

QUEST10周年記念研究会(第15回QUEST研究会)

QUESTのプラズマ対向材に対する トリチウム保持挙動のBIXS法による追跡

富山大学・研究推進機構
水素同位体科学研究センター
松山 政夫

[1] 研究の背景

[2] トリチウム保持量の評価方法:

β -ray Induced X-ray Spectrometry (BIXS法)

- (1) β 線誘起X線スペクトルの概要
- (2) BIXS法の特長・適用例
- (3) 数値シミュレーションによるスペクトルの再現
- (4) スペクトル解析からトリチウム深さ分布の推定

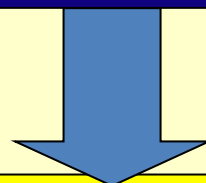
[3] プラズマ曝露・未曝露試料におけるトリチウム保持挙動:

- (1) 低温及び高温条件で加熱排気・トリチウム曝露
- (2) 保持挙動に対する加熱排気温度の影響
- (3) 加熱排気に伴う表面の化学的状態の変化
- (4) トリチウム曝露温度の影響
- (5) 加熱排気後の空気曝露の影響
- (6) ガス曝露とイオン照射の差

[4] まとめ

第一壁やダイバーター等のプラズマ対向材料に対するトリチウムの捕獲、溶解及び放出挙動に関する理解は以下の点に対して重要な役割を果たす:

- 燃料のリサイクリングや粒子バランスの制御
- 第一壁等におけるトリチウム透過の低減
- プラズマ対向材のトリチウムインベントリーの低減
- 炉材料の除染及び廃棄物管理

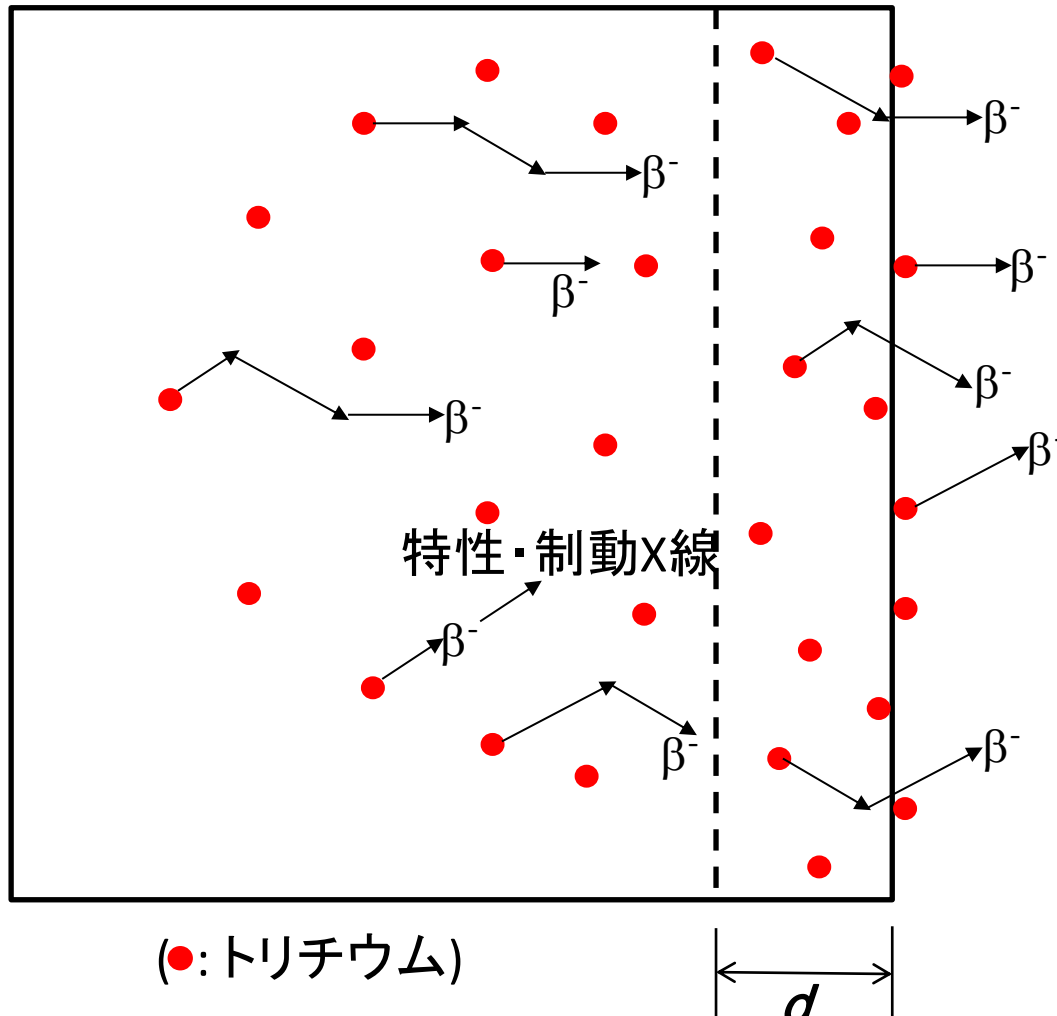


材料のバルクでの保持のみならずプラズマ粒子に対向する表面層での保持挙動が重要である

材料の表面層におけるトリチウムの捕獲挙動をQUESTの構造材であるステンレス鋼(SS316L)をモデル材料として用いて調べた。

トリチウムの吸着・溶解の深さ分布測定法

[トリチウムの吸着・溶解材料]



(●: トリチウム)

β 線の脱出深さ: d (表面層と定義)

(SS316: 220 nm)

(W: 80 nm) (Graphite: 0.5 μ m)

(空気: ~ 5 mm), (皮膚: ~ 6 μ m)

[測定法に対する要求事項]

- ① 表面層のトリチウム量の評価
- ② 内部のトリチウム量の評価
- ③ 表面層と内部を弁別評価
- ④ トリチウム深さ分布の評価
- ⑤ 非破壊で測定

[各種測定法]

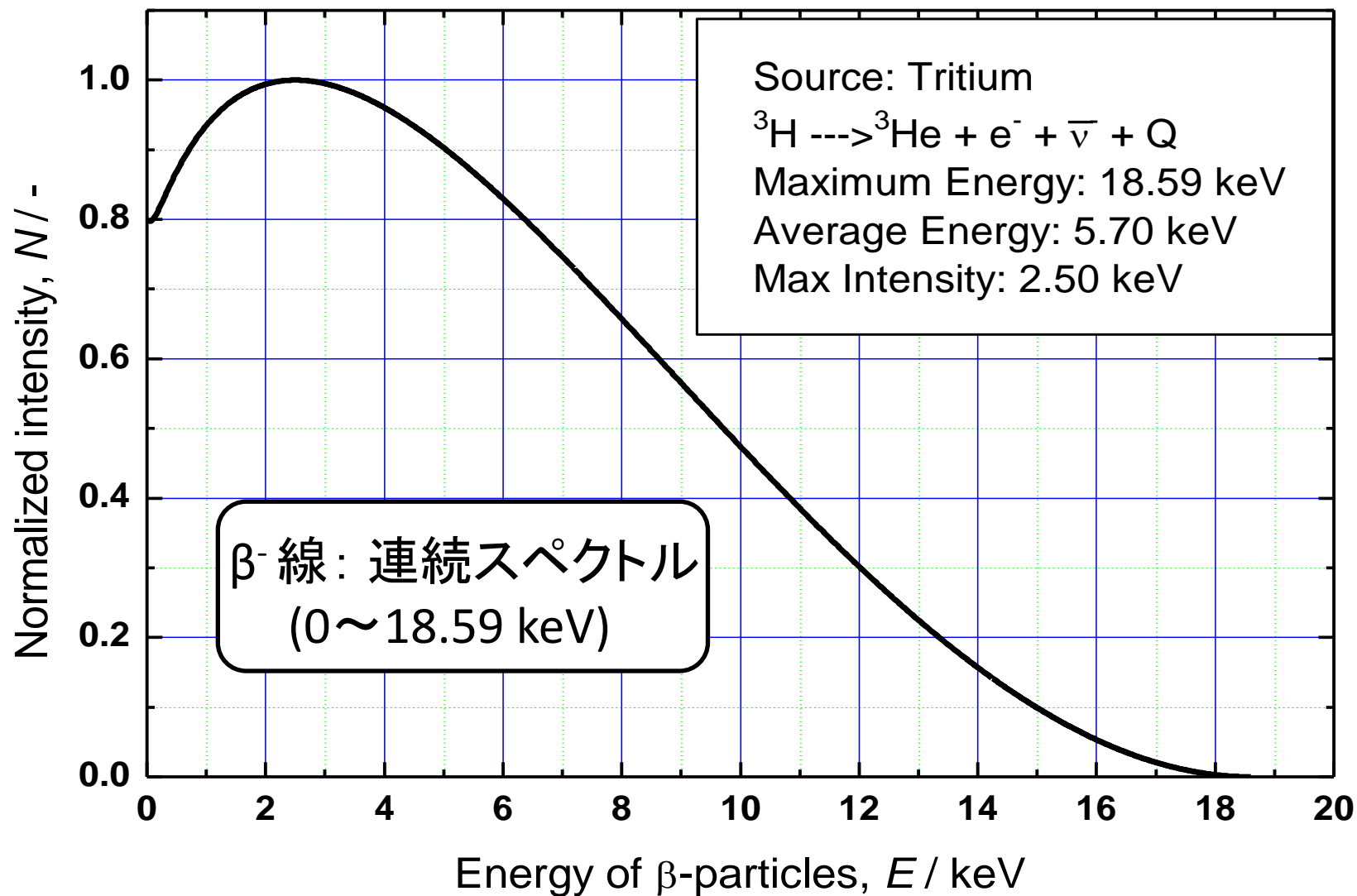
(T)

- (1) 表面拭き取り法 (スミア法)
- (2) 放射線 (β 線) 計測法: 表面層のみ
- (3) 化学エッチング法
- (4) **β 線誘起X線計測法: BIXS法**

(H, D)

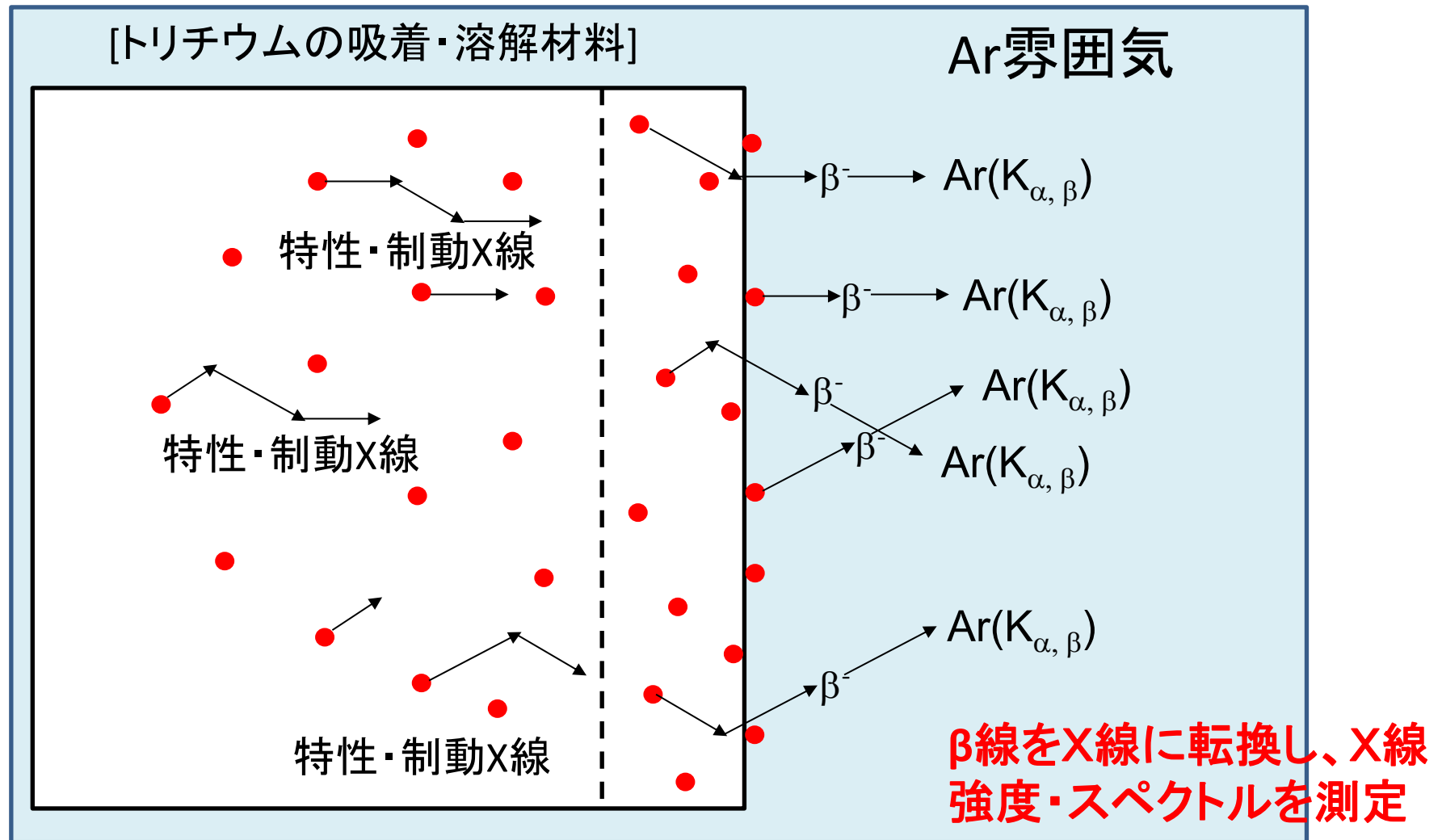
- (5) 物理エッチング法: GD-OES法等
- (6) 核反応法
- (7) 反跳粒子検出法

トリチウム原子の崩壊によって放出される β^- 粒子のエネルギー分布



トリチウムの β^- 線スペクトル

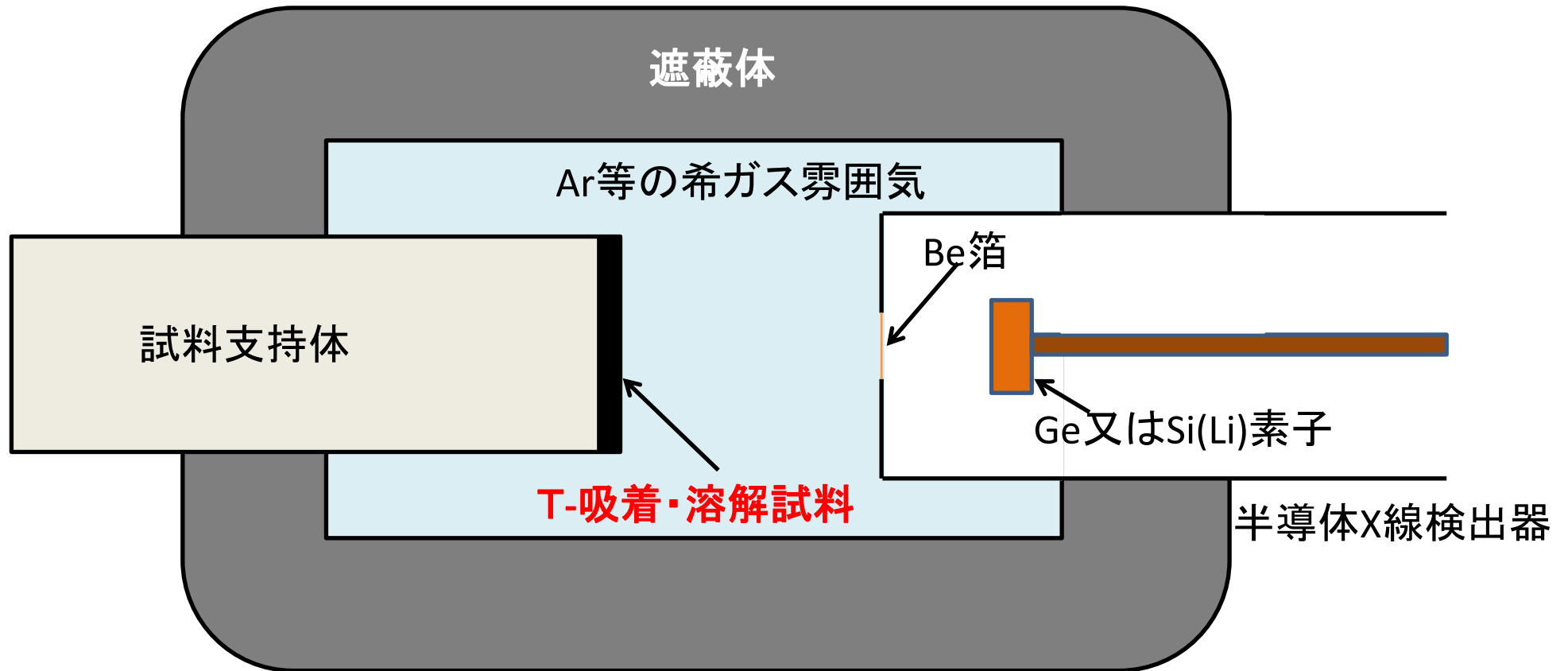
β線誘起X線計測法 (β-ray-Induced X-ray Spectrometry: BIXS)



BIXS法:

- ☞ 表面(層)に保持されているトリチウム量をAr(K_{α,β})線の強度として評価が可能
- ☞ 内部に捕獲されているトリチウムの濃度分布を制動X線スペクトルから評価が可能
- ☞ 表面と内部の弁別評価が可能、また材料の構成元素の分析も可能

計測装置の構成



β線誘起X線計測装置の概略図

特長:

- ・測定装置の構成が極めて単純かつ装置の維持が容易
- ・装置の耐久性が高く、性能に対する経時変化が殆どない

[Collaboration with JET]

[1. Measuring Device]

Si(K_{α})=1.74 keV

[2. Working Gas]

Ar(K_{α})=2.96 keV

Ar(K_{β})=3.19

[3. SS316L Sample]

Mo(L_{α})=2.29 keV

Cr(K_{α})=5.41

Mn(K_{α})=5.90

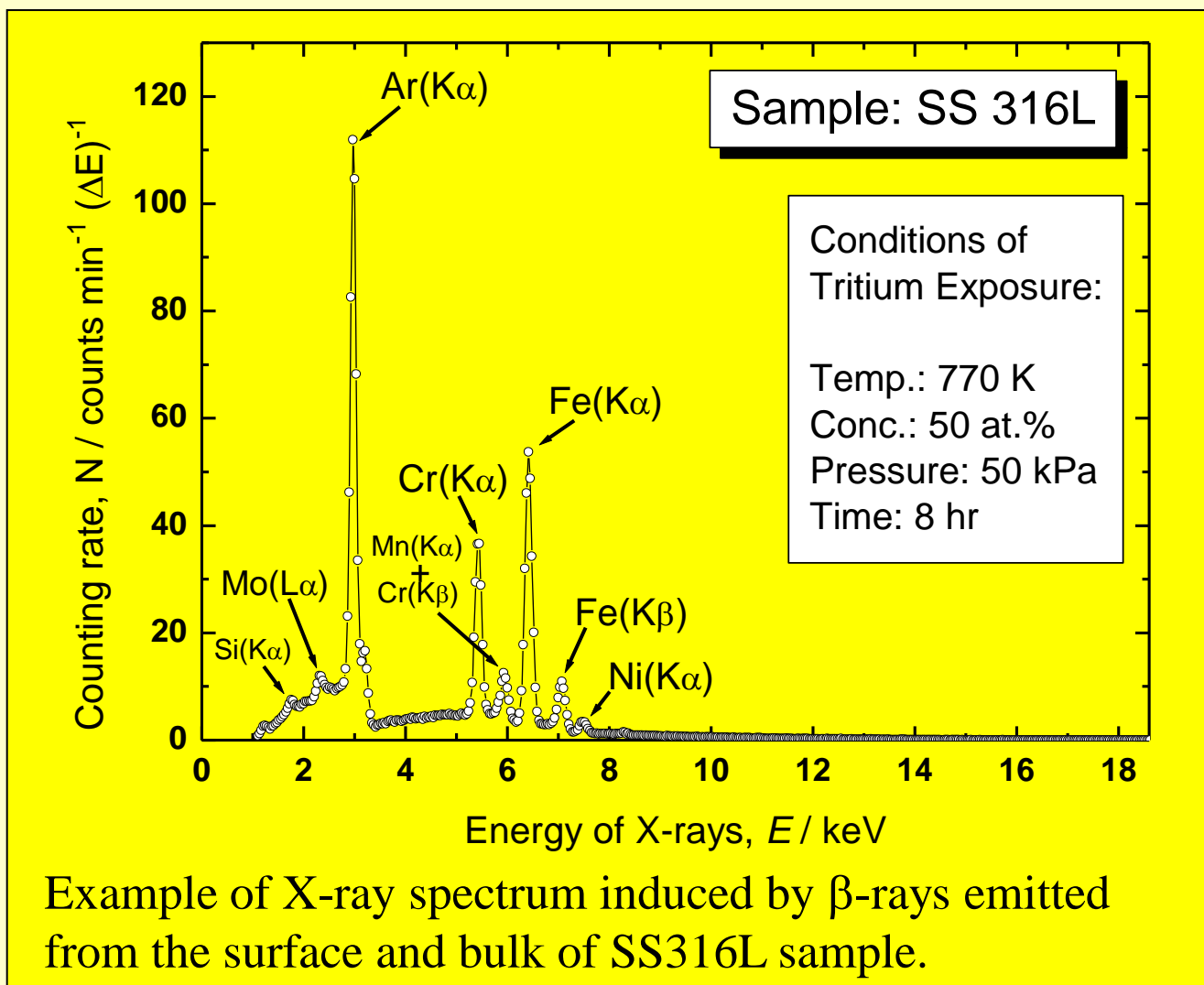
Cr(K_{β})=5.95

Fe(K_{α})=6.40

Fe(K_{β})=7.06

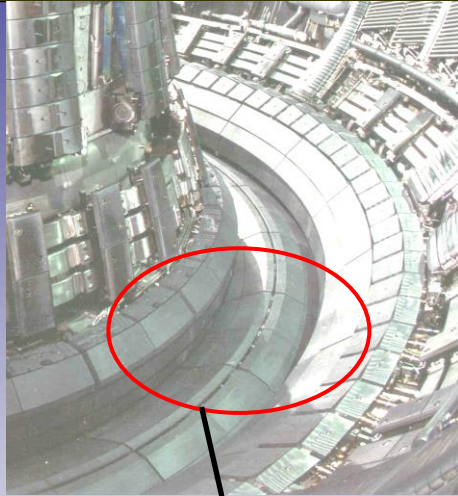
Ni(K_{α})=7.48

Ni(K_{β})=8.26

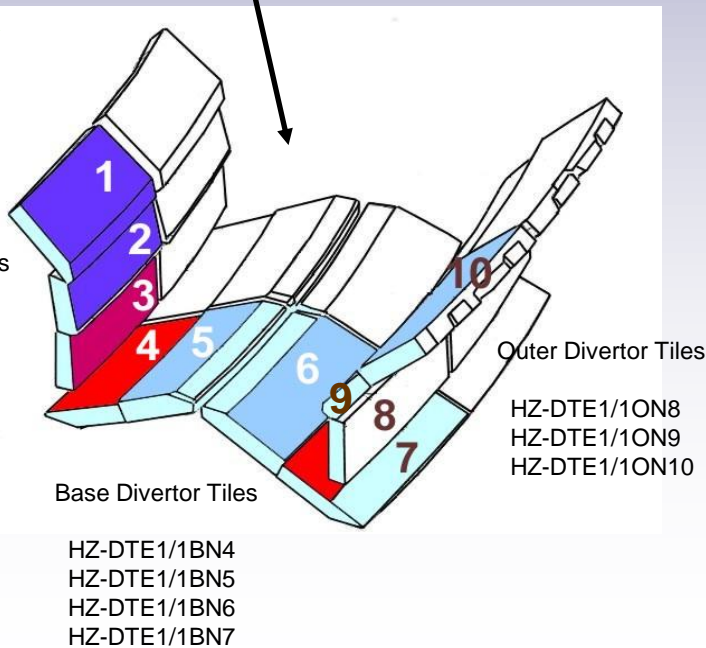


Both of bremsstrahlung and characteristic X-ray peaks appears in the spectrum.

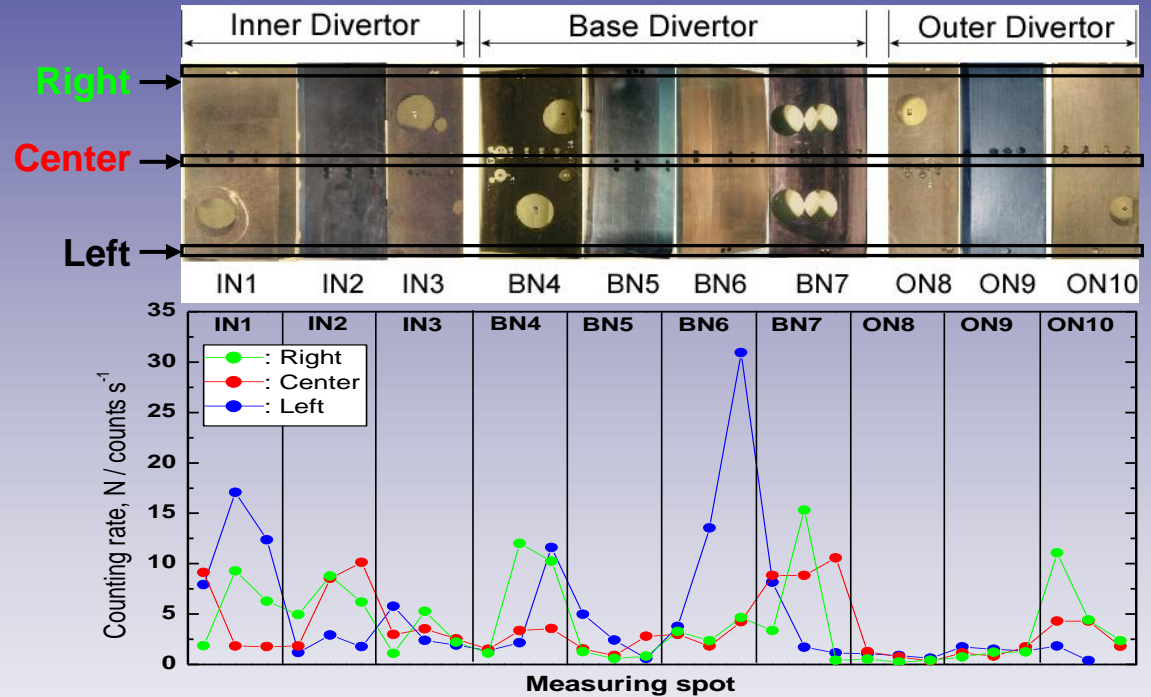
Configuration of divertor tiles(Mk IIA) and the measuring spots



Right
Center
Left



Poloidal distribution of tritium in surface layers (<math><1\mu\text{m}</math>)



Change in the intensity of $\text{Ar}(K_{\alpha})$ X-rays with the measuring spots (89 spots)

Distribution of tritium retained in surface layers of the JET divertor tiles was examined by BIXS, where a complete set of poloidal tiles was employed.

1. β -Ray Spectrum of Tritium

The energy distribution of β -particles, $N(E)$, emitting from tritium nuclei can be approximated by the following equations:

$$N(E) = \{ \alpha [1 - \exp(-\alpha)] \} P_e(tot) E_e(tot) (E_{max} - E_e)^2 \quad \text{---(1)}$$

and

$$\alpha = (4\pi/137C) [E_e(tot) / P_e(tot)], \quad \text{---(2)}$$

E_{max} : maximum energy of β -rays,

C : speed of light

$P_e(tot)$: total momentum

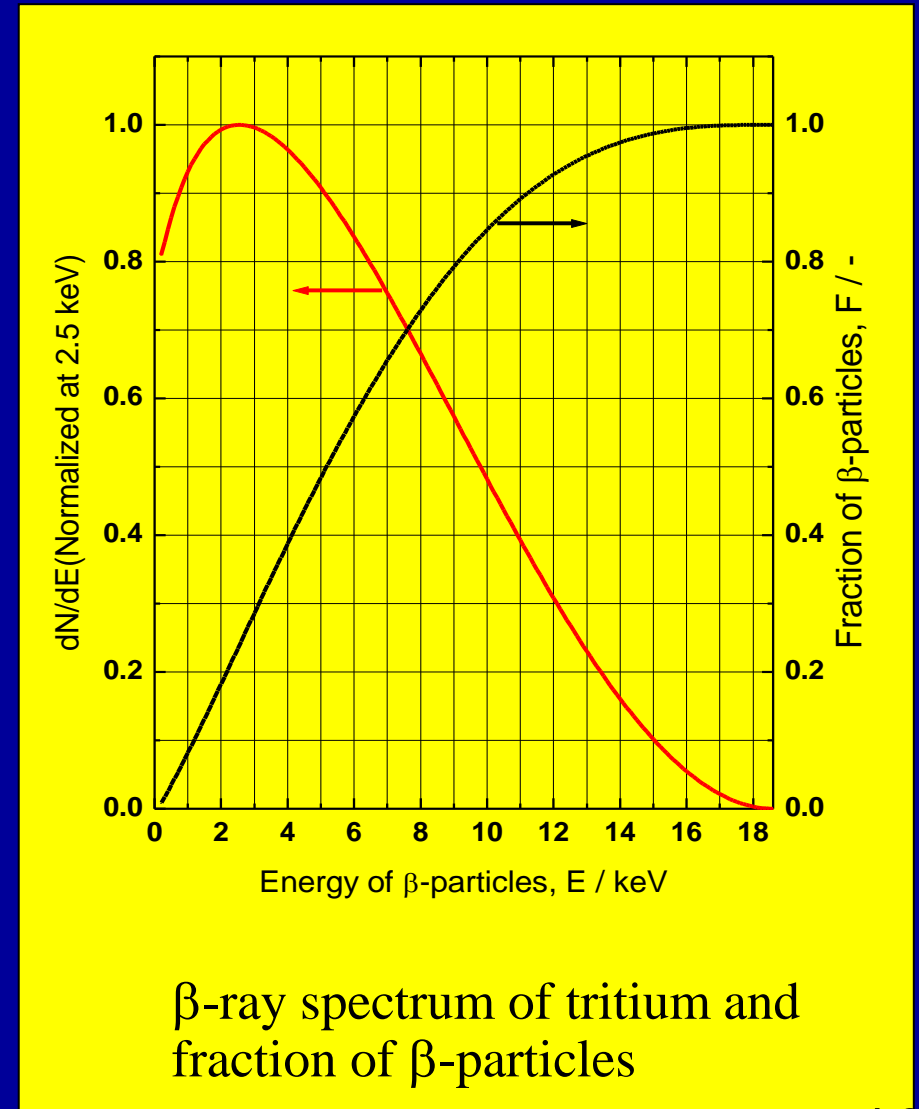
$E_e(tot)$: total energy of an electron.

E_e : kinetic energy

$$E_e(tot) = E(rest) + E_e \quad \text{---(3)}$$

and

$$P_e(tot) = [(E_e)^2 + 2E(rest)E_e]^{0.5} / C \quad \text{---(4)}$$



2. Conversion of β -Rays to Bremsstrahlung X-Rays

On the assumption that the Wyard's equation is valid for tritium β -rays having successive energy distribution, the bremsstrahlung X-ray spectrum can be given by the following equation:

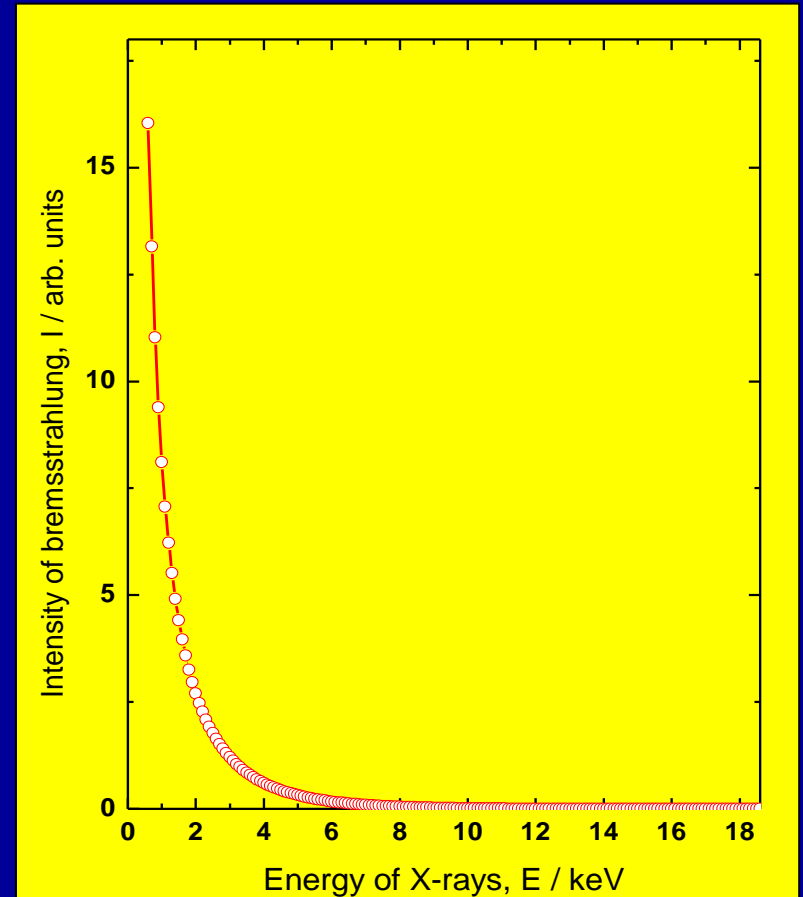
$$N(k)/dk = (\omega/1.25)[4(1-k/E_e) + 3(k/E_e)\ln(k/E_e)]/k, \quad (5)$$

k ($k < E_e$) : energy of bremsstrahlung X-rays

ω : radiation yield

$$\omega = Z E_e (Z E_e + 800), \quad (6)$$

Z : atomic number of a material containing tritium



Bremsstrahlung X-ray spectrum emitted from an unit thickness.



3. Attenuation of Bremsstrahlung X-Rays in the Tritiated Material

Attenuation of the intensity of brems-strahlung X-rays generated in a given depth of tritiated water can be basically expressed by the following equation:

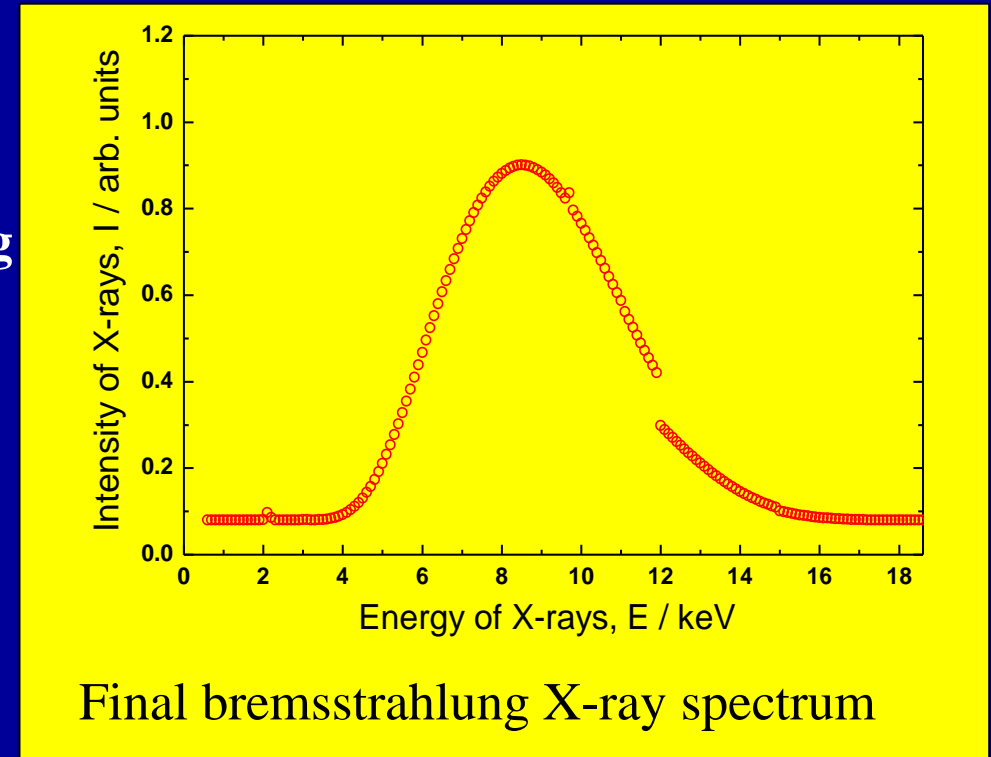
$$I(k) = I_o(k) \exp[-\mu(k)d_j], \quad \text{---(7)}$$

$I_o(k)$: intensity of bremsstrahlung X-rays converted at a given depth in tritiated water

$I(k)$: intensity of bremsstrahlung X-rays emitted from the surface of tritiated material

$\mu(k)$: mass absorption coefficient depending on photon energy ($\mu(k) = 4406.8k^{-2.8997}$)

d_j : traveling distance measured from the surface



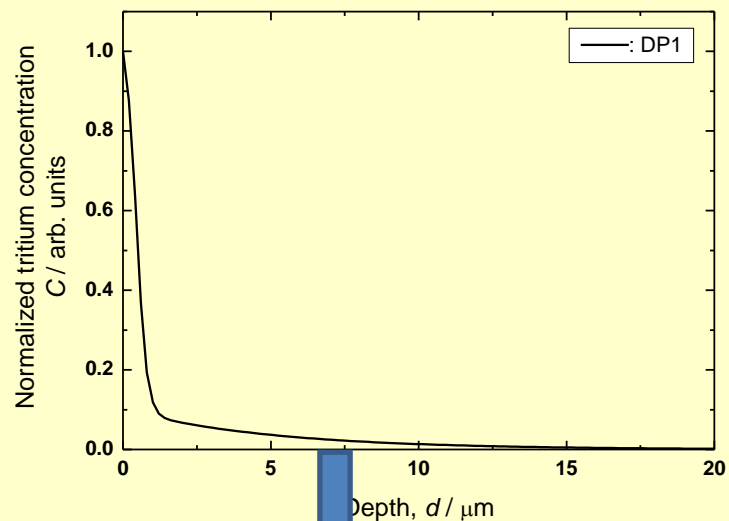
Final bremsstrahlung X-ray spectrum

The discontinuity appeared around 12 keV. This is due to unclear mass absorption coefficients in the vicinity of the absorption edges (L_{II} and L_{III}) of gold.

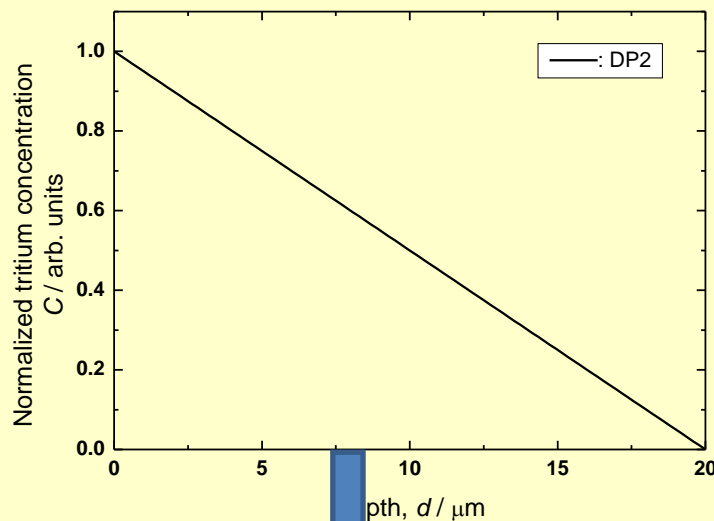
(Range of β -rays in tritiated water : 0.6 μm)

トリチウム濃度分布とX線のスペクトル形状との関連性

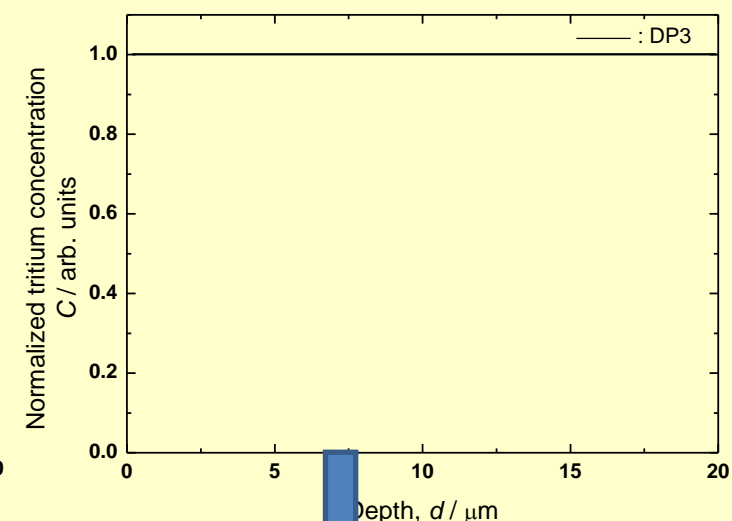
—SS316Lに対する 数値シミュレーションの例 —



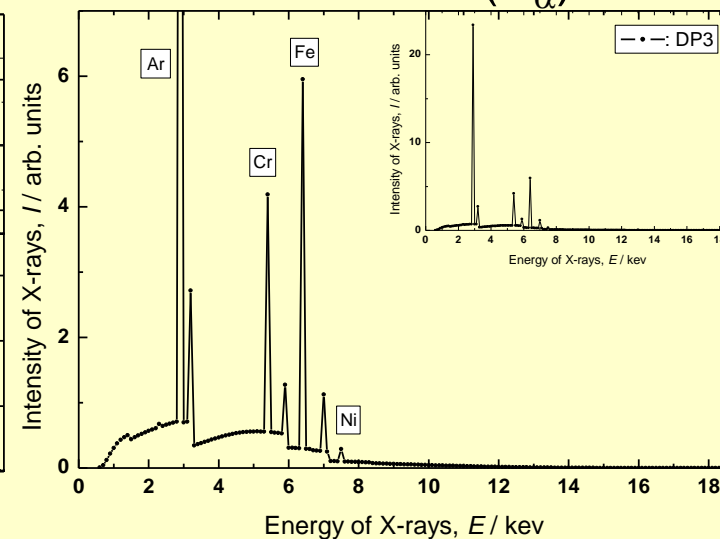
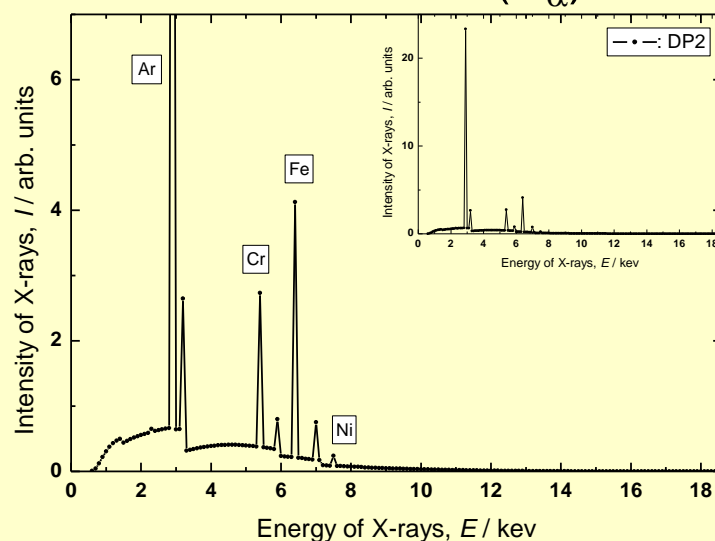
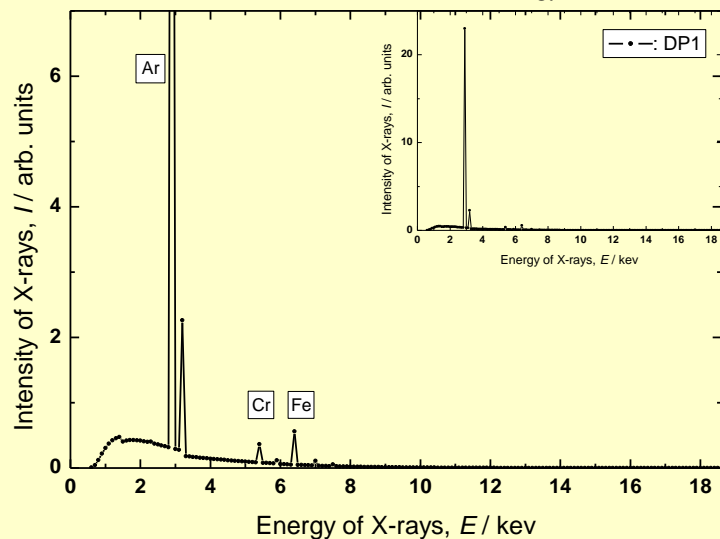
$$\frac{\text{Cr}(K_{\alpha})}{\text{Fe}(K_{\alpha})} = 0.55$$



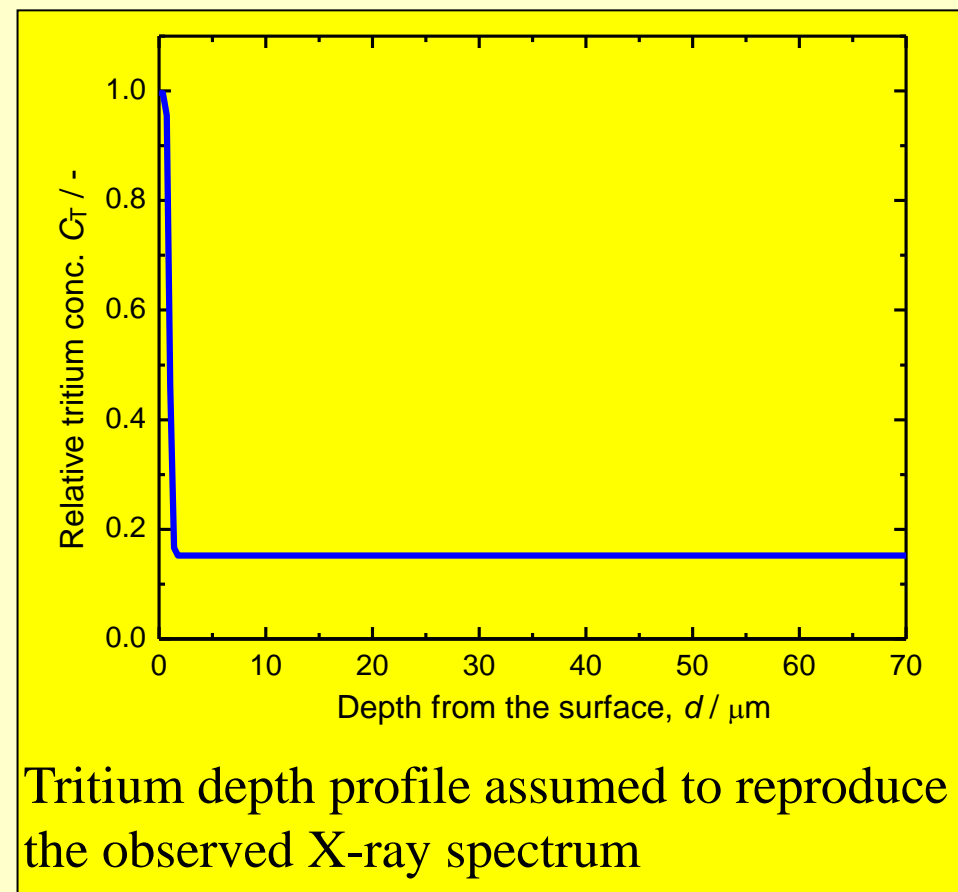
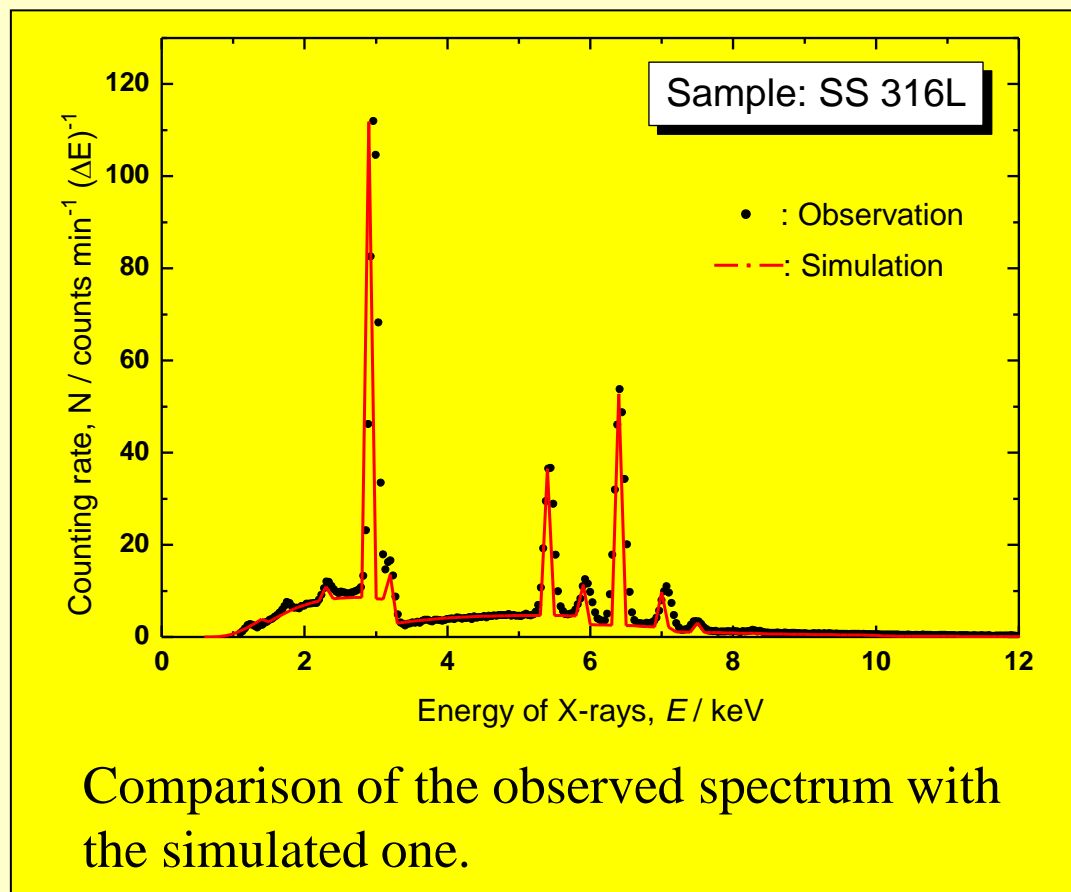
$$\frac{\text{Cr}(K_{\alpha})}{\text{Fe}(K_{\alpha})} = 0.60$$



$$\frac{\text{Cr}(K_{\alpha})}{\text{Fe}(K_{\alpha})} = 0.64$$

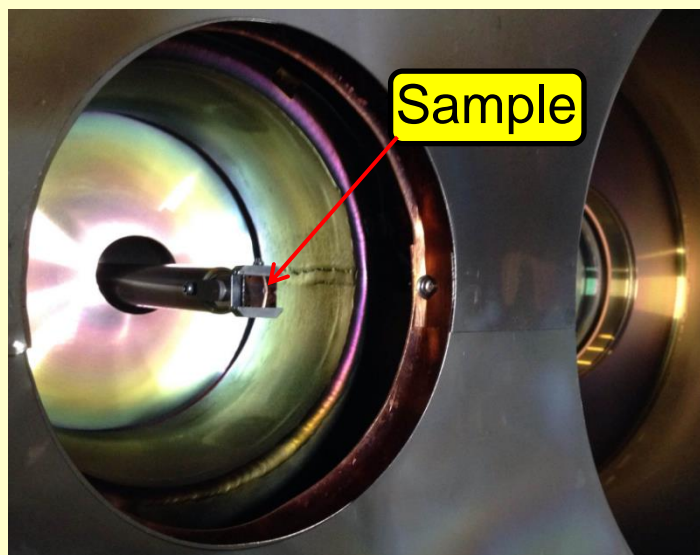


深さ分布の変化に伴い制動X線スペクトルの形状およびCr(K_α)/Fe(K_α)の比率が変化!

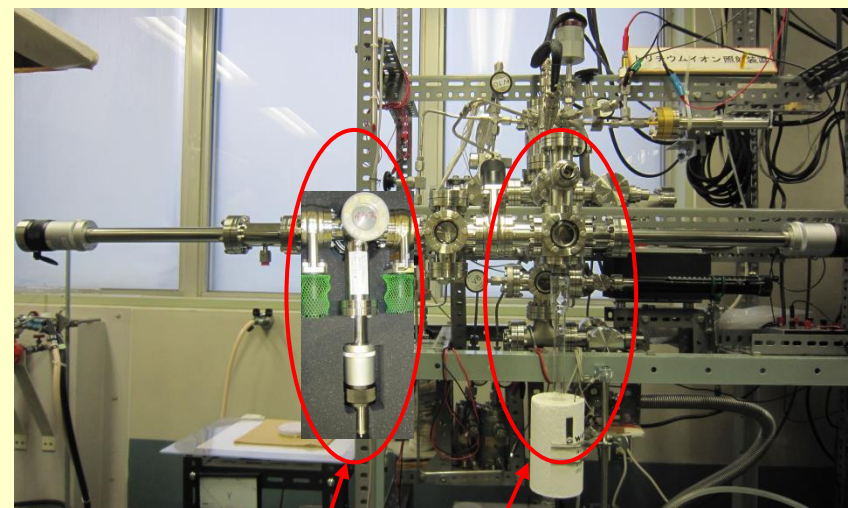


所定のトリチウム深さ分布に基づき計算されたX線スペクトルは実測スペクトルを良く再現できた。

計算に用いられた深さ分布は表面層に高濃度トリチウムの捕獲領域が存在することを示している。トリチウム分布は化学エッチング法によって確認された。

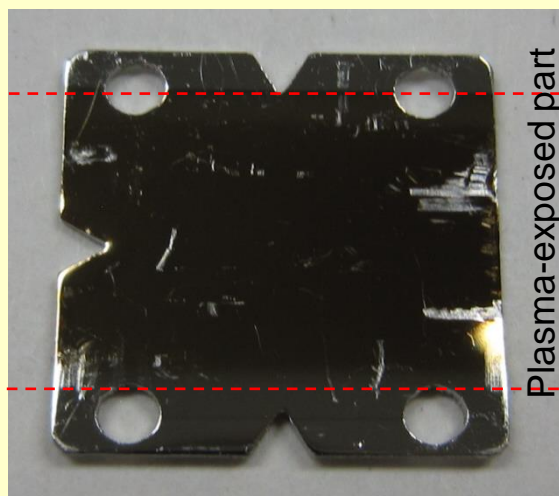


QUEST(MH10)内に挿入された試料



試料搬送部

トリチウム曝露部



プラズマ曝露後の試料

トリチウム曝露装置 (I) :

- ・真空度 : $<10^{-6}$ Pa
- ・イオン照射・ガス曝露
- ・トリチウムガス : 供給-回収機能
- ・トリチウム濃度 : D-T混合ガス(約0.5%-T)
- ・加熱 : 所定温度まで昇温可

トリチウム曝露装置 (II) :

- ・真空度 : $<10^{-6}$ Pa
- ・ガス曝露
- ・トリチウムガス : 供給-回収機能
- ・トリチウム濃度 : H-T混合ガス(約5%-T)
- ・加熱 : 所定温度まで昇温可

[I] 試料 :

SS316L (15x15x0.5 mm³)

(1) 未曝露試料: ①, ②, ③

(2) プラズマ曝露試料: ④

[II] QUESTプラズマ曝露 :

2016年春・夏

(真空雰囲気経由)

[III] 真空排気 :

加熱排気温度 : 393 ~ 673 K

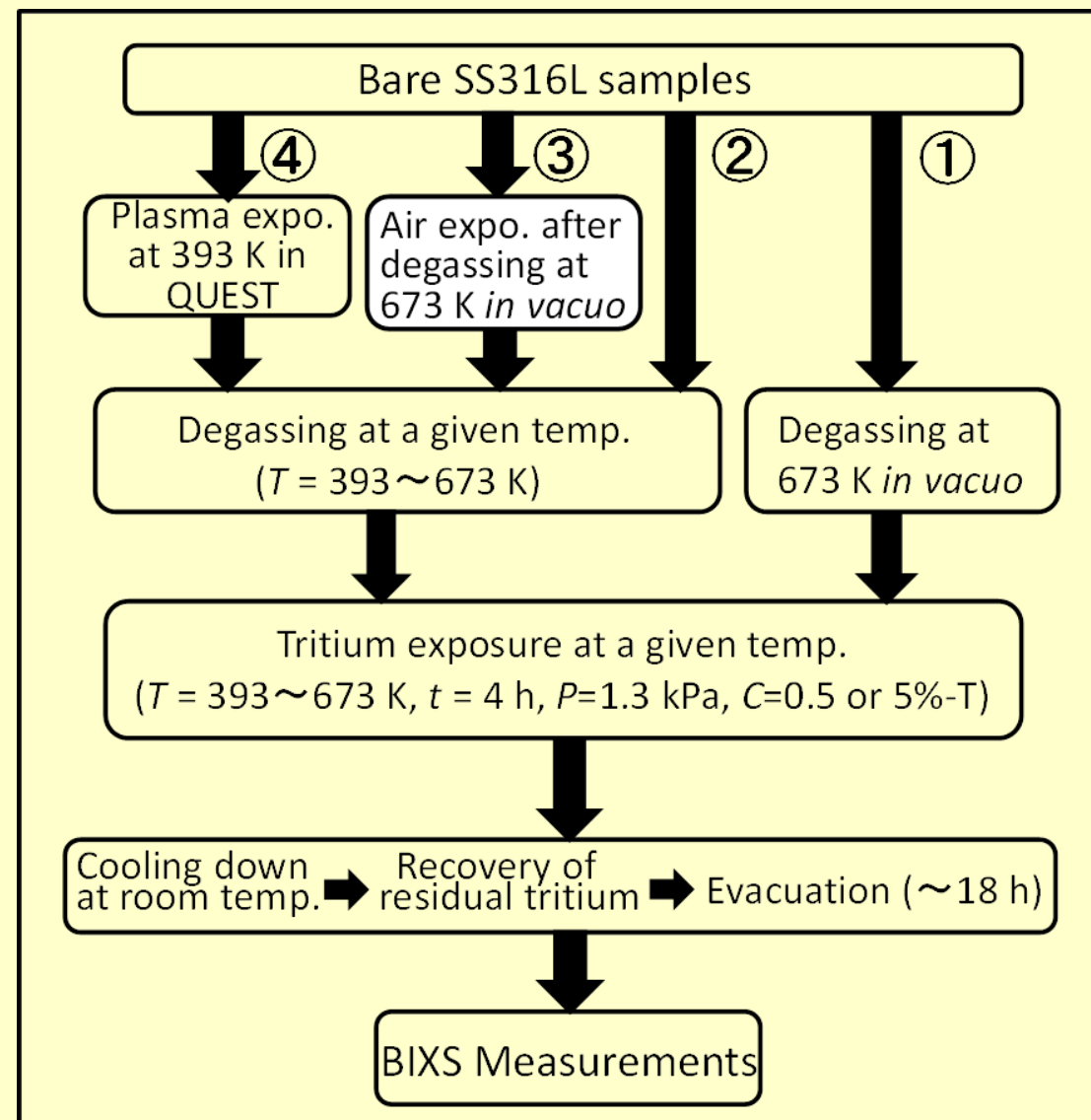
到達真空度 : $<1 \times 10^{-6}$ Pa

[IV] トリチウムガス曝露 (ガス曝露) :

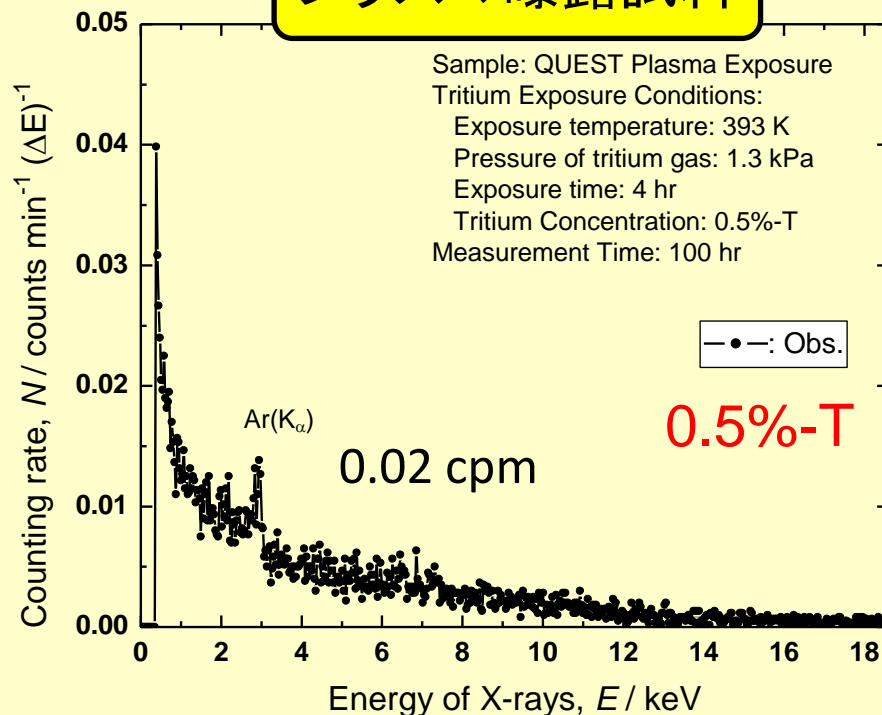
トリチウムガスの圧力 : 1.3 kPa

トリチウム濃度 : 0.5%及び5%-T

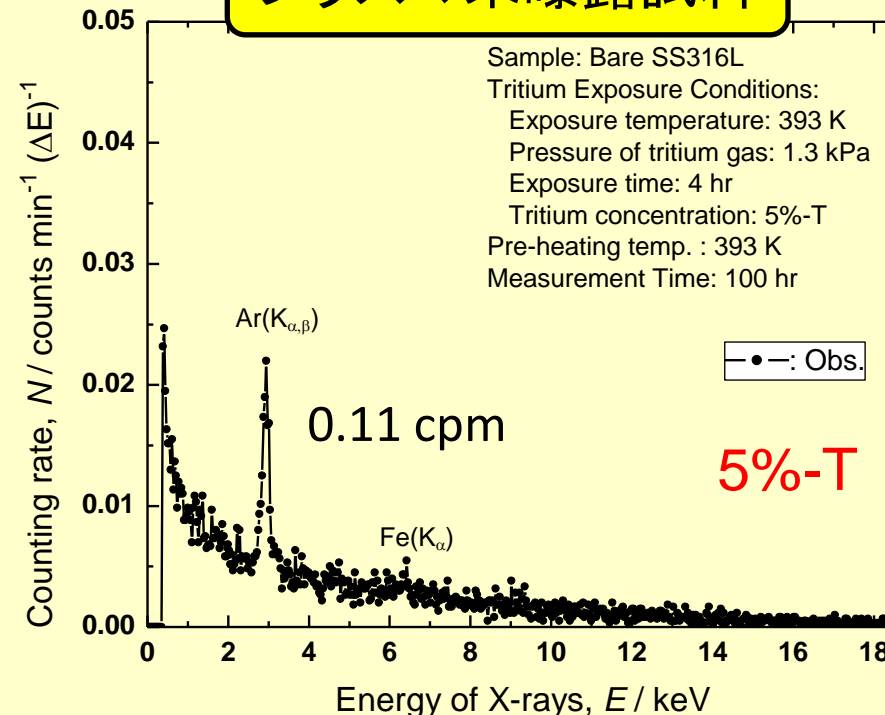
[V] トリチウム測定 : BIXS法(Ar雰囲気)



プラズマ曝露試料



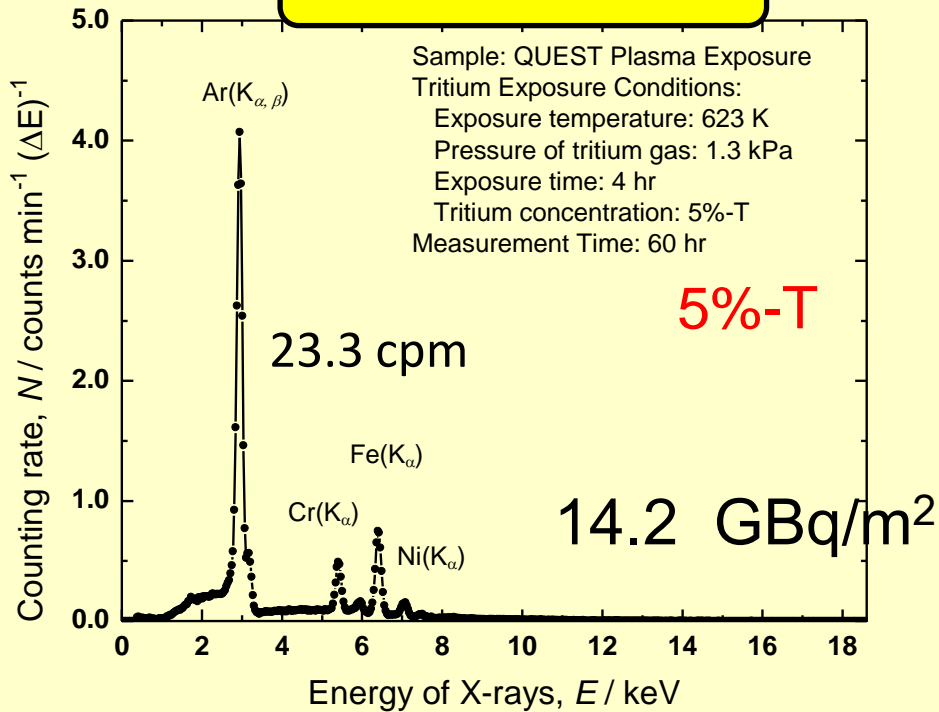
プラズマ未曝露試料



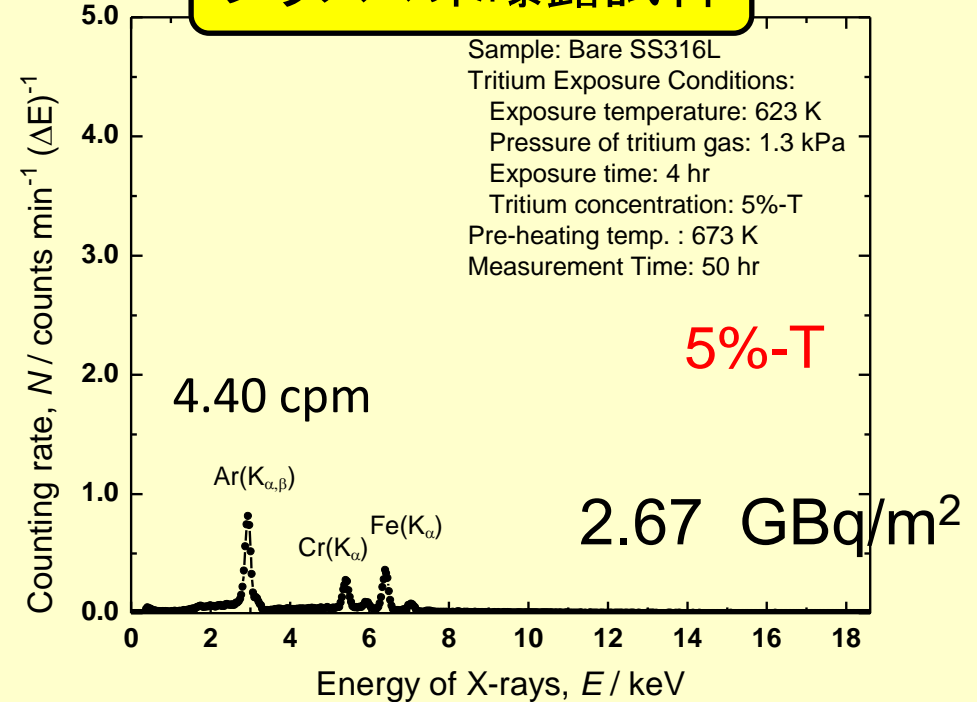
低温条件で加熱排気・トリチウム曝露した時に観測されたX線スペクトル
(加熱排気: 393 K、トリチウム曝露: 393 K)

- ・プラズマ曝露試料: 122 MBq/m²、 プラズマ未曝露試料: 66.9 MBq/m²
- ・プラズマ曝露試料の保持量は未曝露試料の2倍程度: 表面積の影響(?)
- ・制動X線強度が極めて弱い: 材料内部への溶解は殆どない。

プラズマ曝露試料



プラズマ未曝露試料



$$\frac{\text{Cr}(K_{\alpha})}{\text{Fe}(K_{\alpha})} = 0.56$$

高温条件で加熱排気・トリチウム曝露
(加熱排気: 673 K、トリチウム曝露: 623 K)

$$\frac{\text{Cr}(K_{\alpha})}{\text{Fe}(K_{\alpha})} = 0.65$$

・プラズマ曝露試料

Ar(K_α)の強度: 5倍以上

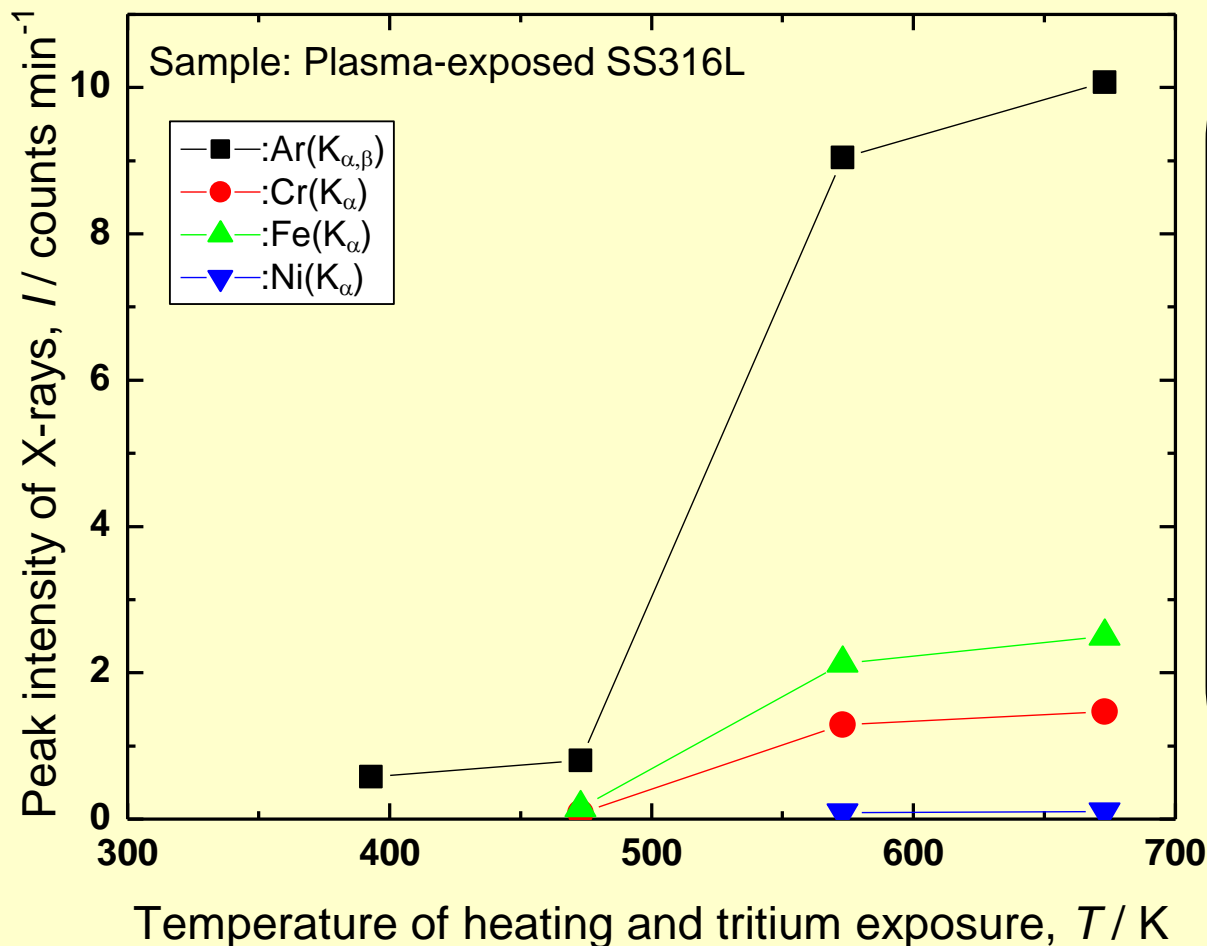
新たな特性X線ピークの出現: Cr(K_{α,β}), Fe(K_{α,β})

Cr(K_α)/Fe(K_α): プラズマ曝露試料 < 未曝露試料

・表面トリチウム濃度は高いが、深さ分布は浅い。

トリチウム保持に対する加熱処理温度の影響 — 加熱排気とトリチウム曝露温度が同じ —

プラズマ曝露試料



- ・加熱排気・ガス曝露温度の上昇により保持量が増加

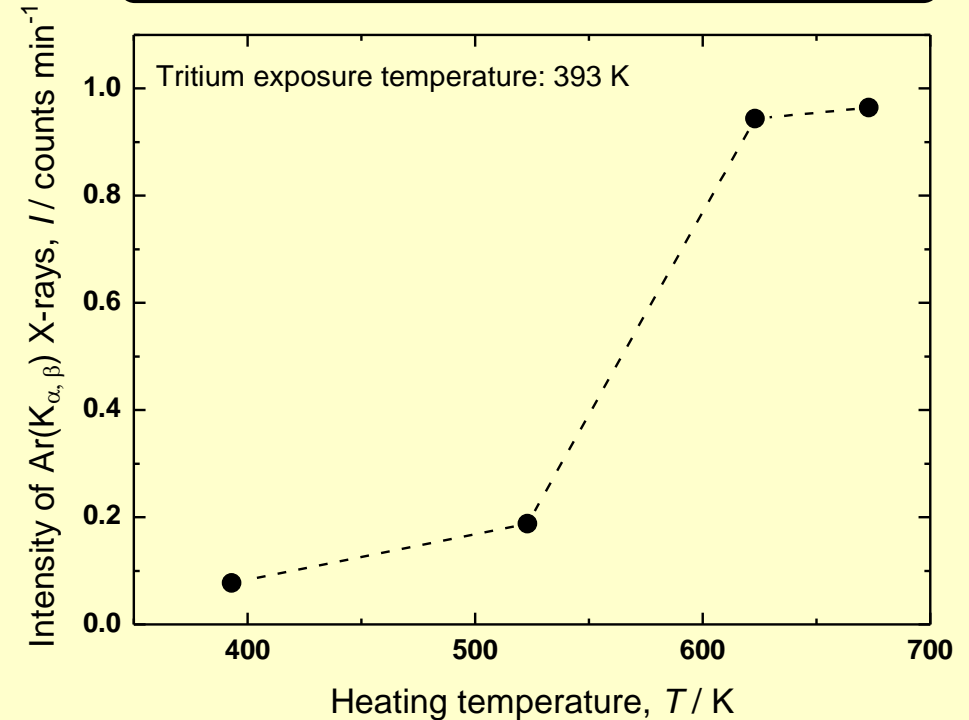
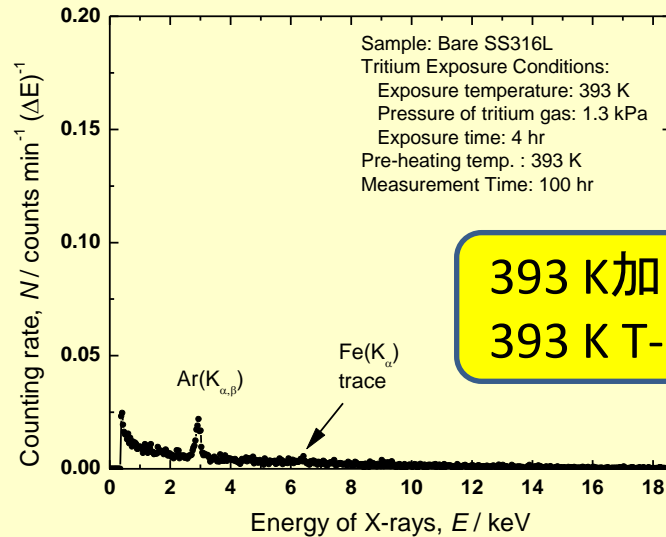
- ・ 573 K付近を境にして表面層及び内部のトリチウム量が急激に増大

- ・ 保持量の増加：加熱排気温度とガス曝露温度の何れか？

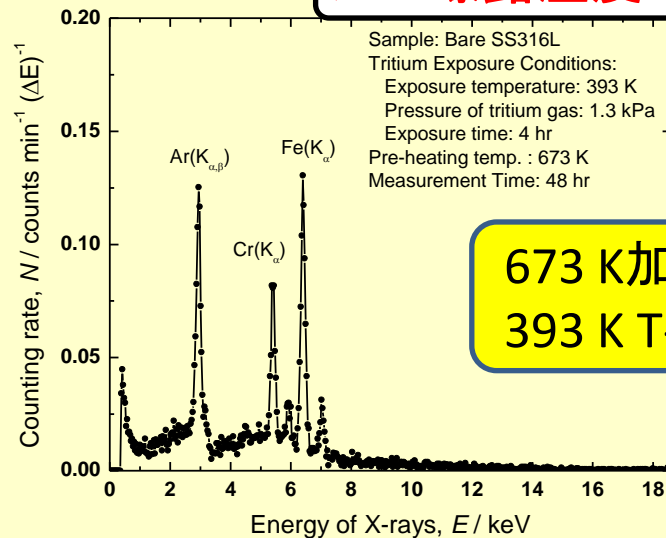
(試料：2016年春・夏プラズマ実験に曝露)

プラズマ未曝露試料でのトリチウム保持量変化 —加熱排気温度を変化、ガス曝露温度を固定(393 K)—

トリチウムガス曝露温度: 393 K



ガス曝露温度が同じ!



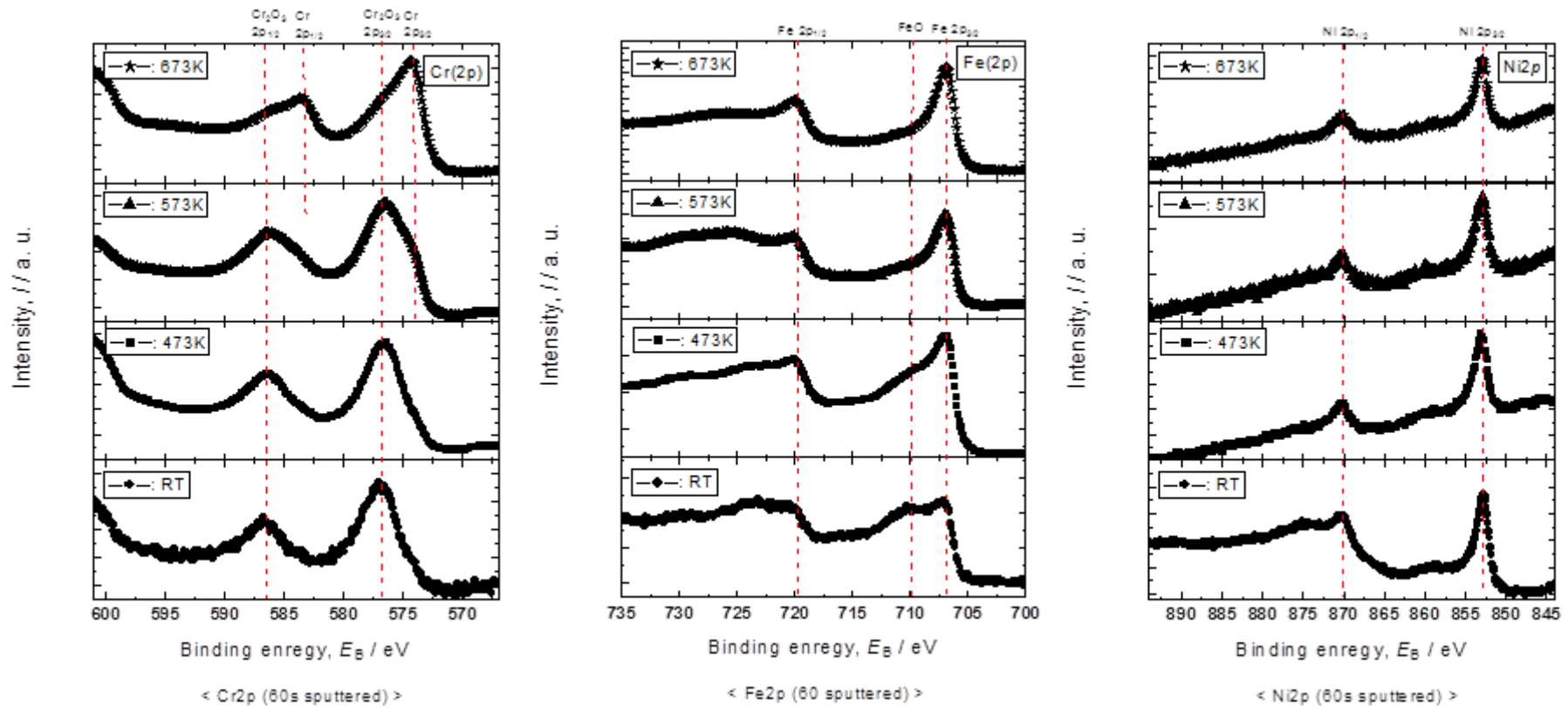
673 K加熱排気
393 K T-曝露

1. トリチウム保持量はガス曝露温度が同じでも加熱排気温度に左右される。
2. 623 Kでの加熱排気により保持量が急激に増加した。即ち、吸着・吸収に関わる活性サイトの出現を示唆している。

Sample: non-exposed SS316L

XPSによるSS316L試料の表面分析

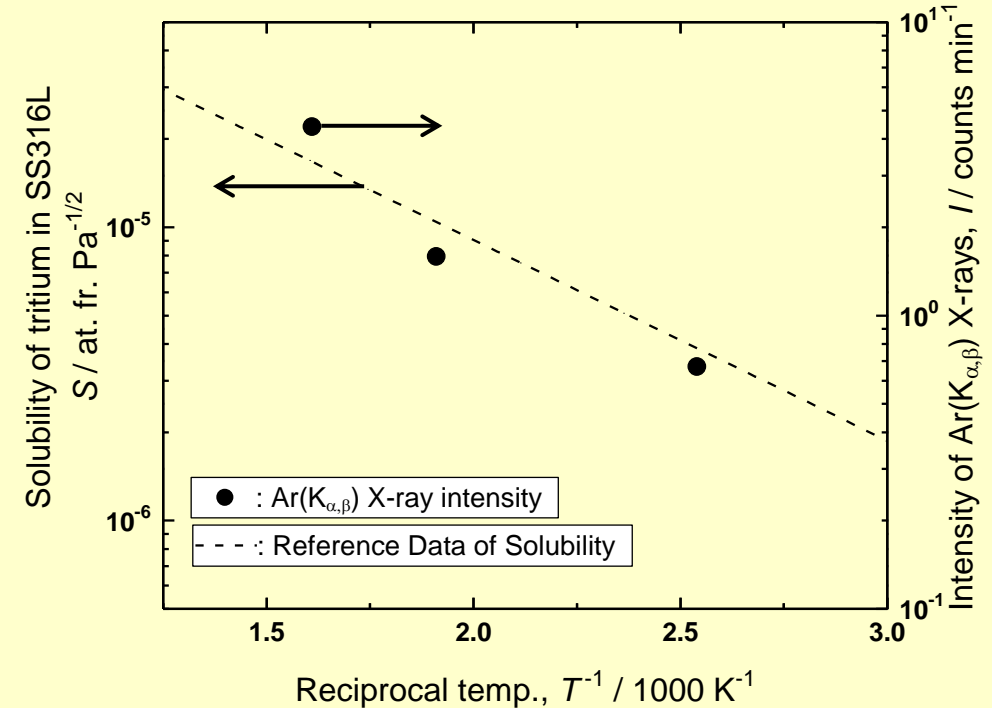
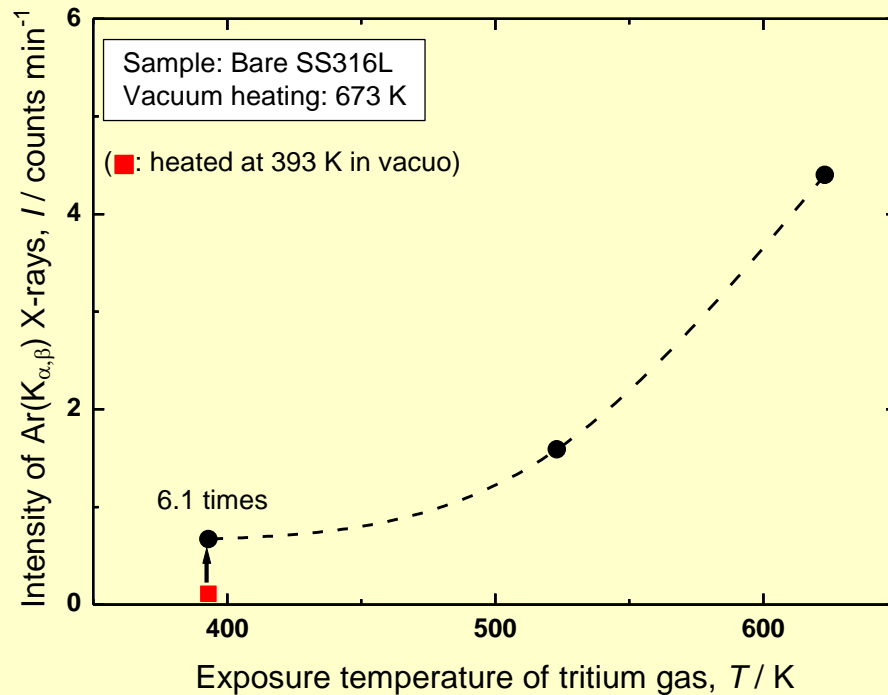
-加熱排気に伴う表面状態の変化(60s スパッタリング後)-



60秒のスパッタリング(数 nmのスパッタリング)後の表面状態は大きく変化、

- ☞ Cr: 573 Kで金属状態のCrが出現し始めた、
- ☞ Fe: 室温で金属状態のFeが認められ、573 Kでほぼ還元、
- ☞ Ni: 室温で金属状のNiが観測される

プラズマ未曝露試料でのトリチウム保持量変化 —加熱排気温度固定(673 K)、ガス曝露温度を変化—



Degassing temperature: 673 K

トリチウム保持量はガス曝露温度の上昇とともに増加し、不連続性は観測されなかった。

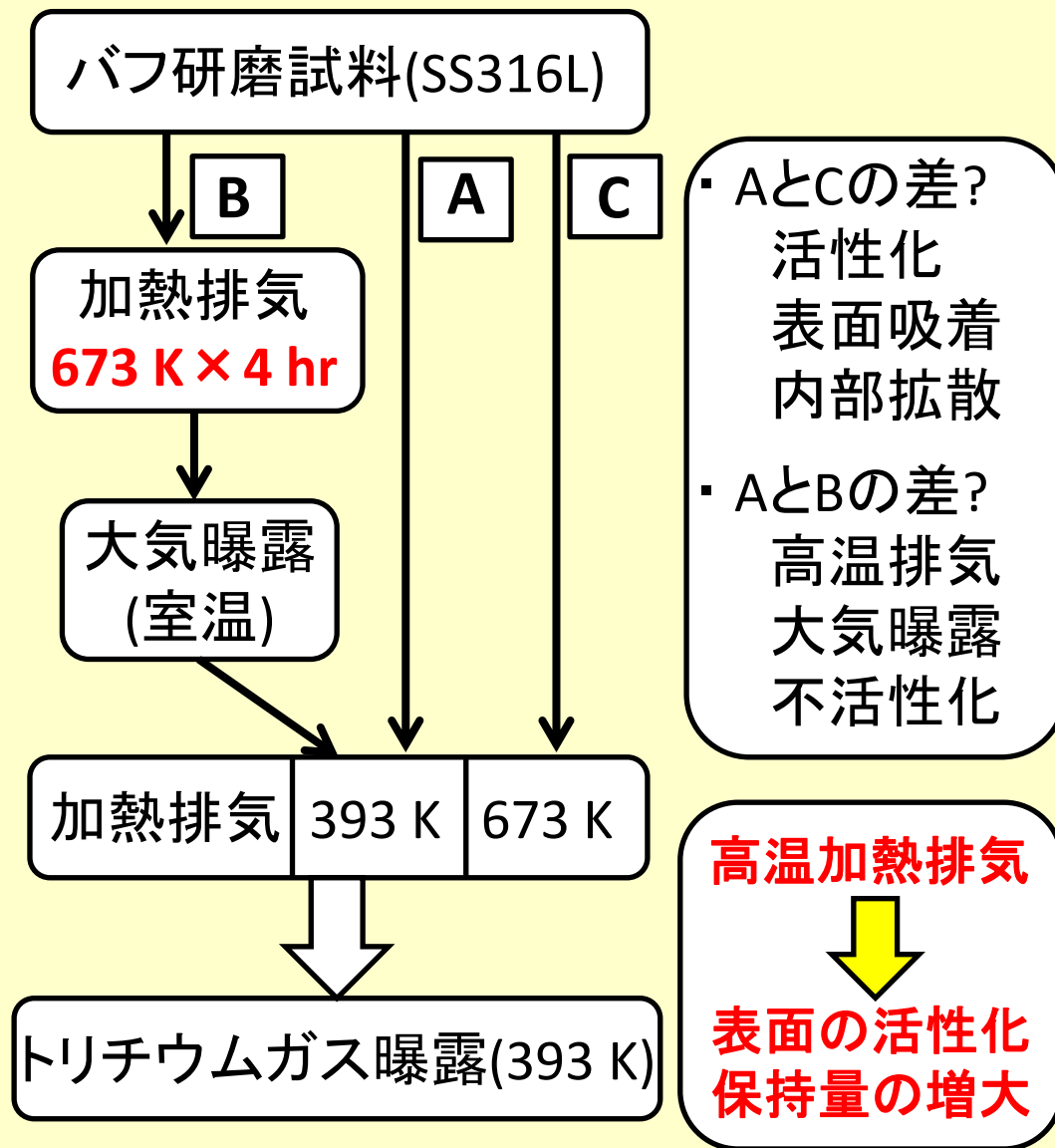
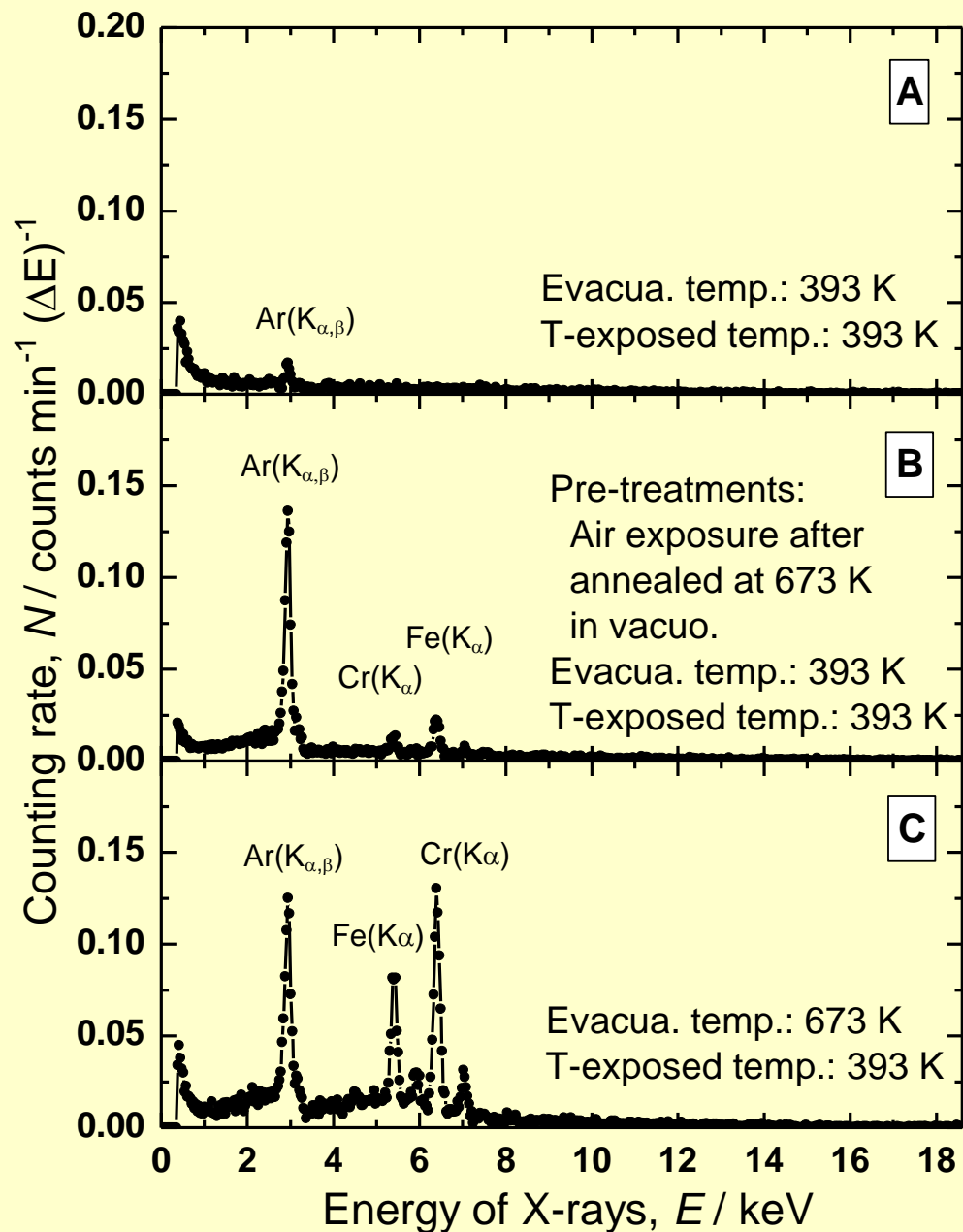
393 Kでの保持量の不一致:
加熱排気時の温度の相違による影響

Solubility of tritium in SS316L:

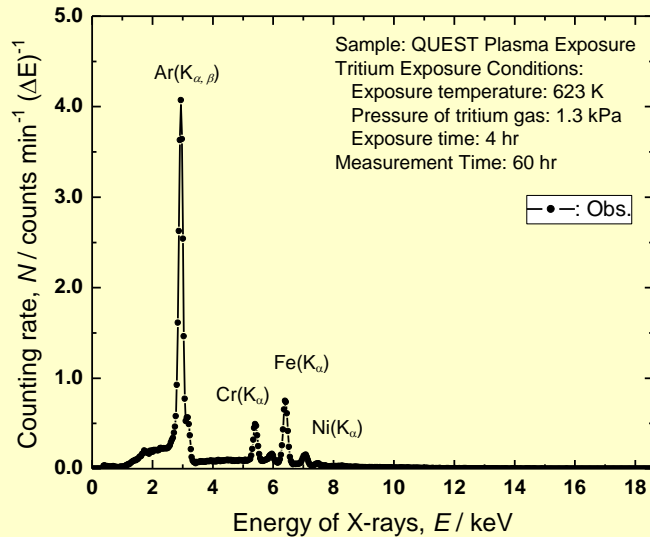
$$S [at.fr.Pa^{1/2}] = 5.8 \times 10^{-6} p^{1/2} \exp(-13.1 [kJ/mol]/RT)$$

(Ref.) F. Reiter, K.S. Forcey, and G. Gervasini, "A COMPILATION OF TRITIUM-MATERIAL INTERACTION PARAMETERS IN FUSION REACTOR MATERIALS", EUR 15217 EN, (1993)

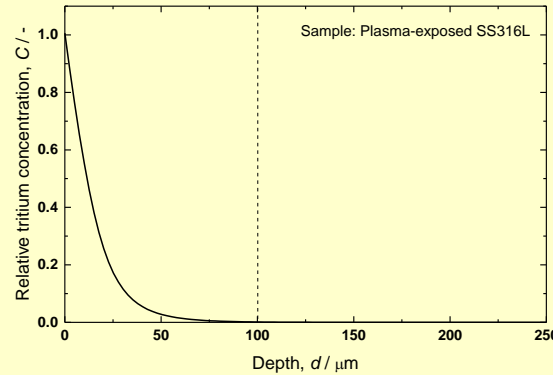
トリチウム保持量の温度依存性は溶解度の温度依存性と同様の傾向。



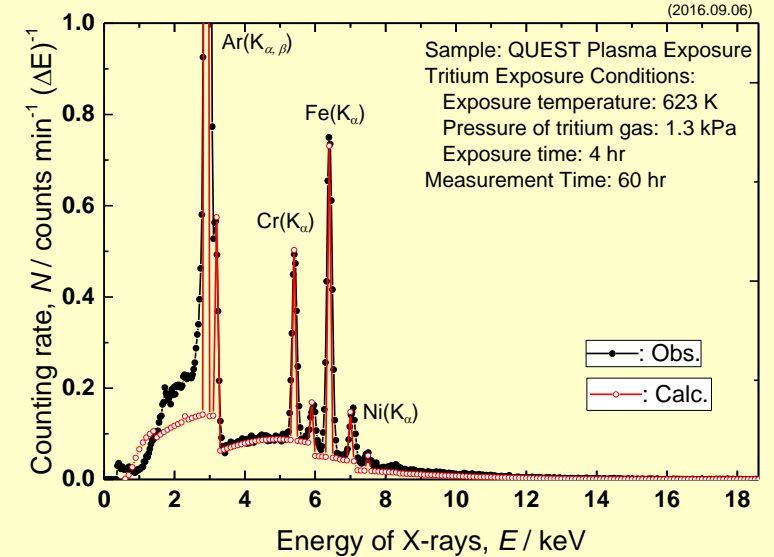
計算機シミュレーションにより推定されたトリチウム深さ分布 — ガス曝露温度：623 K —



プラズマ曝露試料

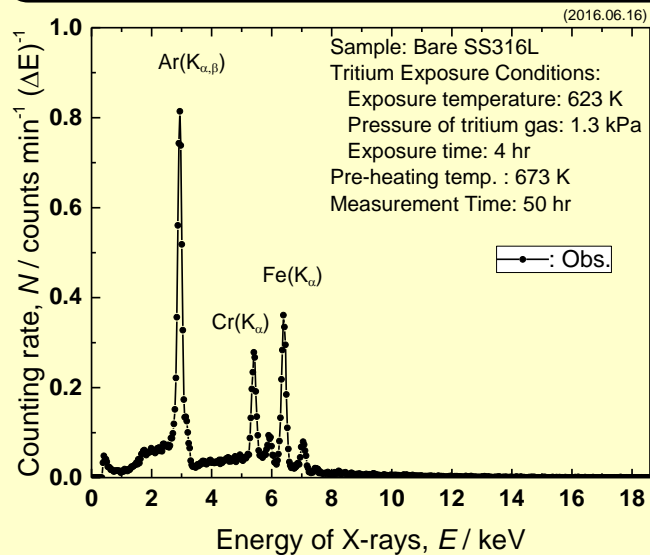


Depth profile used for analysis of the x-ray spectrum observed for plasma-exposed sample.

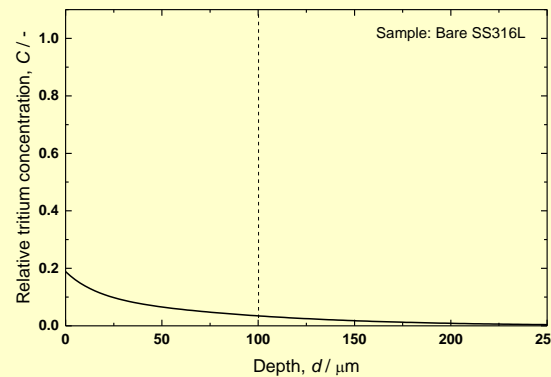


SS316L中でのβ線の脱出深さ
= 0.22 μm (5.7 keV)

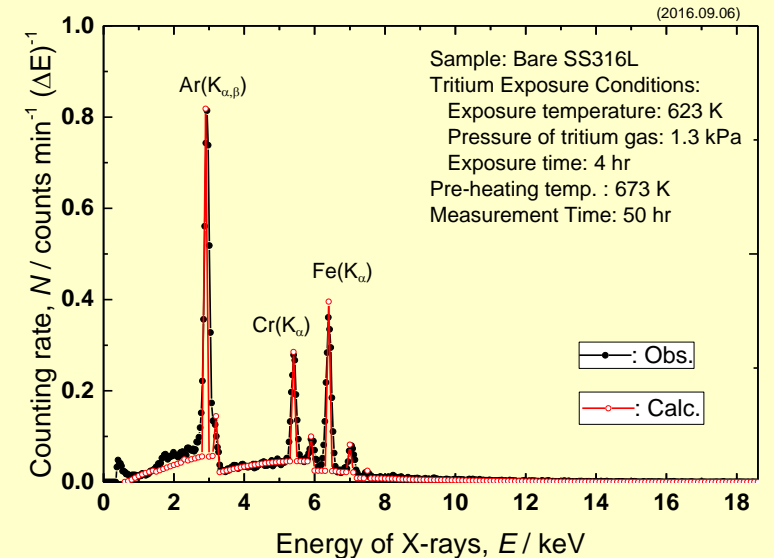
14.2 GBq/m²



末曝露試料

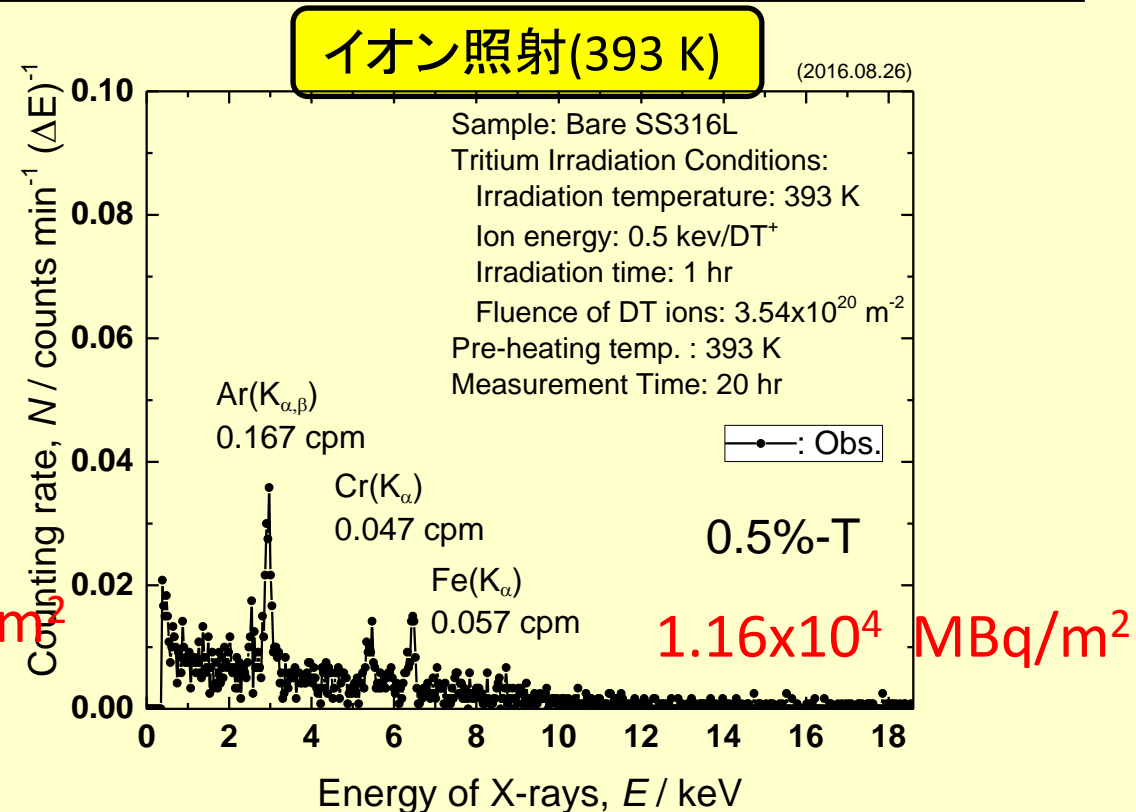
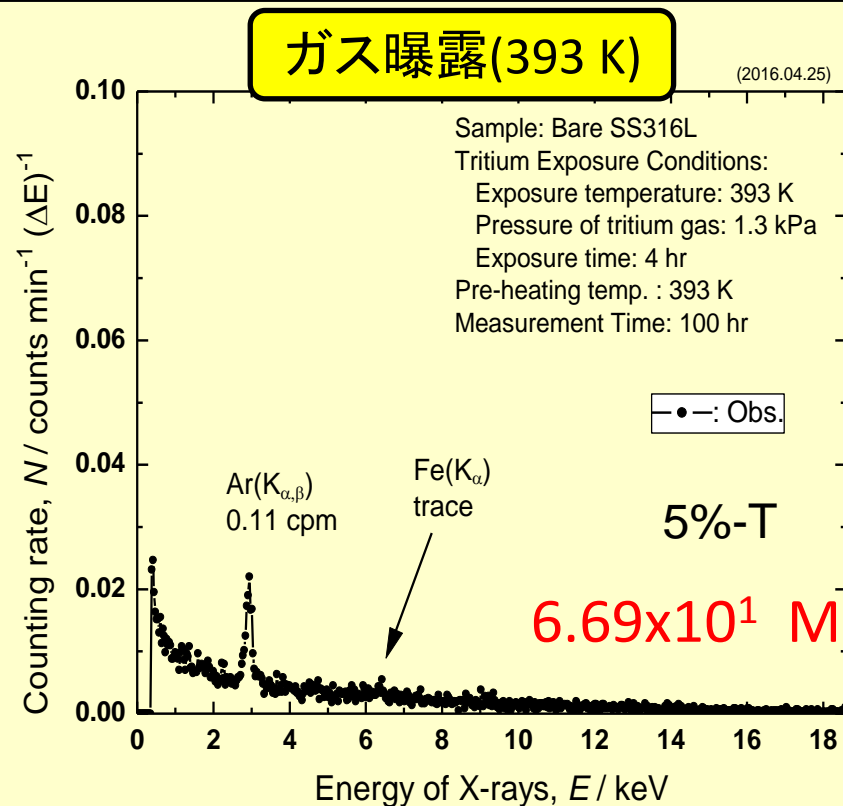


Depth profile used for analysis of the X-ray spectrum observed for non-exposed sample.



2.67 GBq/m²

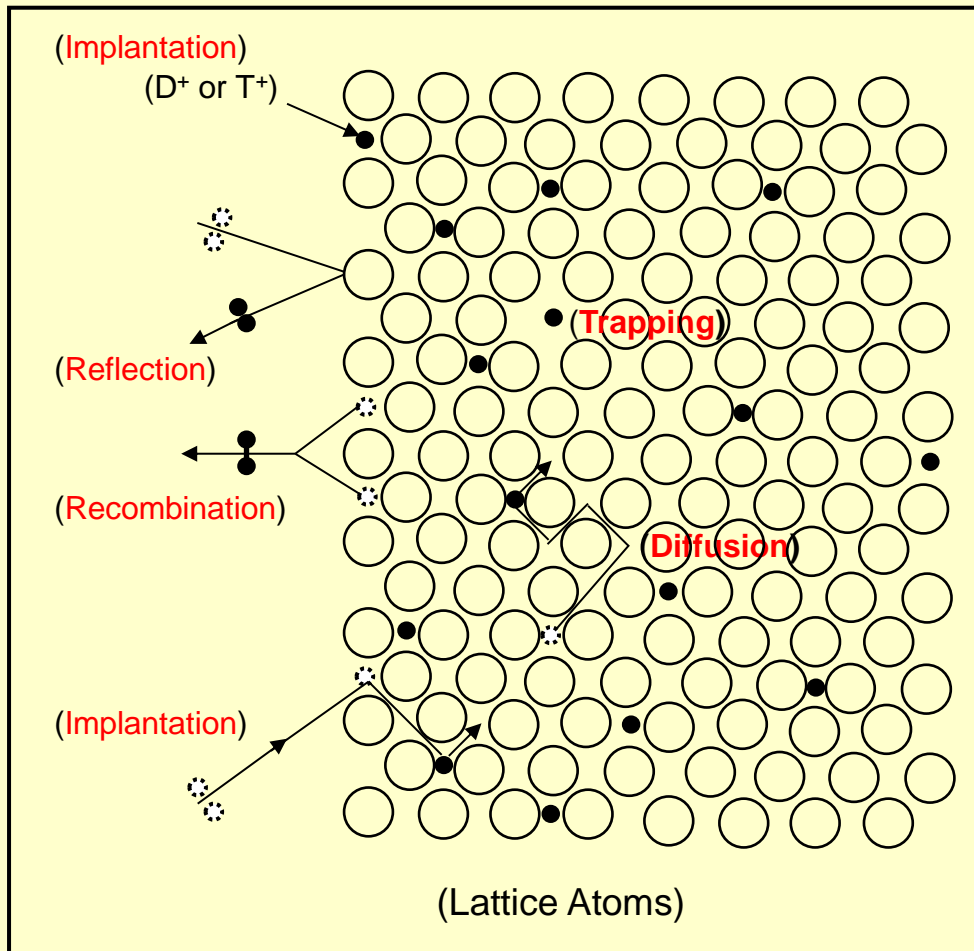
ガス曝露とイオン照射の相違



- ・1時間照射試料でもガス曝露に比べ約170倍の表面トリチウム濃度が観測された。
- ・照射試料でも制動X線ピークの強度は極めて小さく、殆どのトリチウムが表面層近くに保持されていることを示している。
- ・照射試料ではCr(K_{α})及びFe(K_{α})ピークが明瞭に観測され、Cr(K_{α})/Fe(K_{α})=0.82であり、表面層のCr濃度はバルクより大きくなっていることを示唆している。

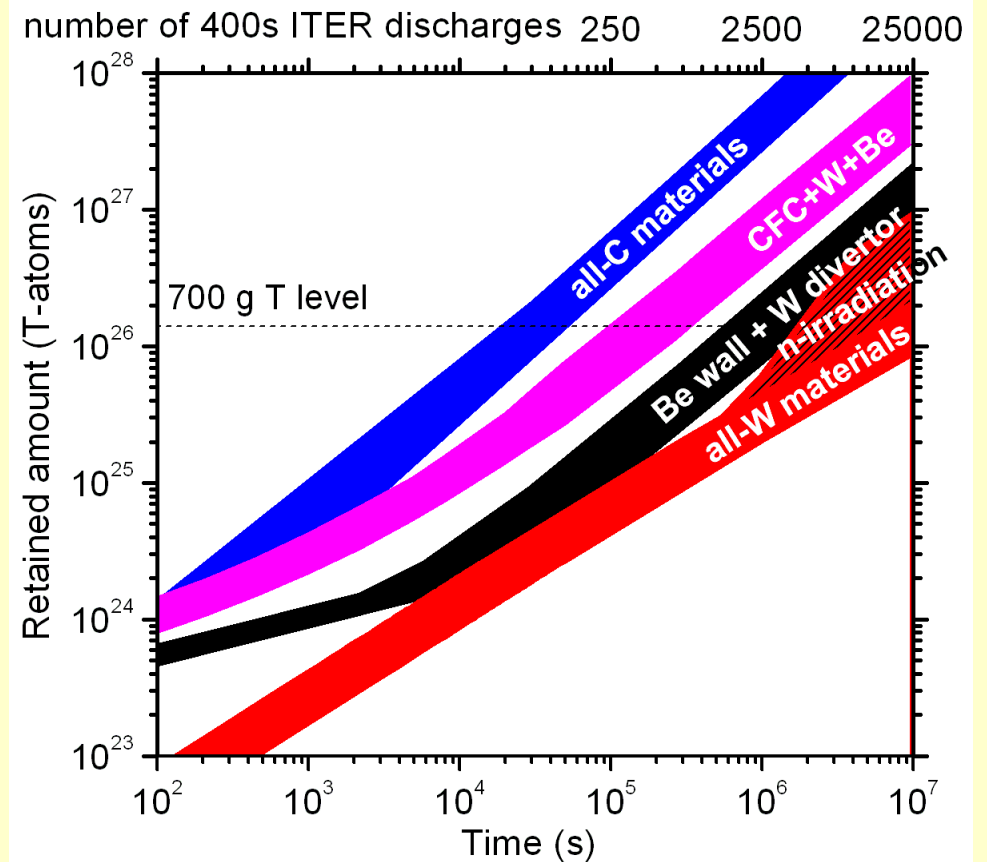
- (1) QUESTプラズマ曝露及び未曝露のステンレス鋼 (SS316L) 試料にトリチウムガスを種々の条件で曝露し、トリチウムの保持挙動をBIXS法により調べた。
- (2) プラズマ曝露によりガス曝露温度に関係なく未曝露試料よりもトリチウム保持量が大きく増大した。この原因の一つとして堆積層の形成による表面積の増大が考えられる。また、保持量はガス曝露前の試料の加熱排気温度に強く依存し、573 K以上での加熱排気により大きく増大した。
- (3) 高温での加熱排気は、表面不純物が除去されてトリチウムの解離吸着サイの形成、即ち、吸着・吸収に対する表面の活性化を生じ、表面層への吸着・吸収のみならず内部溶解も生じ、保持量の増大をもたらしたと考えられる。
- (4) 但し、ガス曝露前に高温で加熱排気しても一旦大気に晒されるとその後の加熱排気条件が同じでも表面状態の変化により内部溶解は大きく阻害された。
- (5) 観測されたX線スペクトルの数値シミュレーションによってトリチウム深さ分布を解析したところ、高温でのガス曝露でも深さ分布に相違があることが示唆された。

ご清聴ありがとうございました



Drawing of the various ion-PFM's interactions.

J. Roth et al., Plasma Phys Control Fusion, **50**(2008)103001

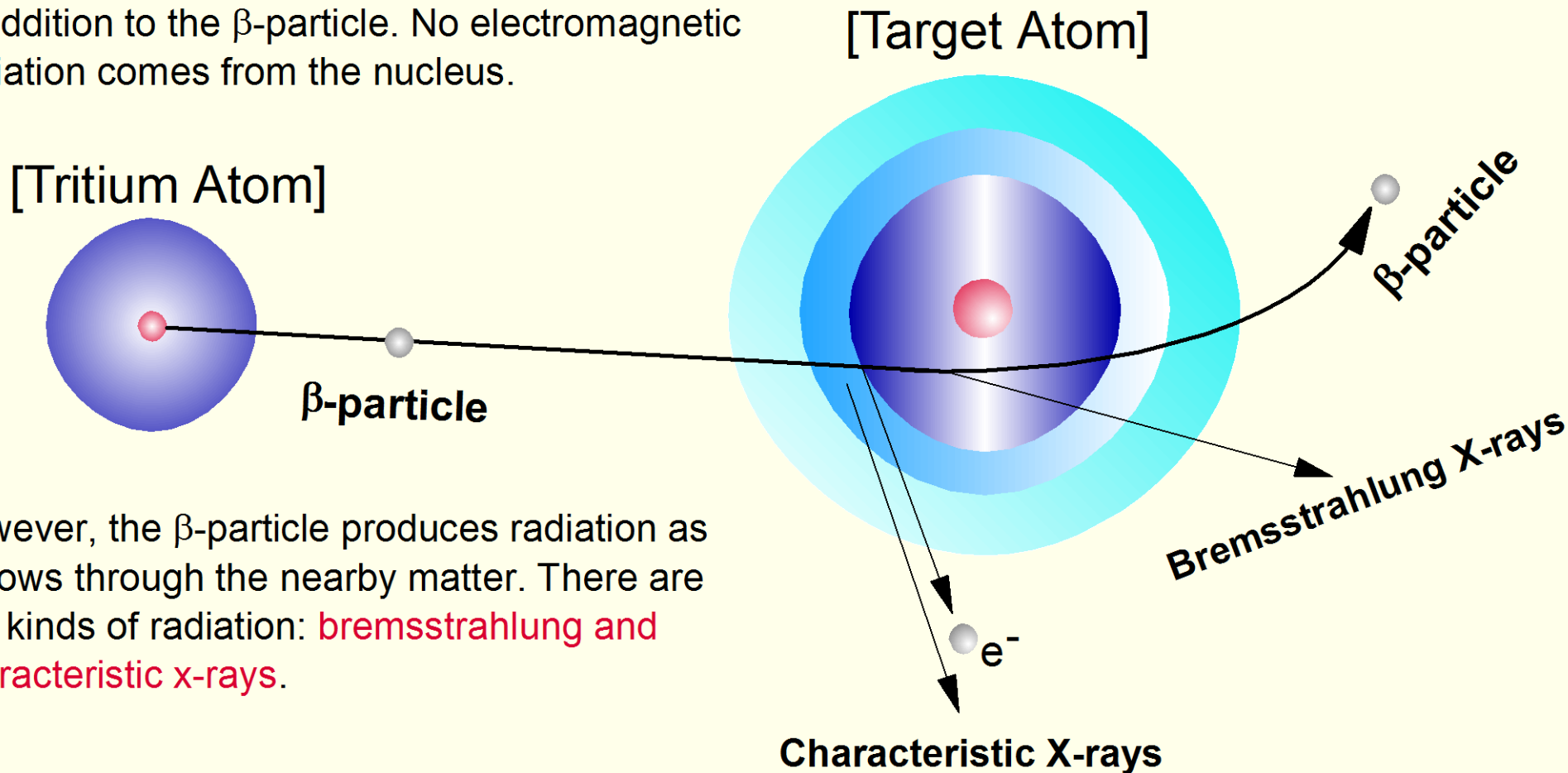


Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures.

核融合炉におけるトリチウム-材料相互作用に関する研究は以下の観点より不可欠である。
 (1)核融合炉の定常運転、(2)トリチウムインベントリーの低減、(3)核融合炉における廃棄物の安全管理など。

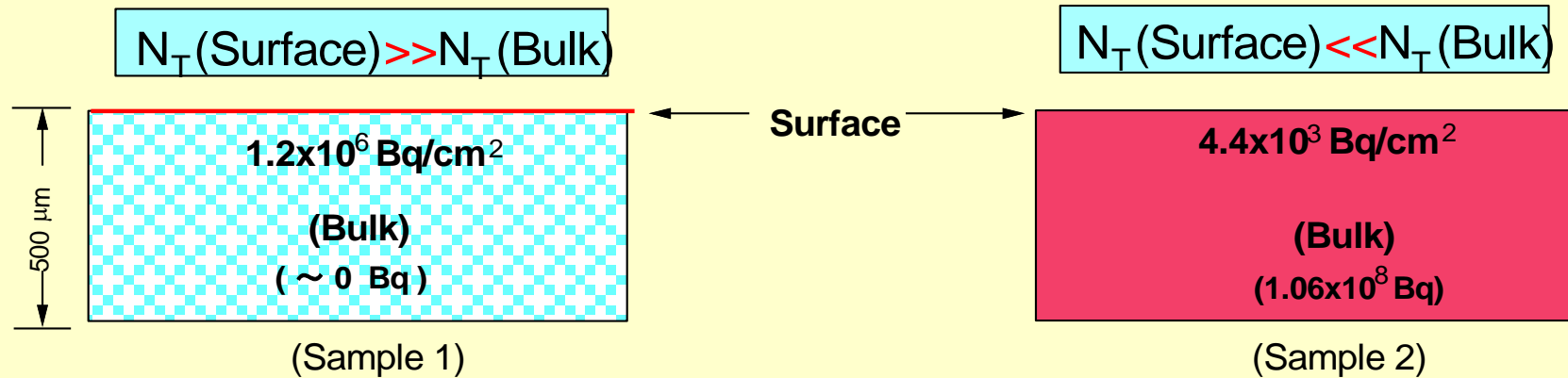
Interactions between β -particle and nucleus

Tritium is unusual in not emitting a gamma ray in addition to the β -particle. No electromagnetic radiation comes from the nucleus.



However, the β -particle produces radiation as it plows through the nearby matter. There are two kinds of radiation: **bremsstrahlung** and **characteristic x-rays**.

Penetration power of X-rays induced by β -rays is remarkably higher than that of original β -rays !



Sample 1: most of tritium is retained on a sub-surface layer.

Sample 2: surface activity of tritium is low, but uniformly distributes in the bulk.

Thus, surface activity of sample 1 is much higher than that of sample 2, but the total amount of tritium in sample 1 is much lower than that of sample 2.

If we have measured these samples by using a conventional β -ray detection method, we may misunderstand about safety of tritium.

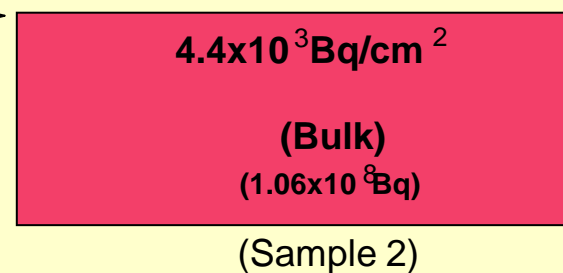
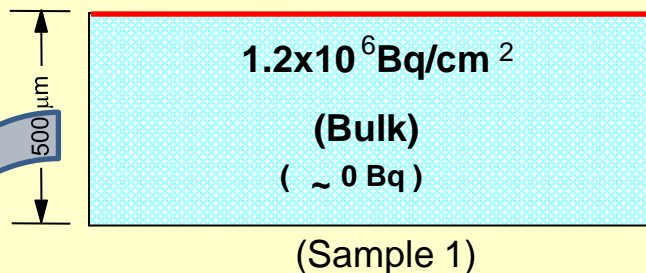
Escape depth of β -rays is very short in a solid material, whereas penetration depth of X-rays induced by β -rays is about 1000 times longer than that of β -rays.

Thus, utilization of X-rays is advantage for evaluation of tritium retention in a sub-surface layer and/or bulk.

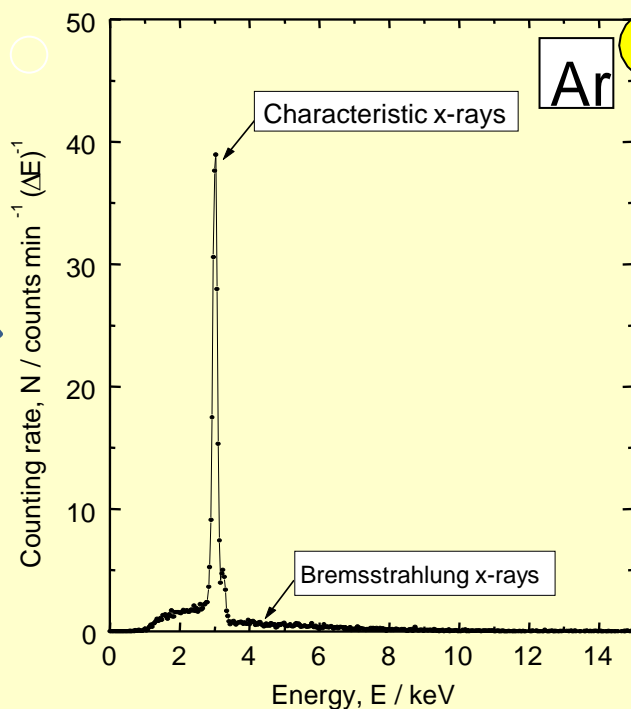
X線スペクトルの強度と形状に対するトリチウム濃度分布の影響 — 高濃度・表面偏析の場合 —

$N_T(\text{Surface}) \gg N_T(\text{Bulk})$

$N_T(\text{Surface}) \ll N_T(\text{Bulk})$



Surface



X-ray intensities depend on
(1) amount of tritium
(2) depth profile of tritium

<<X線スペクトルの特徴>>

- ・主としてトリチウムが表面層($<1 \mu\text{m}$)にのみ存在する場合には、アルゴンの特性X線が強く、制動X線は弱い。
- ・アルゴンの特性X線ピーク $\text{Ar}(K_\alpha)$ 強度は表面層のトリチウム量に比例する。
- ・制動X線スペクトルの形状はトリチウムの深さ分布に依存する。
- ・合金材料の場合には複数の特性X線ピークも観測される。

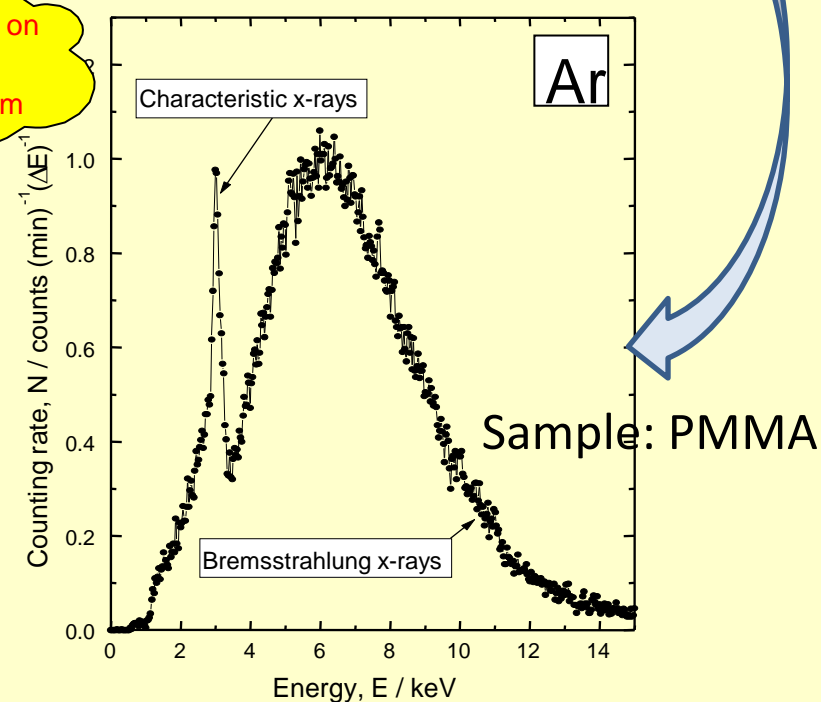
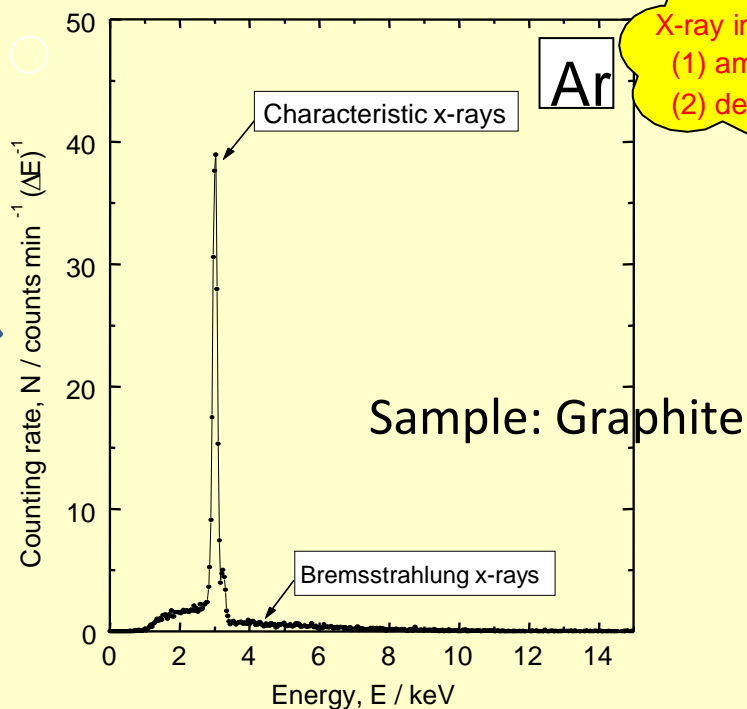
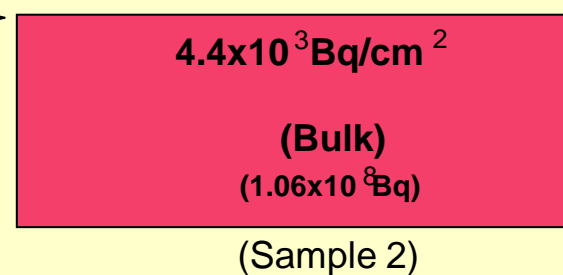
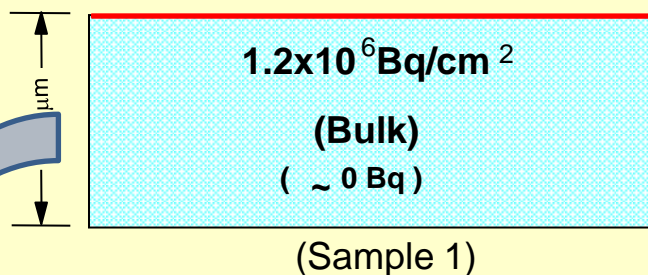
DT+/黒鉛試料で観測された
X線スペクトル

X線スペクトルの形状と強度に対するトリチウム濃度分布の影響

— 低濃度・均一分布の場合：炭素系材料 —

$N_T(\text{Surface}) \gg N_T(\text{Bulk})$

$N_T(\text{Surface}) \ll N_T(\text{Bulk})$

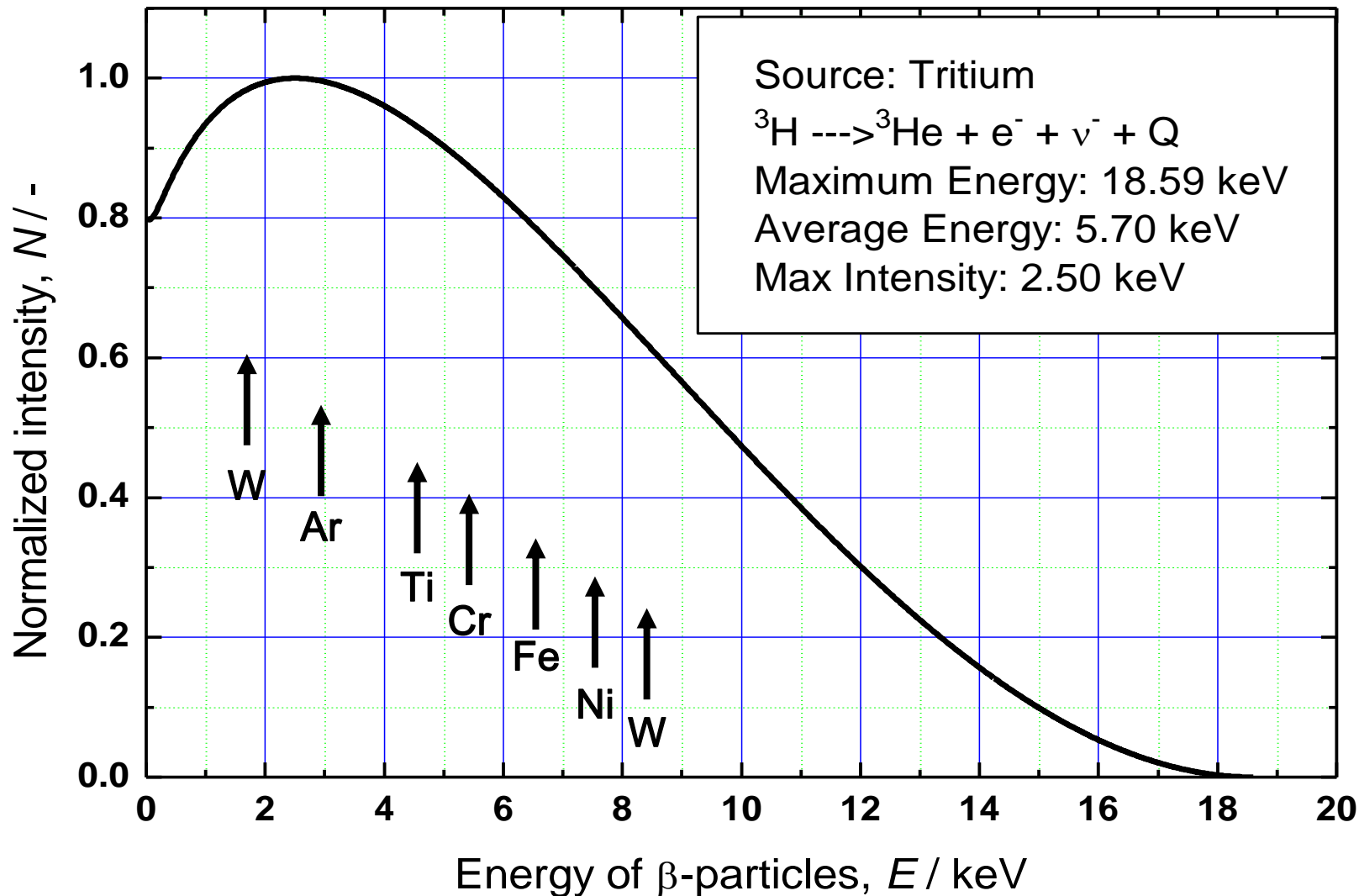


X-ray intensities depend on
(1) amount of tritium
(2) depth profile of tritium

- ・トリチウム深さ分布の違いがX線スペクトルに明確に現われる。
トリチウム深さ分布の評価にも応用可能

β⁻線との相互作用によって放出される特性X線の例

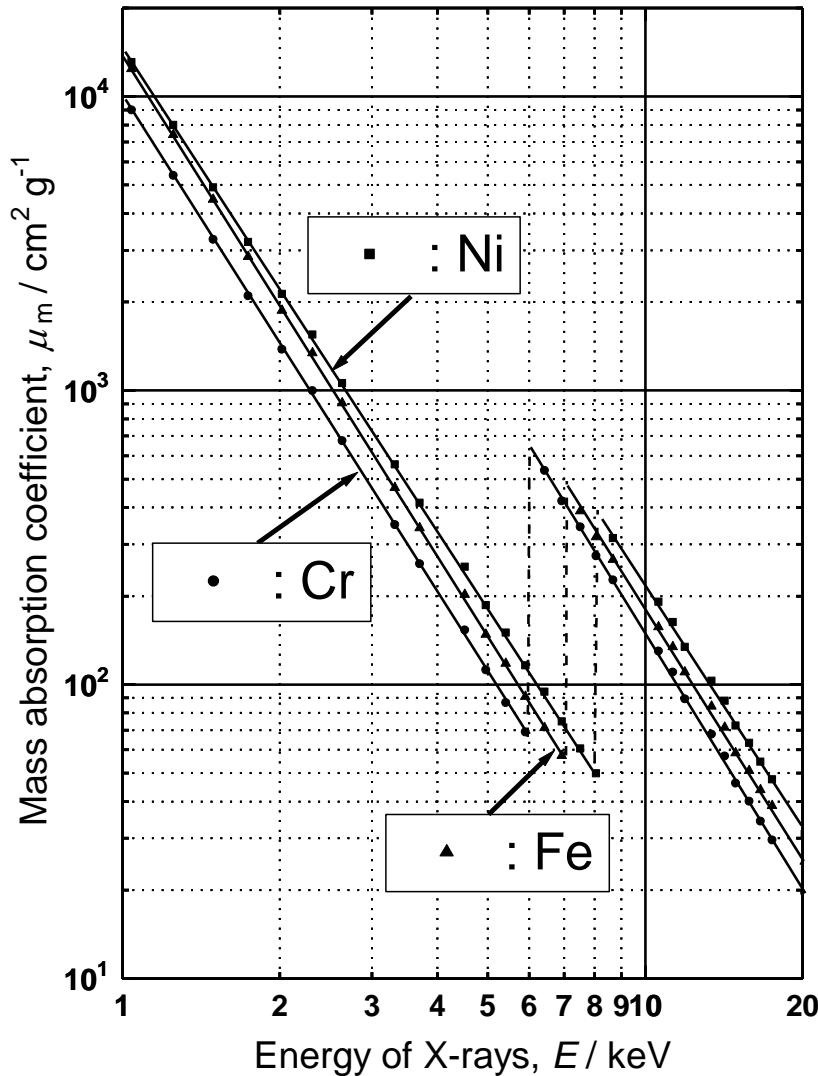
特性X線の例



- W(M_{α}):
1.77 keV
- Ar($K_{\alpha, \beta}$):
2.96, 3.19 keV
- Ti($K_{\alpha, \beta}$):
4.51, 4.93 keV
- Cr($K_{\alpha, \beta}$):
5.41, 5.95 keV
- Fe($K_{\alpha, \beta}$):
6.40, 7.06 keV
- Ni($K_{\alpha, \beta}$):
7.48, 8.26 keV
- Cu($K_{\alpha, \beta}$):
8.05, 8.91 keV
- W(L_{α}):
8.40 keV

β線スペクトルと各種元素の特性X線エネルギー

ステンレス鋼の主成分に対するX線の吸収端及び 質量吸収係数のエネルギー依存性



吸収端:

Cr(K-Abs. Edge): 5.9888 keV

Cr(L_{β3,4}): 0.654 keV

Fe(K-Abs. Edge): 7.1112 keV

Fe(L_{β3,4}): 0.792 keV

Ni(K-Abs. Edge): 8.3316 keV

Ni(L_{β3,4}): 0.941 keV

質量吸収係数のエネルギー依存性

$$\mu_m(\text{Cr}) = 9579 E^{-2.76143}$$

(1.00 < E < 5.99 keV)

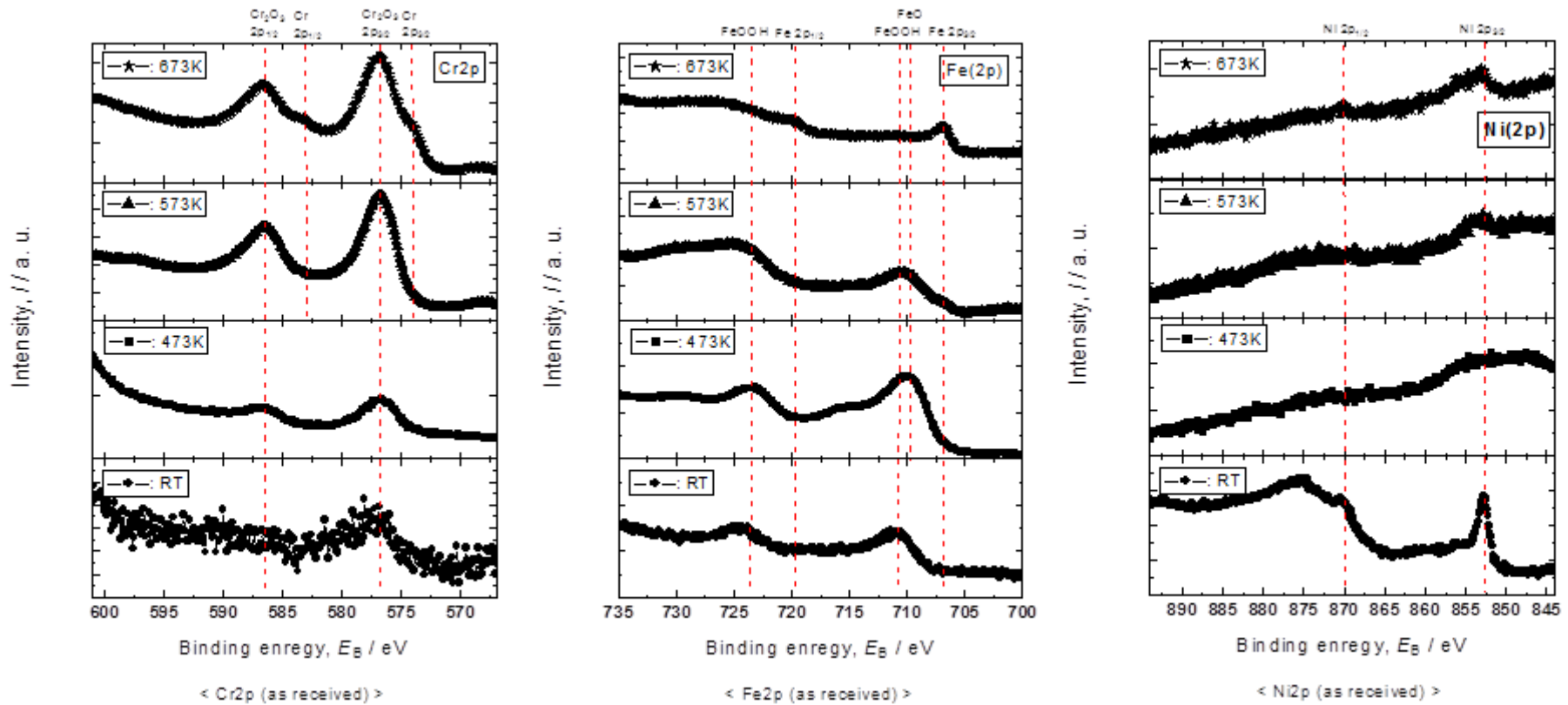
$$\mu_m(\text{Fe}) = 13885 E^{-2.8293}$$

(1.00 < E < 7.11 keV)

$$\mu_m(\text{Ni}) = 14616 E^{-2.71803}$$

(1.00 < E < 8.33 keV)

XPSによるSS316L試料の表面分析 - 加熱排気に伴う表面状態の変化 -



加熱排気の温度上昇と共に、

☞ Cr: 673 Kで金属状態のCrが出現、

☞ Fe: 573 Kで金属状態のFeが出現し始め、673 Kで完全に還元、

☞ Ni: 室温の状態では金属状のNiが観測され、温度上昇に伴って金属的性質が一旦消失