本実験結果によれば酸化膜が完全に消失してしまうことは観測されないのに、トリチウム吸収実験中に障壁が消失してしまう現象が観測されており、この障壁効果の消失の原因としては酸化膜が緻密性を失ったためであると解釈するのが自然である。

酸化膜が緻密性を失う原因としては表面酸化物層の再編がつよく関与していると考えられる。すなわち、オージェ電子分光分析の結果からも明らかのように最上層の鉄の酸化物は水素により簡単に還元される。この還元された鉄は最上層にそのままとどまらず、下層のクロム・鉄酸化物層へ潜り込むため、最上層の鉄酸化物の還元に伴い、表面酸化物層の再編が起こる。そして、この再編に伴い、酸化物層が緻密な膜構造を失い、トリチウムガスが直接ステンレス鋼表面に接触する経路が形成されるものと考えられる。従って、トリチウムの溶解速度の解析の際に導入されたパラメータ β および T_i の原子論的意味は次のように解釈される。すなわち、 β はトリチウムガスが酸化膜中の開気孔を分子として拡散してステンレス鋼表面に到達するために必要な時間を特徴づけるものであり、その温度依存性がアレニウスプロットにより良く表されることは、開気孔中を拡散するときに活性化過程が存在することを意味している。また、パラメータ T_i は酸化膜中に十分な開気孔が形成されるために必要な時間であり、水素ガスの還元作用により生じた金属状態の鉄原子がクロムの酸化物層に潜り込んで行く速さを表しているものと解釈される。

5. 結 論

(1) オージェ電子分光分析により、1273K で真空焼鈍されたステンレス鋼表面には酸素不純物は全く存在せず、多量の硫黄が偏析していることが確認された。また、この試料を大気に曝した試料表面にはクロムと鉄の二重構造の酸化膜が形成されていることが確認された。

(2) 表面に偏析している硫黄はステンレス鋼表面からのトリチウムガスの溶解過程の障害にはなっていないことが結論された。また、二重構造の酸化膜は溶解過程の障害となるが、その障壁効果は高温領域で消失することが分かった。

(3) 二重構造の酸化膜が障壁効果を失う原因は、トリチウムガスの還元作用により最上層の鉄の酸化物が還元されることに伴い、酸化膜の再編が起こり、この再編過程で酸化膜の緻密性が破壊されるためであると結論した。

参 考 文 献

- 1) Sugisaki, M., Furuya, H., Ueki, H. and Ejima, S., J. Nucl.

- Mater., **133 & 134**, 280 (1985).
- 2) Crank, J., "Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, p. 53.
 - 3) Carslow, H. S. and Jaeger, J. G., "Conduction of Heat in Solids", Oxford University Press, p. 29.
 - 4) Ueda, K. and Shimizu, R., Surface Sci., **43**, 77 (1974).
 - 5) Leygraf, C., Hultquist, G. and Ekelund, S., Surface Sci. **51**, 409 (1975).
 - 6) Wild, R. K., Vacuum, **26**, 441 (1975).
 - 7) Jardin, C., Bui Minh Duc, Gauthier, J. P., Thollet, G. and Michel, P., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **19**, 213 (1980).
 - 8) Madden, H. H., J. Vac. Sci. Technol., **18**, 677 (1981).