

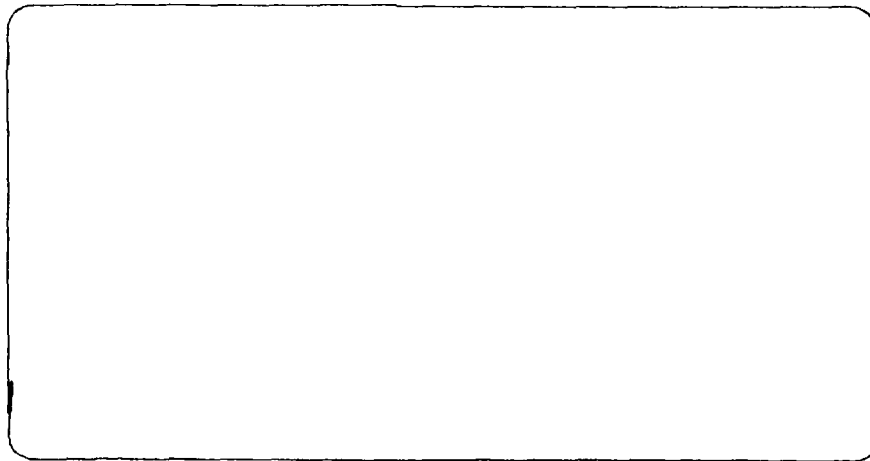


JP9611297

UTNL-R



UTNL-R--335
JP9611297



東京大学工学部附属原子力工学研究施設

Nuclear Engineering Research Laboratory

Faculty of Engineering, University of Tokyo

東京大学工学部附属原子力工学研究施設は、研究及び調査結果、教育用資料、業務報告及び業務資料の各報告書を、それぞれの通しナンバーを付して不定期に刊行しております。

1. 研 究 報 告 UTNL-R (淡青色表紙)
2. 教 育 用 資 料 UTNL-E (ベージュ色表紙)
3. 業 務 資 料 報 告 UTNL-D (灰 色)

これらの資料は関係者間での利用を主目的としており引用転載は著者にお問い合わせ下さい。

The contents of the reports may not be quoted or referred to without author's permission.

弥生研究会：
第6回「核融合炉燃料サイクルの基礎過程」研究会
(第3回
「核融合燃料材料相関基礎」研究専門委員会)
報告書

1996年 3 月25日開催

はじめに

本報告書は、平成 8 年 (1996 年) 3 月 25 日に東京大学工学部・工学系研究科 (東京・本郷) において開催された弥生研究会「第 6 回核融合炉燃料サイクルの基礎過程研究会」の講演資料を集録するものです。本研究会は、日本原子力学会「核融合燃料材料相関基礎」研究専門委員会 (主査; 名大工・森田 健治 教授) の第 3 回定例会としても催されました。弥生研究会としては、1986 年 7 月に第 1 回が開かれた「第一壁表面現象研究会」から引き続いて毎年開かれている核融合炉燃料工学に関する一連の研究会の一環として位置付けられます。今回は、本年 8 月 21～23 日に水戸で開催される国際ワークショップ「量子エネルギーシステムにおける界面効果 (主催; 東京大学工学部附属原子力工学研究施設、協賛; 日本原子力学会、プラズマ・核融合学会、組織委員長; 山脇 道夫 教授)」の「核融合エネルギーシステムにおける界面効果」に関するセッションの準備会的性格を有するもので、その方向付けとなるべく講演 6 件ならびにコメントを 1 件お願いしました。今後、各分野での研究開発の発展の上で、本研究会の議論が何ほどかの有益な刺激となりうるならば、企画者として誠に幸いなことと存じます。

本研究会に御協力、御参加いただいた各位に感謝申し上げたいと存じます。

1996 年 4 月

東京大学工学部附属
原子力工学研究施設
山脇 道夫

弥生研究会;
第6回「核融合炉燃料サイクルの基礎過程」研究会

第3回「核融合燃料材料相関基礎」研究専門委員会

報告書 目次

題 目	所 属	著 者	頁
はじめに	東大工	山脇 道夫	
1. 重水素イオン注入下における Mo 中の重水素輸送	東北大金研	永田 晋二	1
2. 水素イオン照射による黒鉛の層構造変化	日立製作所	後藤 純孝	12
3. 対向材料中のトリチウム挙動	原研	奥野 健二	32
4. Basic studies of the irradiation effects of solid breeding materials	Univ. of Latvia	Juris Tiliks	42
5. 固体増殖材表面における水酸基の挙動に関する研究	東大工	田中 知 谷口 正樹	71
6. 固体増殖材表面におけるスweepガス効果	東大工	山脇 道夫 鈴木 敦士	92
7. プロトン伝導性酸化物におけるイオン注入重水素の動的挙動	名大工	土屋 文 柚原 淳司 曾田 一雄 森田 健治	113
第6回「核融合炉燃料サイクルの基礎過程」研究会プログラム			121
出席者リスト			122

重水素イオン注入下における Mo中の重水素輸送

東北大・金研

永田 晋二

目的：

- ・ 重水素イオン注入下におけるMo薄膜全体の重水素濃度分布を直接観察する。
- ・ 透過・再放出粒子束、内部の重水素濃度を測定し、拡散係数、注入面側での再結合係数を評価する。
- ・ 表面近傍の捕捉量と欠陥との関係を調べる。

試料：

1. 市販のMo薄膜（5 μm 厚）
片面にZrを数百nmスパッタ蒸着
2. FZ法で作製したMo単結晶

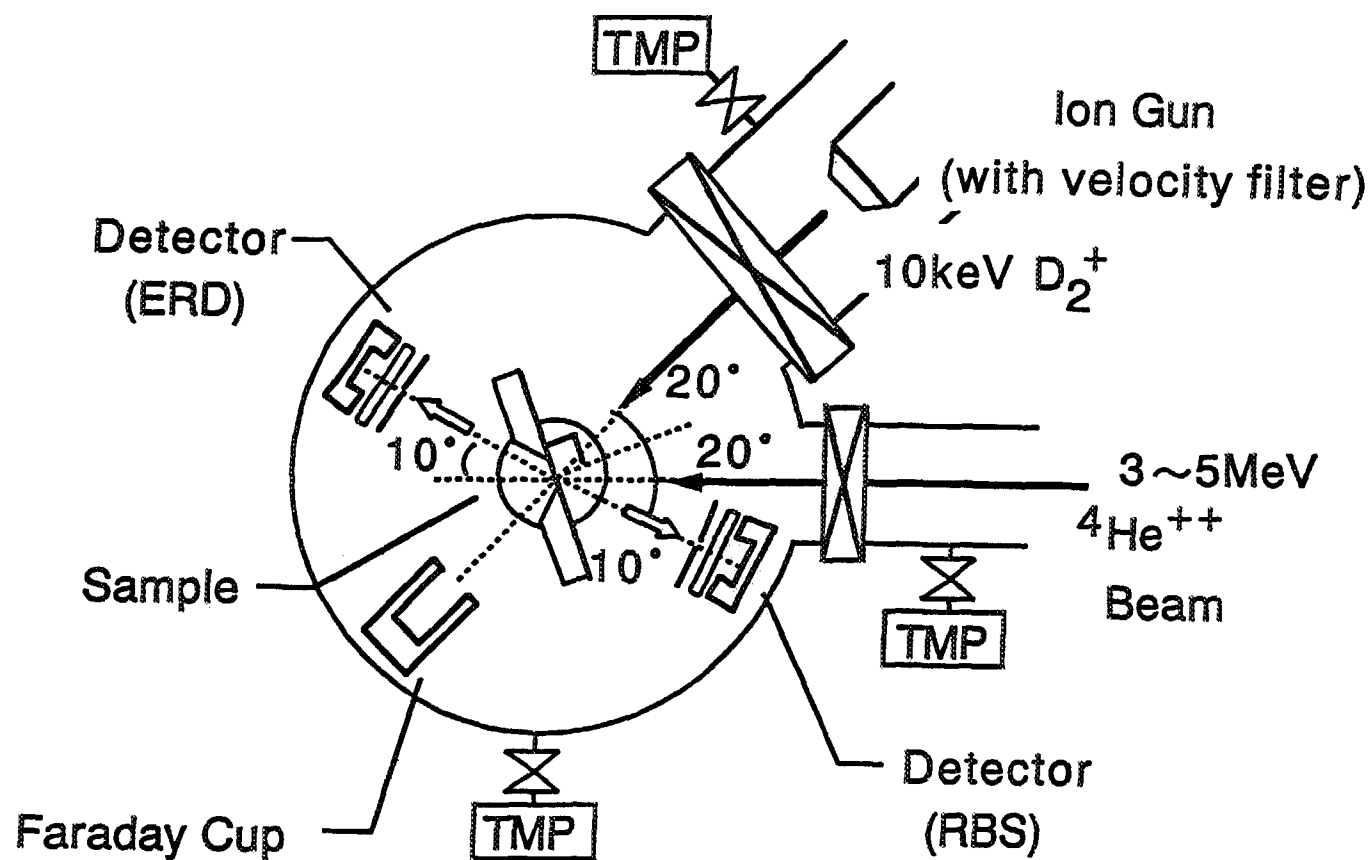
実験方法：

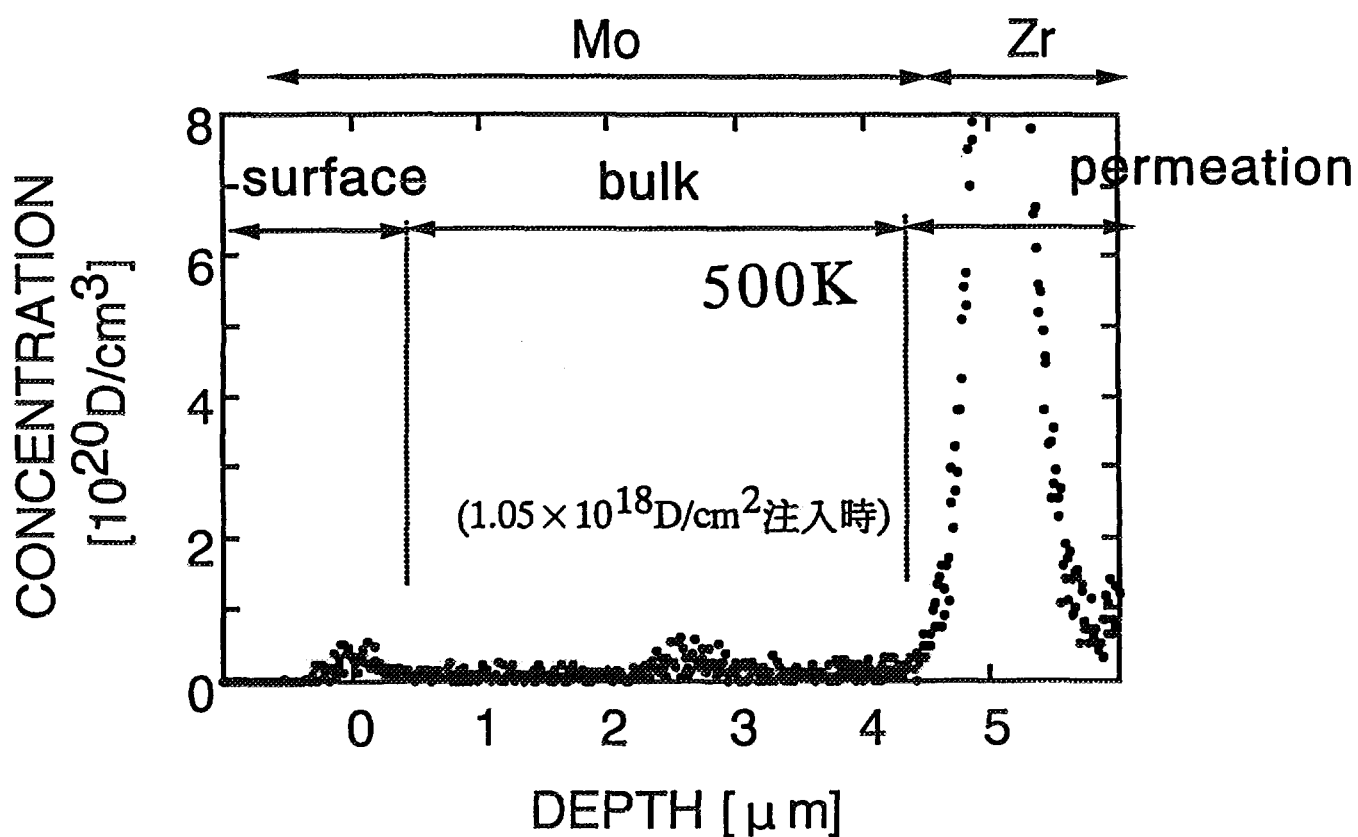
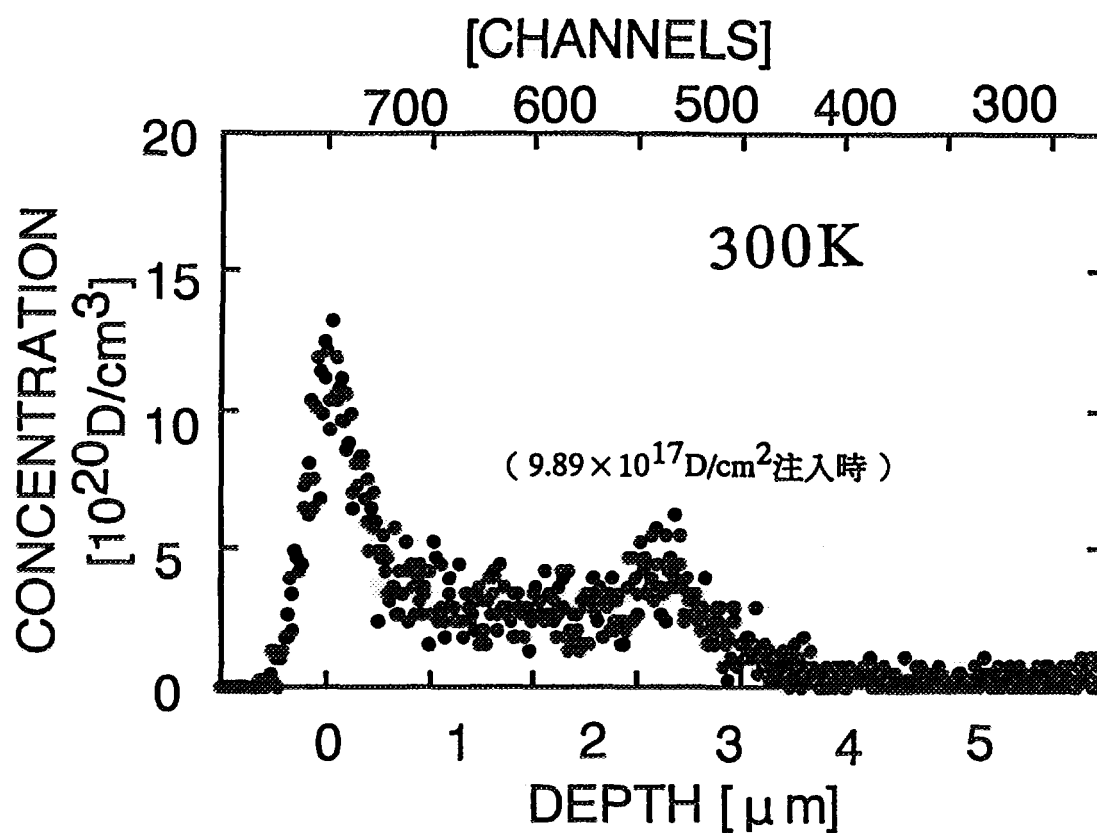
重水素の注入エネルギー・・・5 KeV (10keV D_2^+)

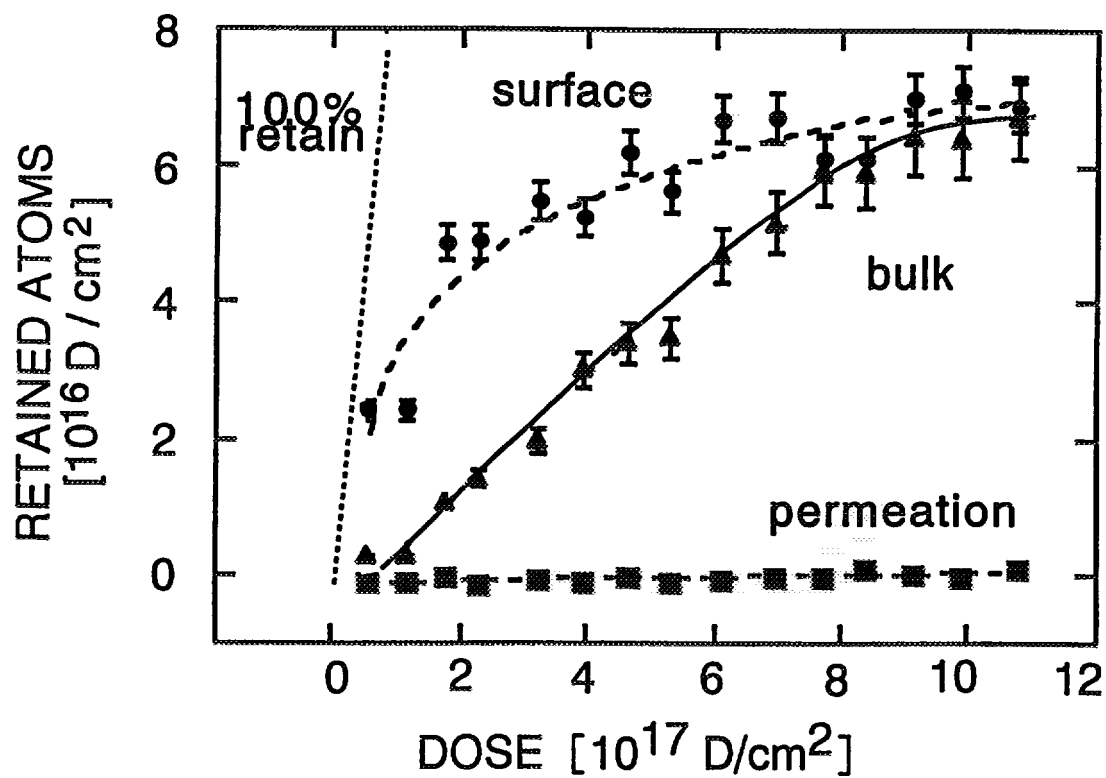
測定温度・・・・・・・・・・300K ~ 600K

1. ERDによる重水素濃度分布測定
イオン注入下での捕捉量・透過量
等時焼鈍、等温焼鈍
2. RBS, NRA/Channeling実験
Mo損傷分布、重水素捕捉位置

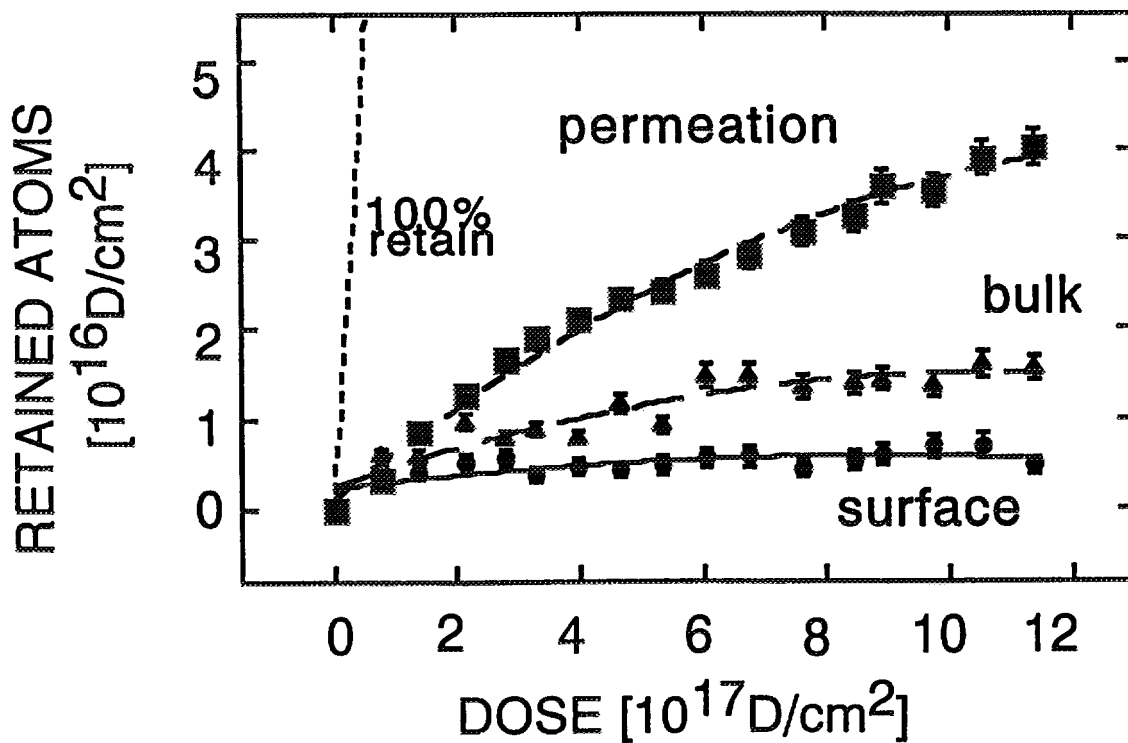
< 1.2 実験配置図 ～透過型反跳粒子検出法～ >

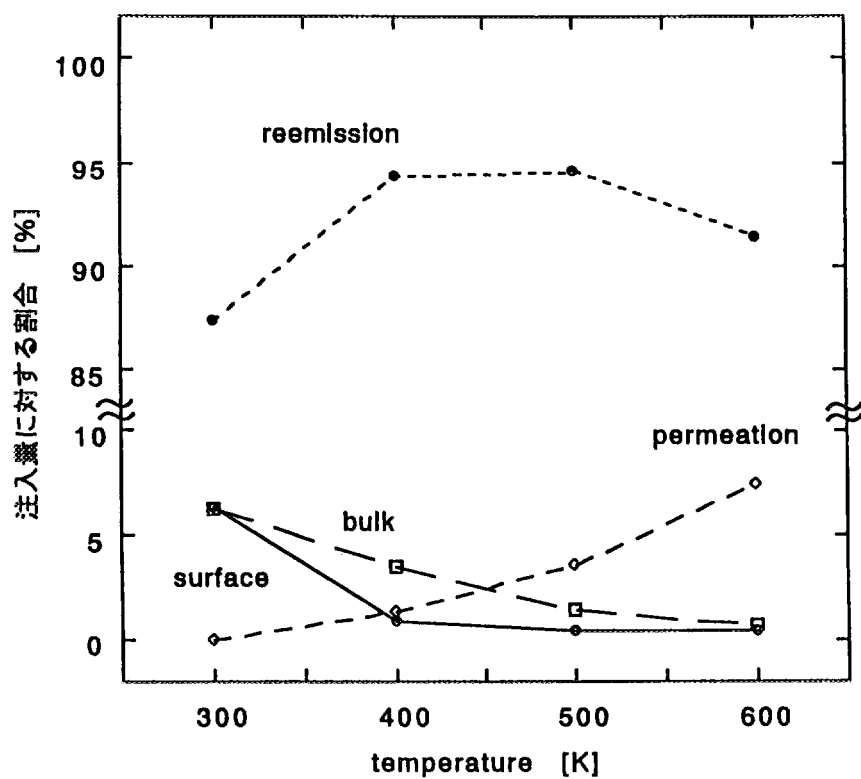




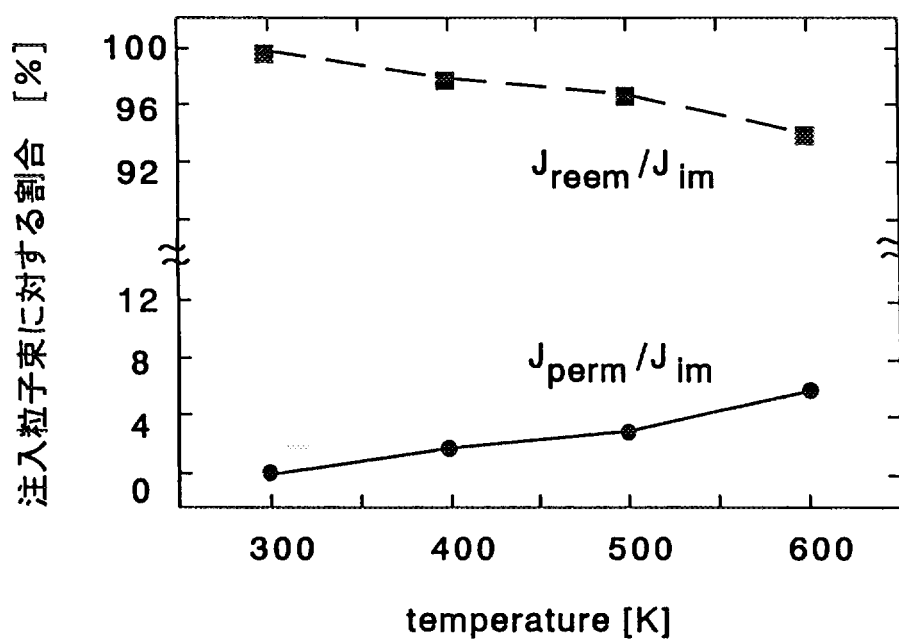


500K

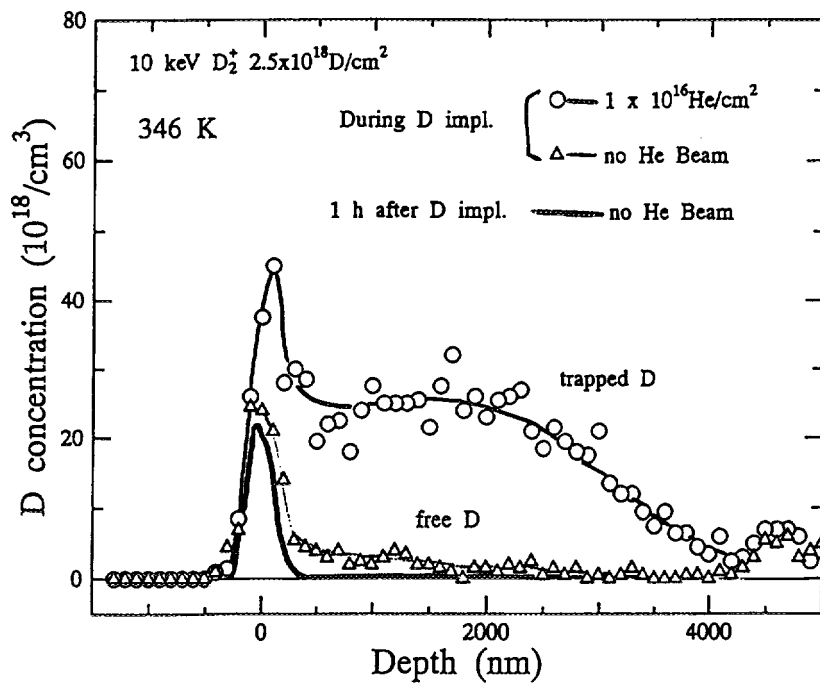




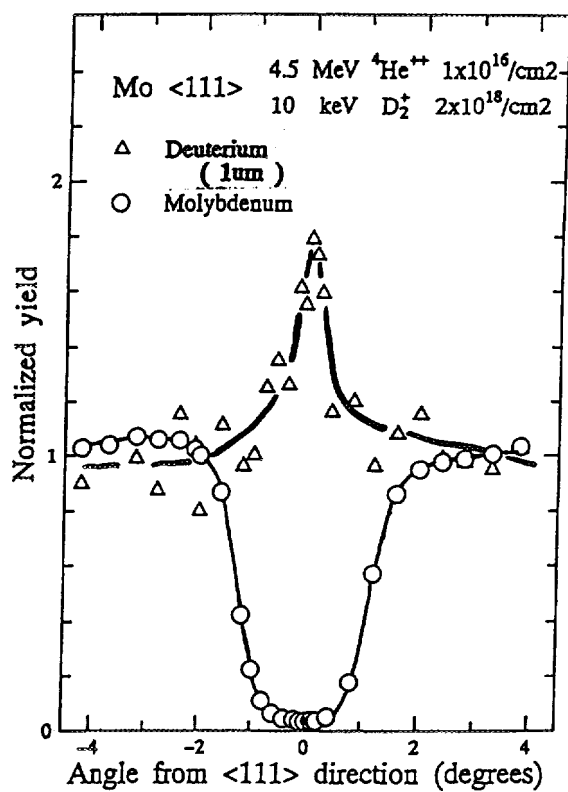
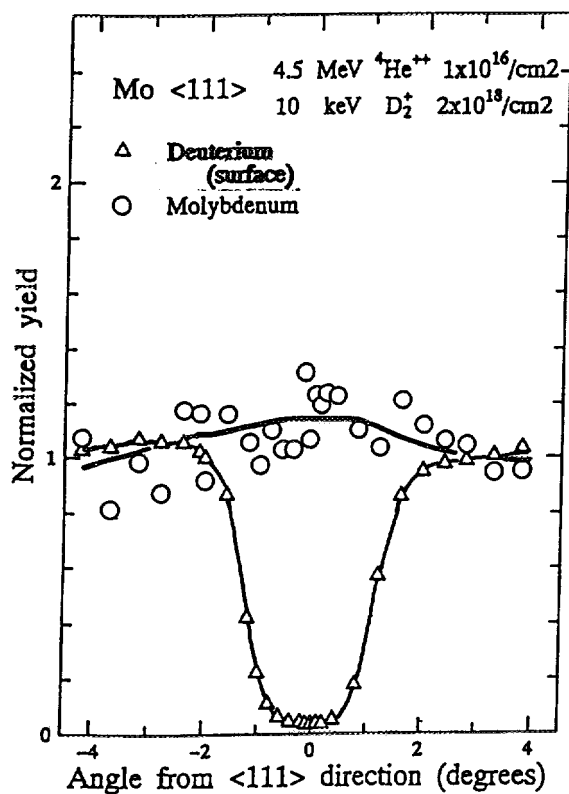
$1 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ の注入量における
保持・透過・再放出量の温度依存性



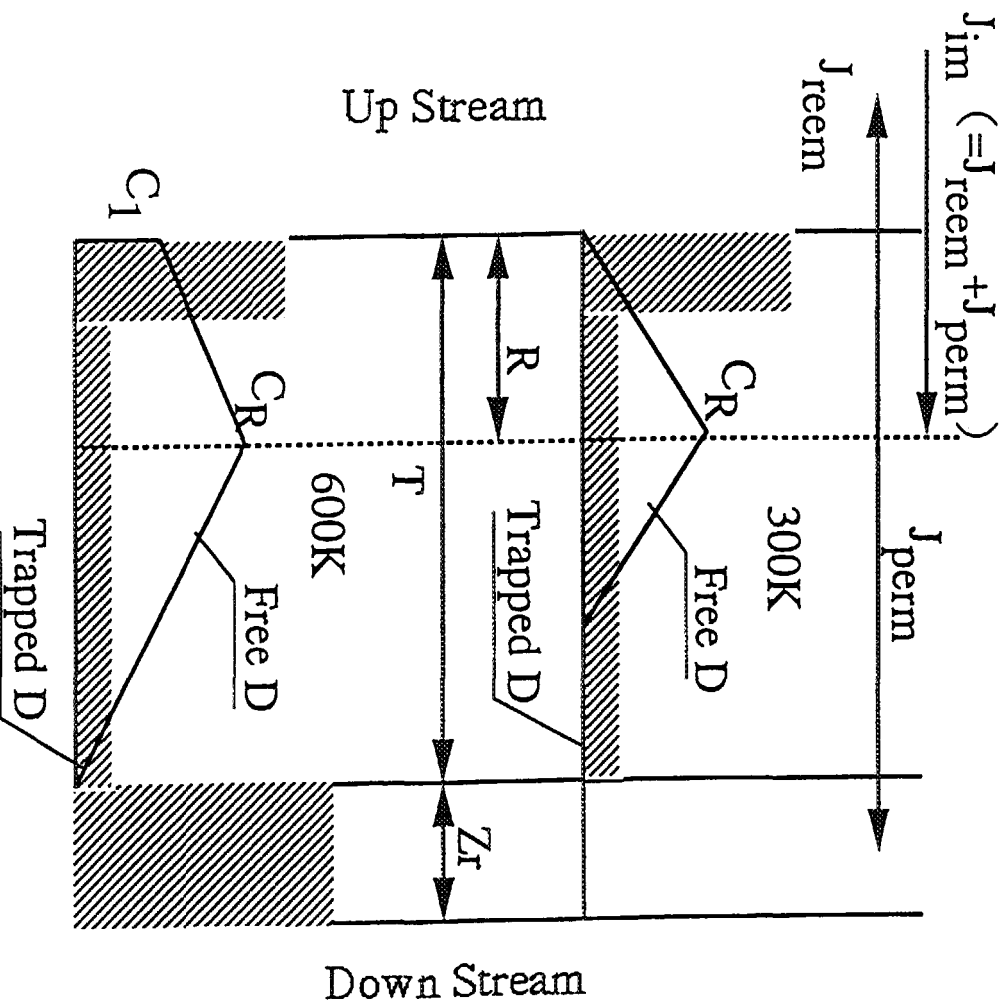
透過・再放出粒子束の温度依存性



〈 1.8 MeV 3He イオンチャネリングによる RBS/NRA 角度収量曲線 〉



< 室温と 600 K における Mo 中の重水素濃度分布の模式図 >



C_1 : 注入側表面での濃度分布 R : 注入重水素の飛程
 C_R : 注入重水素の飛程における濃度 T : 試料膜厚

再結合律速では

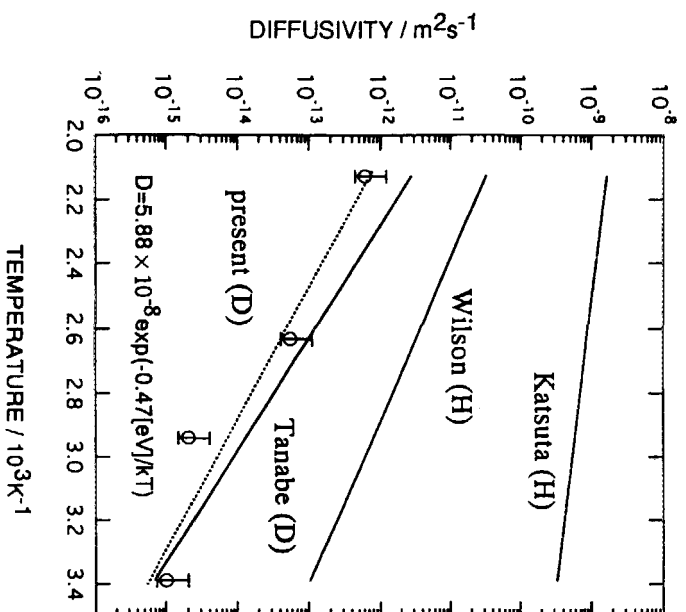
$$J_{reem} = KC_1^2 \qquad J_{perm} = D_1 \frac{C_R}{T - R}$$

$$= D_1 \frac{C_R - C_1}{R}$$

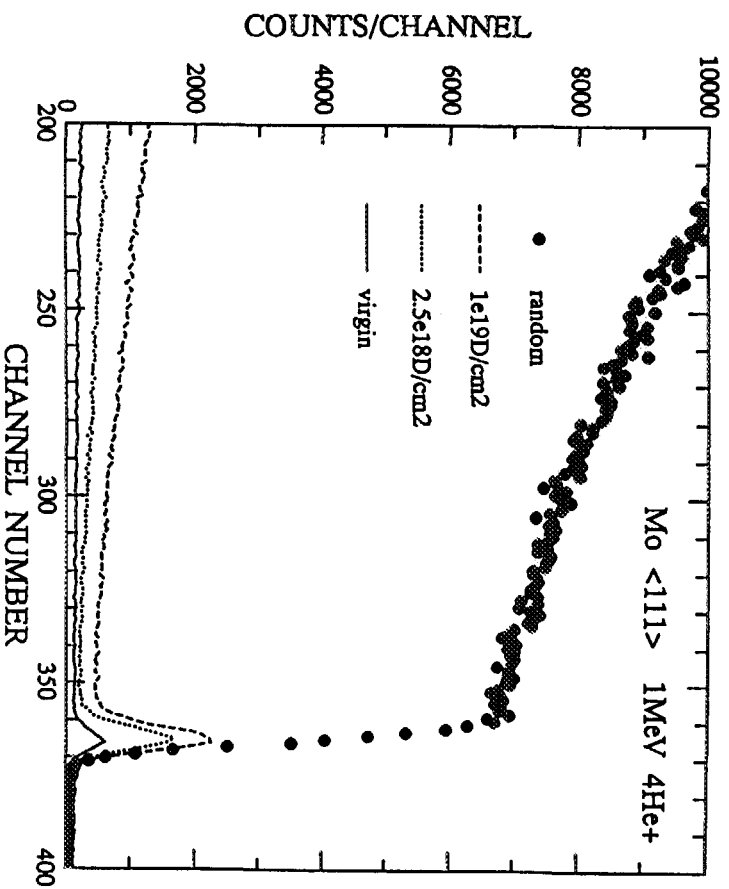
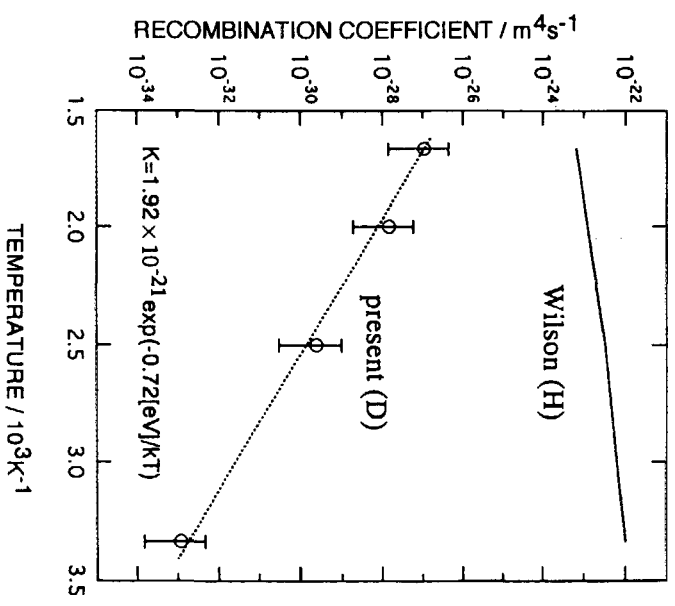
注入側表面での再結合係数は

$$K = \frac{J_{reem} D^2}{\left[(T - R) J_{perm} - R J_{reem} \right]^2}$$

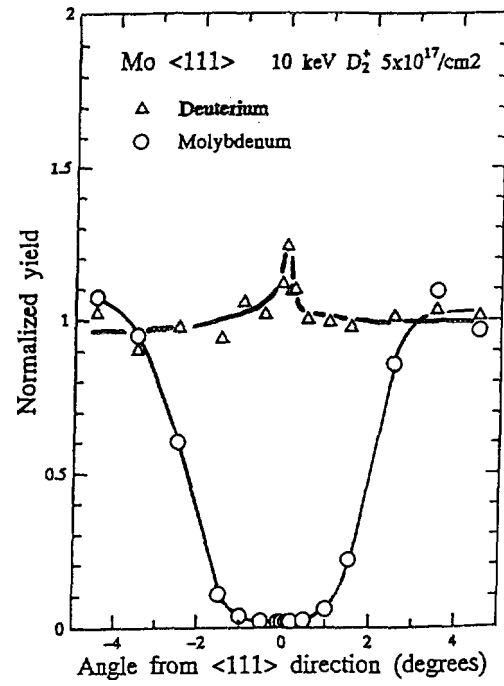
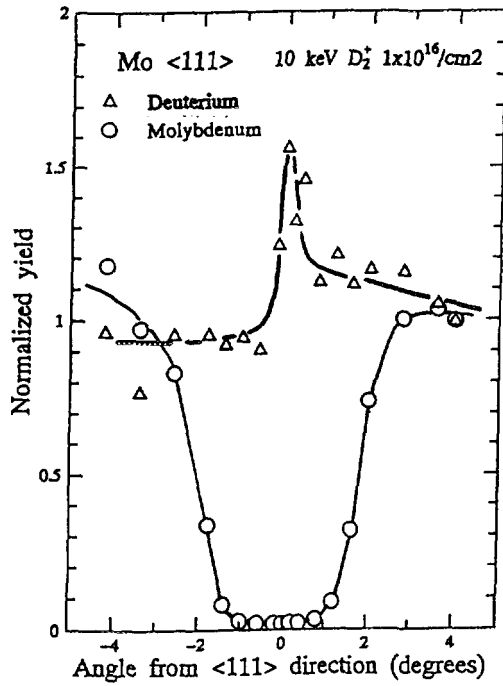
< 拡散係数の温度依存性 >



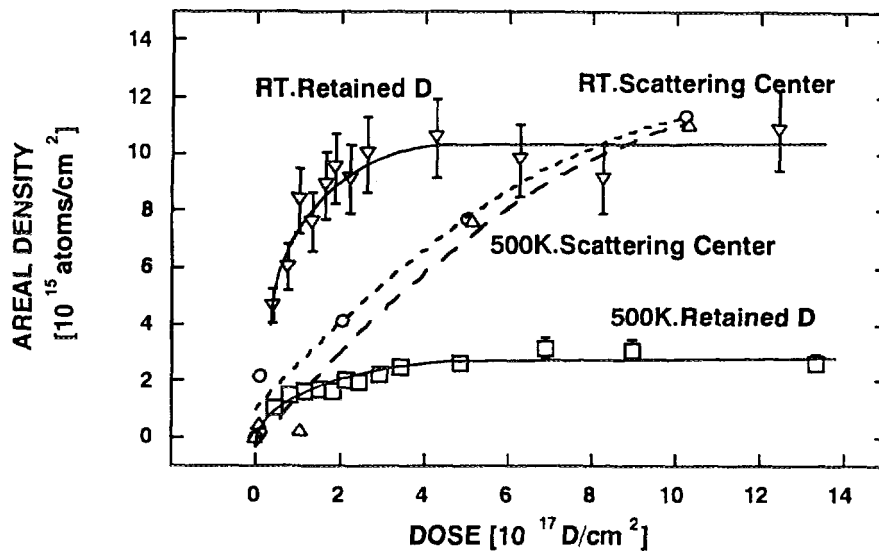
< 再結合係数の温度依存性 >



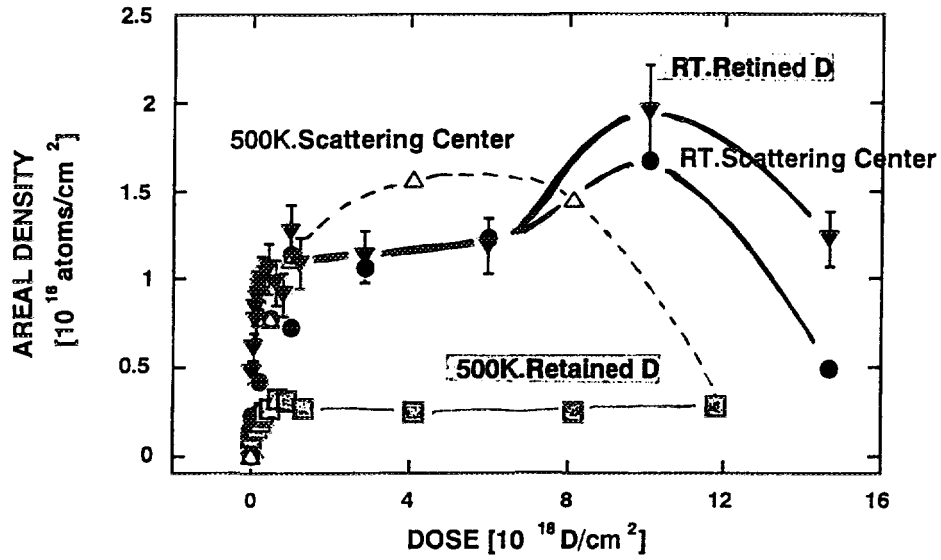
〈 0.7MeV ^3He イオンチャネリングによるRBS/NRA角度収量曲線 〉



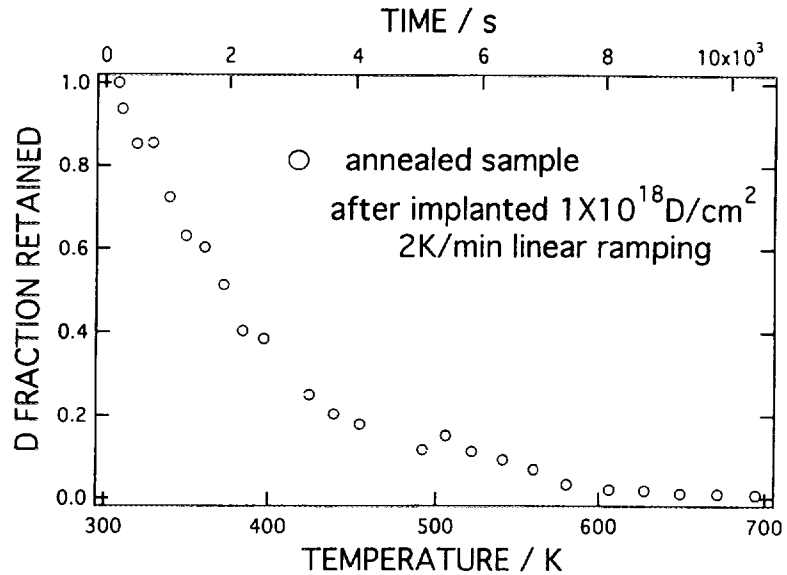
〈 表面近傍の重水素保持と重水素注入により変位したMo原子数 〉



<表面近傍の重水素保持と重水素注入により変位したMo原子数>



<昇温実験による重水素保持量の温度依存性>



まとめ

・重水素イオン注入下のMo薄膜について室温から 600 K の範囲で、定常状態における透過・再放出粒子束を測定した。さらに、試料内部での捕捉重水素と固溶重水素の濃度分布を測定することにより、拡散係数および注入表面での再結合係数の評価を試みた。

拡散係数 $D [\text{m}^2/\text{s}] = 5.9 \times 10^{-8} \cdot \exp(-0.47[\text{eV}]/kT)$

再結合係数 $K [\text{m}^4/\text{s}] = 1.9 \times 10^{-21} \cdot \exp(-0.72[\text{eV}]/kT)$

・注入表面近傍での捕捉重水素量は、 $1 \times 10^{17} \text{D}/\text{cm}^2$ 程度の注入量で飽和する傾向にある。一方、イオンチャネリング実験によると、重水素注入にともない変位するMo原子数は約 $1 \times 10^{18} \text{D}/\text{cm}^2$ まで注入量とともに増加する。変位した Mo 原子数、捕捉重水素量とも 約 $1 \times 10^{19} \text{D}/\text{cm}^2$ の注入量で急増し、さらに注入量をふやすと減少する。なおこれらの捕捉重水素は、注入の初期には格子間位置に存在している。

・室温で 捕捉重水素量の飽和した薄膜試料に対する 昇温実験(2K/min)では、注入表面近傍の捕捉重水素は室温以上で減りつづけ、600 K で室温捕捉量の約 3 % まで減少した。

水素イオン照射による黒鉛の層構造変化

(株)日立製作所 日立研究所

材料第二部 後藤純孝

[目的]

黒鉛系炉壁—プラズマ相互作用解明の基礎となる水素イオン注入層の結晶構造の把握

[方法と特徴]

気相成長黒鉛繊維(VGCF)エッジ部-基底面イオン注入層の層構造と(002)面間距離を高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)で解析

[結果]

層間距離プロファイルの

1. 入射エネルギー、
2. フルエンス、(室温照射)
3. 照射温度依存性

[結論、今後の課題]

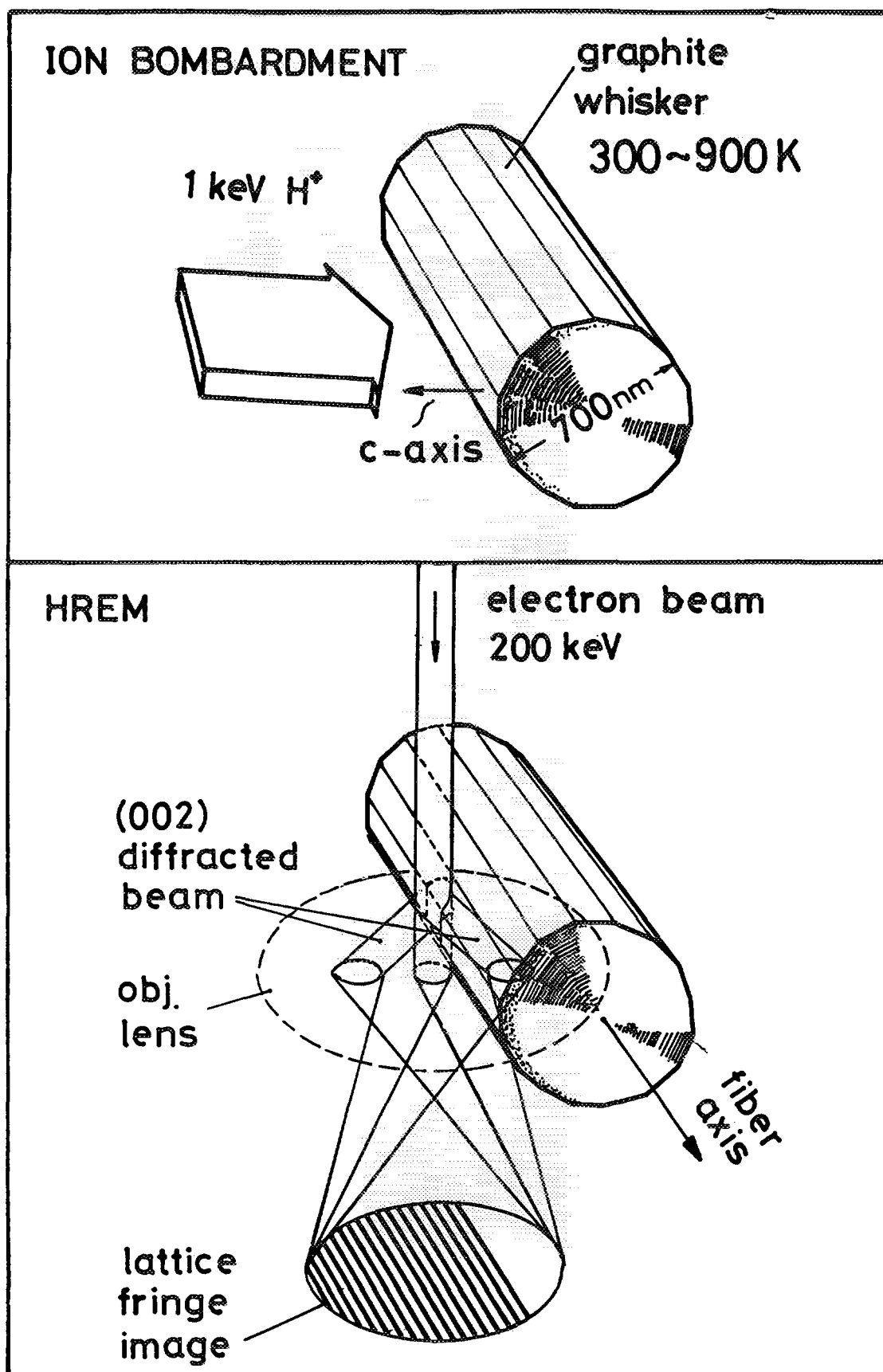


Fig.1 Experimental Methods

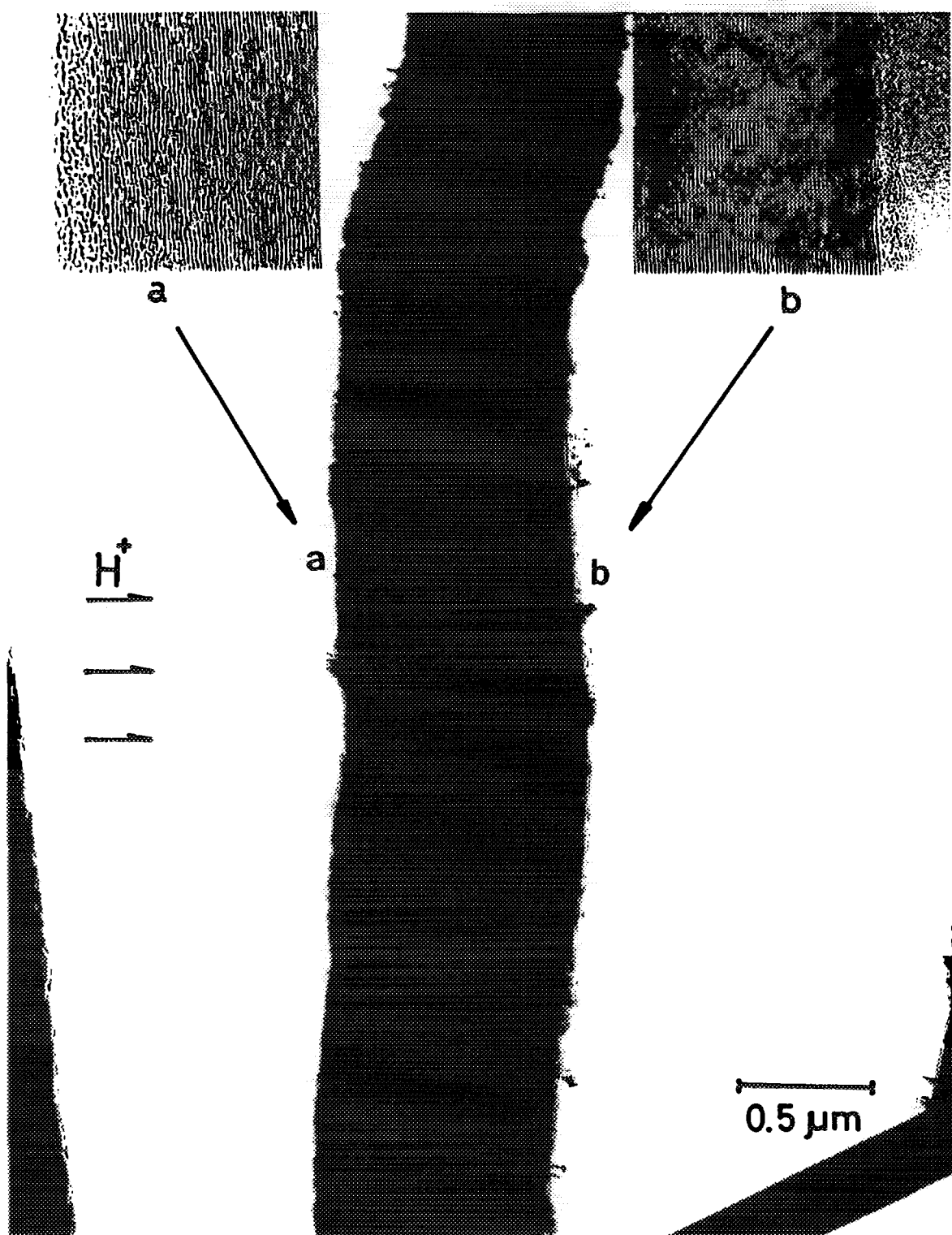
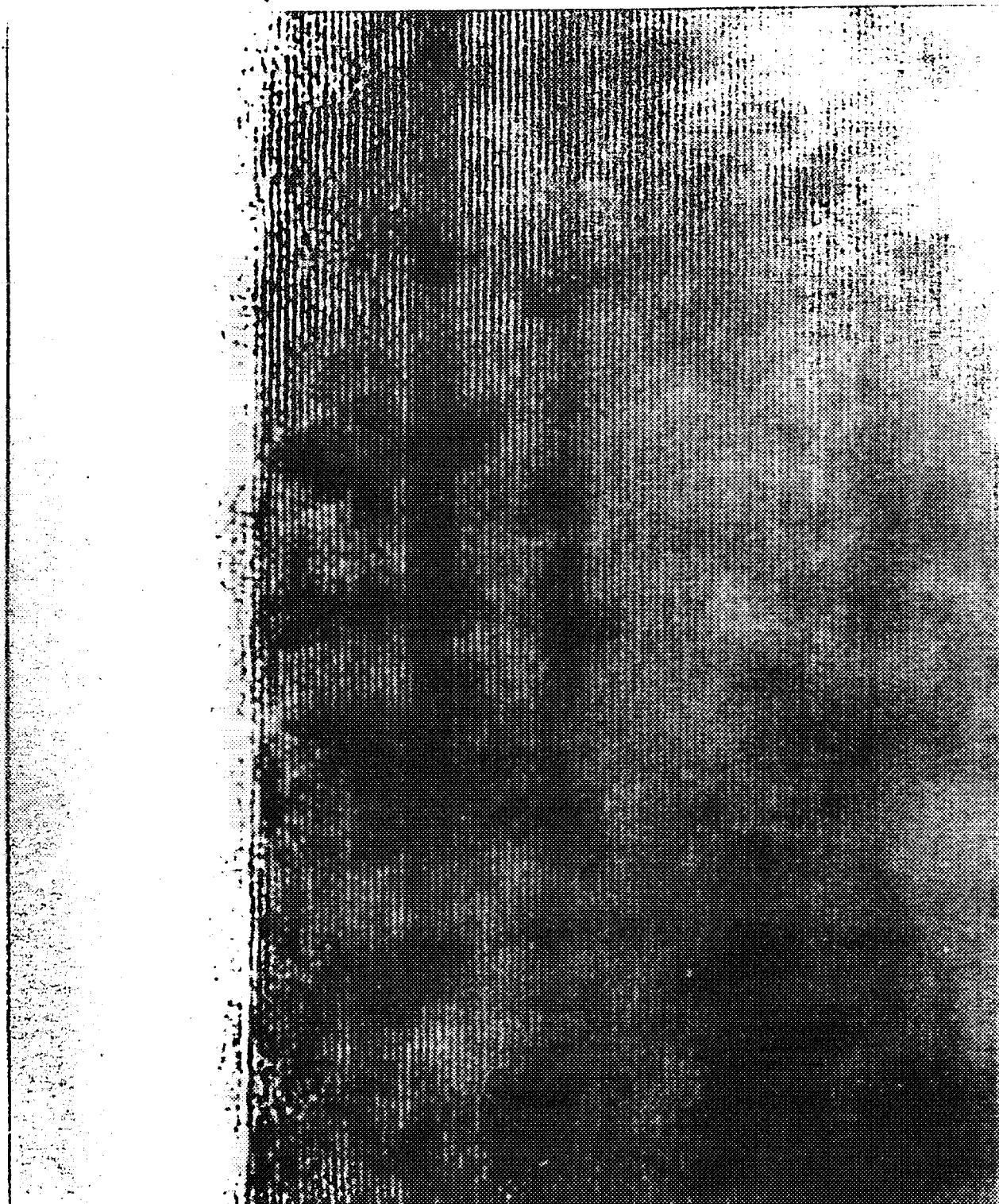


Fig.1 Experimental methods and TEM images of the hydrogen implanted graphite whisker.

↓ Fiber Edge



10 nm

Fig.4 (002) lattice image,
before irradiation

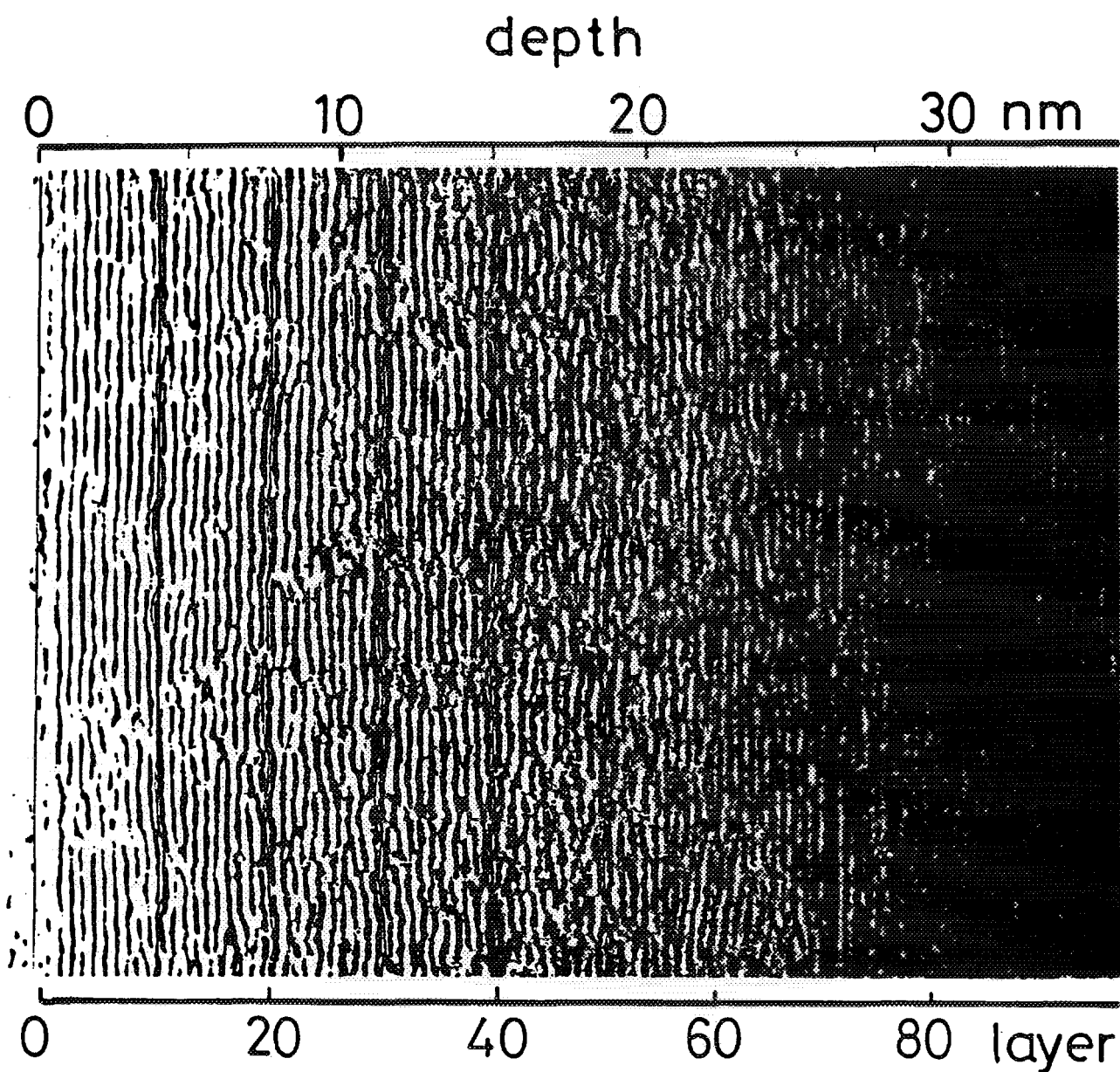
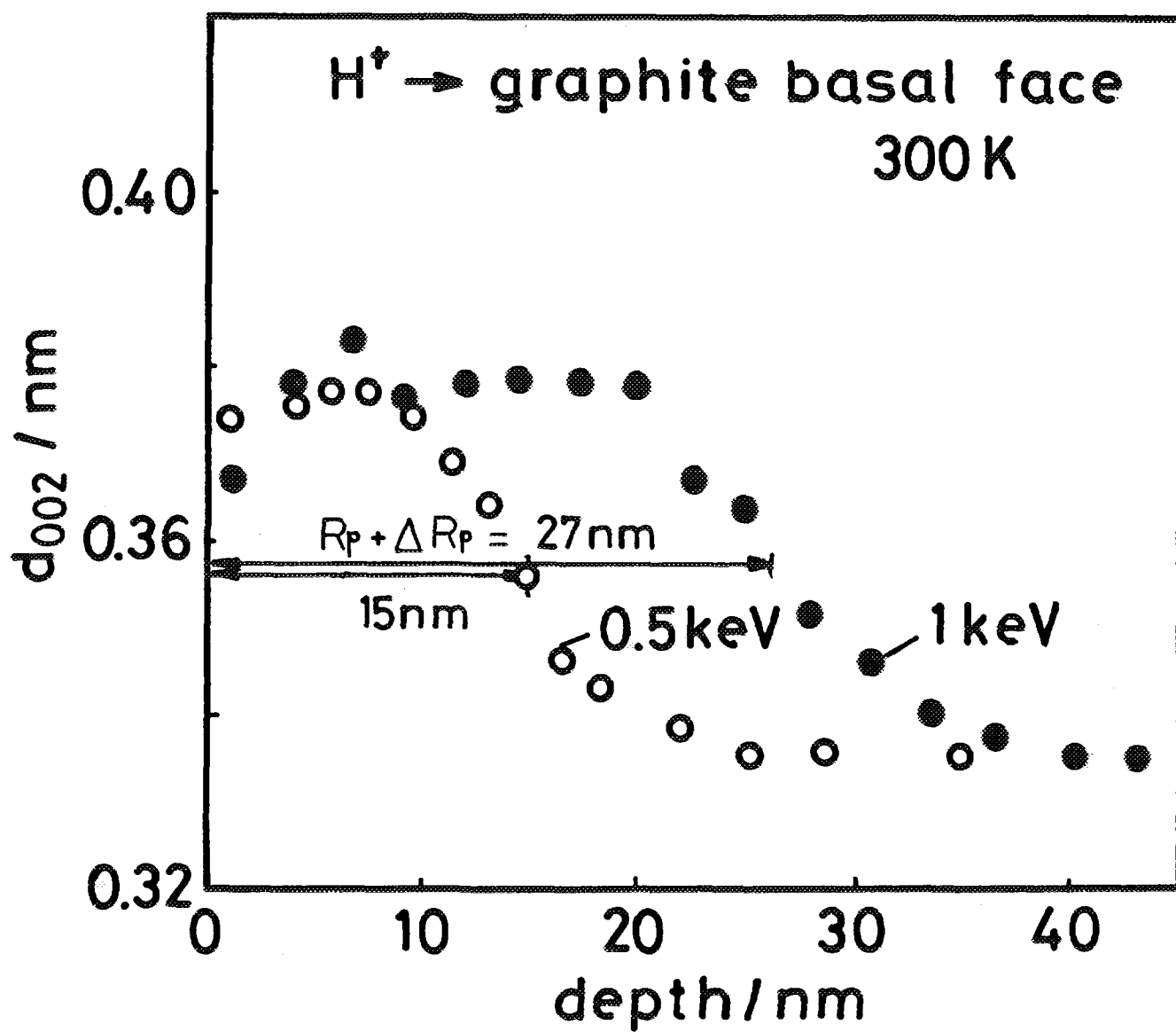
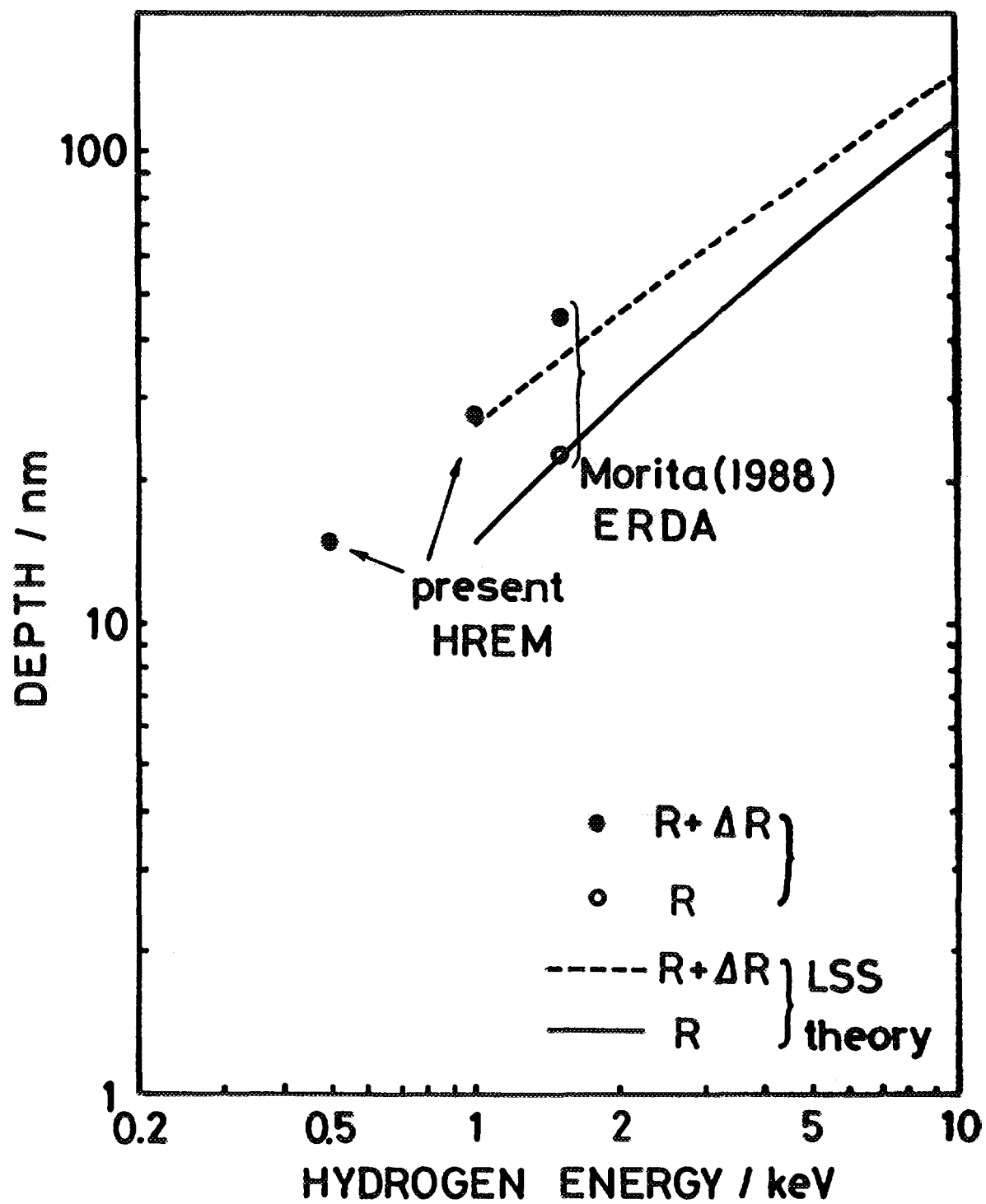
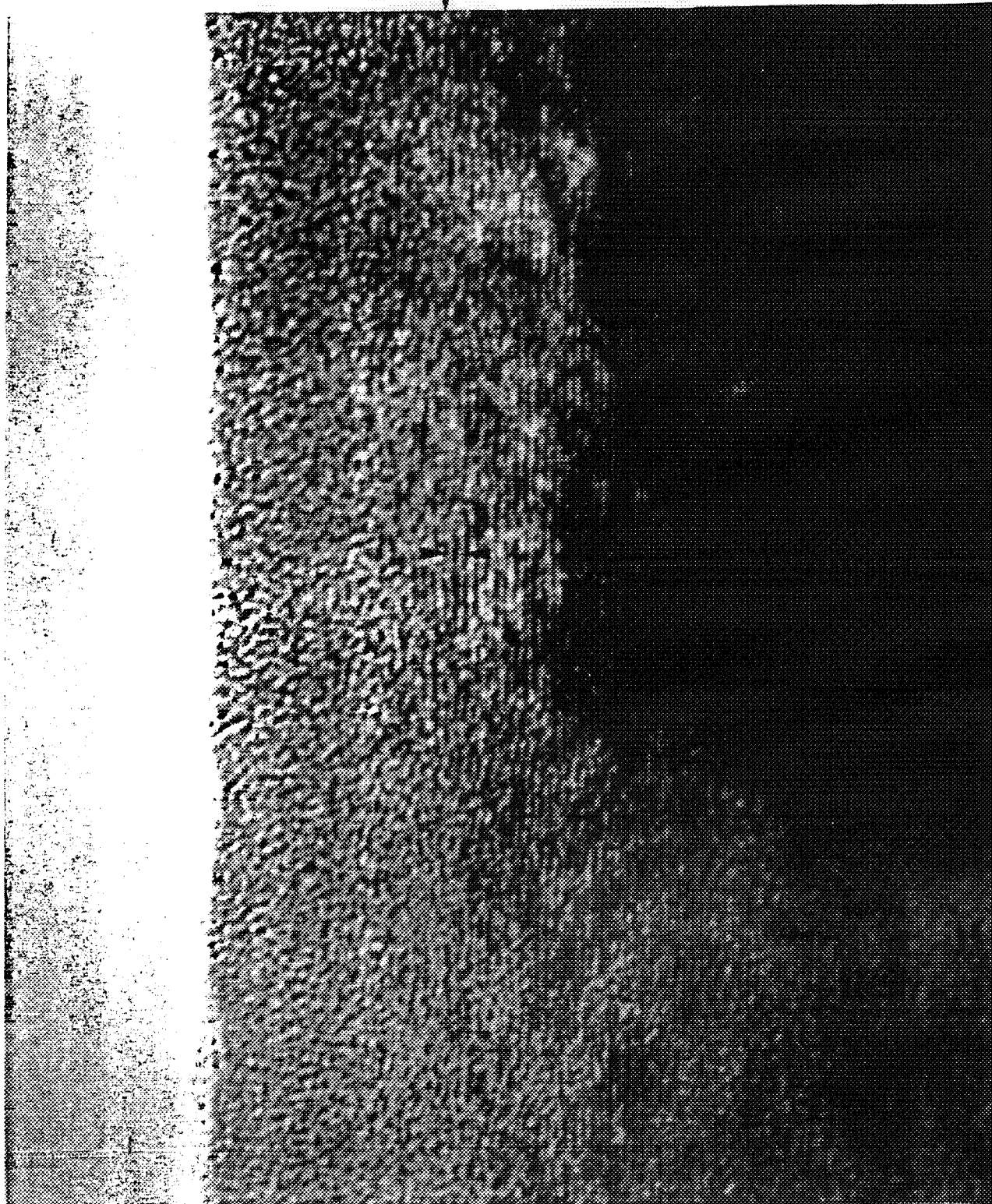


Fig. (002) lattice fringe image
1keV-H⁺, $\sim 5 \times 10^{16}$ H/cm², 300K





0.5 n



10 nm

300K, 1keV-H⁺, 1x10¹⁸ H/cm²

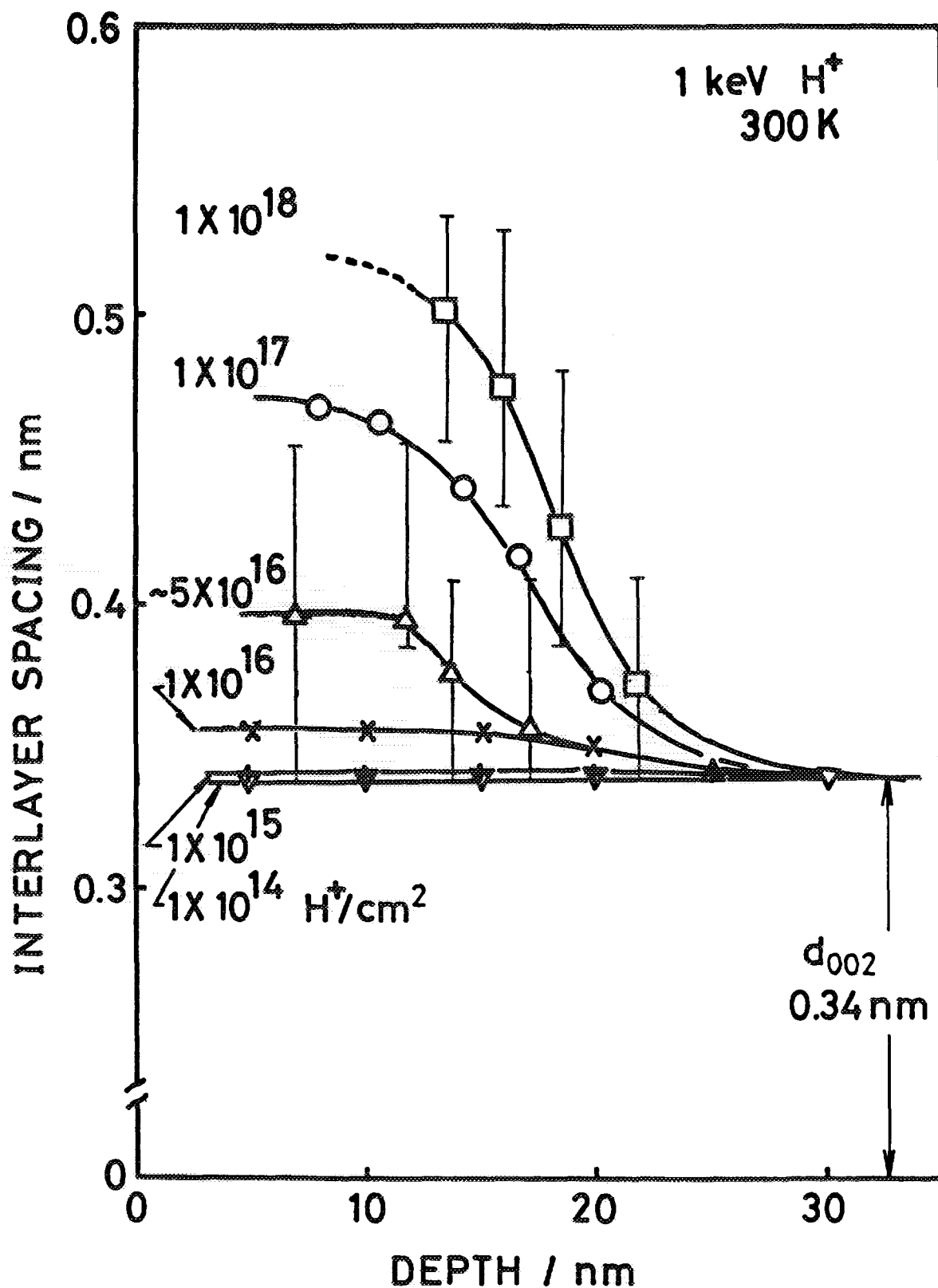
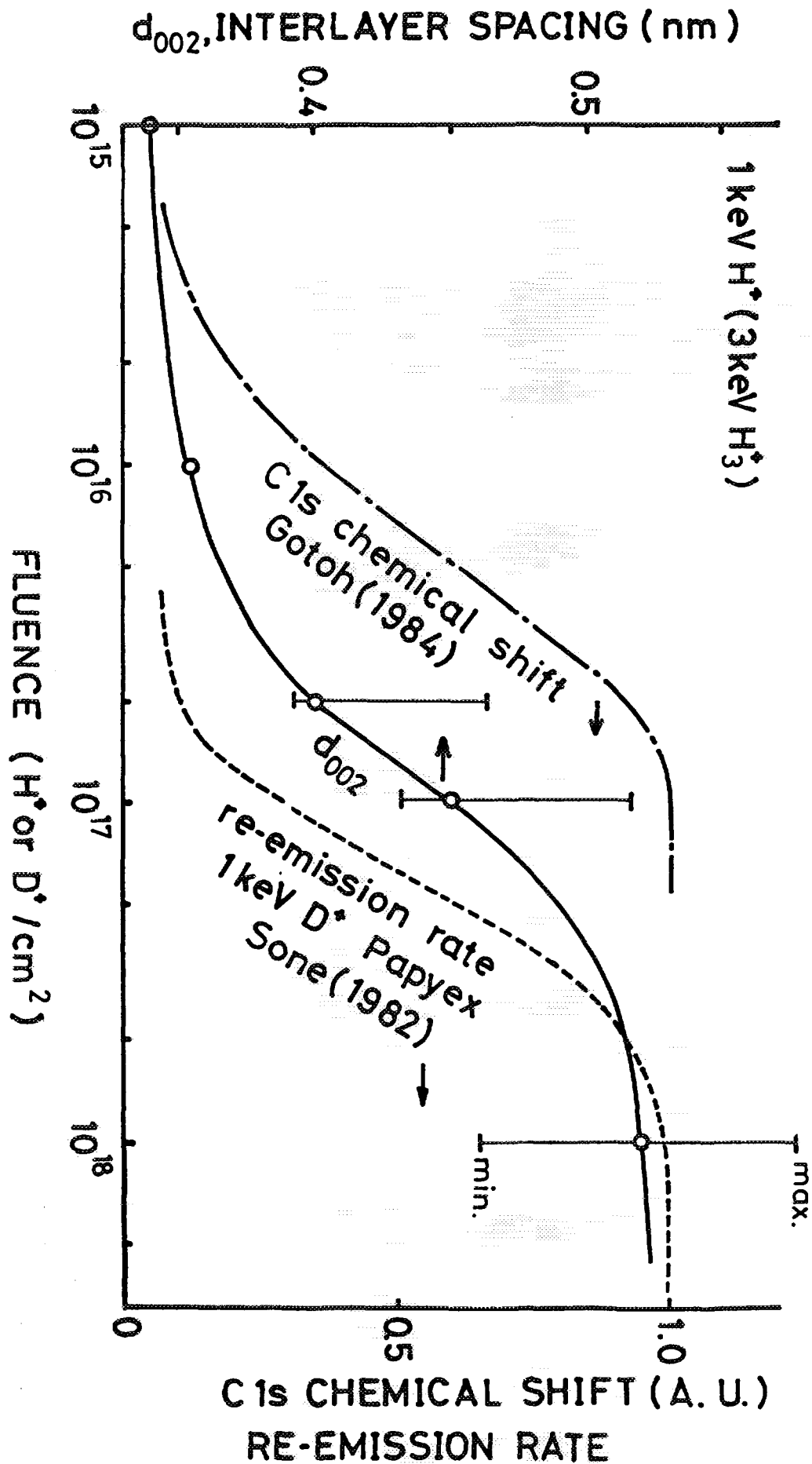
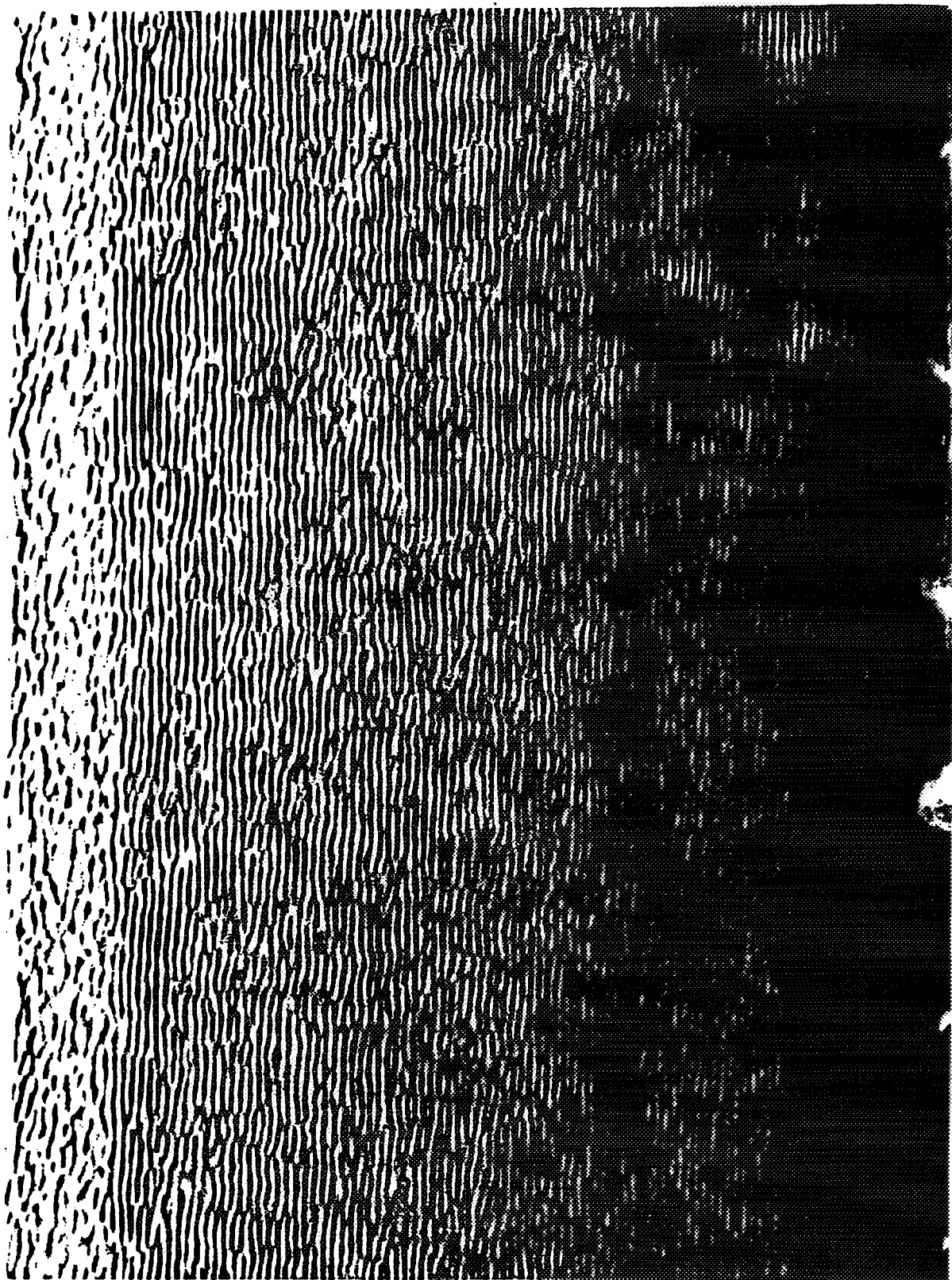


Fig. Fluence dependence of the depth profiles of the interlayer spacing d_{002}





10nm

Fig. Irradiated to $1 \times 10^{18} \text{ H/cm}^2$ at 300K
and heat-treated at 900K for 300s

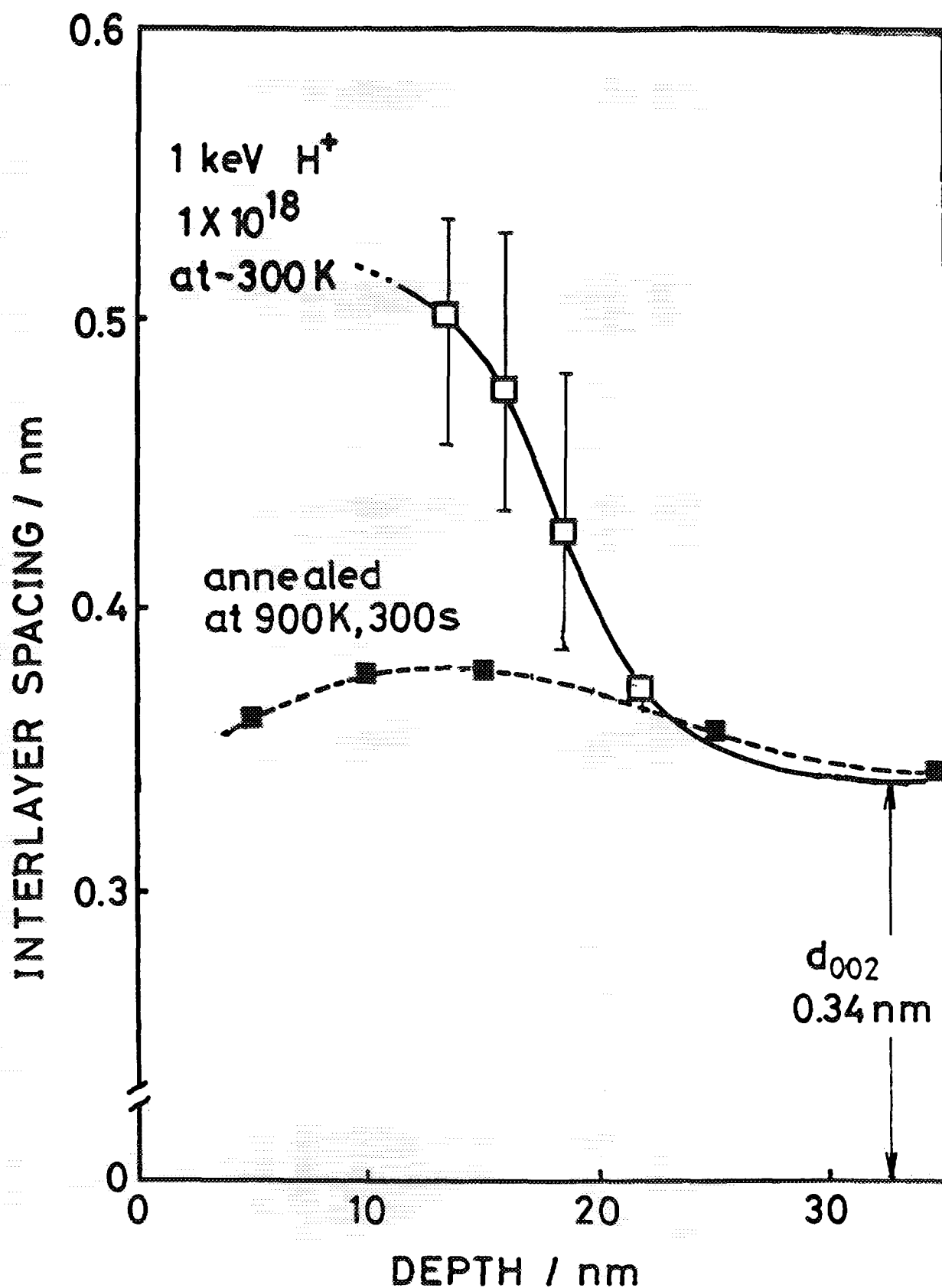
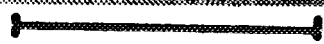
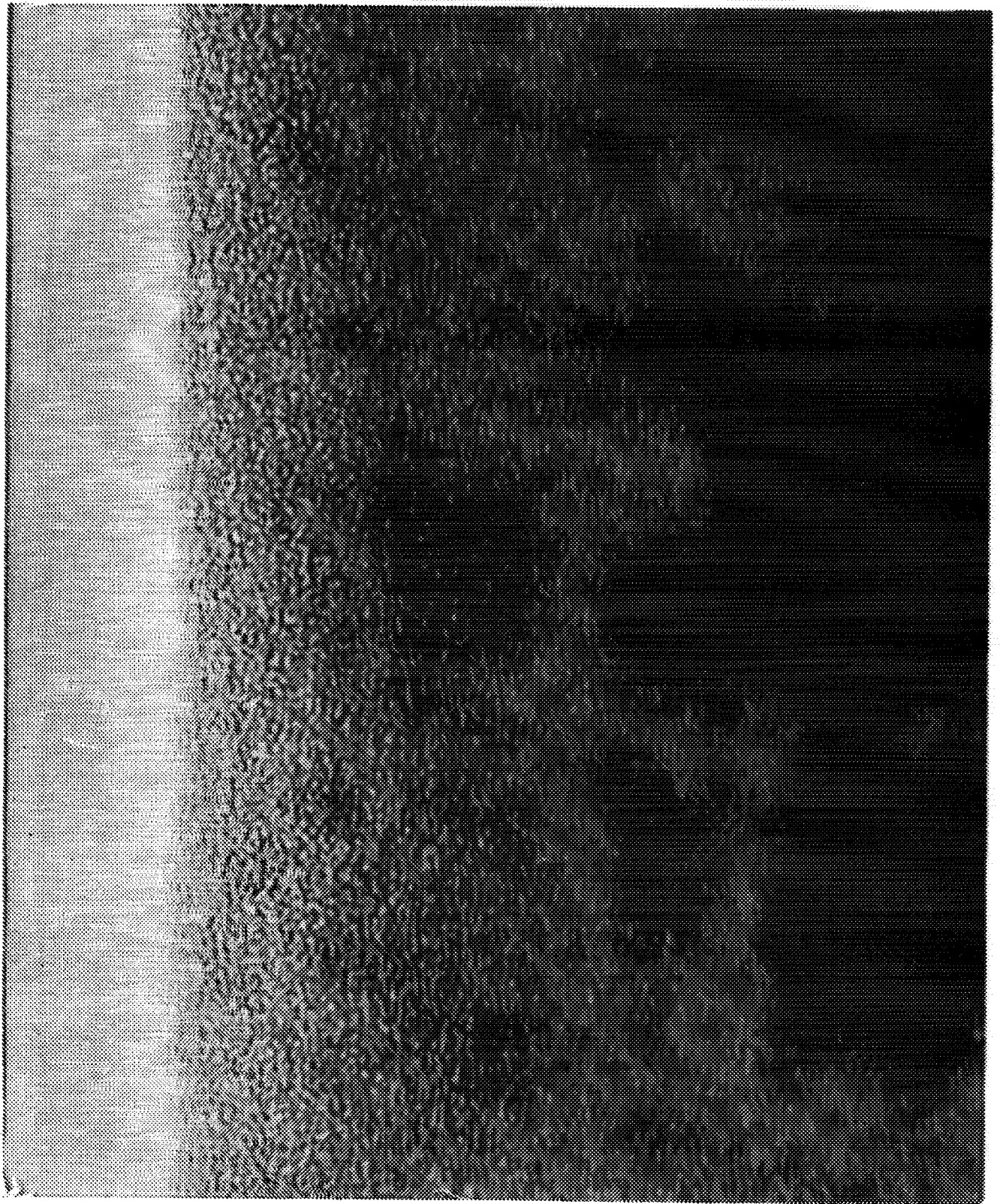


Fig. Heat-treatment effect on d_{002} after room temperature irradiation

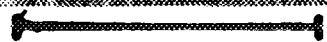
500 K



10 nm

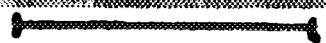
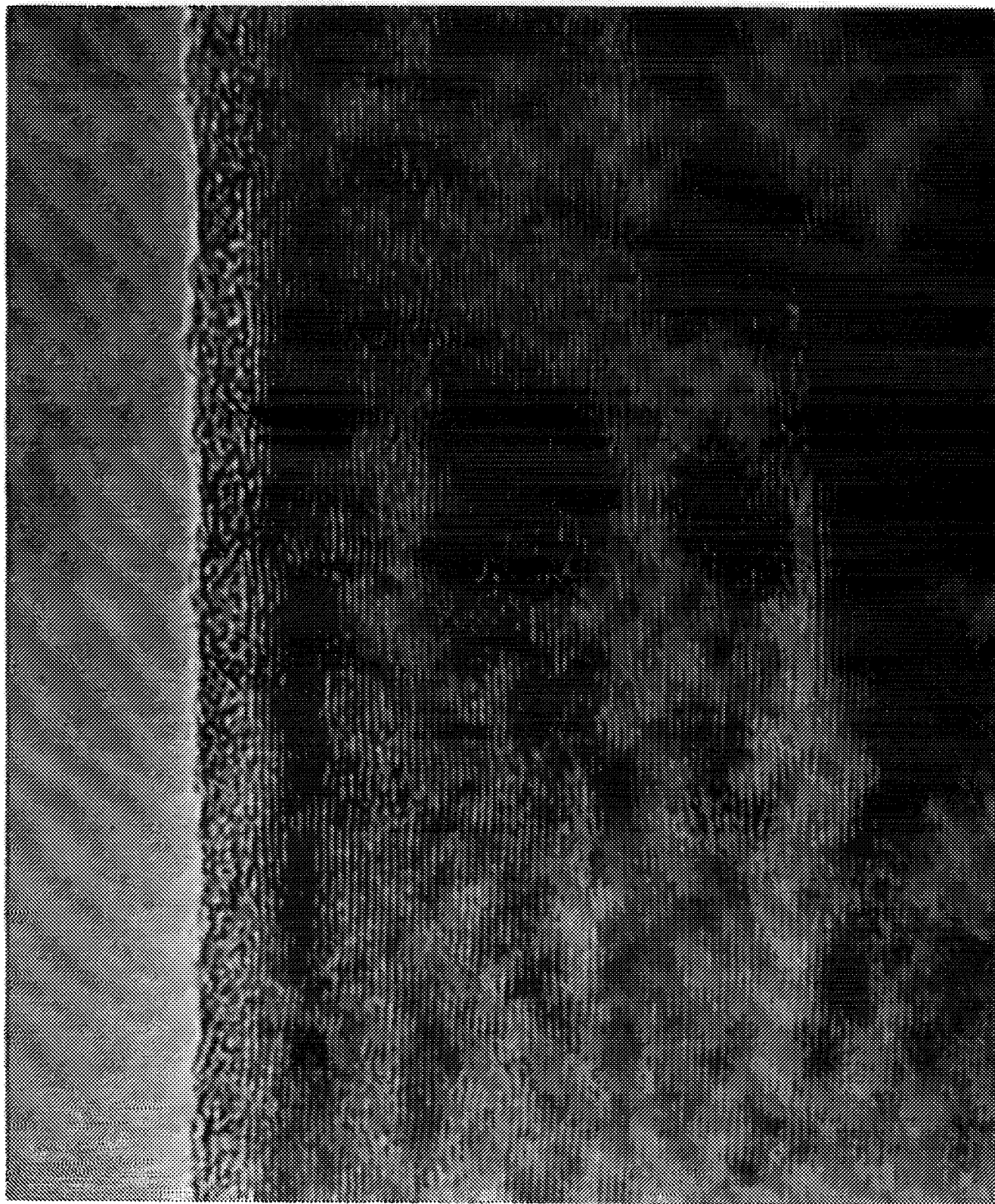
1 keV-H⁺, 3×10^{18} H/cm²

800 K

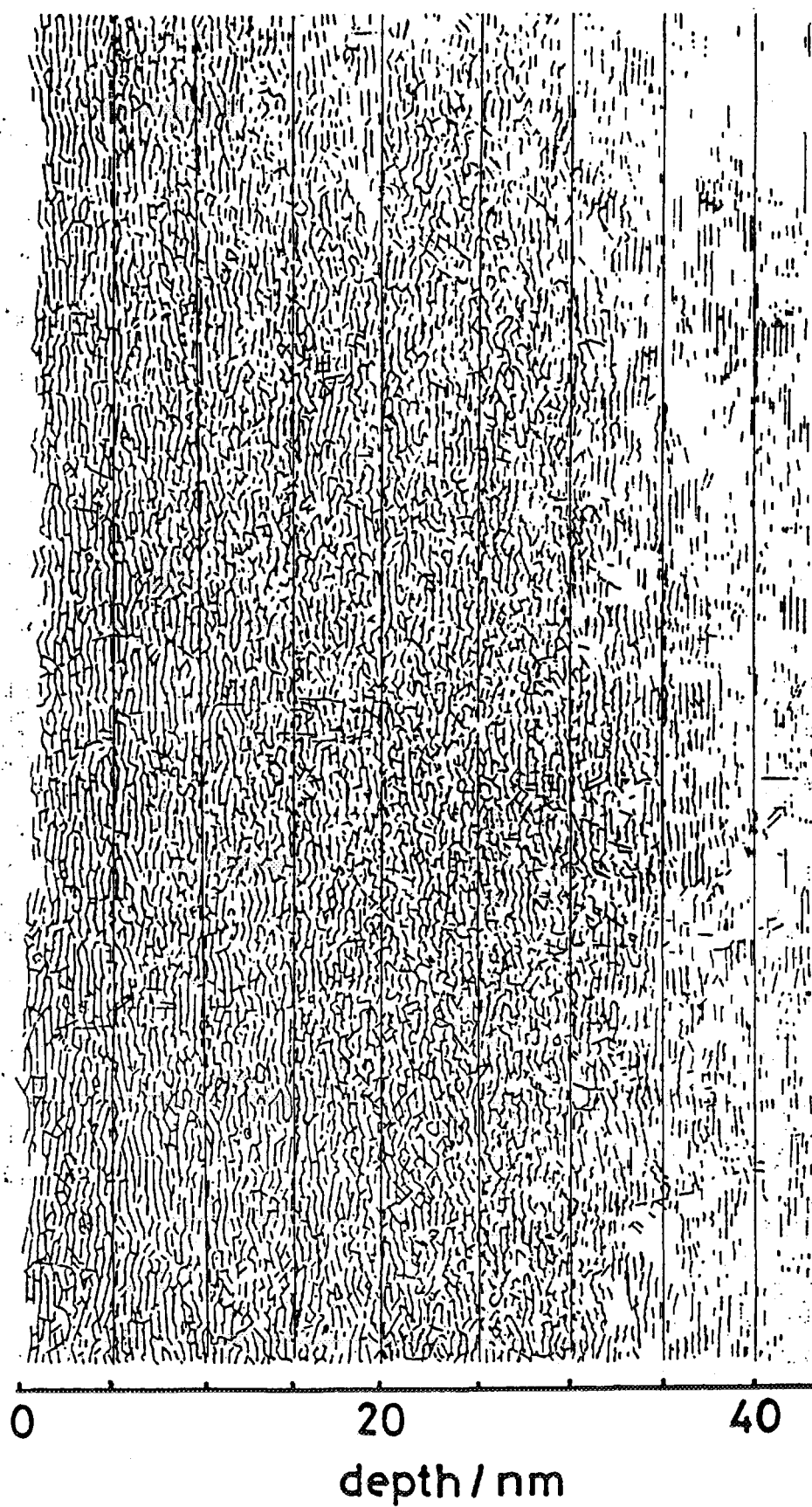


10 nm

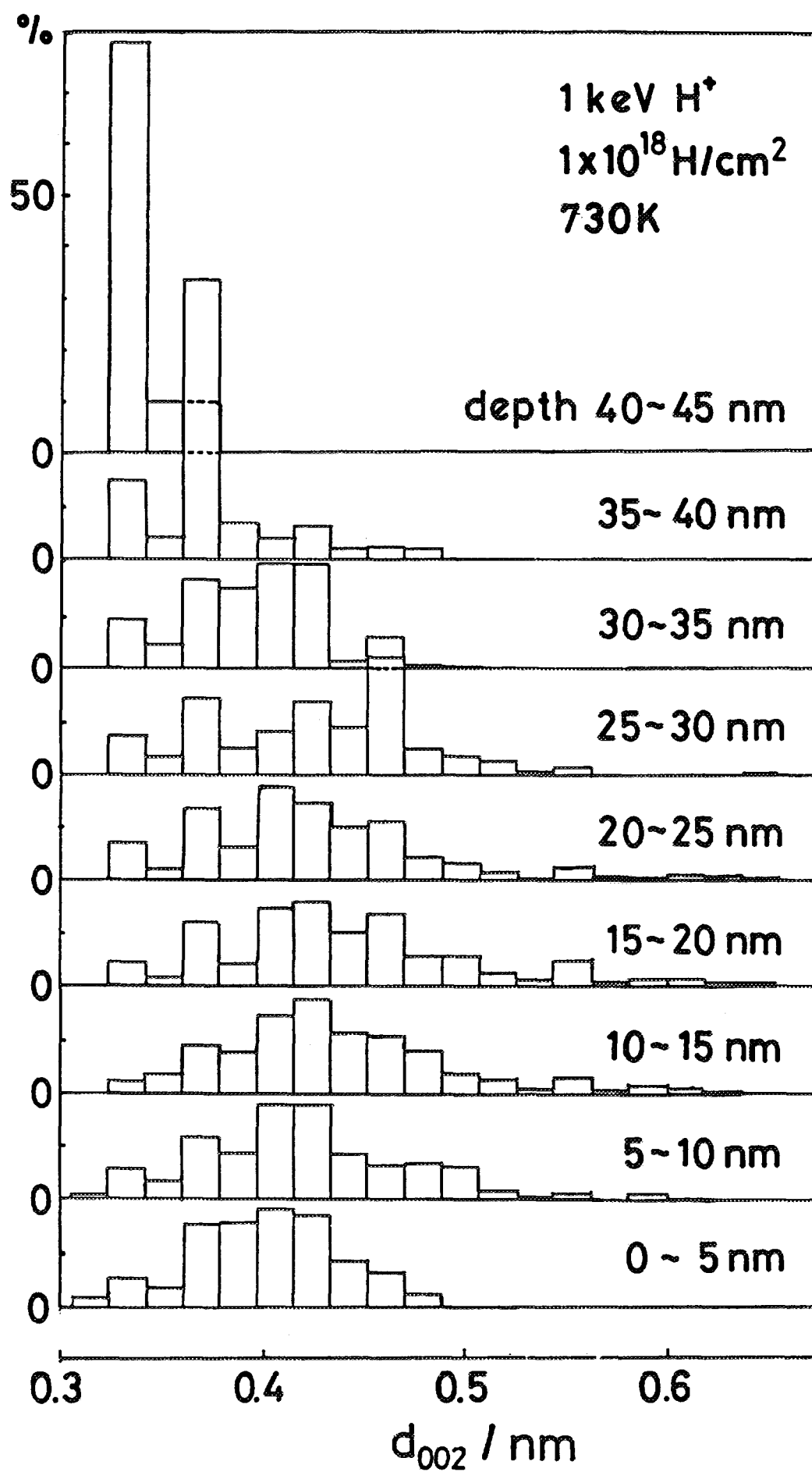
900 K



10 nm



1keV-H⁺, 1x10¹⁸ H/cm² at 730K



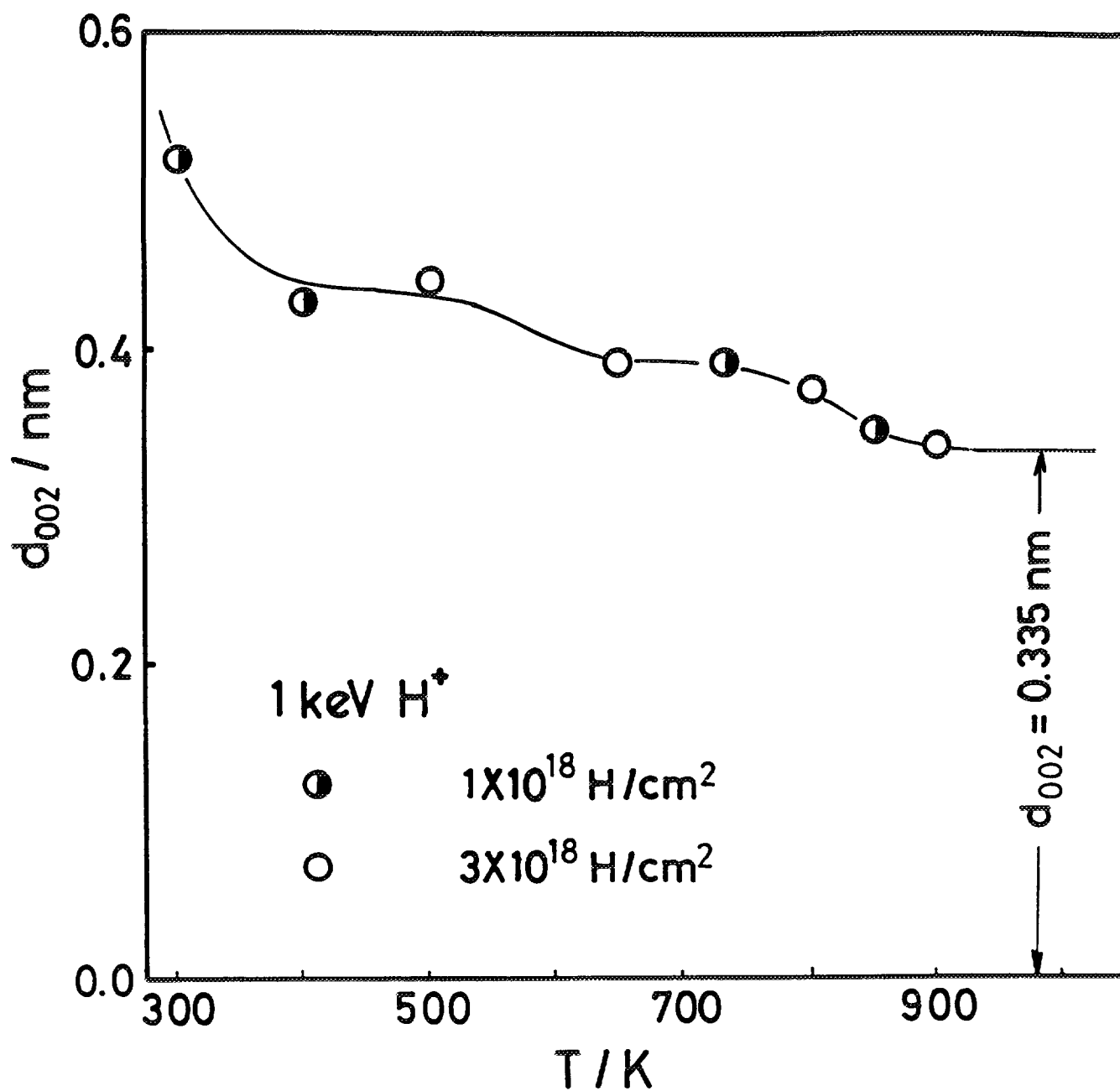
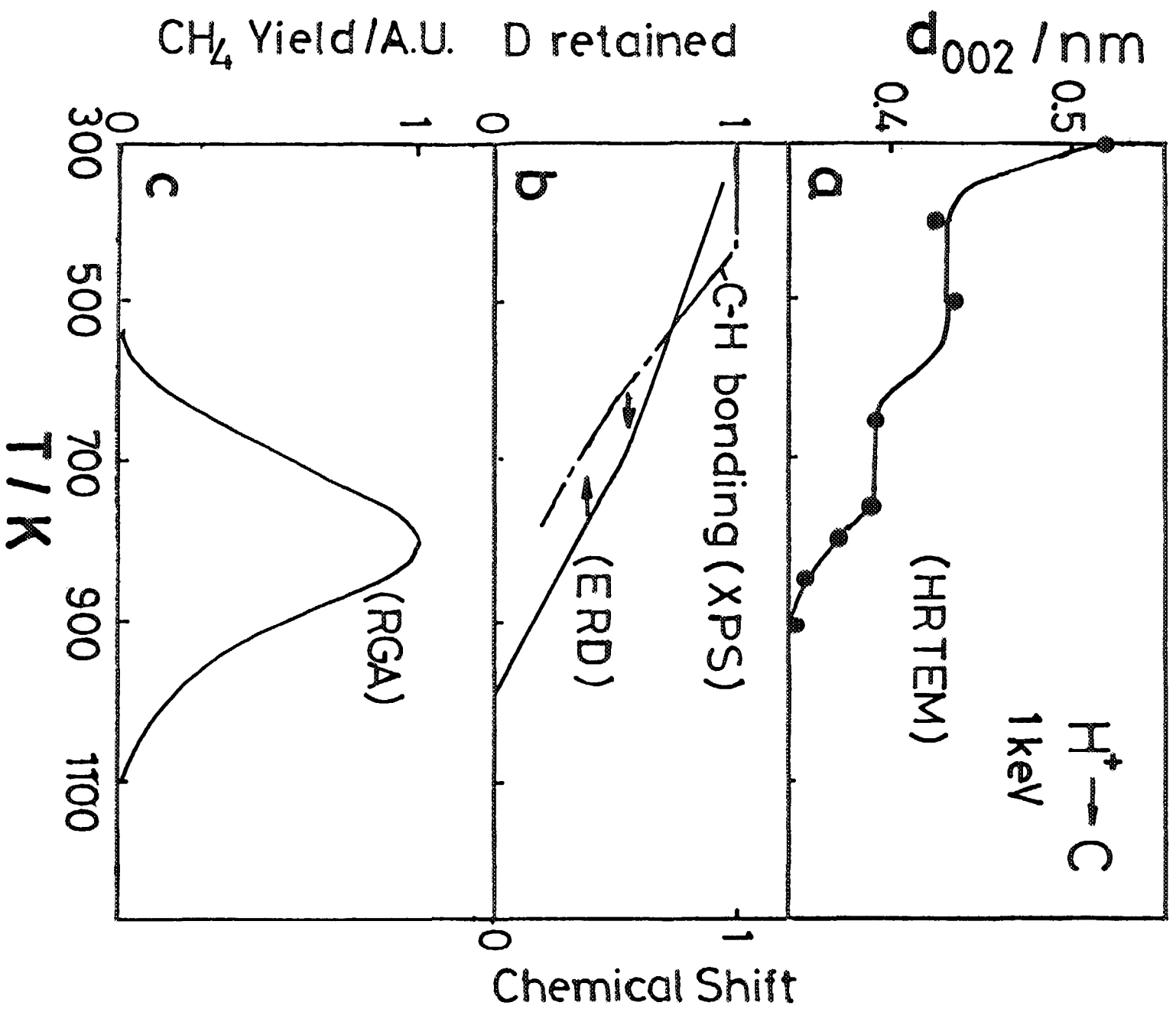


Fig. Irradiation temperature dependence of d_{002} at 10nm depth



[結言]

1. 黒鉛基底面への、1keV-H⁺イオン、室温 1×10^{18} H/cm² 照射により、表面深さ20 nm 層の0.5nm以上の層間距離の拡大を確認。

また照射後の 900Kx300s の熱処理で、層間距離の0.37nmへの減少を確認した。

2. 層間距離拡大率は照射温度の上昇と共に減少し、900Kにおいてほぼ0に到達した。

3. 以上の結果から、層間距離の拡大は主に黒鉛層間の水素の存在によると考える。

[今後の課題]

層間距離の高精度測定により、黒鉛層間における水素の存在状態解明への手掛かりを得る。

対向材料中のトリチウム挙動

内 容

- 1) 研究目的
- 2) 黒鉛中のトリチウム挙動に関する実験
- 3) 今後の研究課題

日本原子力研究所・那珂研究所
トリチウム工学研究室
奥野 健二

研 究 目 的

- 1) 核融合炉安全評価の観点
 - プラズマ対向材料中トリチウムリテンション評価
 - ・トリチウムプラズマ照射
T P L、T S T A (T P E)
 - ・低エネルギーイオン照射(100～2000 keV)
 - プラズマ対向材料からのトリチウム透過量評価
 - ・低エネルギーイオン照射(100～2000 keV)
 - 分修時及び事故時(真空破断、冷却管破断等)の対向材料中トリチウムの挙動評価
 - ・照射済試料と水(トリチウム水)、空気との反応
可動トリチウム量、化学形、速度
- 2) トリチウム汚染物処理技術
 - プラズマ対向材料からのトリチウム回収技術の確立
 - ・昇温脱離、プラズマ脱離、光照射、オゾン脱離、等

黒鉛中のトリチウム挙動に関する実験

○存在状態測定実験

昇温脱離法

○トリチウムリテンション量測定実験

RFトリチウムプラズマ照射

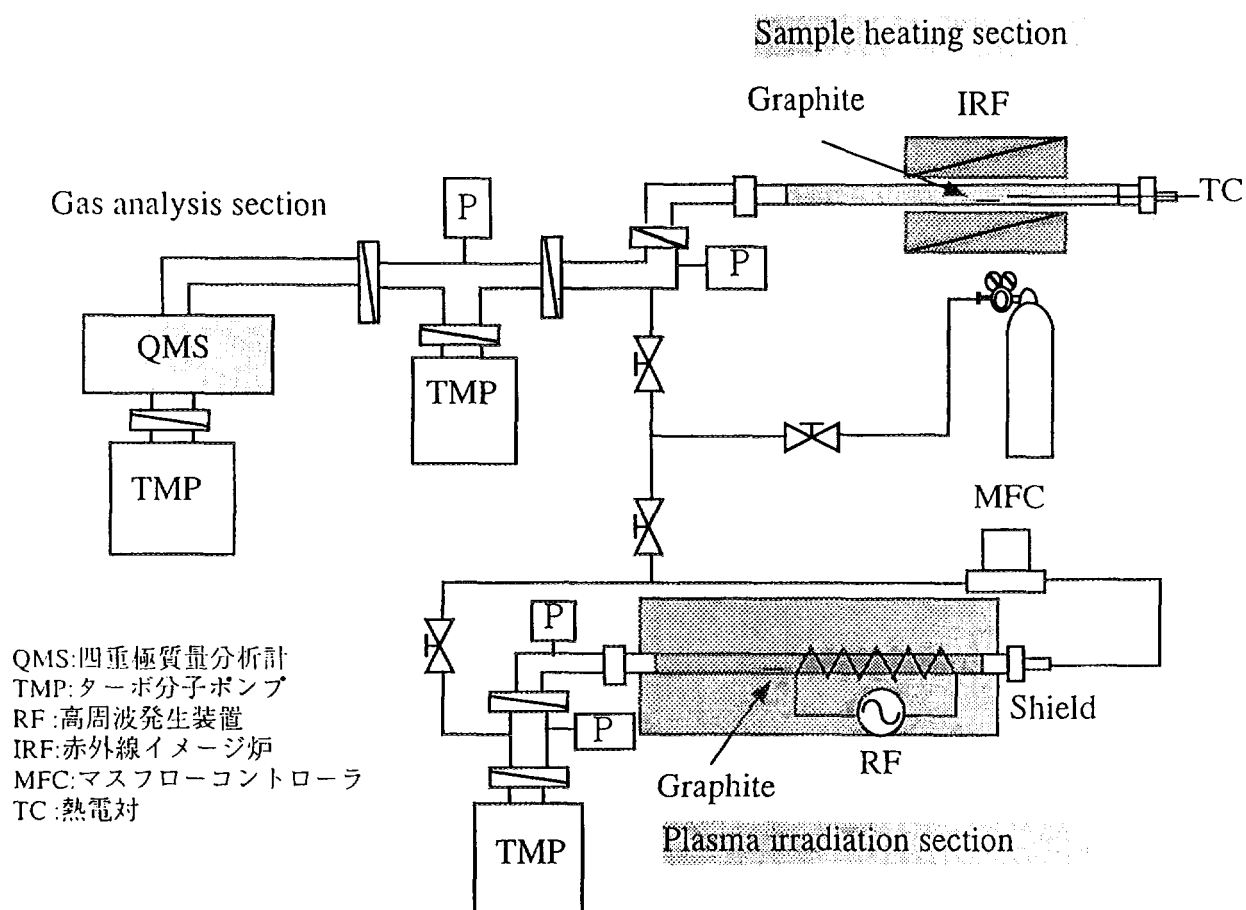
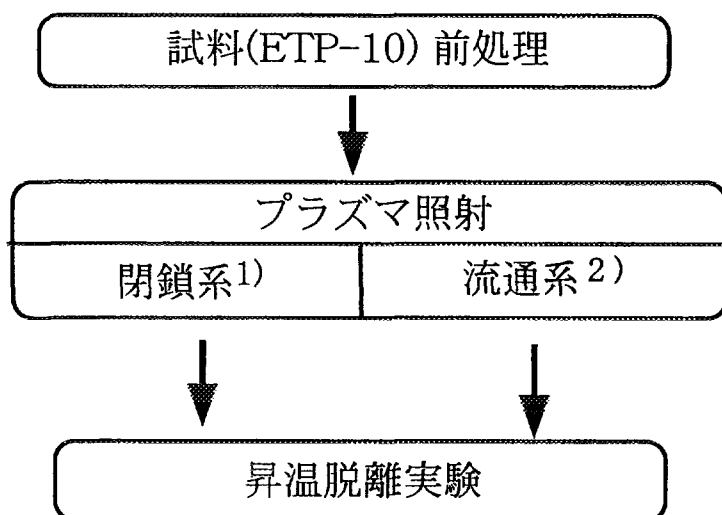


図 重水素プラズマ照射実験装置

重水素プラズマ照射実験

－実験方法－



- 1) プラズマチャンバーに一定量の重水素ガスを封入し、プラズマ照射
- 2) プラズマチャンバーに一定流量で重水素ガスを供給しながらプラズマ照射

重水素プラズマ照射実験

－実験条件－

試料	ETP-10	10x10x0.3 mm
前処理	1200℃	2 h ($\leq 10^{-4}$ Pa)
照射管内圧力	"Closed"	67 Pa
	"Flow"	4 Pa
D ₂ 流量(Flow)	10	cc/min
照射時試料温度	Room Temp.	
R F 出力	50	W
照射時間	0.5 - 5 h	(fluence $\sim 3 \times 10^{26}$ atoms/m ²)
昇温脱離実験		
昇温速度	5 - 100	K/min
昇温範囲	R. T. - 1500	K
放出ガス測定	四重極質量分析計	

重水素プラズマ照射実験

ープラズマ排ガスの質量分析ー

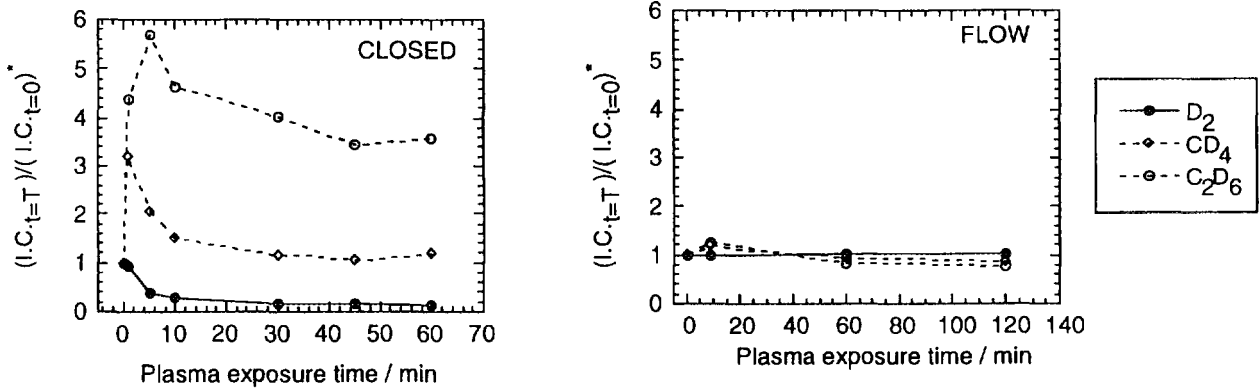


図 プラズマ排ガス中ガス組成変化

* I.C.t=n : Ion current(A) at time n(min)

Closed : D_2 減少, 炭化水素増加

Flow : D_2 , 炭化水素とも一定

C-D 結合 (TDSにおけるピーク 2) の
源となりうる炭化水素量

Closed > Flow

第一壁条件を模擬するにはFlow系が適する

重水素プラズマ照射実験

ー昇温脱離スペクトル (TDS) ー

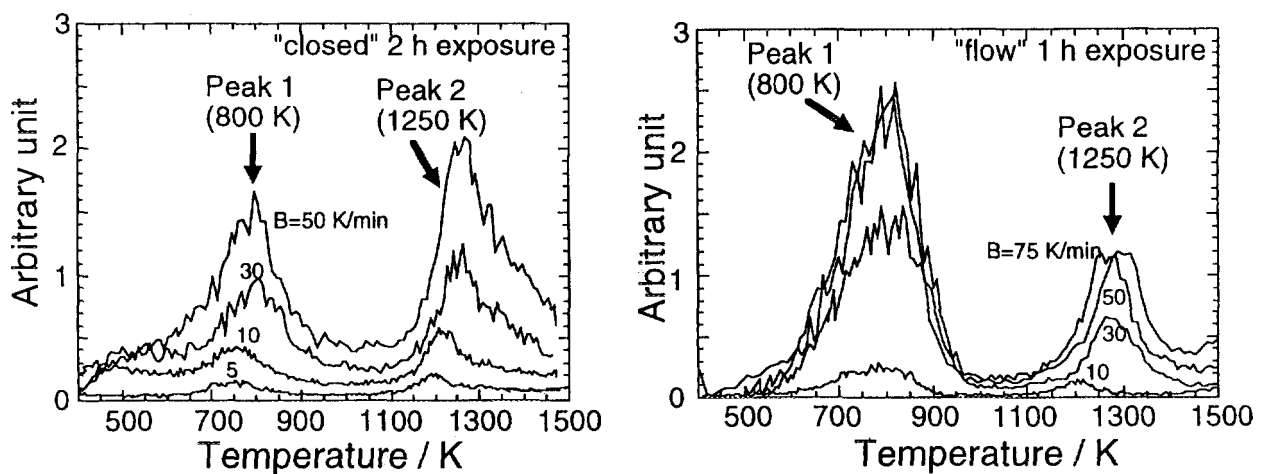


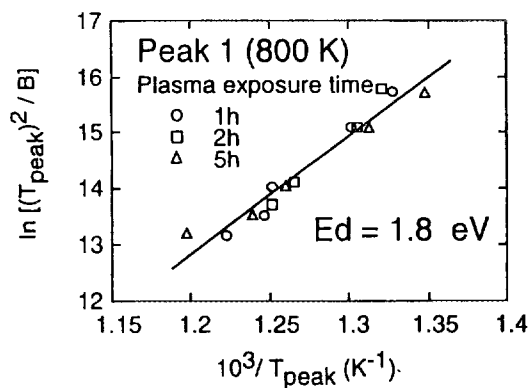
図 閉鎖系プラズマ照射試料からの D_2 のTDS

図 流通系プラズマ照射試料からの D_2 のTDS

ピーク面積比 (Peak2/Peak1)
Closed > Flow

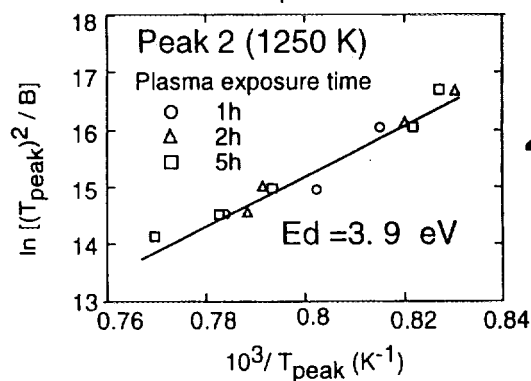
重水素プラズマ照射実験

—活性化エネルギー—



グラファイト中での重水素の存在状態

Peak 1 格子欠陥等のトラップ
(2 eV) サイトに捕捉



Peak 2 炭素と化学結合
(4 eV)

図 脱離の活性化エネルギー

重水素プラズマ照射実験

—D₂放出量—

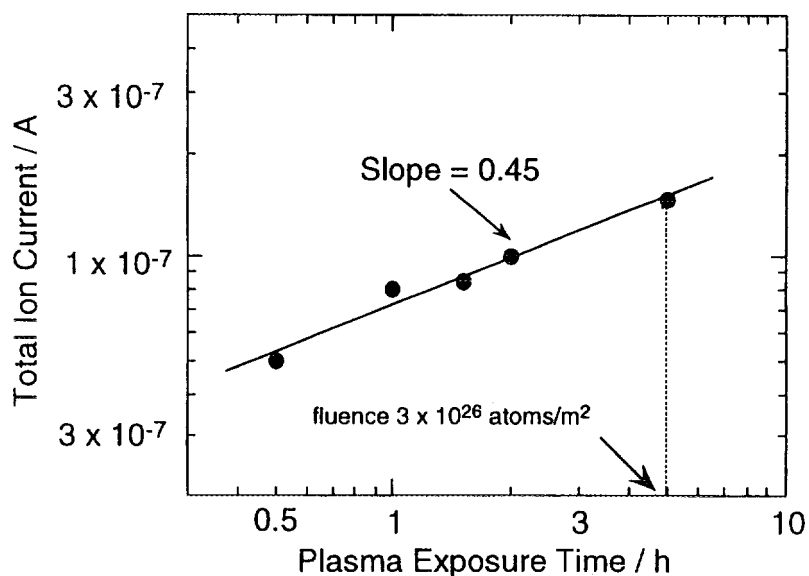


図 トータルイオンカレントとプラズマ照射時間の関係
(flow system, Temp. ramp:30 K/min)

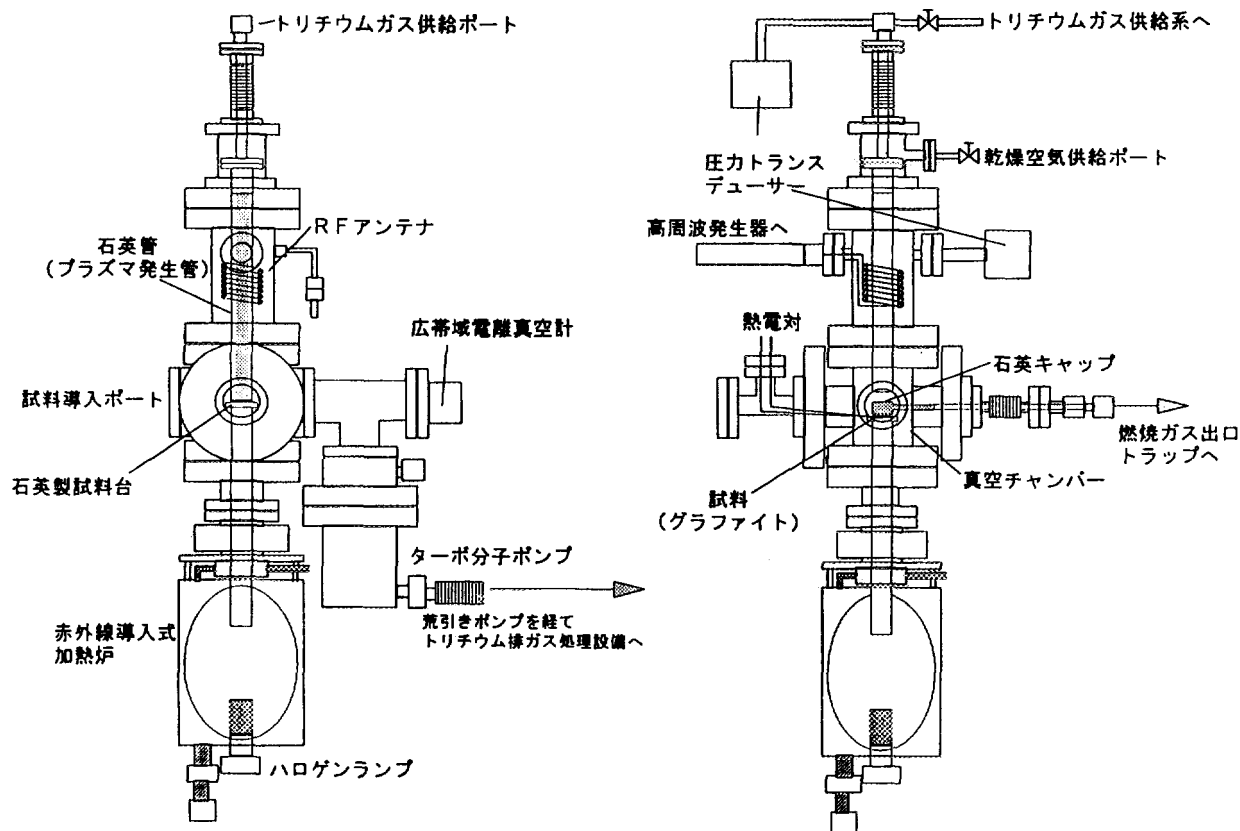


図 実験装置概略図 (左：側面図、右：正面図)

実験条件

試料	等方性高密度黒鉛 ETP-10 9.5 mmφ 0.3 mm t
前処理	1000 °C 2 h 脱ガス ($\leq 10^{-3}$ Pa)
プラズマ照射	
供給ガス	D : T = 1000 : 1
RF出力	50 W
供給ガス流量	1 cc/min (flux 1×10^{22} atoms/m ² /s)
照射管内圧力	6.7 Pa
照射時間	20 ~ 480 min (fluence $1 \times 10^{25} \sim 3 \times 10^{26}$ atoms/m ²)
照射温度	R. T. ~ 773 K
照射後	
試料燃焼	700 °C (乾燥空気)
トラップ	水バブラー 2 段 + コールドトラップ (-72 °C)
トリチウム測定	液体シンチレーションカウンター

Tribbium Engineering Laboratory / JAERI

トリチウムプラズマ照射実験

—実験方法—

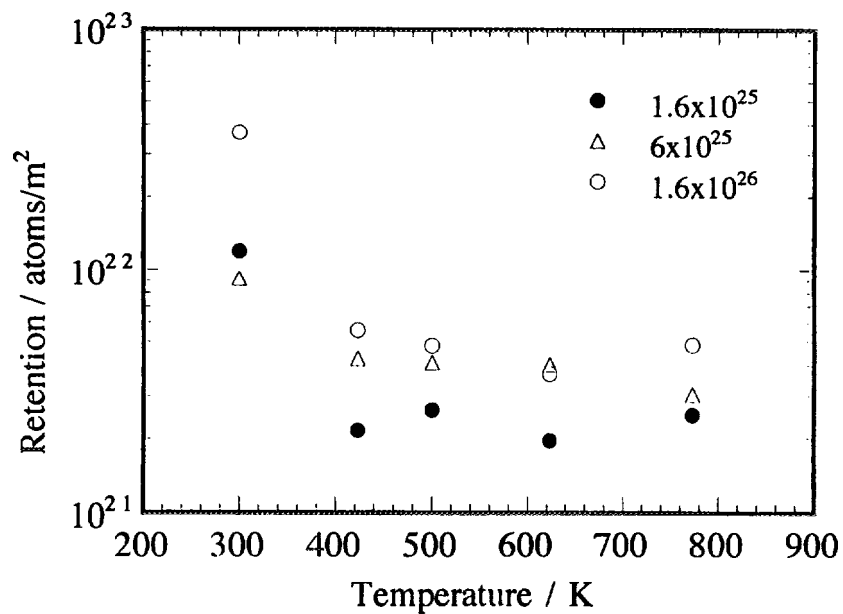
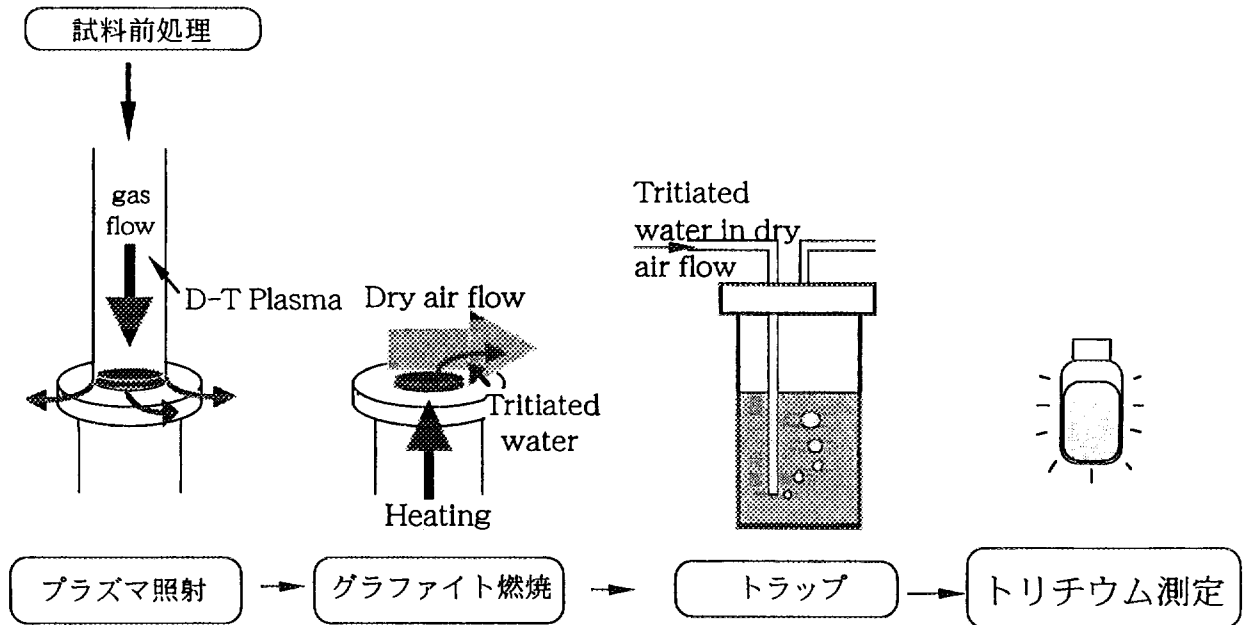


図 水素同位体保持量の温度依存性

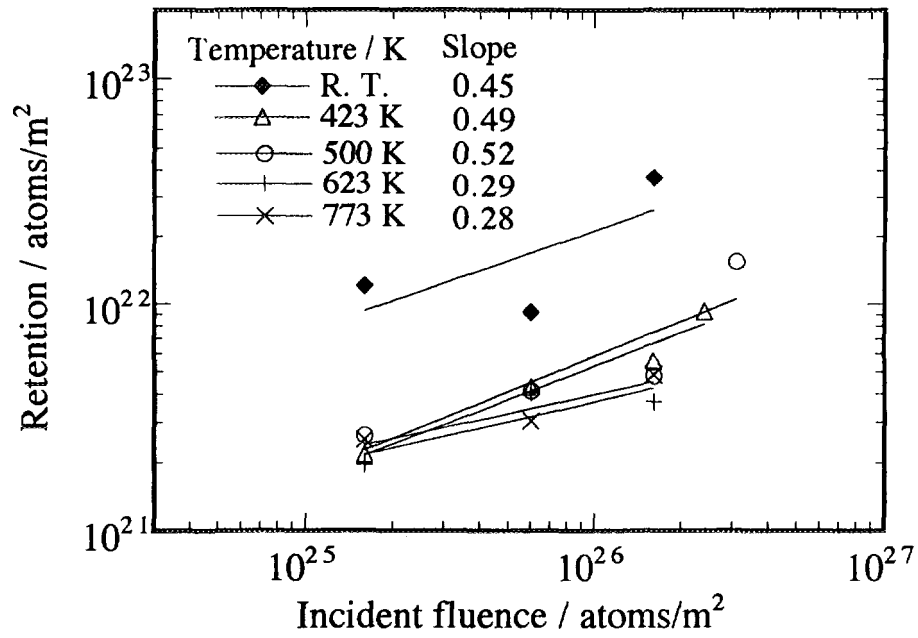


図 グラファイト(ETP-10) における水素同位体保持量

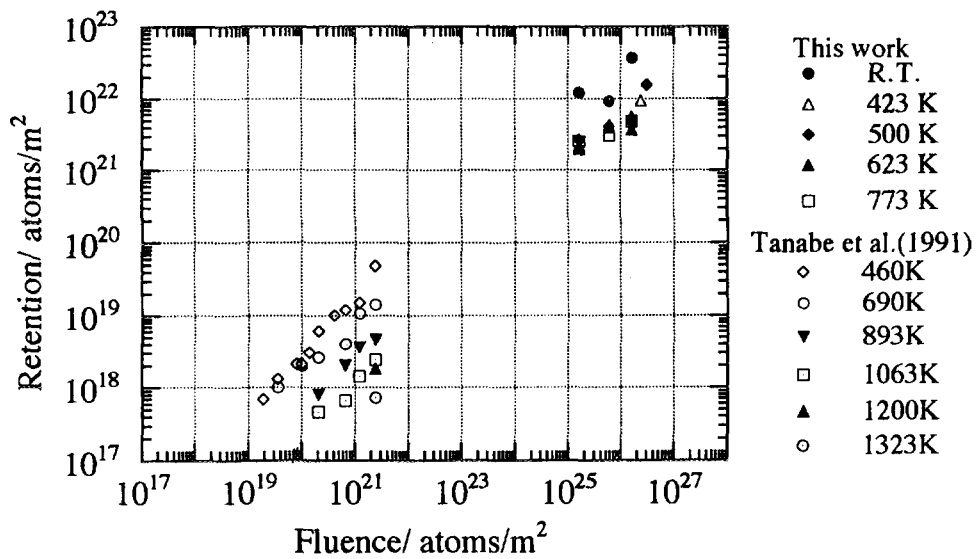


図 D^0, T^0 照射したグラファイト (ETP-10) における水素同位体保持量

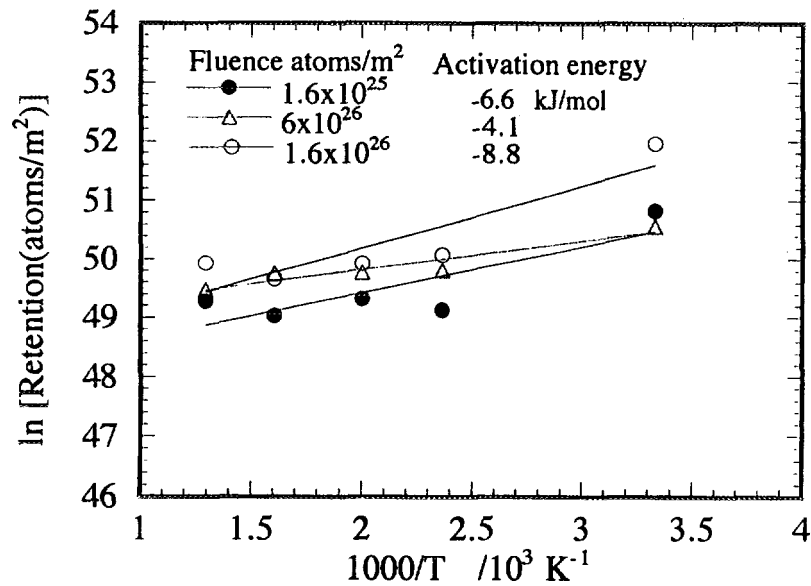


図 水素同位体保持の活性化エネルギー

ま と め

○存在状態測定実験

- ・ 少なくとも 2 種類の存在状態があり
 - ① トラップサイトに捕捉
 - ② 炭素と化学結合
- ・ リテンションはプラズマ照射時間の 1 / 2 乗に比例
⇒ 拡散過程関与
- ・ $10^{25} \sim 10^{26}$ atoms/m² のフルエンス範囲で飽和傾向無し

○トリチウムリテンション量測定実験

- ・ $10^{25} \sim 10^{26}$ atoms/m² のフルエンス範囲で、
トータルリテンションは $1 \times 10^{22} \sim 4 \times 10^{22}$ atoms/m²
- ・ $10^{25} \sim 10^{26}$ atoms/m² のフルエンス範囲で飽和傾向無し

今後の研究課題

○分修時及び事故時(真空破断、冷却管破断等)の 対向材料中トリチウムの挙動評価

- ・ 照射済試料と水(トリチウム水)、空気との反応
可動トリチウム量、化学形、速度

○対向材料におけるトリチウムトラッキング技術

- ・ モデルの確立

or

- ・ 計量測技術の確立

BASIC STUDIES OF THE IRRADIATION EFFECTS ON SOLIDS BREEDING MATERIALS

Juris Tiliks
University of Latvia, Riga

Outline:

1. The aims and methods of investigation.
2. The physico-chemical approach to the study of solids radiolysis.
3. The radiolysis of inorganic oxygen-containing salts and ceramics.
4. The investigation of tritium release process.
5. The influence of magnetic field on the processes in breeding materials.
6. Conclusion.

1. The aims and methods of investigation

The Radiation Chemistry Laboratory of Solids at the University of Latvia was founded in 1972. There are conducted research in the field of radiolysis of inorganic and organic materials.

- The fields of investigation:

1. The mechanism of production of radiation defects and products; their properties and influence on lattice parameters
2. The application of radiolysis effects
3. The determination of radiation resistance of materials in the range of high irradiation dose
4. The fabrication of new materials with predicted radiation stability

- The objects of investigation

1. Binary salts (alkaline halides) - fundamental research, dosimetry, laser technology
2. Solid oxidizers (nitrate, chlorate, perchlorate, peroxide)
3. Metal oxides (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , etc) - heterogeneous catalysis
4. Solids organics (sugar, glucose, lactose) - sterilization of medicines
5. Inorganic oxygen-containing salts (sulfate, phosphate, silicate, perchlorate) - fundamental research
6. Lithium containing ceramics (LiAlO_2 , LiNbO_3 , Li_4ZrO_4 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2O , etc) - blanket materials of fusion reactor

The aims and methods of investigation (2)

- **The irradiation source**

1. Nuclear reactor IRT-5000, ($\phi_{max} = 10^{13} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
2. Linear electron accelerator, ($E = 5 \text{ MeV}$, $P = 0.5 \text{ MGy/h}$)
3. ^{60}Co source, ($P = 12 \text{ kGy/h}$)
4. Fast neutron accelerator, ($E = 14 \text{ MeV}$, $\phi_{max} = 10^8 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

- **The methods of investigation**

1. Classic physical methods (ESR, TSL, optical absorption and reflection spectroscopy, DTA, etc)
2. Special chemical methods of the determination of radiation defects and products: method of chemical scavengers and lyoluminescence.

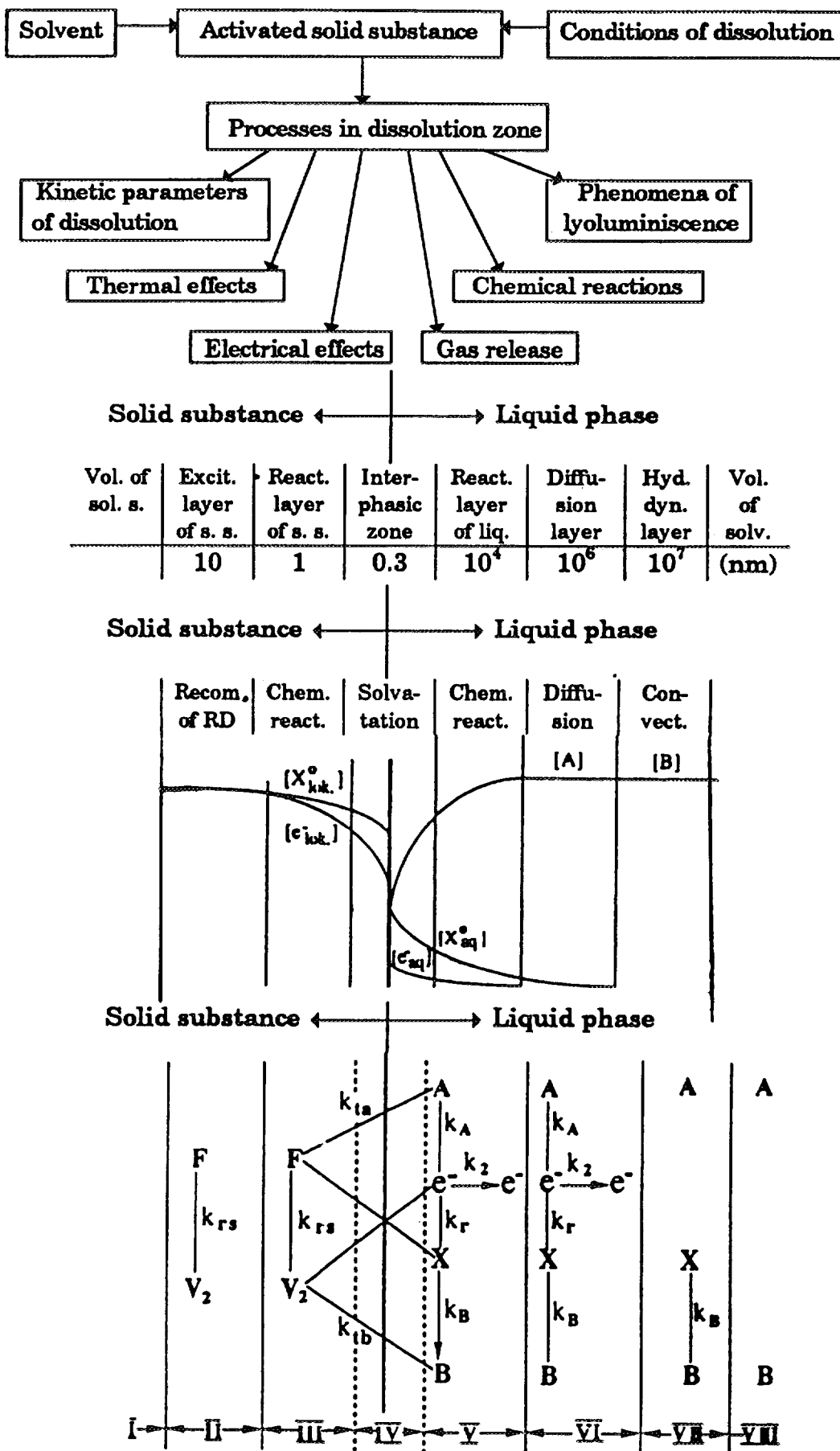
- **The aims of the research on blanket materials**

1. To determine an origin and production mechanism of irradiation defects and products in various blanket materials
2. To analyze a degree of lattice degradation in blanket materials introduced at high irradiation dose (up to 100 MGy)
3. To investigate an influence of irradiation defects and products on tritium release
4. To evaluate an influence of magnetic field on radiolysis and tritium release processes

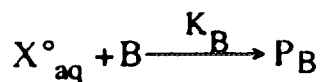
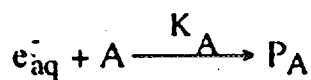
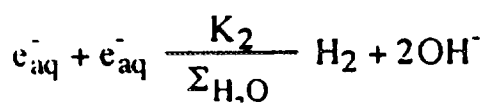
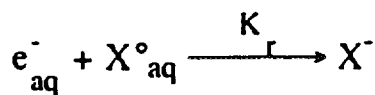
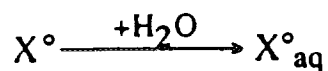
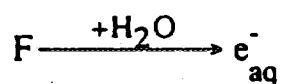
2. The physico-chemical approach to the study of the radiolysis of solids

1. It is difficult to apply classic physical methods to the investigation of material exposed to a high radiation dose
2. It was developed a new approach, which is based on the difference of chemical properties (redox-potential) of various radiation defects (RD) and radiation products (RP);
the electron type RD and RP (reducers) are in stoichiometric proportion to the hole type RD and RP (oxidizers)
3. The information about localized RD and RP can be obtained by their de-localization using controlled chemical reactions
4. During the dissolution of irradiated material in active lyosystem, the RD and RP go to the solution as a chemically active particles. The controlled reaction of this particles with selected scavenger leads to the formation of easily determined product.
5. The method of chemical scavengers allows to conduct qualitative and quantitative analysis of various RD and RP with a minimum concentration of 10^{16} defect/g
6. The method of lyoluminescence allows to determined the RD worth of 10^{14} defect/g. This method also is convenient for the obtaining of RD profile in bulk of the sample (disk, pebble)

Physical and chemical processes in activated lyosystem



Mathematical model of ALS



$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = - \frac{1}{\rho(c_0)} \nabla p + \nu \Delta \vec{V} + g \gamma \frac{c - c_0}{\rho(c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c} \bigg|_{c=c_0}$$

$$\text{div } \vec{V} = 0$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla c_i = D_i \Delta c_i - \sum_{j=1}^n k_{ij} c_i c_j + \sum_{jj'=1}^n k_{jj'}^{+i} |c_j c_{j'}|$$

$$\delta_0 = 10.62 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad \delta = \delta_0 Pr^{-1/3}$$

$$D_y \frac{d^2 y}{dx^2} = k_2 y^2 + k_r yz + k_A ya + k_{tyz} y$$

$$D_z \frac{d^2 z}{dx^2} = k_r yz + k_B zb + k_{tzy} z \quad D_a \frac{d^2 a}{dx^2} = k_a ya + k_{tay} a$$

$$D_b \frac{d^2 b}{dx^2} = k_b zb + k_{tbz} b$$

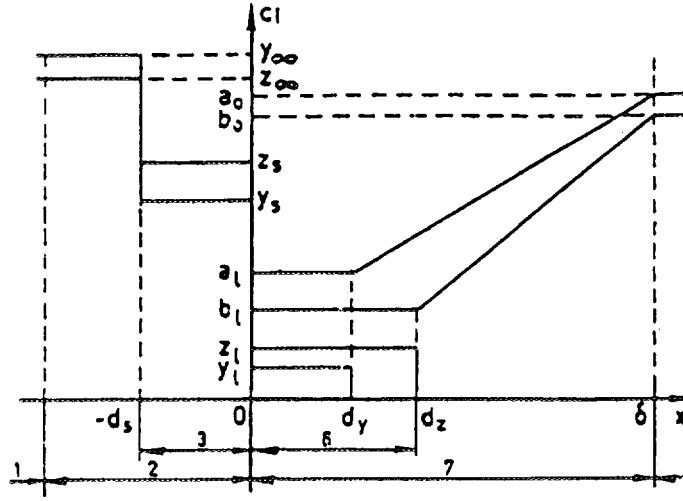
$$v_s \frac{dy}{dx} = k_{tzy} y + k_{tay} y + k_{sz} y$$

$$v_s \frac{dz}{dx} = k_{tzy} z + k_{tbz} z + k_{sy} z$$

$$k_{tyz}(x) = f_{ty} \sigma_{ty} (\text{sign } x) \int_0^{-\infty \text{sign } x} dx_1 \left(1 + \frac{|x - x_1|}{r_{ty}} \right) \cdot \exp \left(- \frac{|x - x_1|}{r_{ty}} \right) \Lambda(y(x_1), z(x_1))$$

$$\text{kur } \sigma_{ty} = 2\pi r_{ty}^2$$

$$k_{\ddot{u}} = 3 f_{\ddot{u}} \sigma_{\ddot{u}} r_{\ddot{u}}$$



$$z_{\infty} - z_s - \frac{k_{rs}d_s}{v_s} y_s z_s - \frac{\bar{k}_{ty}r_{ty}}{v_s} z_s y_l - \frac{\bar{k}_{tb}r_{tb}}{v_s} z_s b_l = 0$$

$$y_{\infty} - y_s - \frac{k_{rs}d_s}{v_s} y_s z_s - \frac{\bar{k}_{tz}r_{tz}}{v_s} z_l y_s - \frac{\bar{k}_{ta}r_{ta}}{v_s} y_s a_l = 0$$

$$z_s - \frac{D_z}{v_s \delta} z_l - \frac{k_r m_d}{v_s} z_l y_l - \frac{\bar{k}_{tz}r_{tz}}{v_s} z_l y_s - \frac{k_B d_z}{v_s} z_l b_l = 0$$

$$y_s - \frac{D_y}{v_s \delta} y_l - \frac{k_r m_d}{v_s} z_l y_l - \frac{\bar{k}_{ty}r_{ty}}{v_s} z_s y_l - \frac{k_A d_y}{v_s} y_l a_l - \frac{k_2 d_y}{v_s} y_l^2 = 0$$

$$a_0 - a_l - \frac{\delta - d_y}{D_a} (k_A d_y y_l + \bar{k}_{ta} r_{ta} y_s) a_l = 0$$

$$b_0 - b_l - \frac{\delta - d_z}{D_b} (k_B d_z z_l + \bar{k}_{tb} r_{tb} z_s) b_l = 0$$

$$d_y = \left[\frac{k_A a_l}{D_y} + \frac{k_r z_l}{D_y} + \left(\frac{12 D_y^2}{v_s k_2 y_s} \right)^{-2/3} + \sigma^{-2} \right]^{-1/2}$$

$$d_z = \left(\frac{k_B b_l}{D_z} + \frac{k_r y_l}{D_z} + \delta^{-2} \right)^{-1/2}$$

$$m_d = \min(d_y, d_z)$$

The use of rotating disc methods in ALS investigation

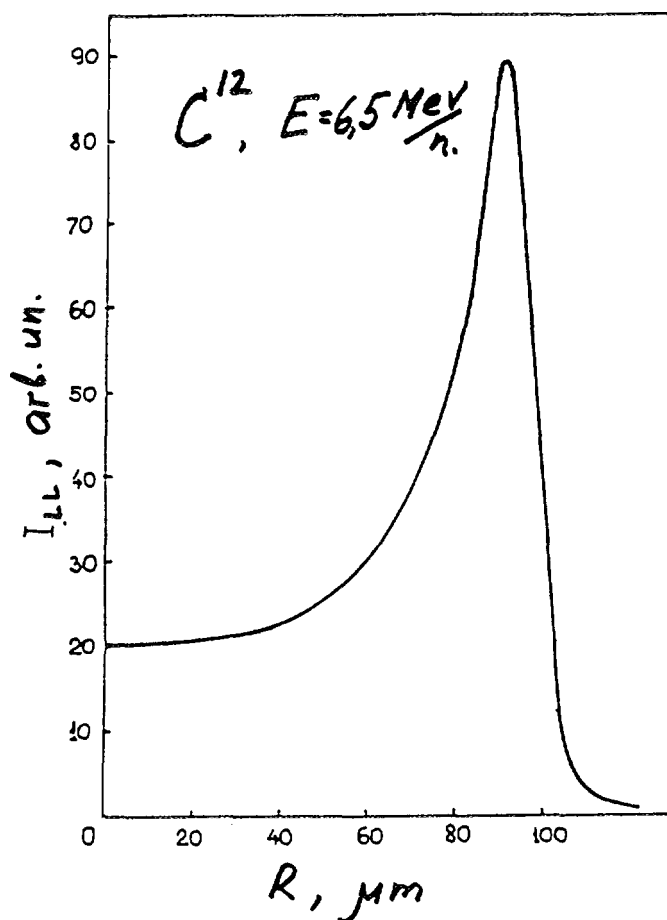
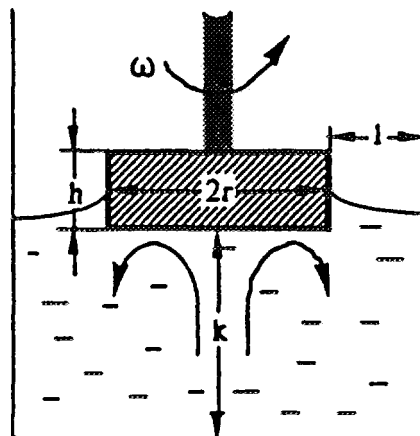
$$\delta = \delta_0 Pr^{-1/3}$$

$$1. r \gg \sigma_0 \quad \delta_0 = 10.62 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad Pr = \frac{\nu}{D}$$

$$2. Re < Re_{krit.} \approx 10^4 \quad Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \quad Re = \frac{V_{\infty} L}{\nu}$$

$$3. \frac{Gr}{Re^2} \ll 1 \quad 4. k \gg \delta_0 \quad r \ll l$$

$$5. t_d \gg \tau_d = \frac{Pr^{1/3}}{\omega} \quad 6. h \ll r \quad 7. h_0 \ll \delta_0$$



The RD distribution in the track of C^{12} ,
determin. with pyoluminescence method
(matrix - LiF, $E \approx 6.5 \text{ MeV/n}$)

The application of scavengers systems for investigations of solids

System	Composition of system	Amount of H ₂ , molec./g	Notes
Acid-spirit (AS)	0.1 M H ₂ SO ₄ and 1 M C ₂ H ₅ OH	$n_{H_2} = 1/2 n_{eloc} + n_F + n_F$	Contentration of acid can be changed for different samples
Monochloracetic acid + spirit(MAS)	0.1 M CH ₂ ClCOOH + 0.5 M C ₂ H ₅ OH pH = 3.0	$n_{H_2} = 1/2 n_{eloc} + n_F$	Monocholacetate can be used, but pH must be 3.0
Acid- nitrate (AN)	0.1 M H ₂ SO ₄ 1 M NaNO ₃	$n_{H_2} = 1/2 n_{eloc}$	Contentration of acid can be changed for different samples
Alkali-rhodaide-nitrate (ARN)	0.1 M NaNO ₃ 0.1 M NaOH 1 M KSCN T = 330 K	$n_{H_2} = 1/2 n_{eloc} + 1/2 n_{eloc}$	Can be usable for samples with elementary silicon

$$n_F = n_{H_2}^{AS} - n_{H_2}^{MAS} \quad (\text{centers/g})$$

$$n_F = n_{H_2}^{MAS} - n_{H_2}^{AN} \quad (\text{centers/g})$$

$$n_e = 2n_{H_2}^{AN} \quad (\text{centers/g})$$

$$n_{el.} = 1/2(n_{H_2}^{ARN} - n_{H_2}^{AN}) \quad (\text{centers/g})$$

Hole radiation defects and products

System	Composition of system	Amount of O ₂ , molec./g
Ethylene glycol (EG)*	1M Ethylene glycol + nonirradiated salt	$n_{O_2} = n_{O_2}^{ads.}$
Acid - Fe(CN) ₆ ⁻⁴ (AF)	0.4M H ₂ SO ₄ + 0.2M K ₄ [Fe(CN) ₆]	$n_{O_2} = n_{O_2}^{rad.} + n_{O_2}^{ads.}$
Acid - Cu ⁺² (AC)	0.4M H ₂ SO ₄ + 0.5M CuSO ₄	$n_{O_2} = n_{O_2}^{rad.} + n_{O_2}^{ads.} + n_{O_2^-}$
Acid - dichromate (AD)	0.4M H ₂ SO ₄ + 0.5M K ₂ Cr ₂ O ₇	$n_{O_2} = n_{O_2}^{rad.} + n_{O_2}^{ads.} + n_{O_2^-} + n_{O,0_2^{2-}}$
Acid - permanganate (AP)	0.4M H ₂ SO ₄ + 0.1M KMnO ₄	$n_{O_2} = n_{O_2}^{rad.} + n_{O_2}^{ads.} + n_{O_2^-} + n_{O,0_2^{2-}} + n_{O^-}$

* - It is used for powders

$$n_{O_2}^{rad.} = n_{O_2}^{AF} - n_{O_2}^{EG}$$

$$n_{O_2^-} = n_{O_2}^{AP} - n_{O_2}^{AD}$$

$$n_{O,0_2^{2-}} = n_{O_2}^{AD} - n_{O_2}^{AC}$$

$$n_{O_2^-} = n_{O_2}^{AC} - n_{O_2}^{AF}$$

3. The radiolysis of lithium containing salts and ceramics

1. It was investigated radiolysis of various breeding materials: LiAlO_2 , LiNbO_3 , Li_4ZrO_4 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2TiO_3 , as well as lithium enriched materials - Li_6SiO_5 , Li_8SiO_6 , Li_8ZrO_6
2. The nature of RD and RP is independent of fabrication type of materials (powder, pellet, etc). However, the concentration of them is changed in dependence of material design
3. The efficiency of radiolysis decreases with increasing of irradiation temperature (for example, it is 10 times smaller at 800 K than at room temperature)
4. The irradiation type (γ -rays, electron, reactor irradiation) does not influences on the nature of RD and RP, but only changes their quantitative composition
5. The radiolysis degree of Li_4SiO_4 was obtained as follows:
$$\alpha(\%) = 5 \cdot 10^{-2} D^{0.5} \quad (T_{rad.} = 300 - 400 \text{ K})$$
$$\alpha(\%) = 5 \cdot 10^{-3} D^{0.5} \quad (T_{rad.} = 700 - 800 \text{ K})$$
6. The degree of radiolysis for all investigated materials was not greater than 1% for the irradiation dose of 100 - 200 MGy

3. THE RADIOLYSIS OF ALKALI SILICATES

RD and RP in lithium orthosilicate ceramics

Structure	Symbol	Chemical equivalent	RedOx equivalent	Transformation products	Detection methods
-----------	--------	---------------------	------------------	-------------------------	-------------------

Electron type radiation defects

$=\text{Si}^\bullet$	E_1 - center	Trivalent silicon	+1	$\text{H}^\bullet$	ESR, TSL, CSM, optical spectroscopy
Li_2^+	-	Molecular ion	+1	$\text{H}^\bullet$	CSM

Hole type radiation defects

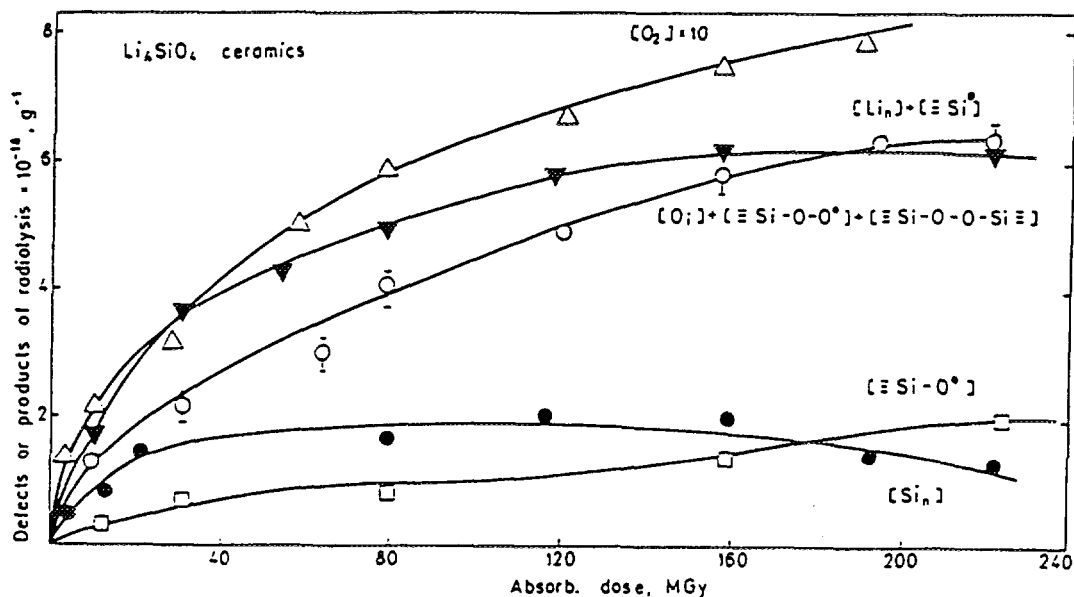
$=\text{Si}-\text{O}^\bullet$	HC_1	Ion-radical	-1	$\text{OH}^\bullet$	CSM, ESR
$=\text{Si}-\text{O}..\text{O}$	HC_2	Ion-radical	-1	$\text{OH}^\bullet$	CSM, ESR
O_i	Interstitial atom	Oxygen atom	-2	H_2O_2	CSM
$=\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet$	-	Peroxyradical	-3	$\text{O}_2^\bullet$	CSM, ESR

Electron type products of radiolysis

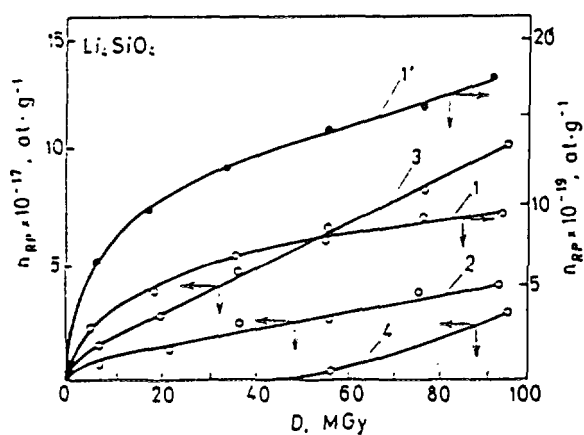
Li_n	Colloidal lithium	Metallic lithium	$(+1)_n$	H_2	CSM
Si_n	Colloidal Si	Elementary silicon	$(+4)_n$	H_2	CSM

Hole type products of radiolysis

O_2		Molecular oxygen	-4	O_2	Gas Chromatography
$=\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}=$	Peroxy-bridge	Peroxy-anion	-2	$(\text{O}_2)^{-2}$	CSM



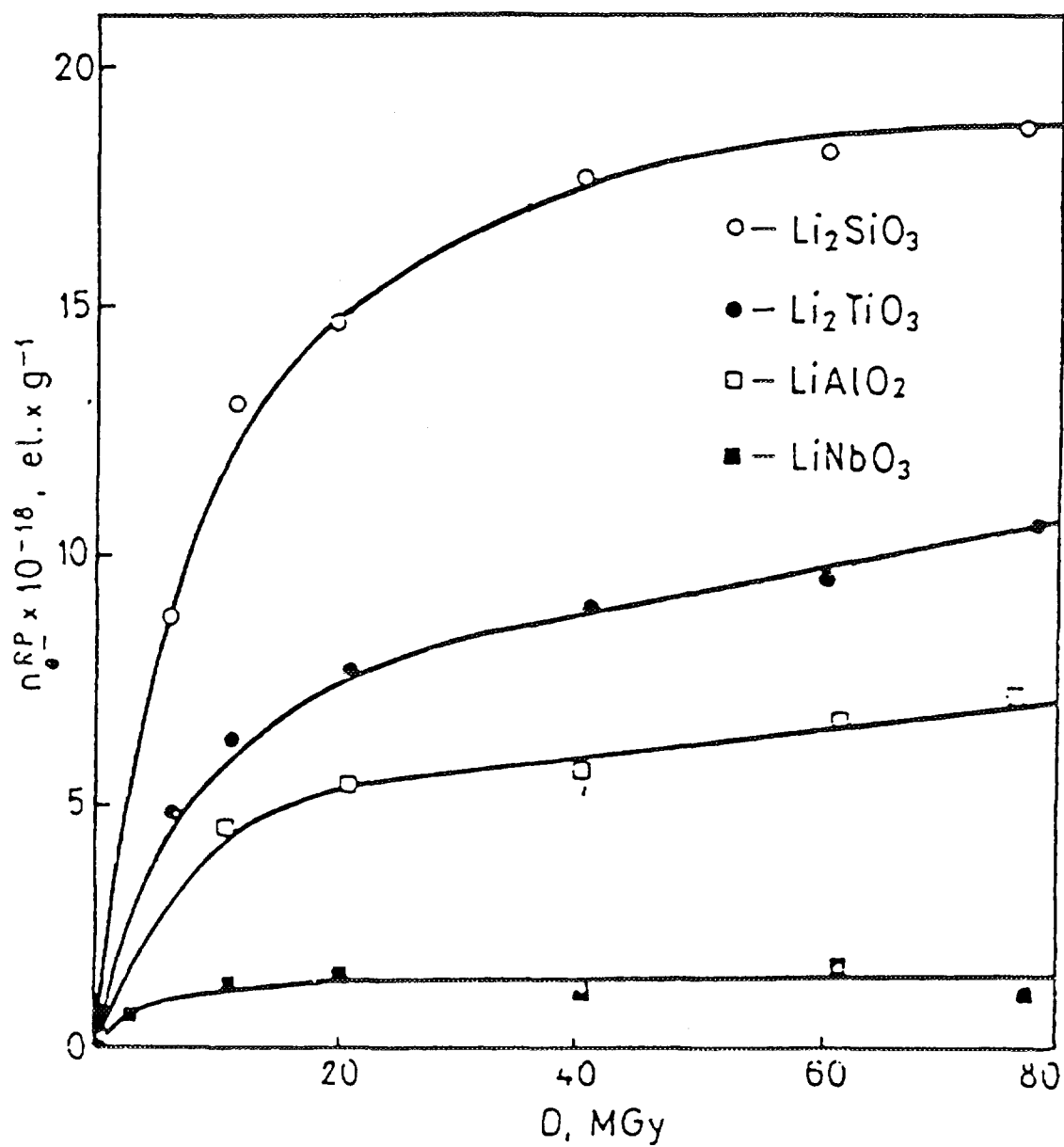
Kinetics of radiation defects and radiolysis products accumulation during the irradiation of Li_4SiO_4 ceramics in a nuclear reactor ($T = 773 \text{ K}$, $\Phi_{\text{th,n}} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $P = 1 \text{ MGy h}^{-1}$).



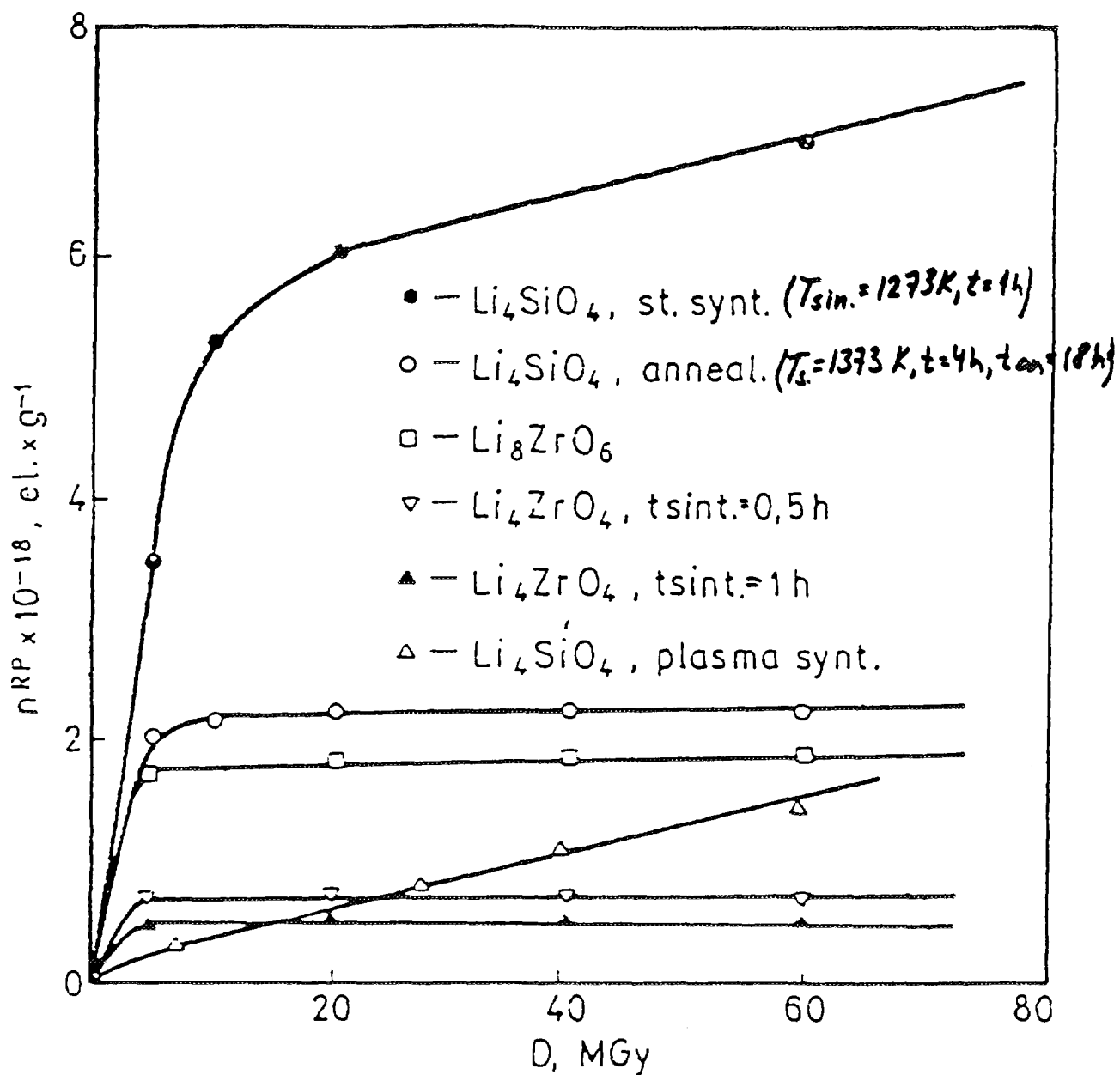
Radiolysis products accumulation during the electron irradiation of Li_2SiO_3 and Li_4SiO_4 ceramics ($T = 350 \text{ K}$, $P = 10 \text{ MGy h}^{-1}$): (1) Li_n ; (2) Si_n ; (3) O_2^0 ; (4) O_2^+ ; (○) for Li_2SiO_3 ; (●) for Li_4SiO_4 .

Initial yields and saturation dosages of radiation defects and radiolysis products accumulation in Li_4SiO_4 irradiated with electrons at 333 K

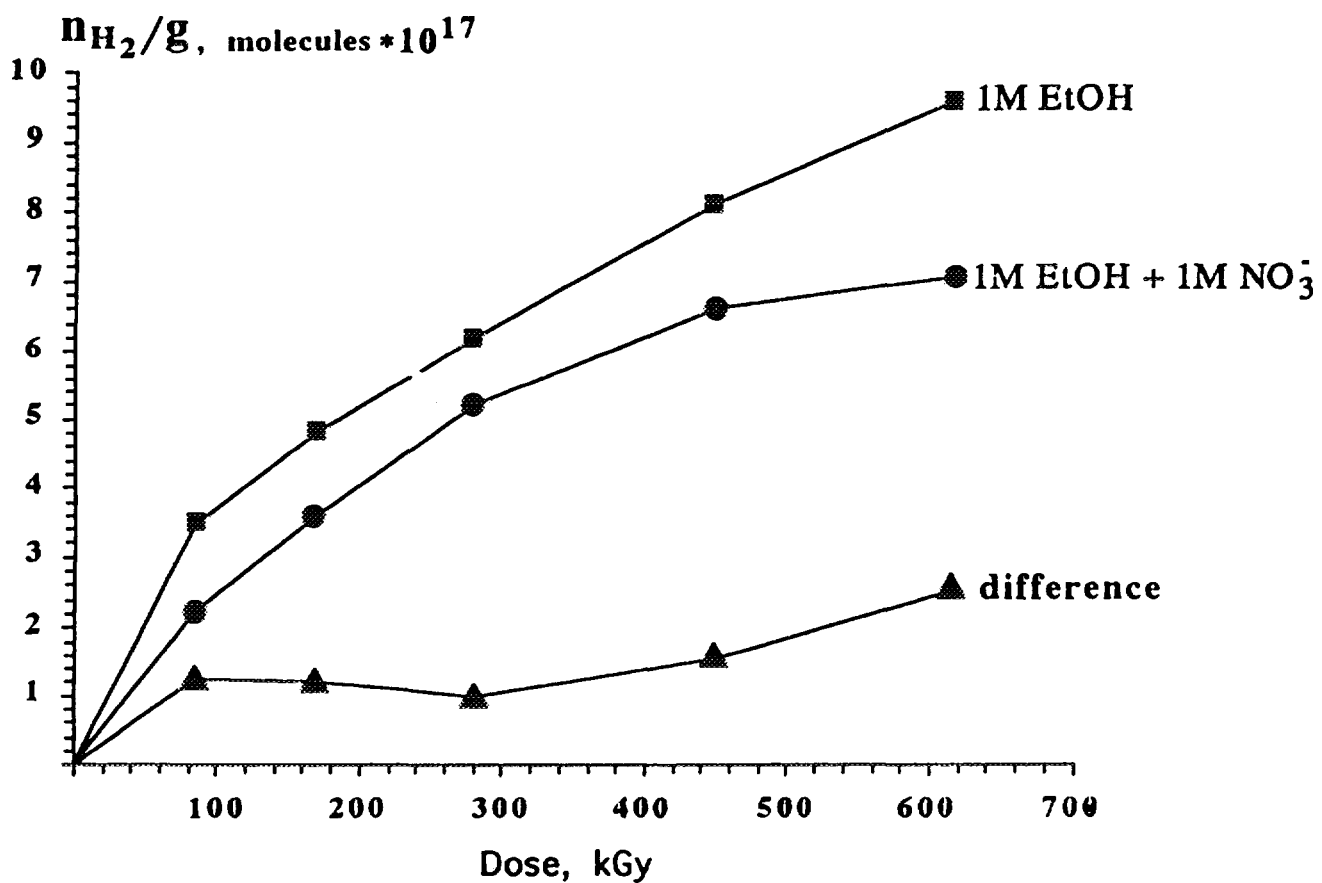
Type of RD and RP	Yield defect (100 eV)	Saturation dosage (MGy)
O_2^{gas} (in gaseous phase)	4×10^{-4}	none
O_2^{sol} (in solid matrix)	4×10^{-3}	none
Li_n (colloidal Li)	2×10^{-2}	none
O^0 ; $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$	3×10^{-4}	15
Si_n (colloidal Si)	4×10^{-4}	40
$\equiv\text{Si}-\text{O}^0$	2.6×10^{-3}	none
$\text{O}^{\text{localized}}$	4×10^{-4}	20



The kinetics of radiolysis for different lithium ceramics.



Influence of ceramic preparation technology on the kinetic of radiolysis.



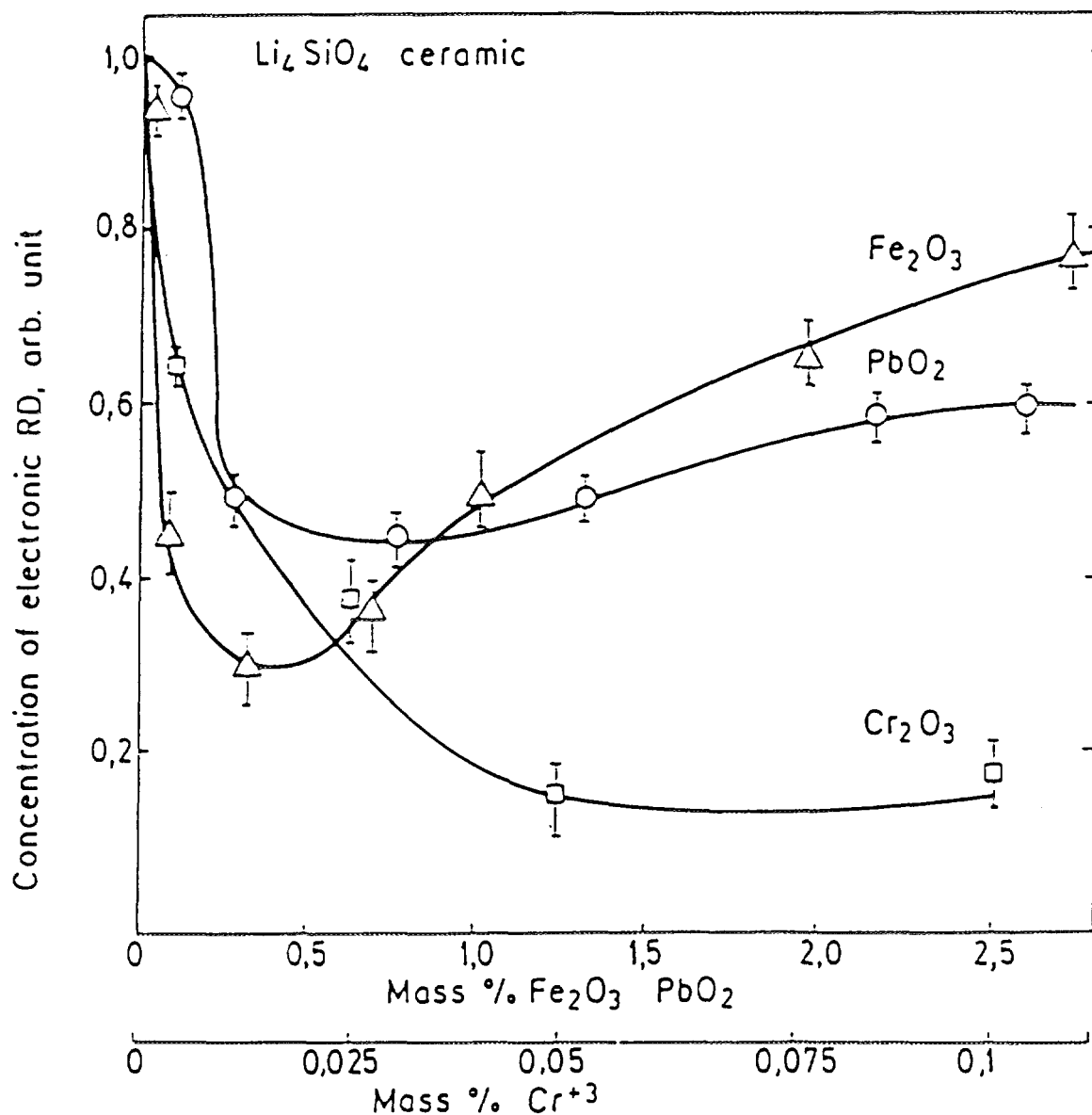
Accumulation of electron type radiation defects in Li_2O under the γ - irradiation.

Table 3.

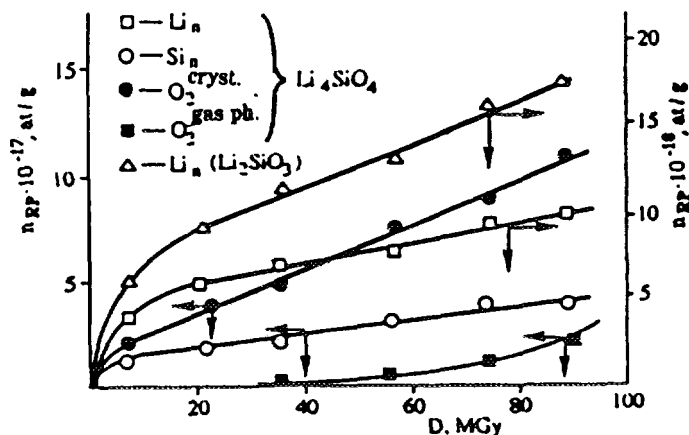
Influence of irradiation temperature to the Li_4SiO_4 radiolysis degree.

Irradiation temperature, K	Radiolysis degree α , %	Oxygen in gas phase, %
300 - 350	0.5	10
570	0.1	25
670	0.02	30
870	0.01	30

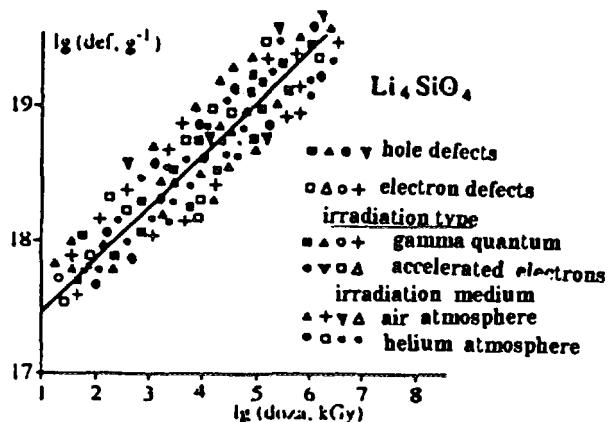
Absorbed dose - 100 MGY, irradiation with accelerated electrons.



Influence of impurities appearing in Li₄SiO₄ ceramics to the accumulation of electron radiation defects and products of radiolysis during electron irradiation (absorbed dose 20 MGy).



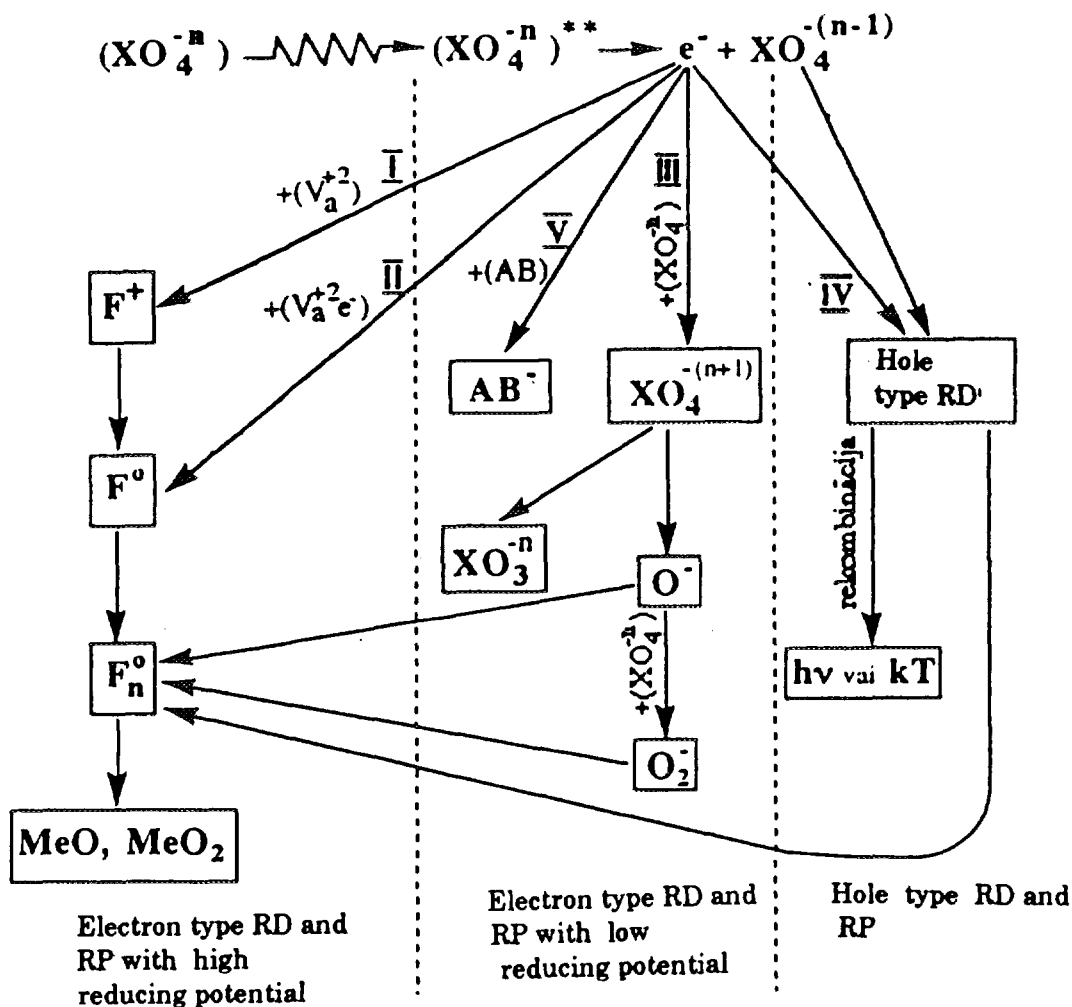
The radiolysis of lithium silicates during irradiation with accelerated electrons



The radiolysis of lithium orthosilicates during irradiation in different conditions

$$\alpha_{\text{reakt.}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot D^{-0.5} \quad (T_{\text{irr.}} = 700-800 \text{ K})$$

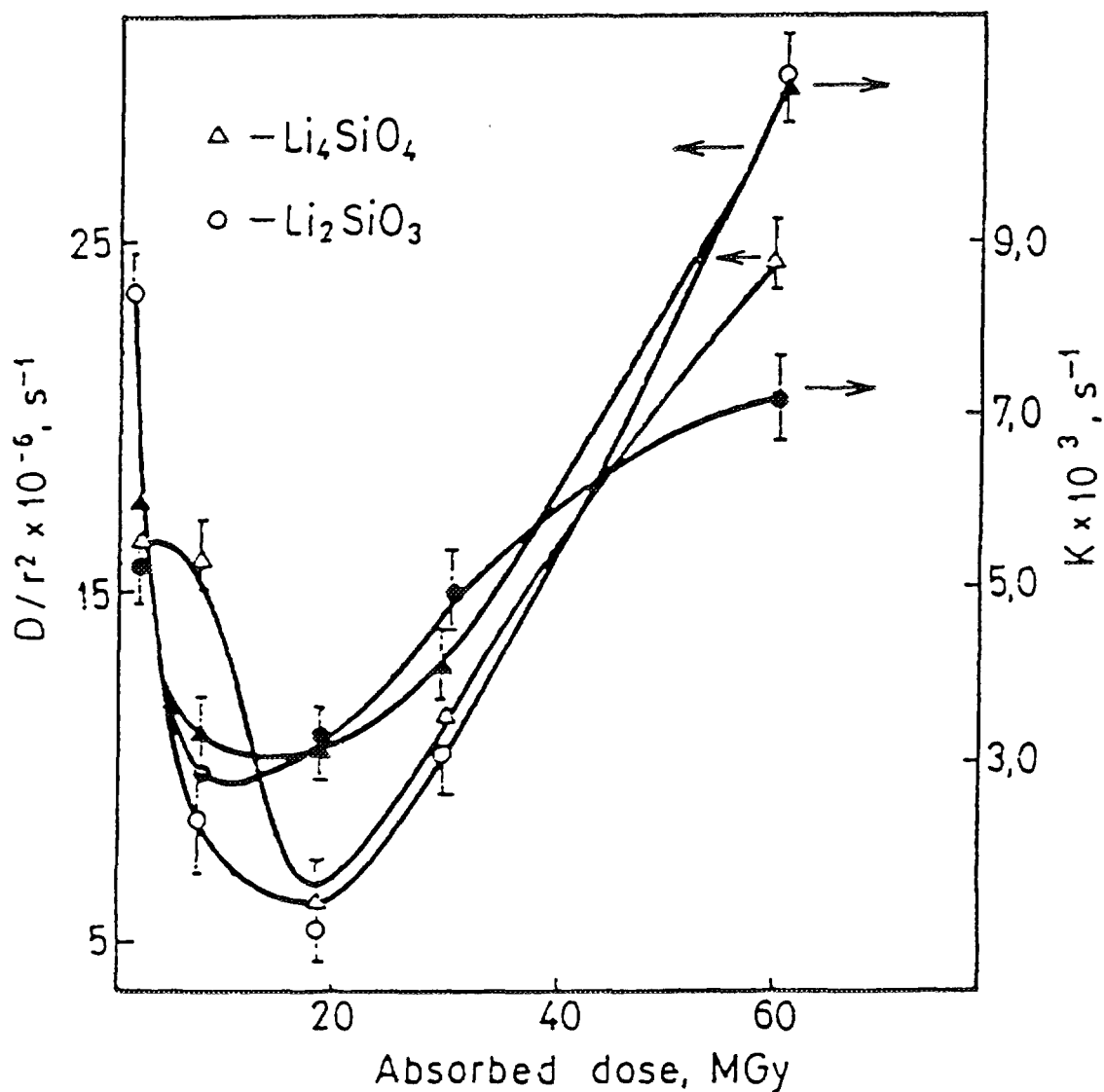
$$\alpha_{\text{LEP}} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot D^{-0.5} \quad (T_{\text{irr.}} = 300-350 \text{ K})$$



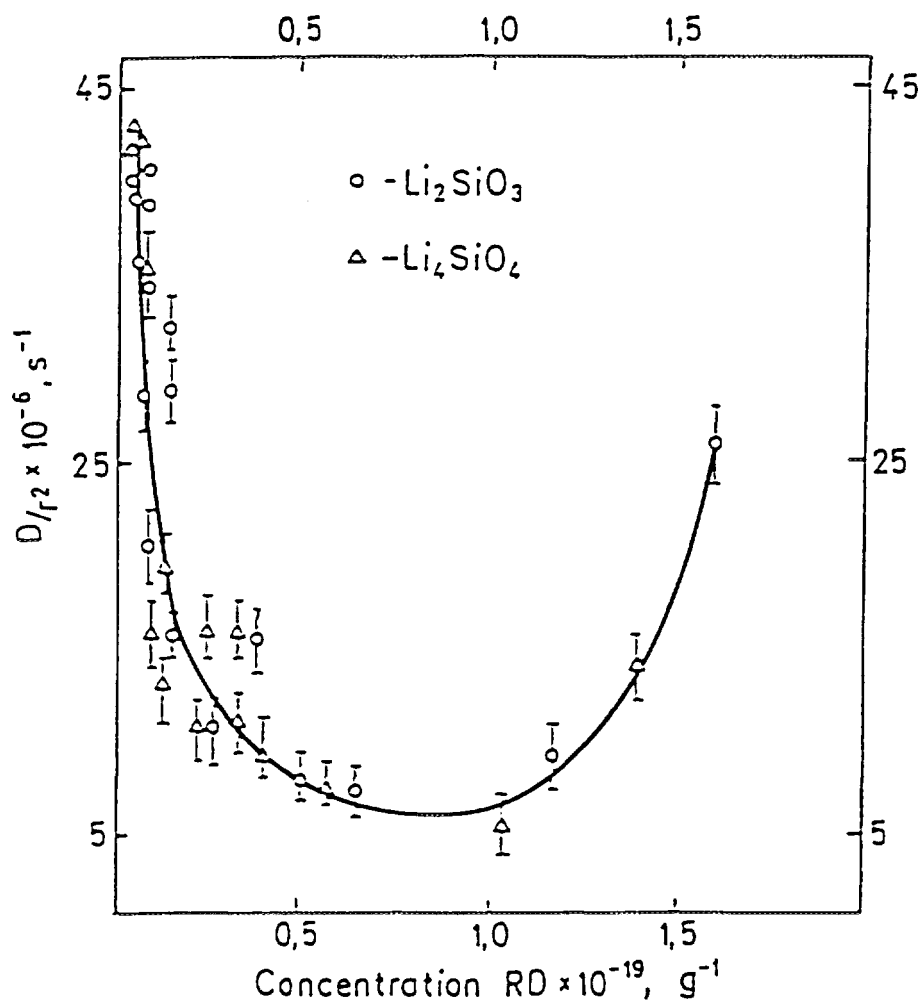
The proposed scheme of oxy-salts radiolysis with tetrahedral anion structure

4. The investigation of tritium release process in ceramics

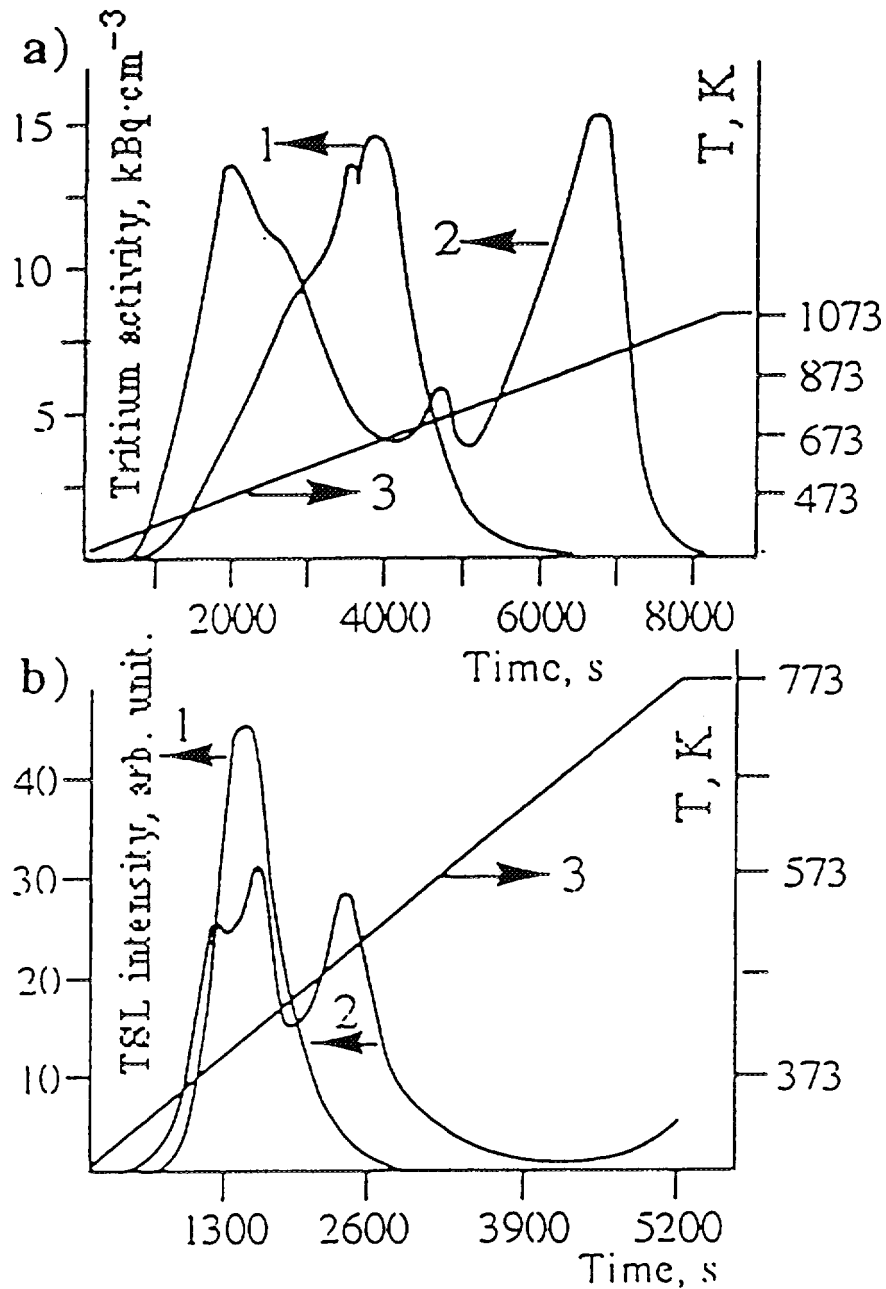
1. The study was mainly focused on a role of RD and RP in tritium release. The in-pile and out-of-pile experiments were conducted.
2. The RD and RP change the tritium release rate: decrease at the beginning of irradiation, and accelerate at high irradiation dose (50 - 100 MGy). The ratio of HT/HTO increases at high irradiation dose.
3. The impurity and structure of ceramics influence on tritium release: in Li_4SiO_4 (fine-grained structure) produced by high temperature plasma method the hindering effect was just about 1% at 800 K



Influence of absorbed dose on tritium release parameters. Irradiation with accelerated electrons at 333 K. $T=640$ K, purge gas He.



The influence of the radiation defects concentration on the tritium diffusion in the lithium silicates. ($T = 642$ K). Samples were preliminary irradiated with accelerated electrons at 333 K.



Tritium release and thermoluminescence at different temperatures.
a) tritium release from Li_4SiO_4 materials: 1- pebbles, 2- powders.
Purge gas $\text{He} + 0.1\% \text{H}_2$, heating rate 5 K/min.
b) thermoluminescence of Li_4SiO_4 : 1- pebbles, 2- powders.
Heating rate 5 K/min.

5. The influence of magnetic field on processes in breeding materials

1. Magnetic field (MF) influences to the processes in blanket zone:
 - 1) radiolysis of breeding materials;
 - 2) kinetic of tritium release;
 - 3) and causes electro-degradation of materials
2. The degree of radiolysis is dependent on primary spin state of excited material (exciton of triplet or singlet state). MF (2 Tl) decreases the degree of radiolysis of Li_4SiO_4 ceramic for 25 - 30 %
3. MF retards tritium release, but does not change total released amount. The influence efficiency of MF is proportional to the square of its intensity
4. The influence of MF on the processes in blanket decreases with increasing of temperature

Influence of the external magnetic field

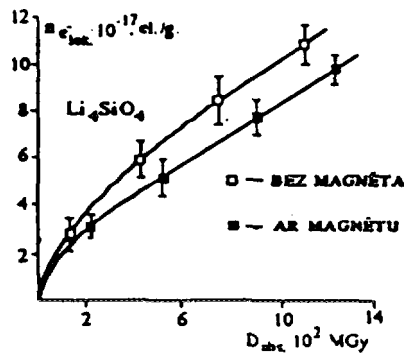


Fig. 1. Accumulation of electron type RD in Li_4SiO_4

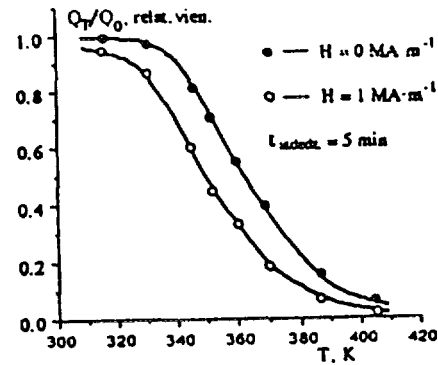


Fig. 3. The influence of annealing temperature on the luminescence light sum (annealed with and without MF)

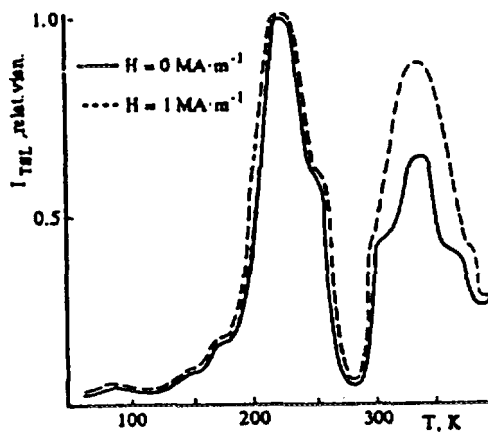


Fig. 2. TSL spectrum of irradiated Li_4SiO_4 without MF

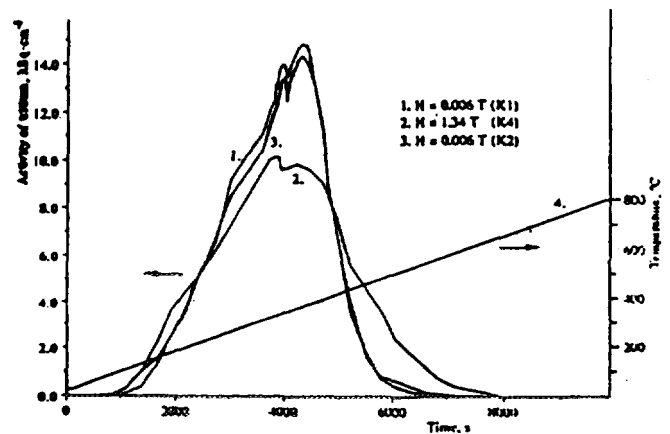


Fig. 4. Tritium release from lithium orthosilicate pebbles.

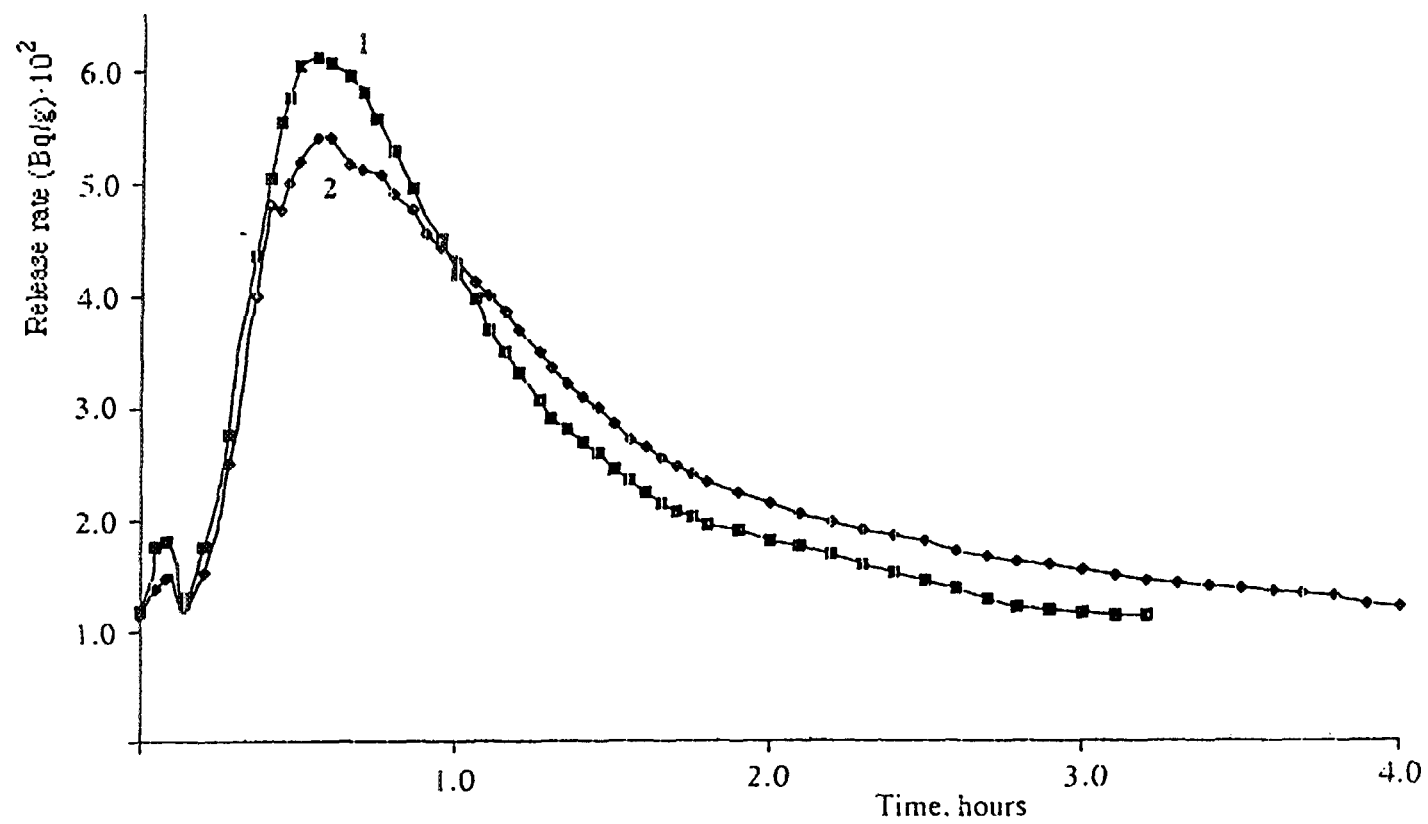


Figure 7. Isothermal tritium release at 548 K.
 1. tritium generation without magnetic field ;
 2. tritium generation at $H = 2 \text{ T}$.

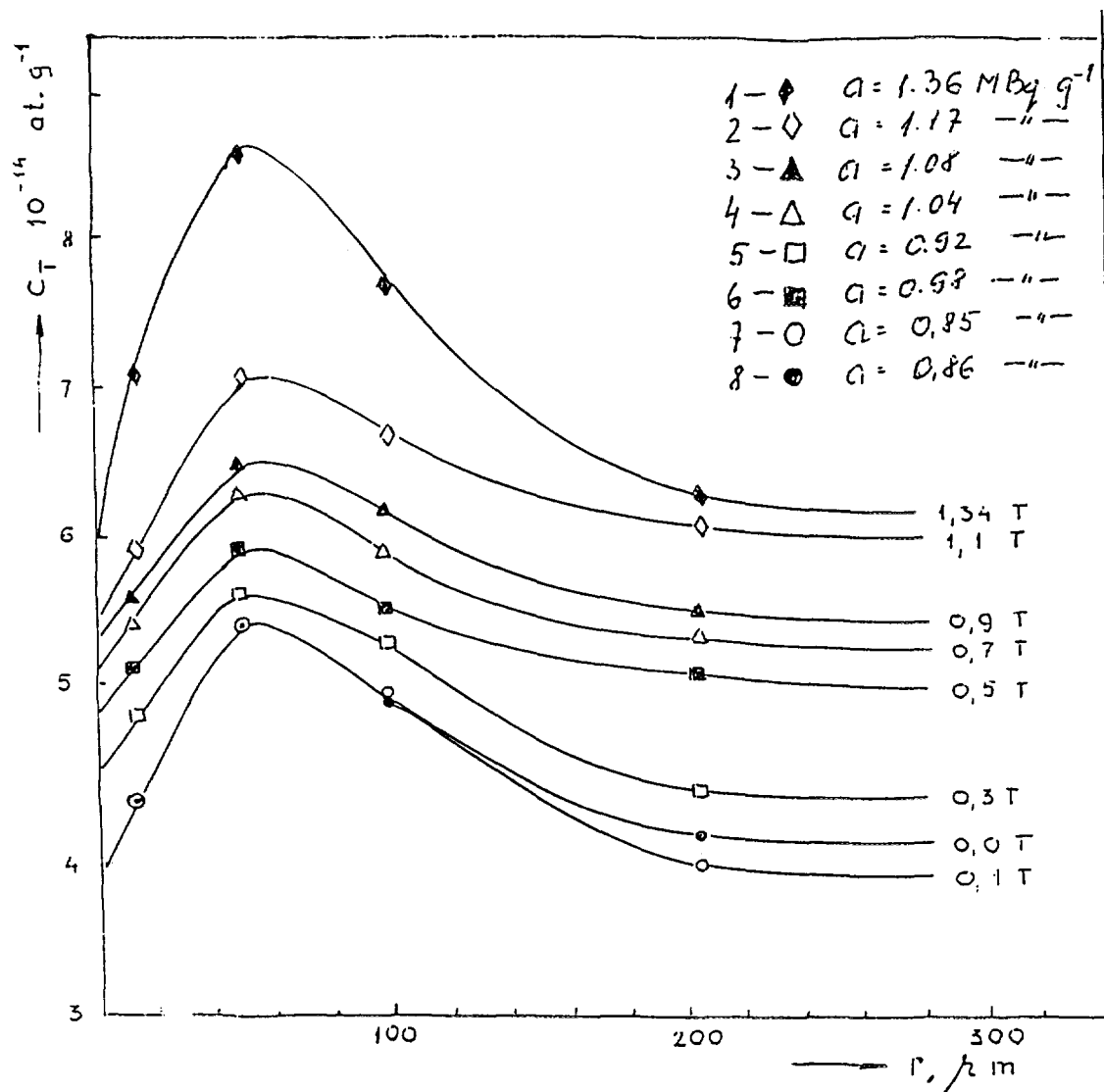


Figure 11. Influence of MF intensity on the distribution of tritium in thermoannealing processes of neutron irradiated 90 / 1 type Li_4SiO_4 pebbles ($T_{\text{anneal.}} = 545 \text{ K}$, $t_{\text{anneal.}} = 10 \text{ min.}$, $a_0 = 4.8 \text{ MBq} \cdot \text{g}^{-1}$):

1 - H = 1.34 T; 2 - H = 1.1 T; 3 - H = 0.9 T; 4 - H = 0.7 T;
 5 - H = 0.5 T; 6 - H = 0.3 T; 7 - H = 0.1 T; 8 - without MF

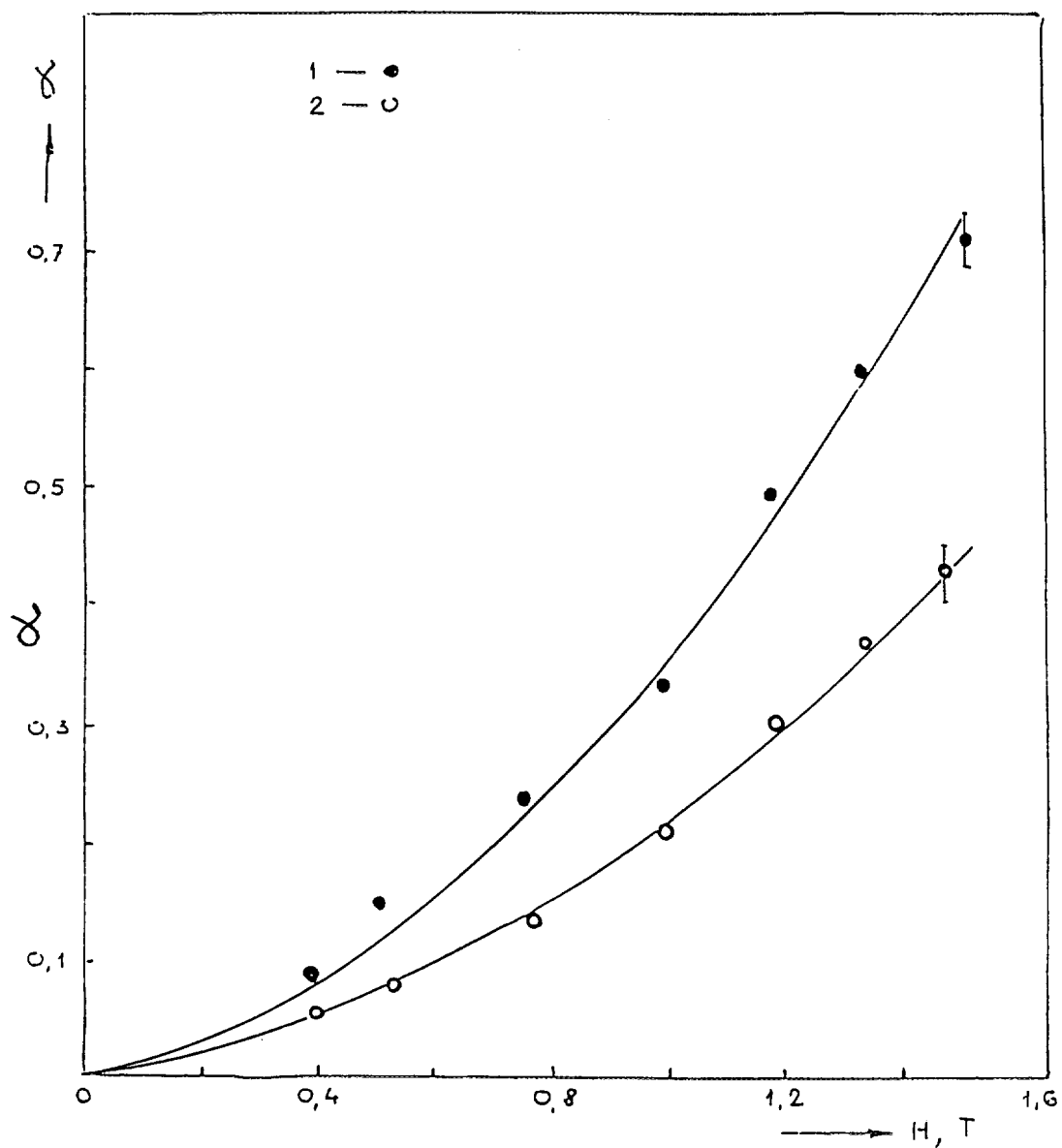
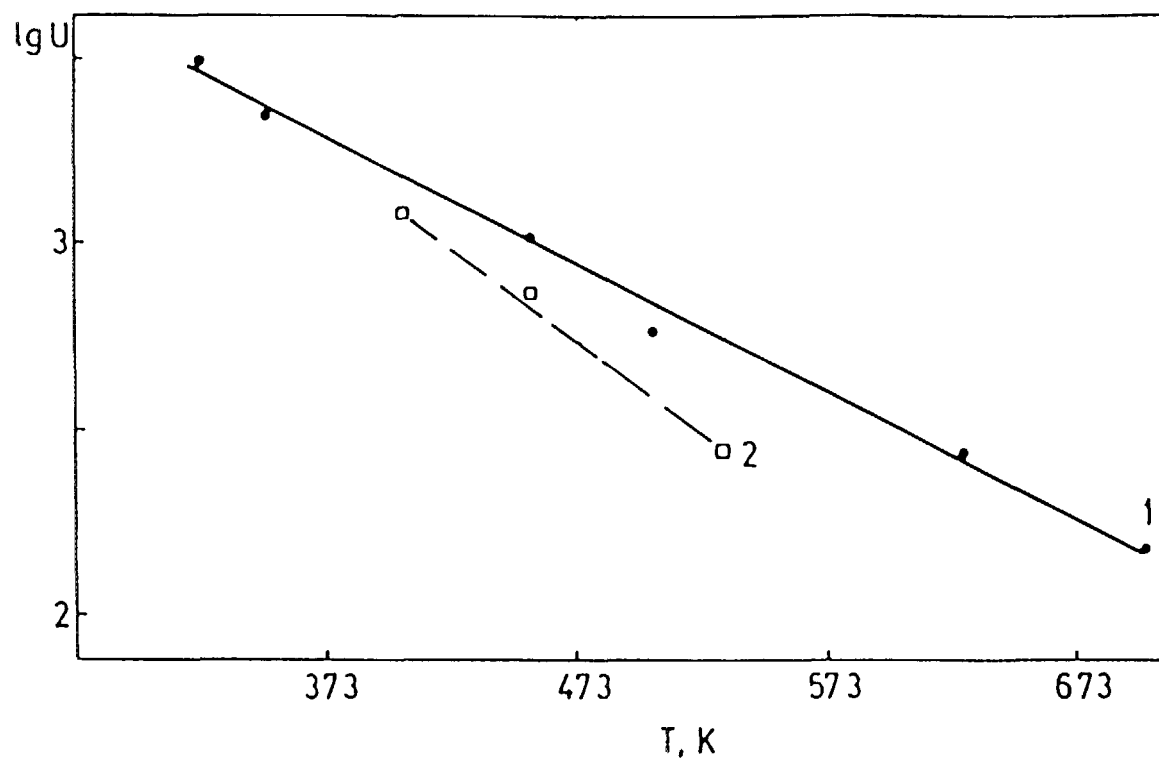


Figure 12. The influence of MF intensity on the tritium release from Li_4SiO_4 pebbles during thermoannealing process. ($T_{\text{anneal.}} = 545 \text{ K}$, $t_{\text{anneal.}} = 10 \text{ min.}$, $\alpha_0 = 4.8 \text{ MBq}\cdot\text{g}^{-1}$):

- 1 - α_{sum} . (the total retention effect);
- 2 - α_{vol} . (volume diffusion retention effect).



The dependence of breakdown voltage on temperature.
 (1) nonirradiated Li_4SiO_4 samples; (2) irradiated samples of
 Li_4SiO_4 ceramics (2 MGy).

6. Conclusions

1. It is worked out chemical methods for the investigation of radiolysis, which allow to determined various RD and RP in wide range of irradiation dose: $10^{-4} — 10^3$ MGy. The specific method gives a possibility to examine distribution of RD and tritium in ceramic pebbles
2. The radiolysis of lithium-containing ceramic materials causes degradation of matrix, but the degree of degradation is no more than it is no more than it occurs due to burn up of lithium during the operation of fusion reactor
3. Tritium can bound up with RD and RP, forming stable and metastable links. The thermal stability of bounds are determined the kinetic of tritium release, and redox-potential - chemical form of tritium
4. Magnetic field changes the radiolysis kinetic of breeding material and hinders tritium release. The variation of MF value can cause the electro-degradation of blanket material

固体増殖材表面における水酸基の 挙動に関する研究

東京大学工学部

田中 知

谷口正樹

背景

固体増殖材からのトリチウム回収では、表面に吸着したトリチウムの気相への脱離が律速過程となる。



トリチウムは表面上で水酸基 (-OH) の形で吸着しているが、その吸着状態は均質でなく、表面との結合力の異なる複数の吸着サイトが存在する。



このため、水酸基の吸着サイトの温度、雰囲気ガス等に対する依存性を明らかにすることが、トリチウム回収メカニズムを理解する上で重要となる。

本研究の目的

- ・ 拡散反射法によりリチウムセラミックス表面の赤外吸収分析を行って、水酸基の O-H 伸縮振動を観測し、表面における水酸基の挙動を調べる。
- ・ 量子化学的手法を用いて Li_2O 表面水酸基の O-H 振動を解析し、実験結果と比較、検討する。

本研究の内容

- ・ 水酸基と表面の間の吸着力は O-H 伸縮振動に影響を与えるのでこれを赤外吸収分析により観測すれば、水酸基の表面での存在状態についての知見を得ることが可能となる。

本研究では、拡散反射法によりLi₂O表面の赤外吸収分析を行って、水酸基のO-H伸縮振動を観測し、表面における水酸基の挙動を調べる。

- ・ Li₂O以外の試料についても400℃, D₂O雰囲気下で表面に吸着する重水酸基を観測した。その結果、高波数側に孤立状水酸基によるピーク、低波数側に水素結合状の水酸基によるピークが観測された。孤立状水酸基のピーク波数は、リチウム酸素原子比Li/Oと強い相関が見られた。
- ・ 量子化学的手法を用いてLi₂O表面水酸基の O-H 振動や水素・水分子の表面への解離吸着等を解析した。また、その結果を赤外吸収分析により得られた重水酸基によるピークの帰属に利用した。

実験装置

試料 粉末状リチウムセラミックス (粒径 40 μ m)

測定手法 拡散反射法

雰囲気ガス

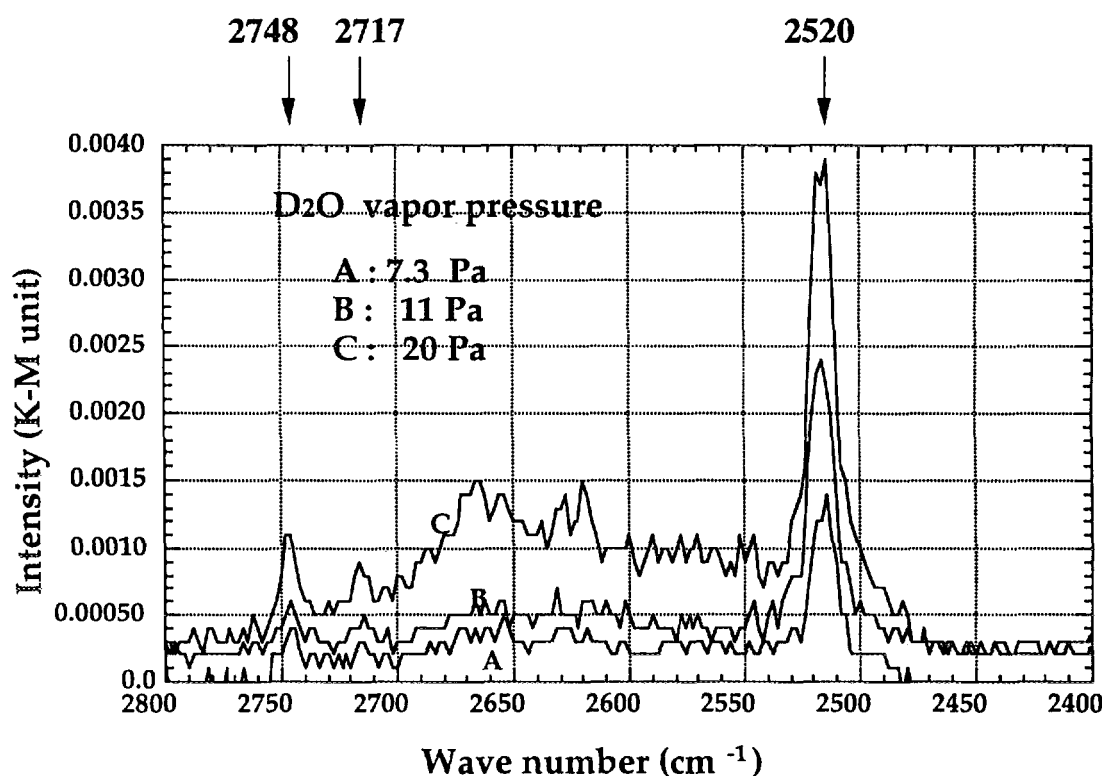
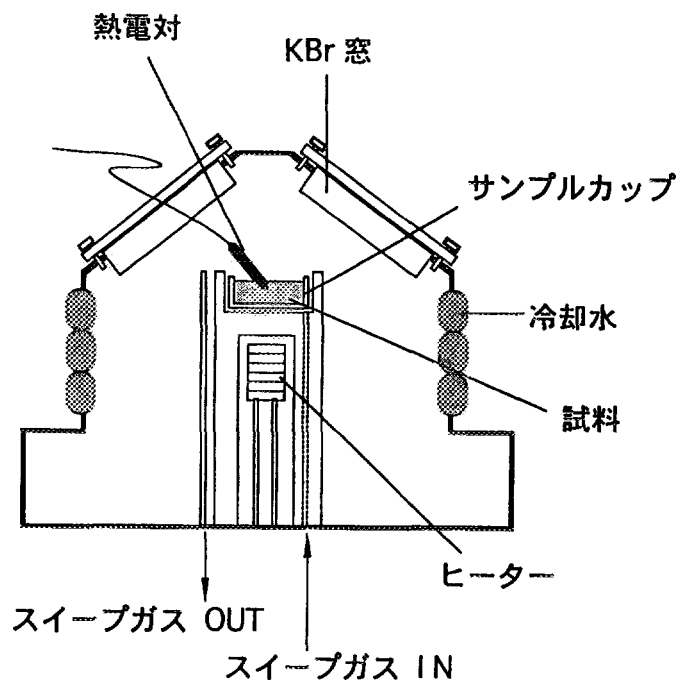
Dry Ar

Ar+D₂O (1~400Pa)

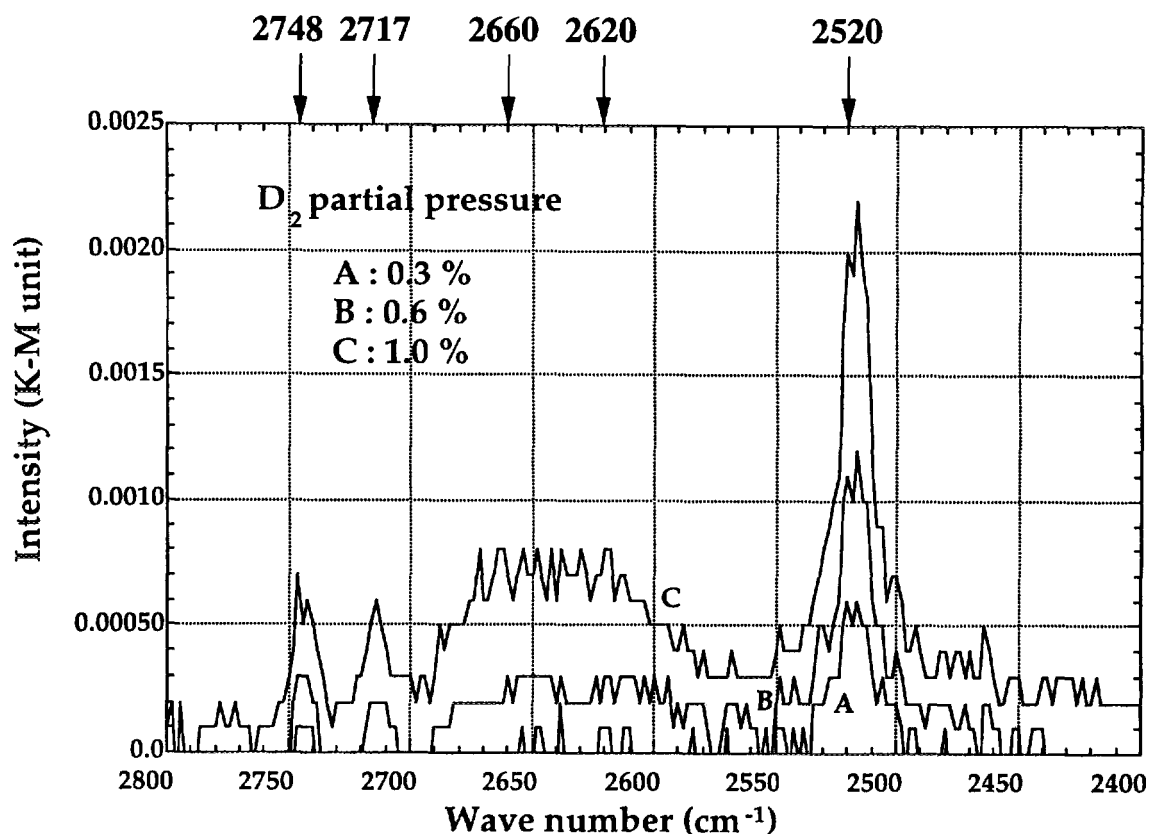
Ar+D₂ (0~1.0%)

測定温度

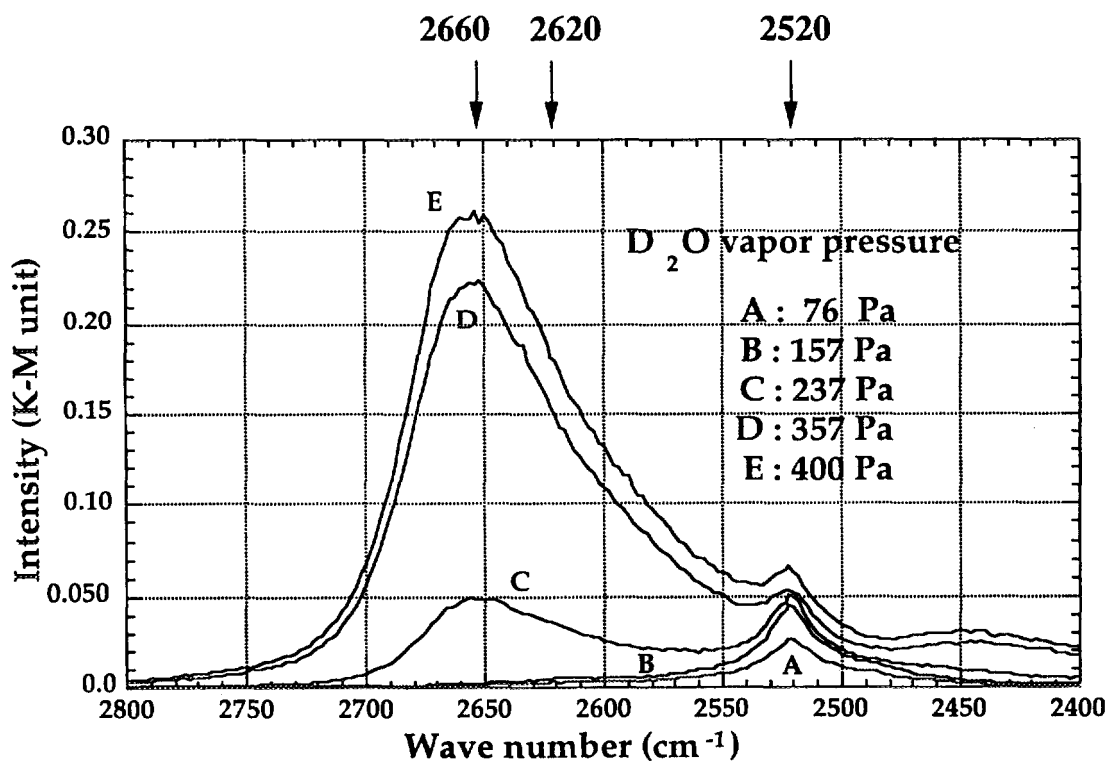
Room temperature ~ 700 $^{\circ}$ C



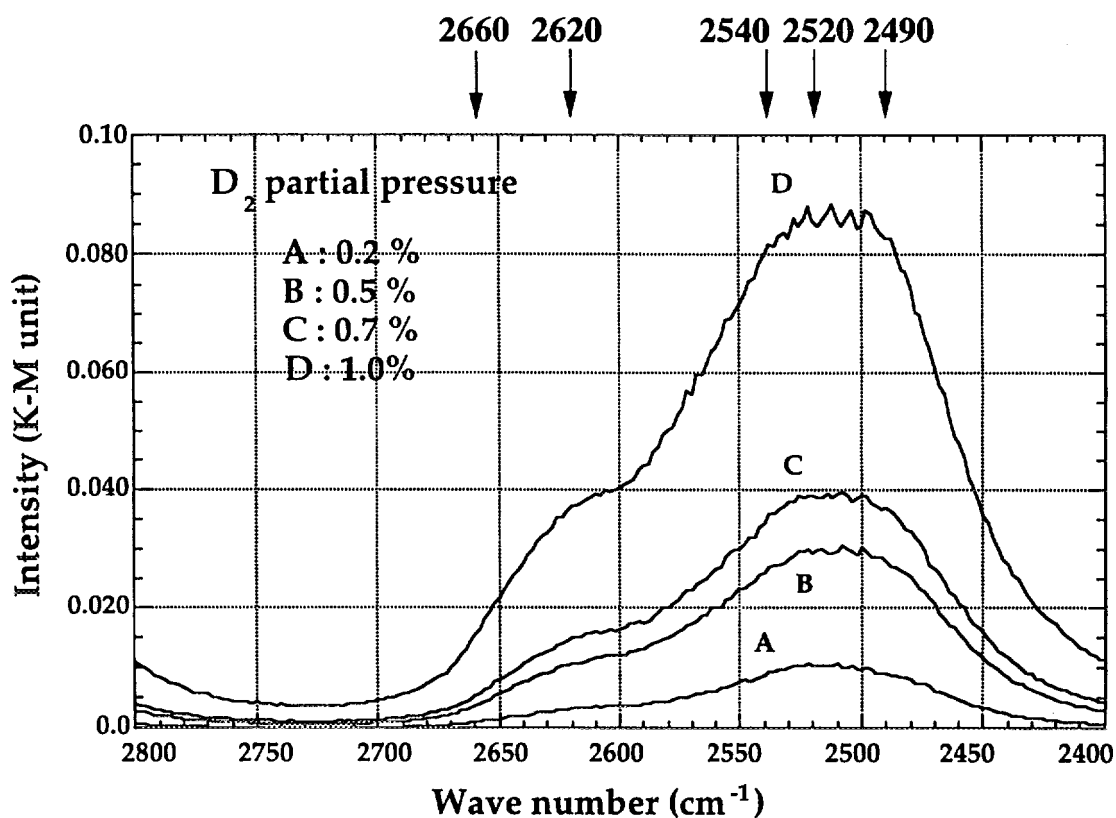
Absorption spectra of Li₂O under D₂O vapor pressure at 673K (reference = 833K)



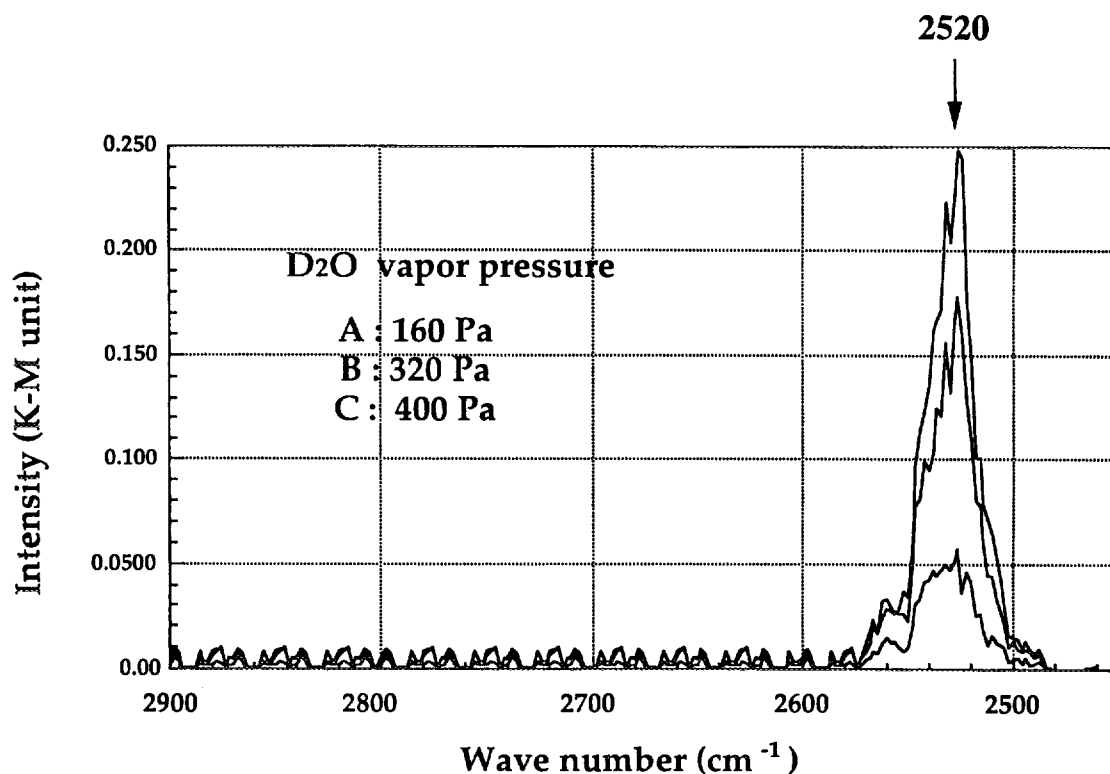
Absorption spectra of Li_2O under D_2 containing atmosphere at 673K (reference = 833K)



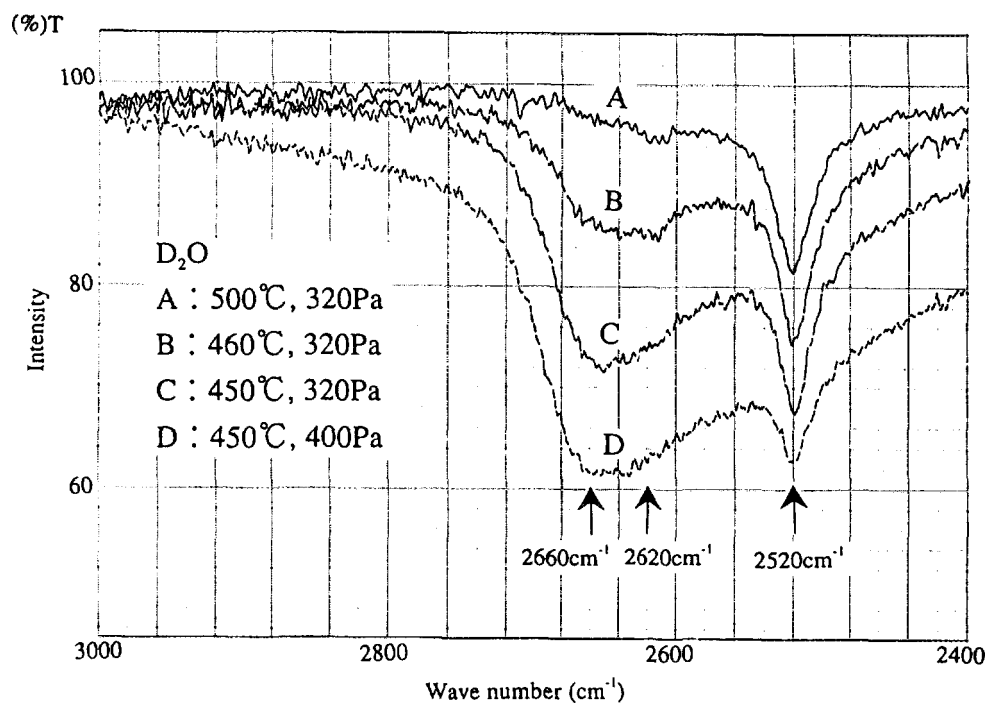
Absorption spectra of Li_2O under D_2O vapor pressure at 833K (reference = 833K)



Absorption spectra of Li₂O under D₂ containing atmosphere at 833K (reference = 833K)



Absorption spectra of Li₂O under D₂O vapor pressure at 973K (reference = 1000K)



Absorption spectra of Li_2O after drying treatment at 973K (reference = 1000K)

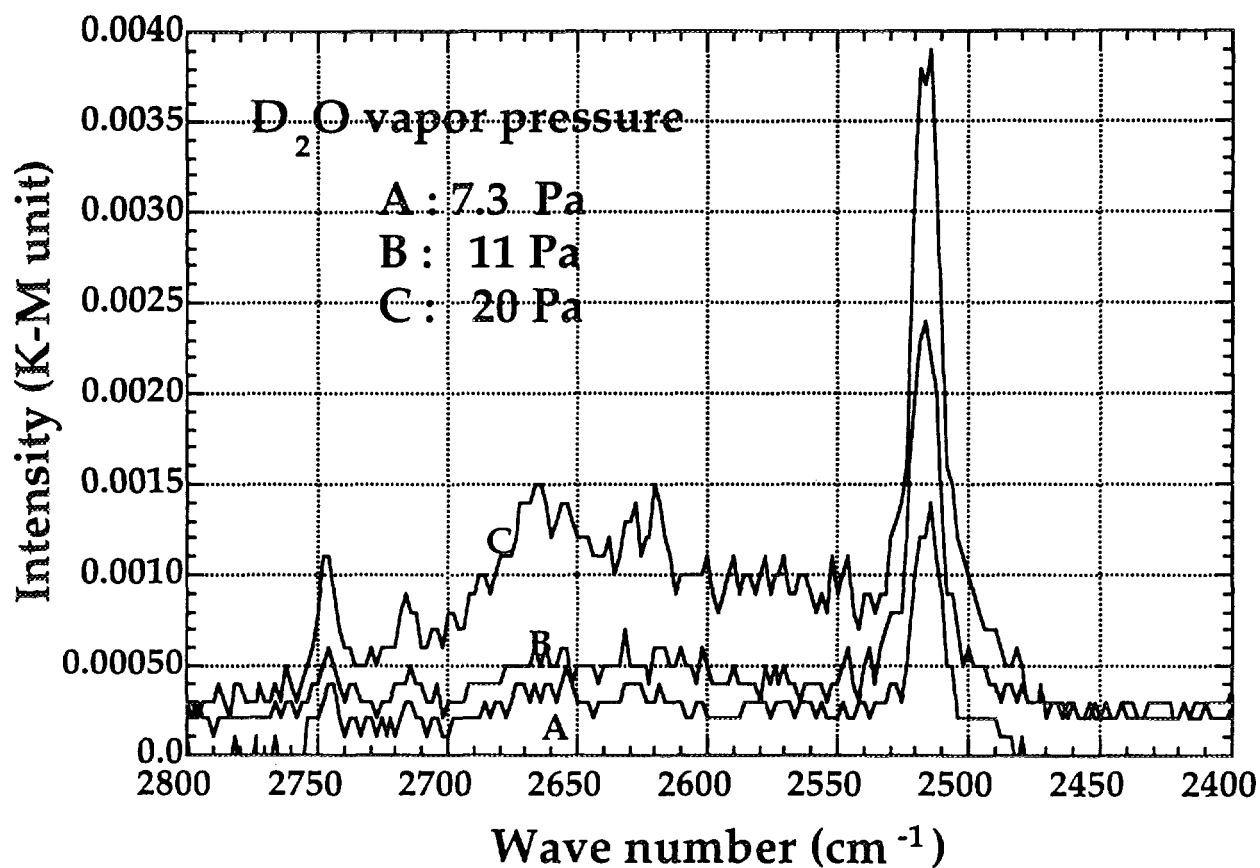
実験結果のまとめおよびピークの帰属

- 2748cm^{-1} , 2717cm^{-1}

- ・ 400°C では低い重水分圧下でも観測される。
- ・ 500°C 以上では高い重水分圧下でも観測されない。



最も吸着力の弱いサイトに存在する水酸基



• 2660cm^{-1} , 2620cm^{-1}

- ・ 高い重水分圧下でのみ観測される。
- ・ 重水素雰囲気下では消滅する。



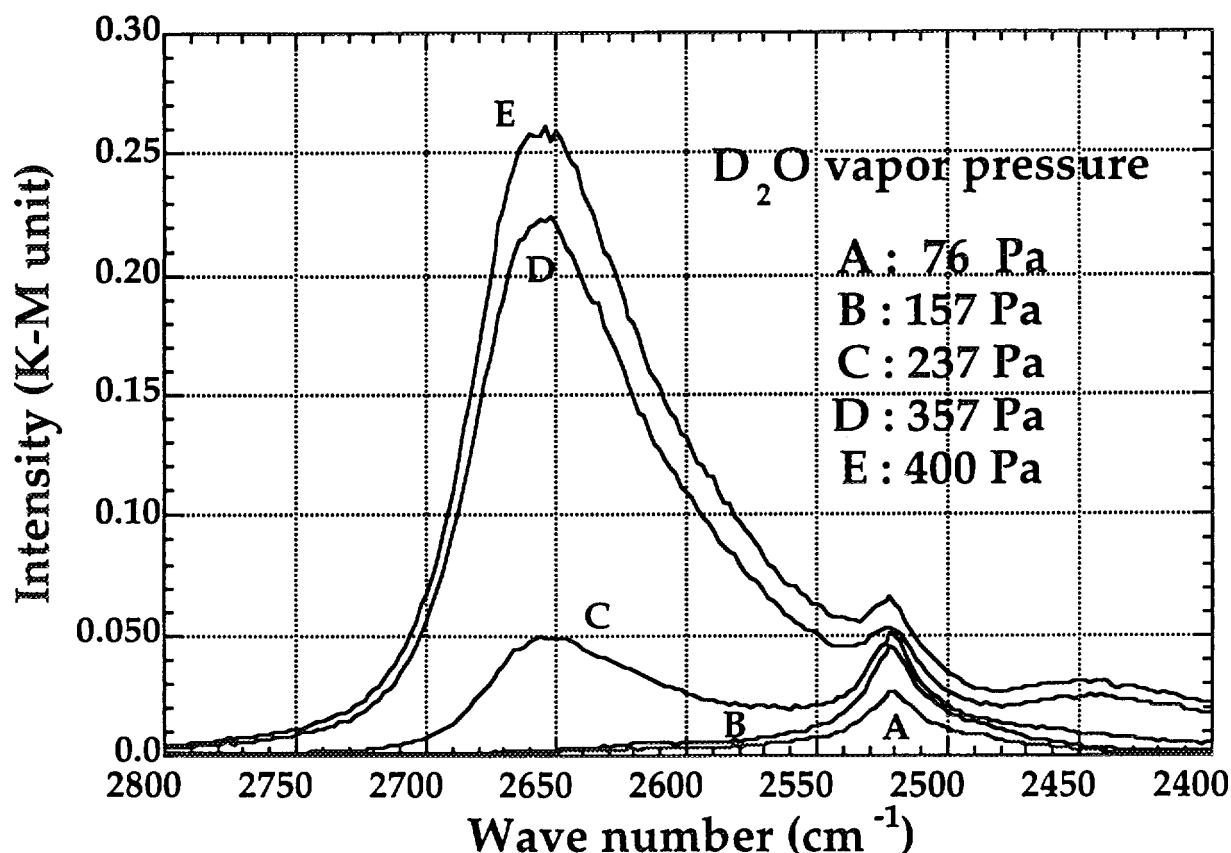
表面の被覆率が大きく、複数の水酸基が密集して存在するサイト。 重水素ガス下では表面の水酸基脱離反応が促進されるために消滅。

• 2520cm^{-1}

- ・ もっとも高温 (973K) でも観測される。
- ・ 低い重水分圧下でも観測される。
- ・ 2660 , 2620 よりも早く平衡に達する。



吸着力の大きい活性なサイト

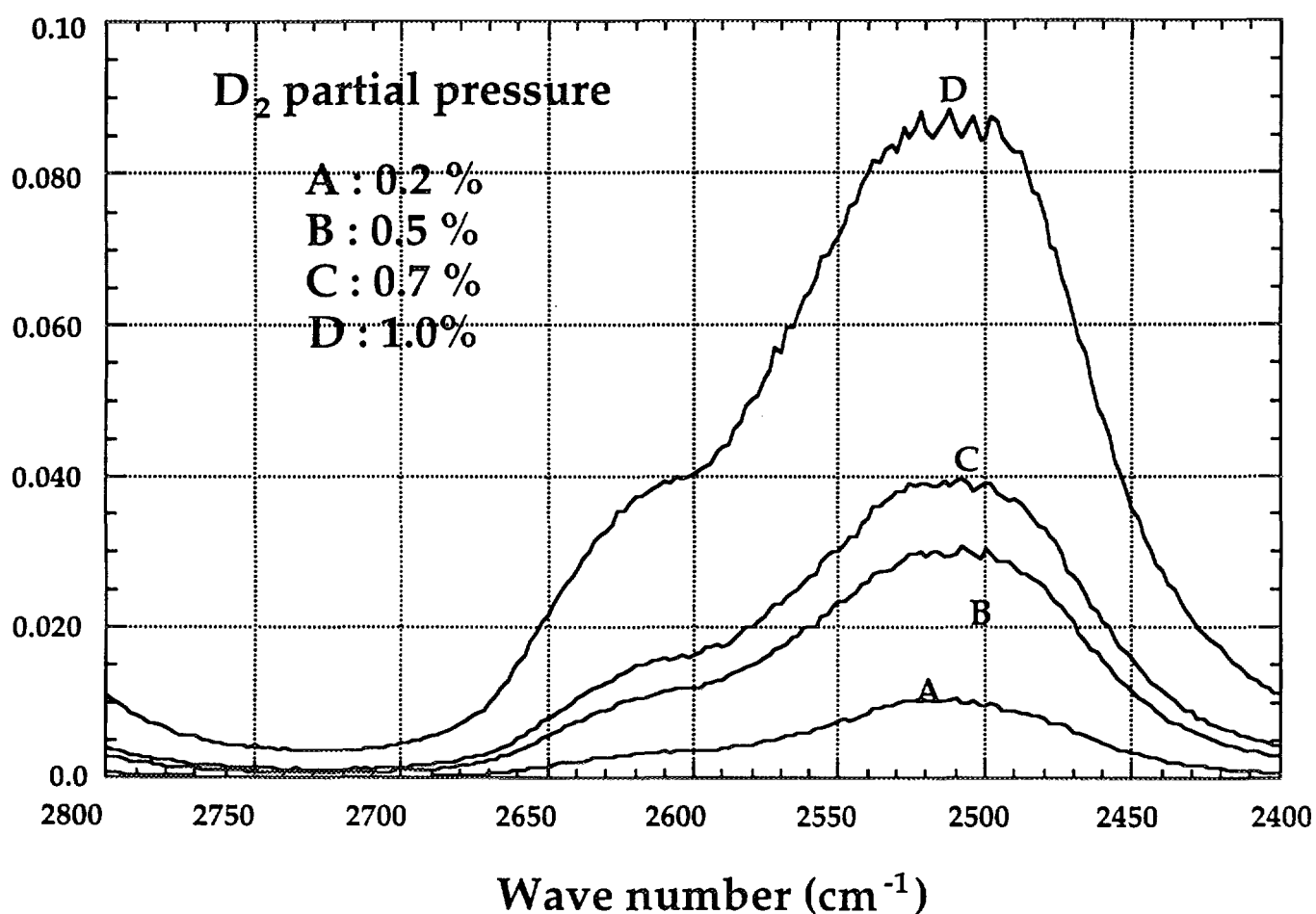


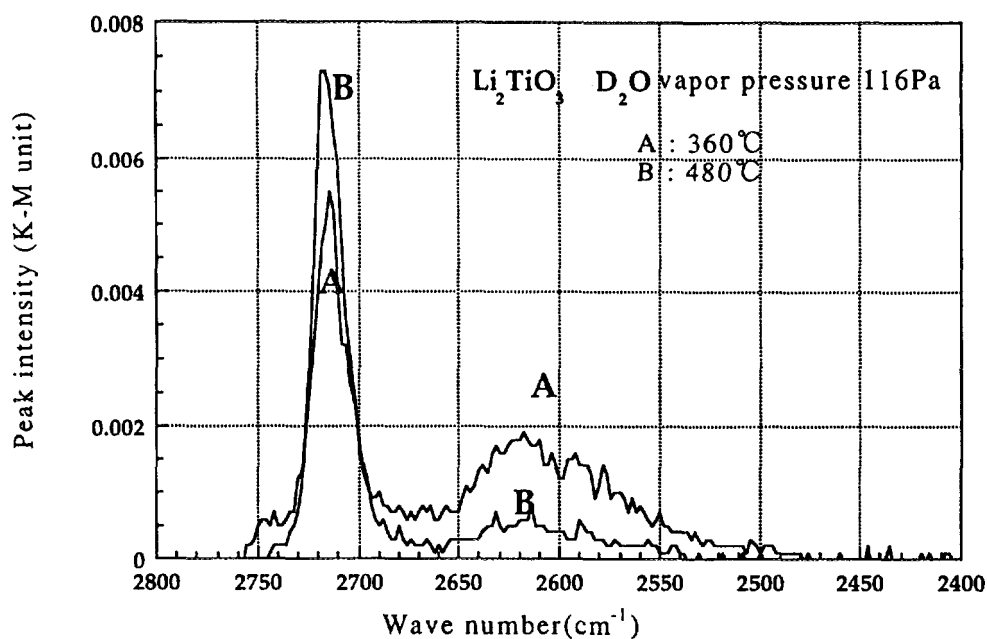
• 2535cm^{-1} , 2490cm^{-1}

- ・ 重水素ガス添加時に主に出現
- ・ 高温下で強度増加

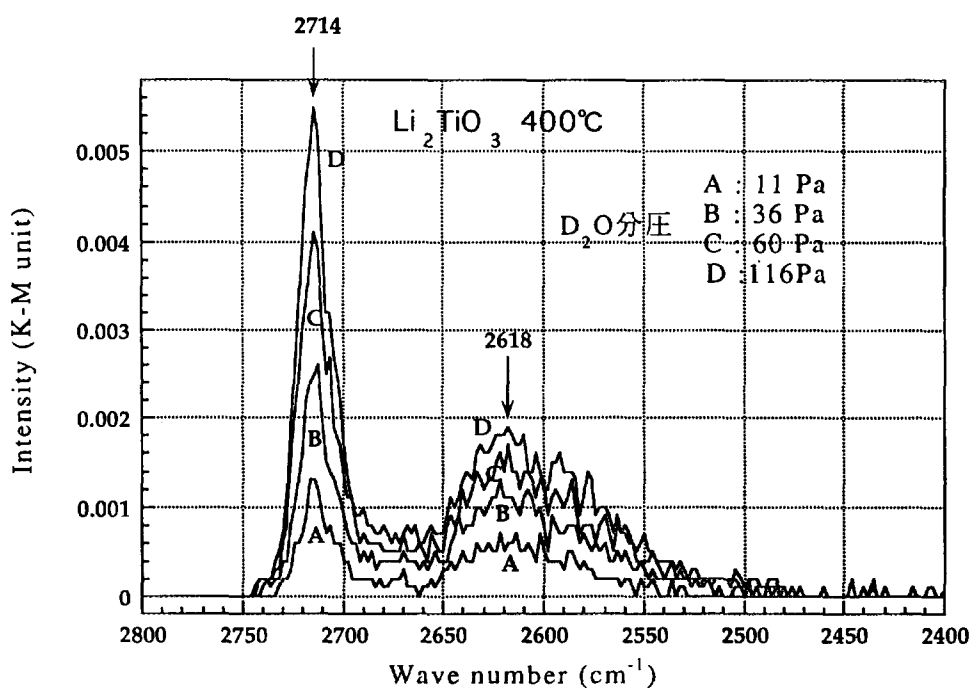


重水素添加により高度に乾燥（脱水酸基）された表面上に存在する、周りの酸素イオンが少ない水酸基

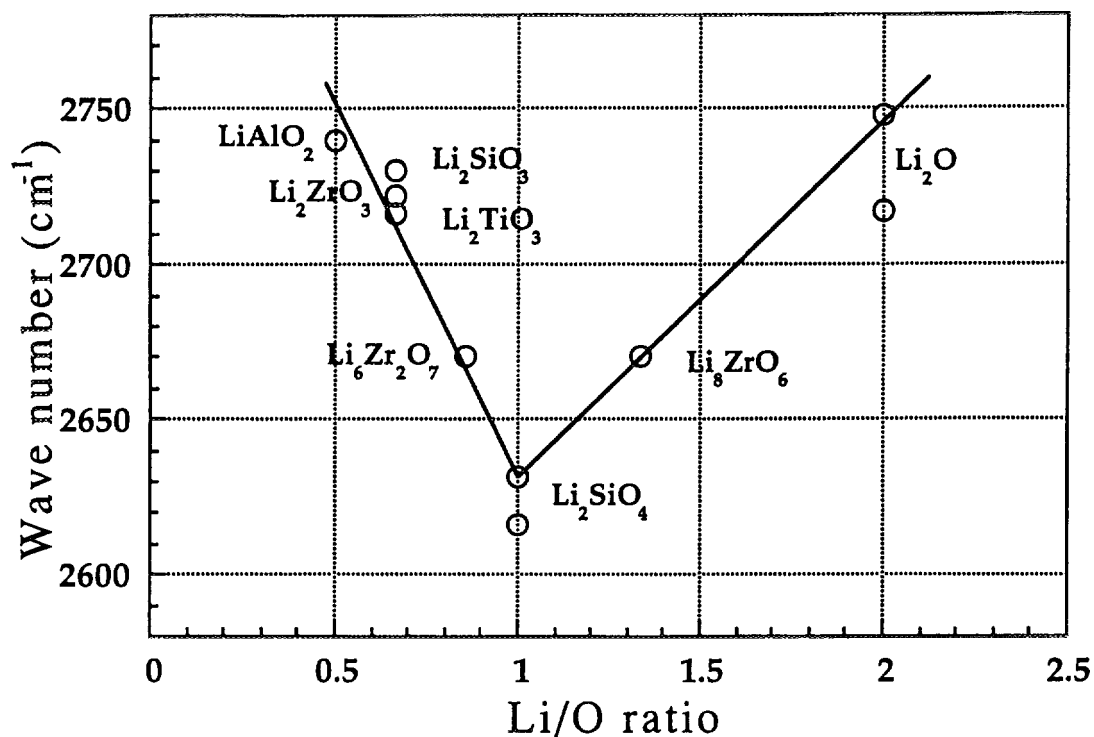




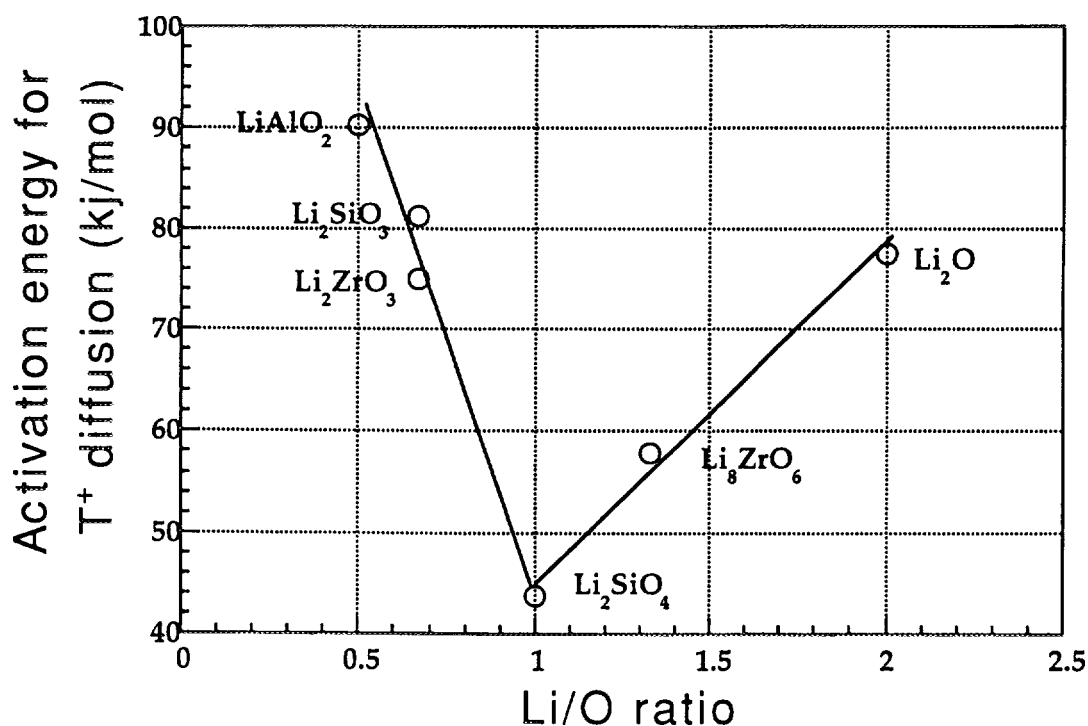
Absorption spectra of Li_2TiO_3 under D_2O vapor



Absorption spectra of Li_2TiO_3 under D_2O vapor



Wave numbers for isolated -OD of various lithium ceramics as a function of Li/O ratio (673K)



Activation energies for T diffusion plotted against Li/O ratio (Kudo et.al)

表面上の重水酸基の伸縮振動

→ 近傍の Li^+ イオンとの相互作用の影響を受ける

・ $\text{Li}/\text{O} < 1.0$ の領域

→ Li/O の増加とともに表面での Li^+ 密度上昇

→ O^{2-} が表面により強く引き付けられ、
 $\text{O}^{2-}-\text{D}^+$ 間の結合力が減少

→ 波数低下

・ $\text{Li}/\text{O} > 1.0$ の領域

さらに表面 Li^+ 密度が増加すると、

→ Li^+-D^+ の相互作用により表面と水酸基の間の結合力が低下

→ $\text{O}^{2-}-\text{D}^+$ 間の結合力が増加

→ 波数上昇

結晶中のトリチウム拡散

→ $\text{O}^{2-}-\text{T}^+$ 間の結合力の影響を受ける

・ $\text{Li}/\text{O} < 1.0$ の領域

→ Li/O の増加とともに $\text{Li}^+-\text{O}^{2-}$ 間の結合力増加

→ $\text{O}^{2-}-\text{T}^+$ 間の結合力が減少

→ 活性化エネルギー減少

・ $\text{Li}/\text{O} > 1.0$ の領域

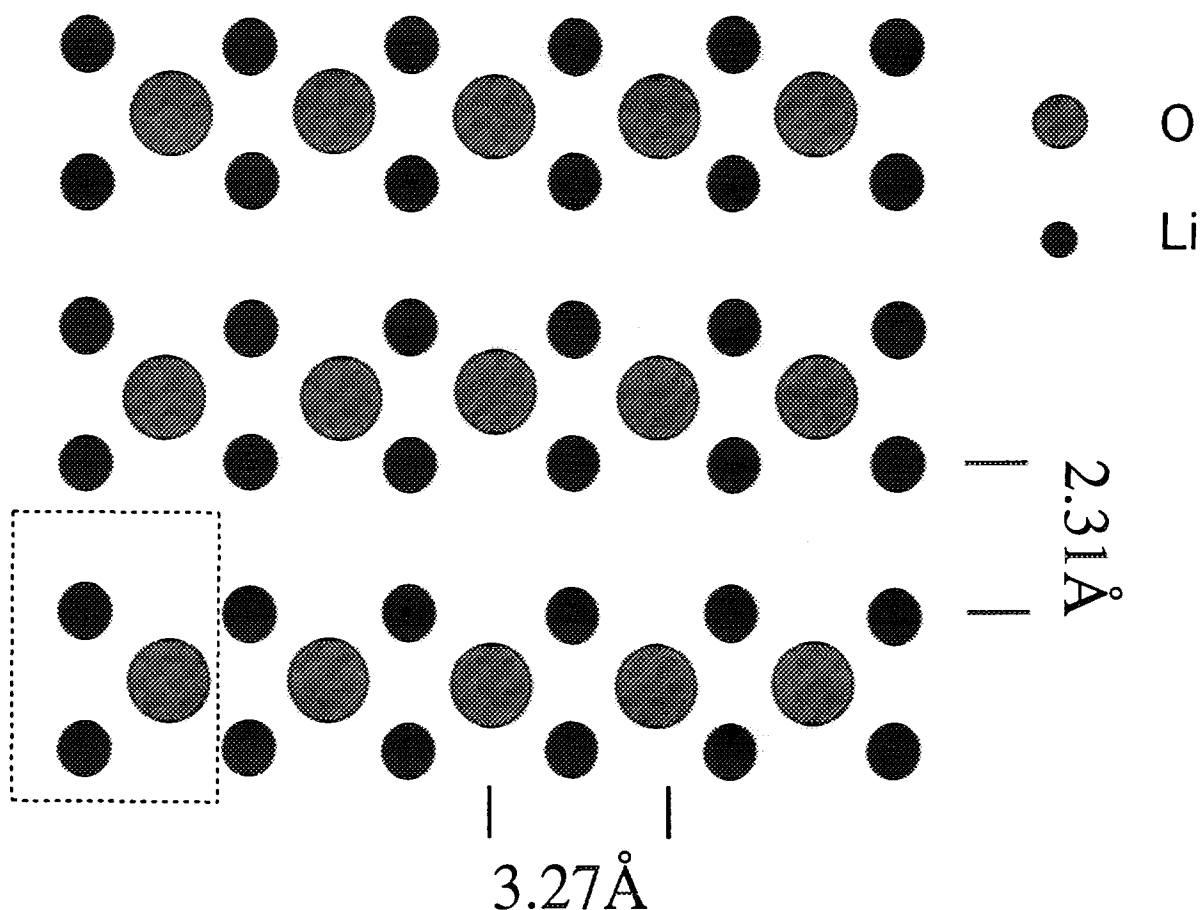
→ Li/O がさらに増加すると Li^+-D^+ 間の相互作用？

→ $\text{O}^{2-}-\text{D}^+$ 間の結合力増加

→ 活性化エネルギー増加

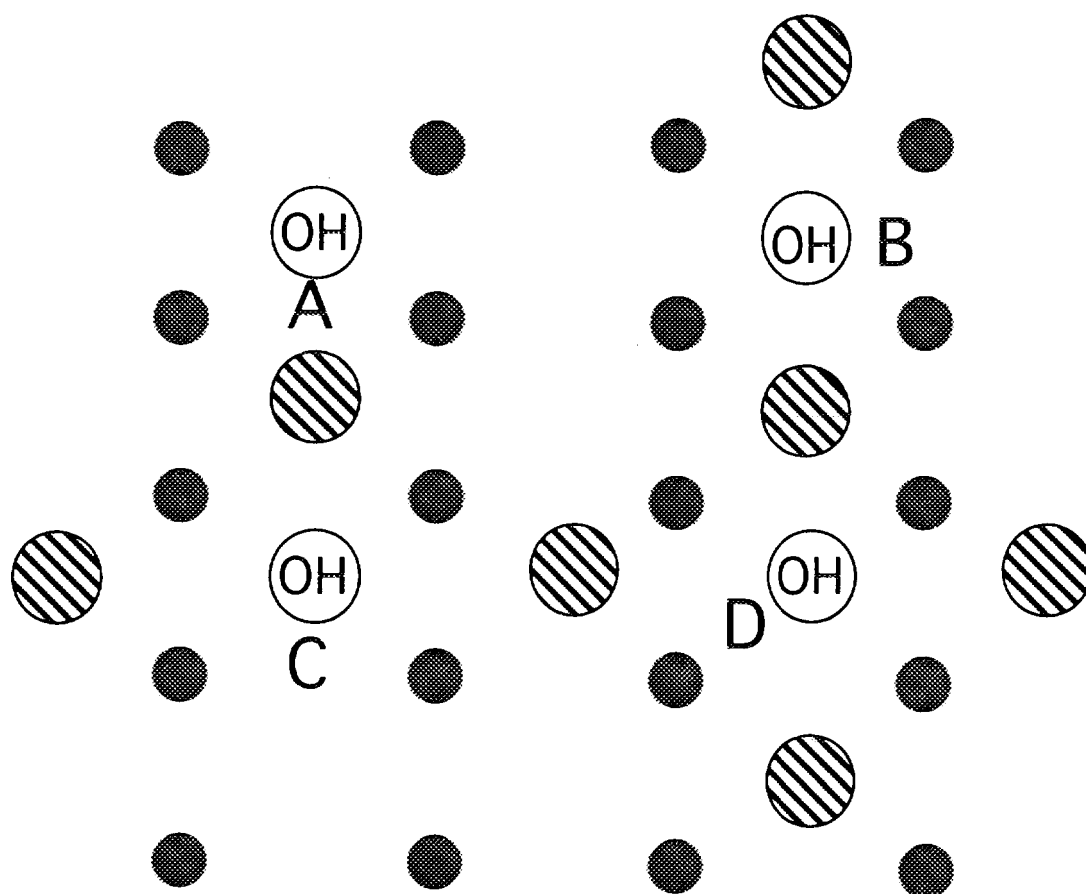
スラブ模型による Li_2O (110)面の表現

- 表面現象を計算で取り扱う場合、系全体の原子を取り扱うことはできないため何らかの方法で表面を近似する必要がある。
- スラブ模型では、表面を数層からなる原子の層として取り扱う。
- 本研究では、3層からなるスラブを用い、表面を単位セルの繰り返しとして表現する。

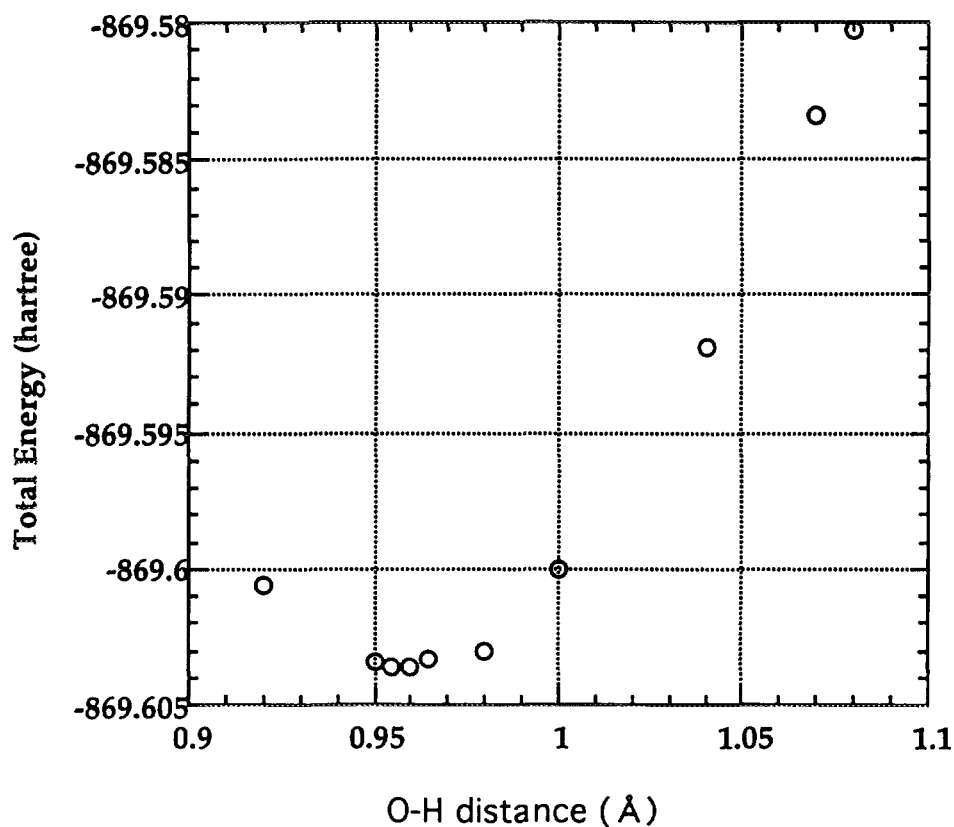


量子化学計算による表面水酸基の解析

- 非経験的量子化学計算プログラムCRYSTAL92を用いて Li_2O 表面水酸基のO-H結合を解析した。
- 表面のモデルとして3layer slabを考えその上への水酸基の吸着を取り扱う
- O-H間距離 d の関数として系の全エネルギーを計算し、その極小値から平衡O-H間距離を計算
- 基底関数として Li_2O にはバルクについて最適化されたものを、水酸基については標準的なPopleの6-31G基底を用いた。



Potential energy curve for geometry B



	最近接 O^{2-} 数	平衡O-H距離
A	1	0.980 Å
B	2	0.955 Å
C	3	0.950 Å
D	4	1.00 Å

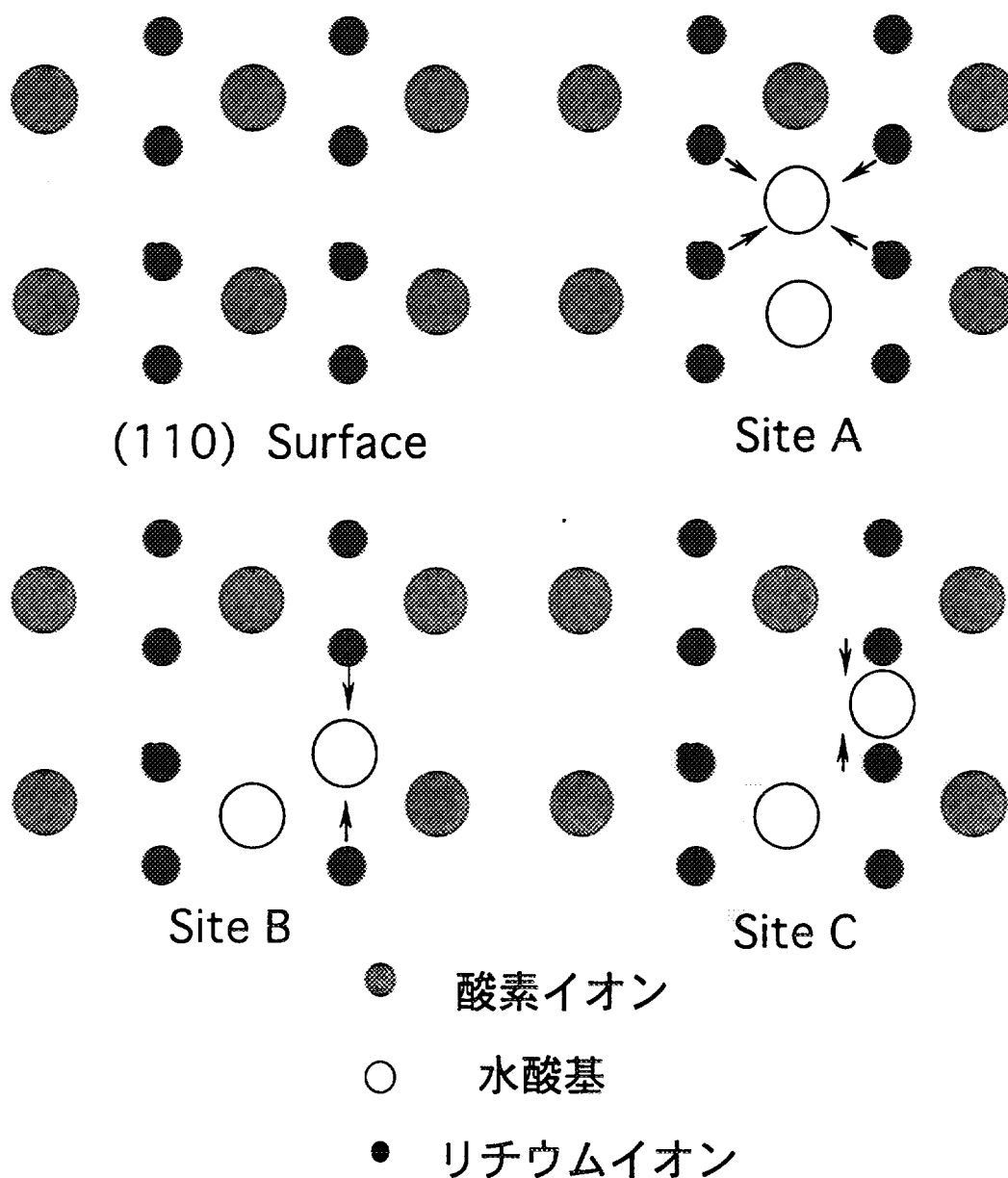
- 最近接酸素イオン数が増加

→ 表面 - 水酸期間の結合力が減少

→ O-H間結合力が増加

H₂Oの解離吸着

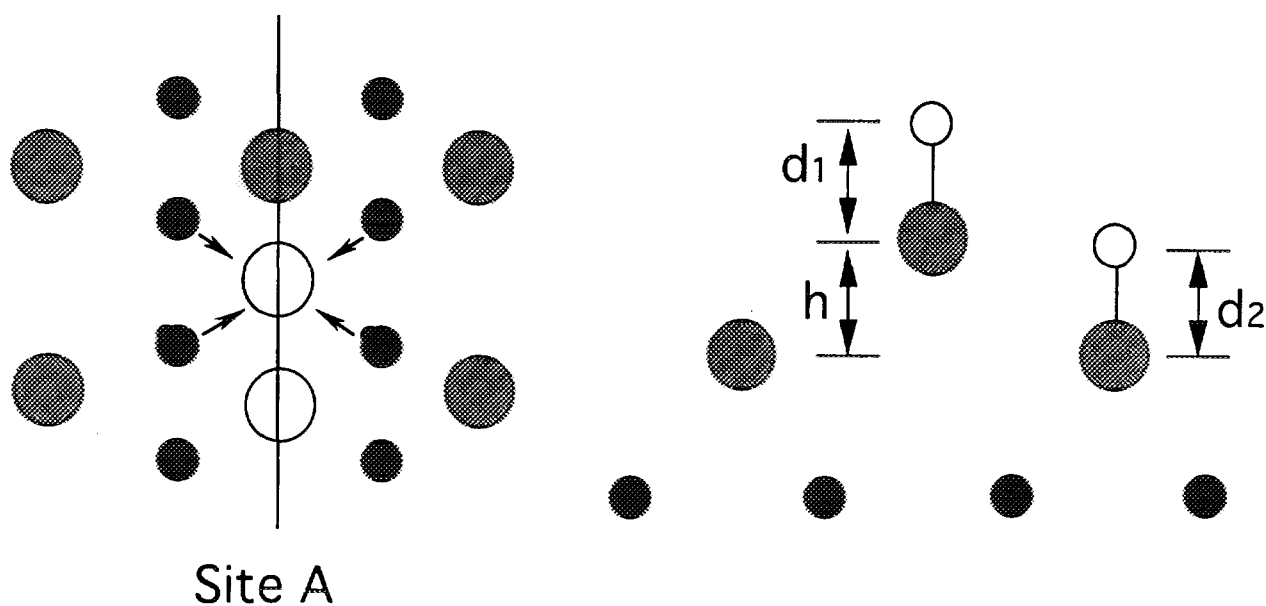
- Al₂O₃, TiO₂ 等の表面への水分子の吸着サイトのモデルを参考として、下図の3タイプの吸着サイトについて吸着エネルギーを計算した。
- 水分子がLi₂O上に吸着し、2つの水酸基を形成すると仮定して吸着サイトをモデル化している。



A～Cの3タイプのサイトについて、水分子が吸着した際の水酸基-表面距離 h , O-H間距離 d を最適化した。

- 最適化の手順

1. O-H間距離を $0.96 \text{ \AA}$ に固定して、水酸基-表面間距離 h を最適化する。
2. 求めた h を用いて次にO-H 間距離 d_1 を最適化する。
3. 求めた h , d_1 を用いて d_2 を最適化する。
4. 水分子の吸着に伴う表面再構成の効果も取り入れるために、水酸基に最も近いLiイオンの矢印方向の変位も許して最適化する。

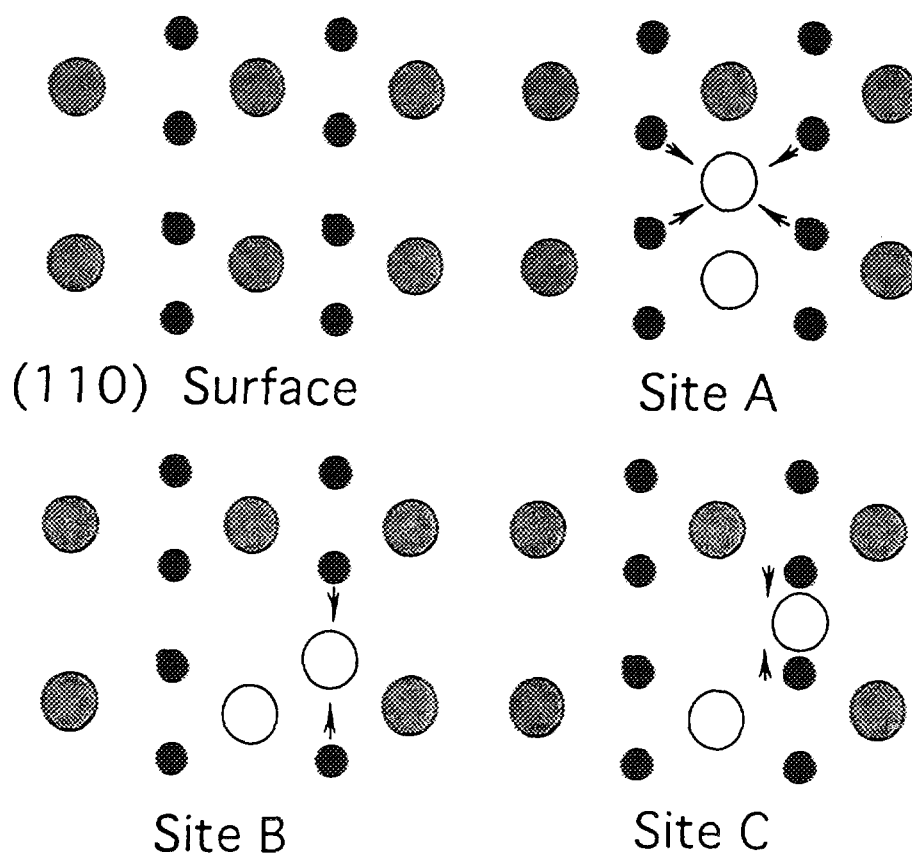


計算結果

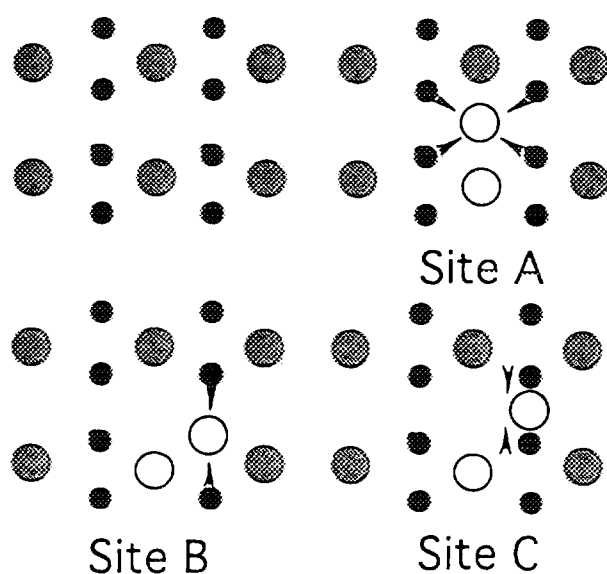
$$E_{ad} = E(\text{Li}_2\text{O} + 2\text{OH}) - [E(\text{Li}_2\text{O}) + E(\text{H}_2\text{O})]$$

から吸着エネルギーを評価

吸着サイト	吸着エネルギー E_{ad}
A (relaxed)	-0.268 eV
A (unrelaxed)	3.30 eV
B	0.354 eV
C	-0.438 eV



- ・エネルギー的に吸着はA, C のサイトに起こりやすい。
- ・サイト B では酸素イオン間の反発が吸着を妨げる原因になっていると考えられる。
- ・緩和、ランプリングによる最外層の原子の微小な変位が吸着に重要な役割を果たす。
- ・吸着エネルギーはサイト C で最大となる。これは水酸基の酸素原子が表面より上層の格子点にくるためであると考えられる。



吸着サイト	吸着エネルギー E_{ad}
A (relaxed)	-0.268 eV
A (unrelaxed)	3.30 eV
B	0.354 eV
C	-0.438 eV

結論

O-D 伸縮振動の領域に重水酸基による複数のピークが観測され、これらは異なる温度、雰囲気ガス依存性を示した。このことは Li_2O 表面が水分子の吸着に対して均質でなく、複数の吸着サイトが存在することを示唆している。

水酸基の表面での存在状態は、周囲の酸素イオンによって影響を受けることを量子化学計算によって示した。これは実験の結果得られた事実と良く一致している。

量子化学計算により Li_2O (110)面への水分子の解離吸着を取り扱い、安定な吸着サイトを示した。

固体増殖材表面におけるスweepガス効果

東京大学工学部附属原子力工学研究施設

山脇 道夫 鈴木 敦士

弥生研究会；第6回「核融合炉燃料サイクルの基礎過程」研究会

1996年3月25日 東京大学工学部

1. 研究の目的

1-1. 目的

核融合炉ブランケット固体増殖材候補

→ リチウム・セラミクス (Li_2O , LiAlO_2 , Li_4SiO_4 等)

雰囲気ガス効果、照射効果についての問題点

1. スイープガス添加条件下での固体増殖材の高温蒸発特性

- 従来の高温質量分析計を雰囲気制御型へ改良する。
- 固体増殖材 (Li_4SiO_4 , LiAlO_2) に圧力を制御した D_2 , D_2O を導入してスイープガスを模擬し、平衡蒸気圧の測定を行なう。
- 得られた結果から、Li 損失について考察する。

2. スイープガス添加による固体増殖材の仕事関数変化

- 高温・雰囲気制御下で仕事関数測定を行なう装置（高温ケルビン計）を開発する。
- Li_4SiO_4 について、いくつかの温度で、雰囲気の変化に対応する仕事関数変化を測定する。
- 仕事関数の酸素分圧依存性から、表面近傍の不定比性に関する知見を得る。

3. 両者の結果の比較

- 特に表面非化学量論性について

2. 高温質量分析計

2-1. スイープガス導入

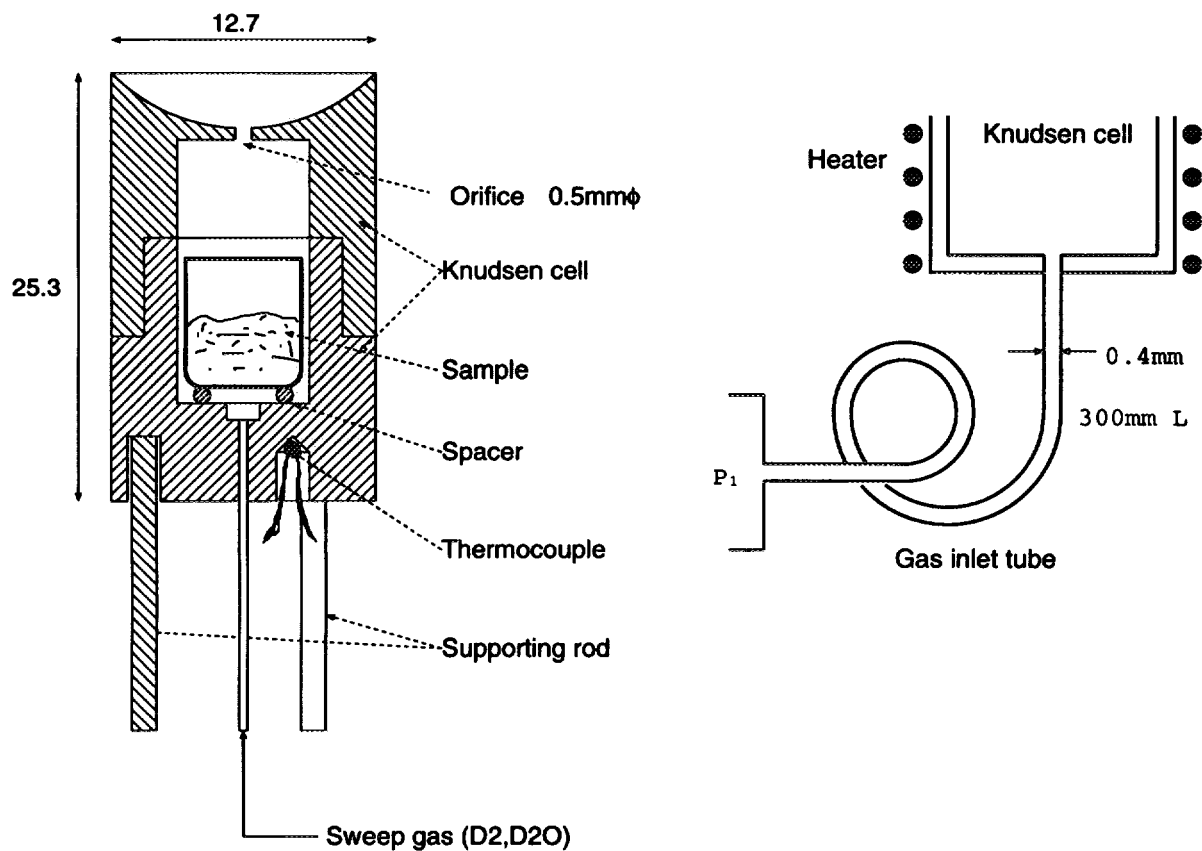


図 2 (a) ガス導入型クヌーセン・セル断面図

(b) ガス導入部概略

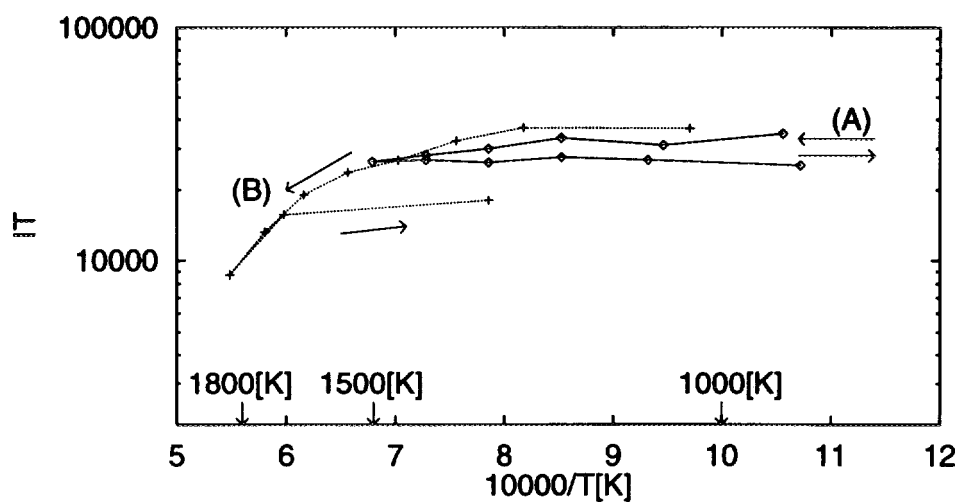


図 3：導入ガス (D₂) 圧の温度依存性

2-2. 雰囲気制御

- 単一導入管によるガス導入
 - セル温度上昇が導入管に影響
 - 制御可能温度範囲 $\sim 1100^{\circ}\text{C}$
 - Li_4SiO_4 - D_2 - D_2O 系で測定
- ガス導入系＝毛細管＋導入管
 - 温度上昇の影響を低減
 - $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ まで雰囲気制御可能となる
 - LiAlO_2 - D_2 - D_2O 系で測定

図 4：雰囲気制御型高温質量分析計

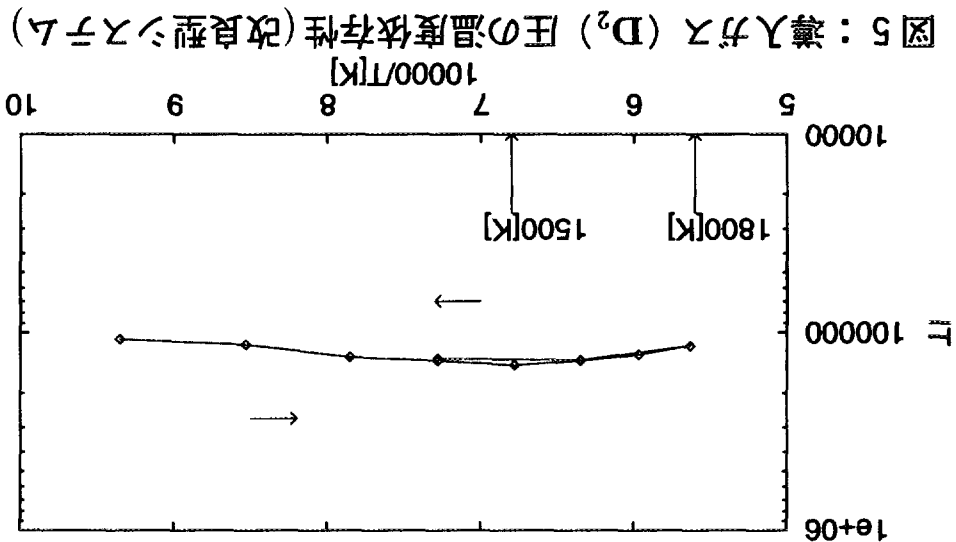
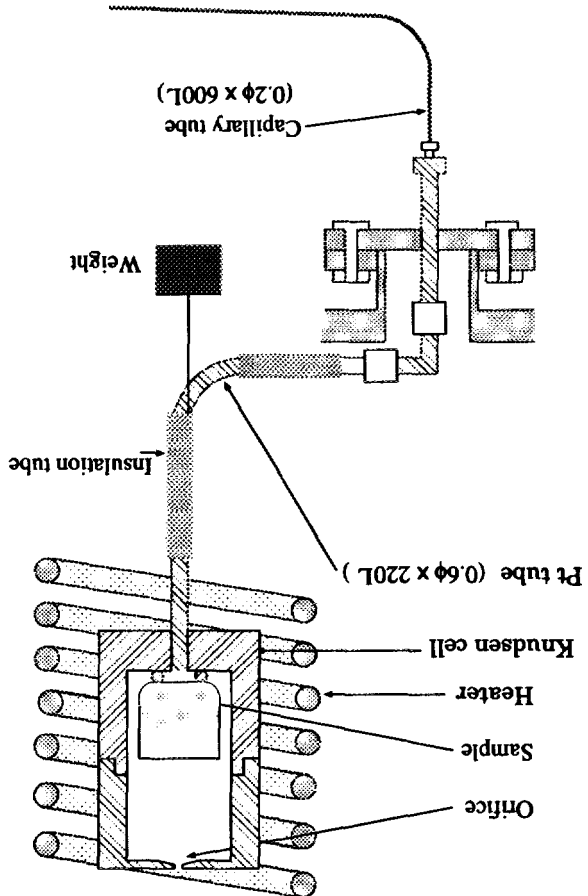


図 5：導入ガス (D_2) 圧の温度依存性 (改良型システム)

2-3. 実験条件

● Li_4SiO_4 - D_2 - D_2O 系

Run0	(ベーキング処理)	→ 導入ガス: なし
Run1	(ベーキング処理)	→ 導入ガス: D_2
Run2	(ベーキング処理)	→ 導入ガス: D_2O
Run3	(ベーキング処理なし)	→ 導入ガス: D_2

- ベーキング：真空中、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、5 時間以上
- run3：run2 の後、ベーキングを行わずに測定
⇒ run1 とは雰囲気ガスの履歴が異なる
- 測定温度範囲 $950\text{ }^\circ\text{C} \sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$

● LiAlO_2 - D_2 - D_2O 系

Run0	(ベーキング処理)	→ 導入ガス: なし
Run1	(ベーキング処理)	→ 導入ガス: D_2
Run2	(ベーキング処理)	→ 導入ガス: D_2O

- 測定温度範囲 $1300\text{ }^\circ\text{C} \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$

2-4. 測定結果 (1) : Li_4SiO_4

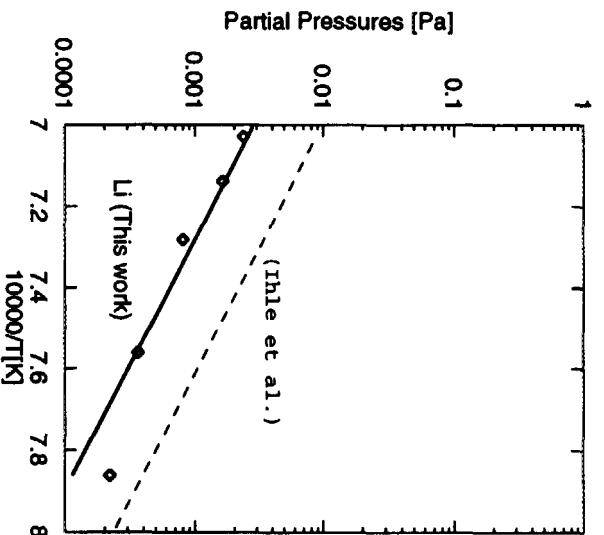


図 6 (a):Run0 (スリーガスなし)

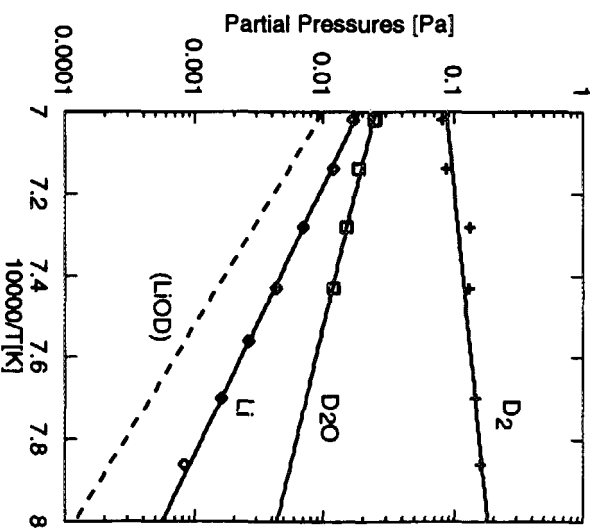


図 6 (b):Run1 (D_2)

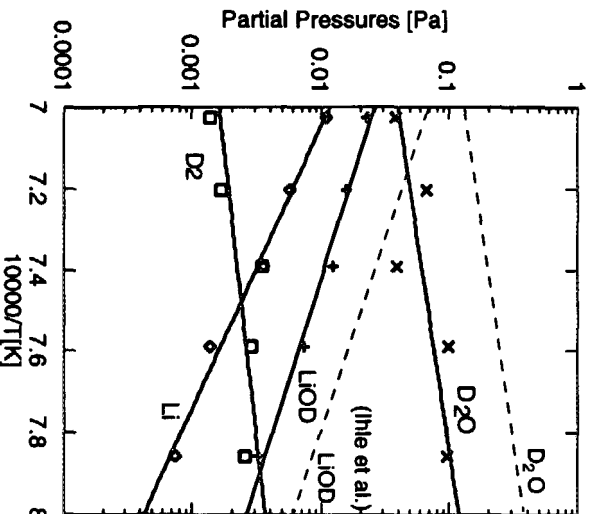


図 6 (c):Run2 (D_2O)

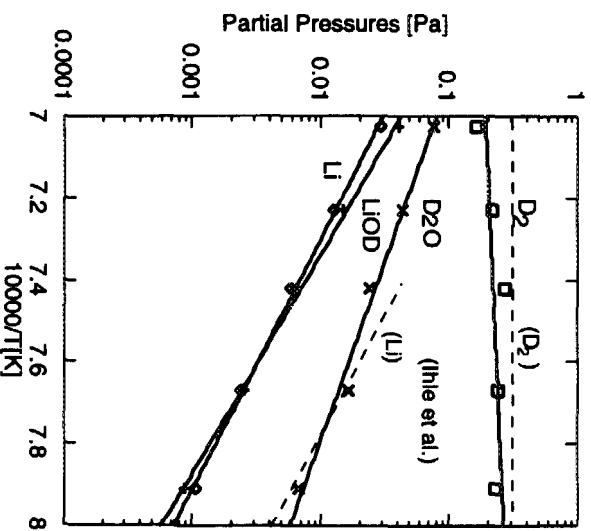
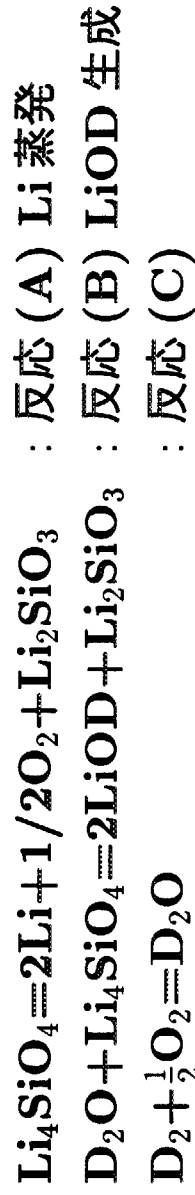


図 6 (d):Run3 (D_2)

- D_2 導入による Li 蒸発促進 (run1,run3).
- D_2O 導入による LiOD 生成 (run2). D_2O 分解による D_2 が Li 蒸発も促進.
- Run3 : Run2 の試料に対し、ベーキングせずに D_2 を導入.

2-5. $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{D}_2 - \text{D}_2\text{O}$ 系における反応

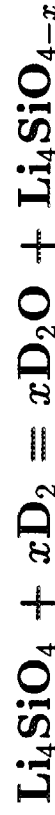


平衡定数 K_A, K_B : 固相の活量を 1 とした場合

$$K_A = P(\text{Li})^2 P(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}, \quad K_B = P(\text{LiOD})^2 / P(\text{D}_2\text{O})$$

→ Run 毎に異なる

→ 非化学量論性が原因と考える (Ihle et al.)



各 run の酸素分圧より x の値を比較

$$\rightarrow x(\text{run1}) > x(\text{run3}) > x(\text{run2})$$

これは実験条件から考えても妥当

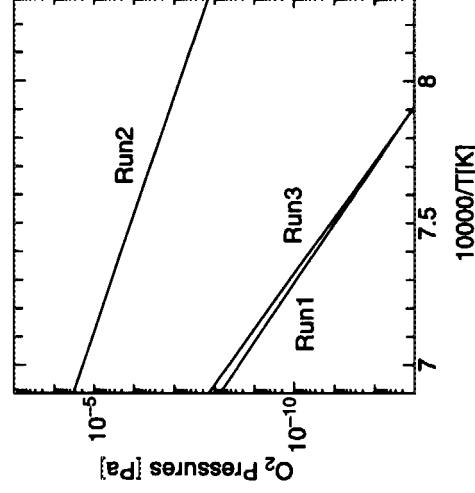


図7：各 run における平衡酸素分圧

2-6. 反応 (A),(B) の平衡定数

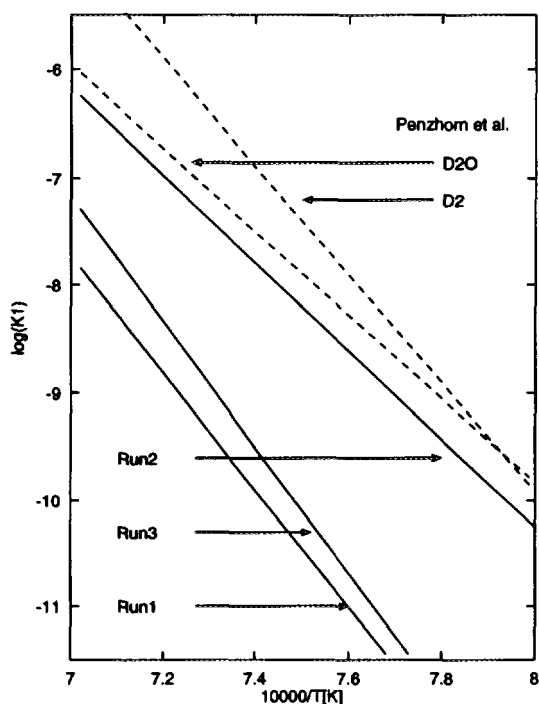


図 8 (a) : 平衡定数 K_A

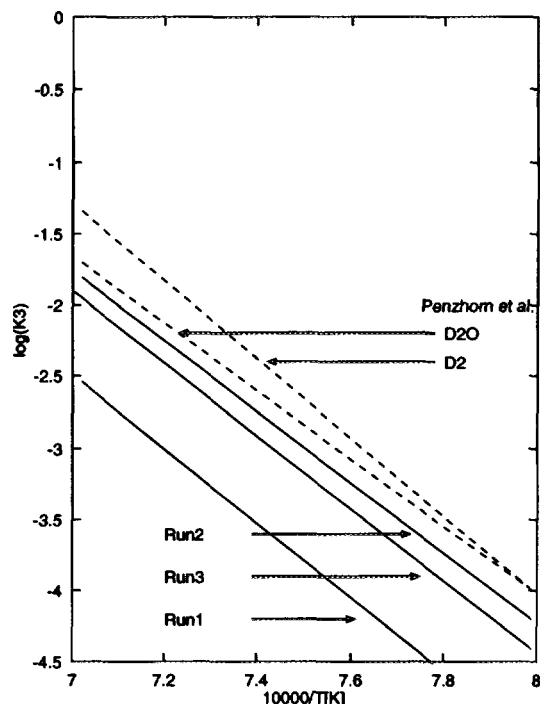
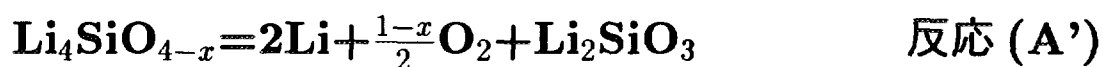


図 8 (b) : 平衡定数 K_B

x を導入した反応式



⇓

$$x(\text{run1}) > x(\text{run3}) > x(\text{run2})$$

⇓

酸素圧、実験条件からの考察と同じ結果

⇓

不定比性可能性の裏付け

2-7. 測定結果 (2) : LiAlO_2

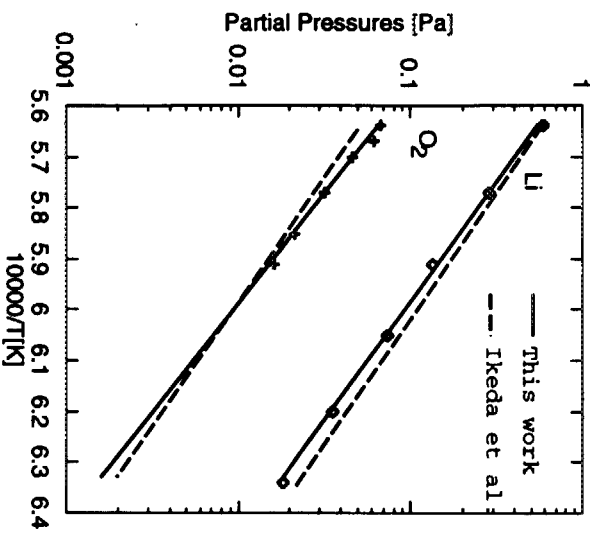


図 9 (a):Run0 (スリーガスなし)

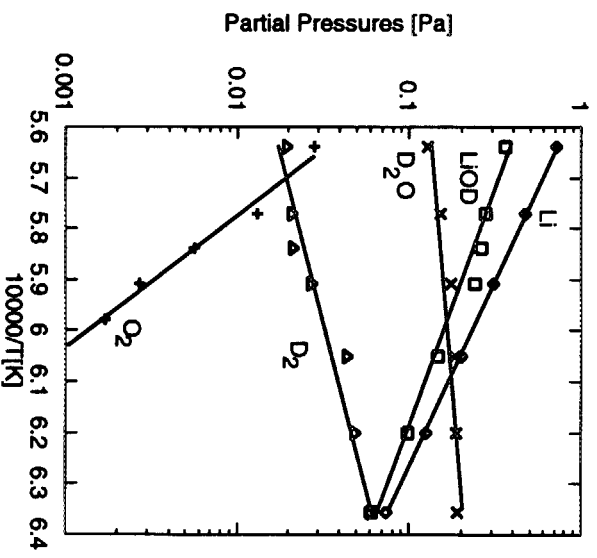


図 9 (b):Run1 (D_2)

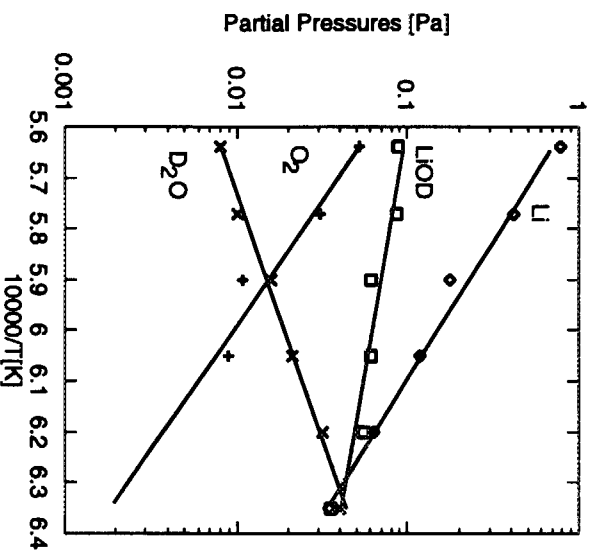
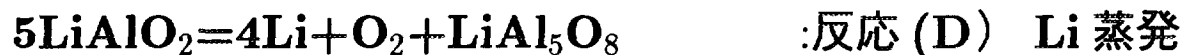


図 9 (c):Run2 (D_2O)

- D_2 導入による Li 蒸発促進 (run1). D_2 が酸化された D_2O により LiOD も生成
- D_2O 導入による LiOD 生成 (run2).

2-8. LiAlO₂ - D₂ - D₂O 系における反応



平衡定数 K_D , K_E : 固相の活量を 1 とした場合

$$K_D = P(\text{Li})^4 P(\text{O}_2) \quad , \quad K_E = P(\text{LiOD})^4 / P(\text{D}_2\text{O})^2$$

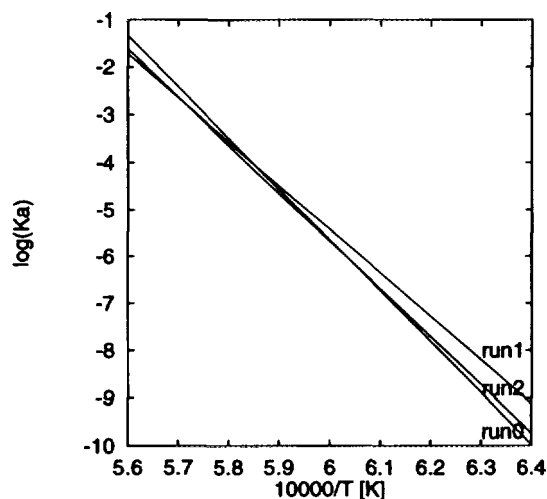


図 10 (a) : 平衡定数 K_D

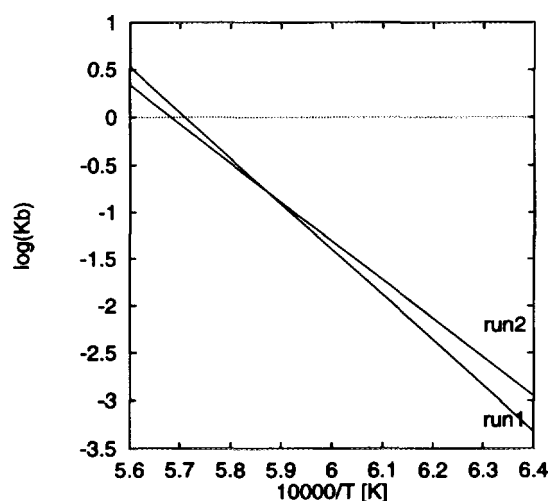


図 10 (b) : 平衡定数 K_E

反応のエンタルピー変化 [kJ/mol]

	Run0	Run1	Run2
$\Delta H_{298}^\circ(\text{D})$	2044.25 ± 46.68	2010.19 ± 70.88	2028.15 ± 140.59
$\Delta H_{298}^\circ(\text{E})$	—	952.22 ± 79.48	935.37 ± 94.80

2-9. Li 損失に関する考察

- Li 損失 → 配管のプラグイング、T 原料の損失
- $P_{\text{Li}}^{\text{total}} = P_{\text{Li}} + P_{\text{LiOD}} = 0.01[\text{Pa}]$ となる温度を T_{max} とする
- T_{max} の雰囲気ガス組成依存性を、それぞれの結果から算出

例えば、 Li_2O の場合、文献値より計算できて、

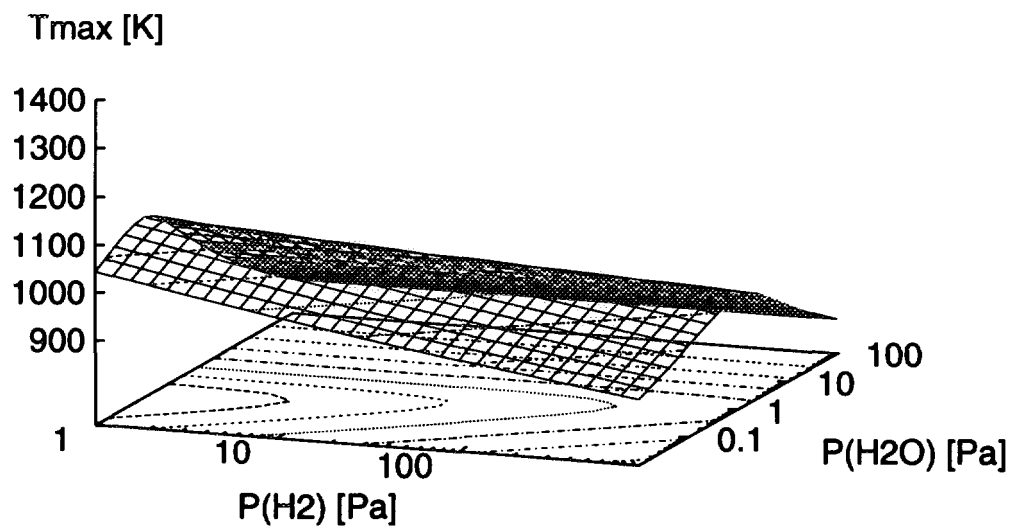
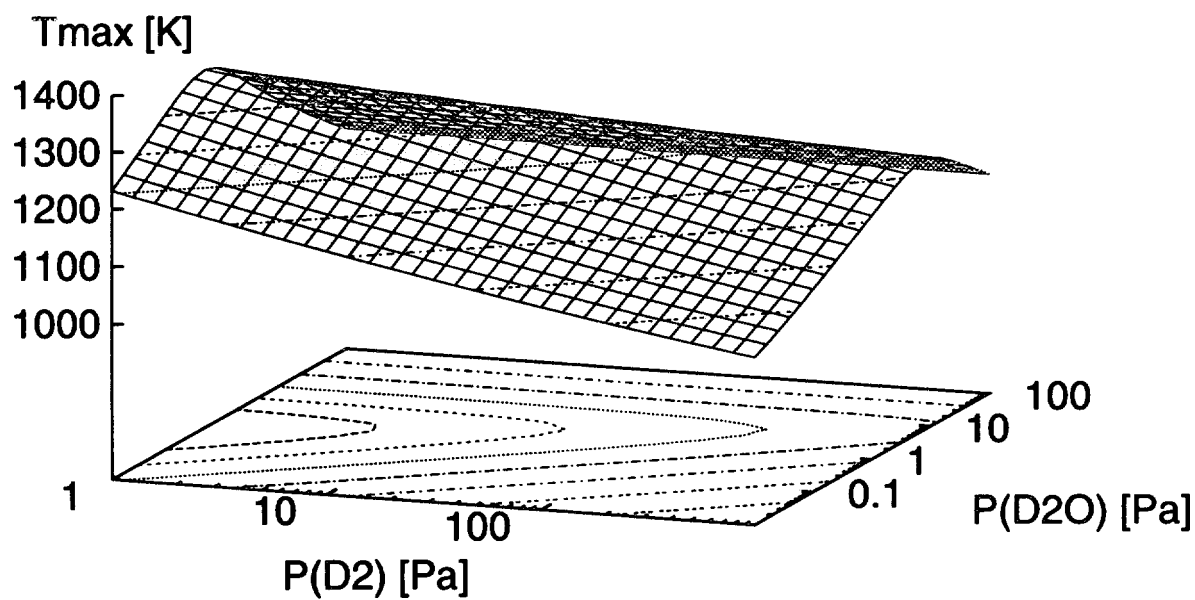
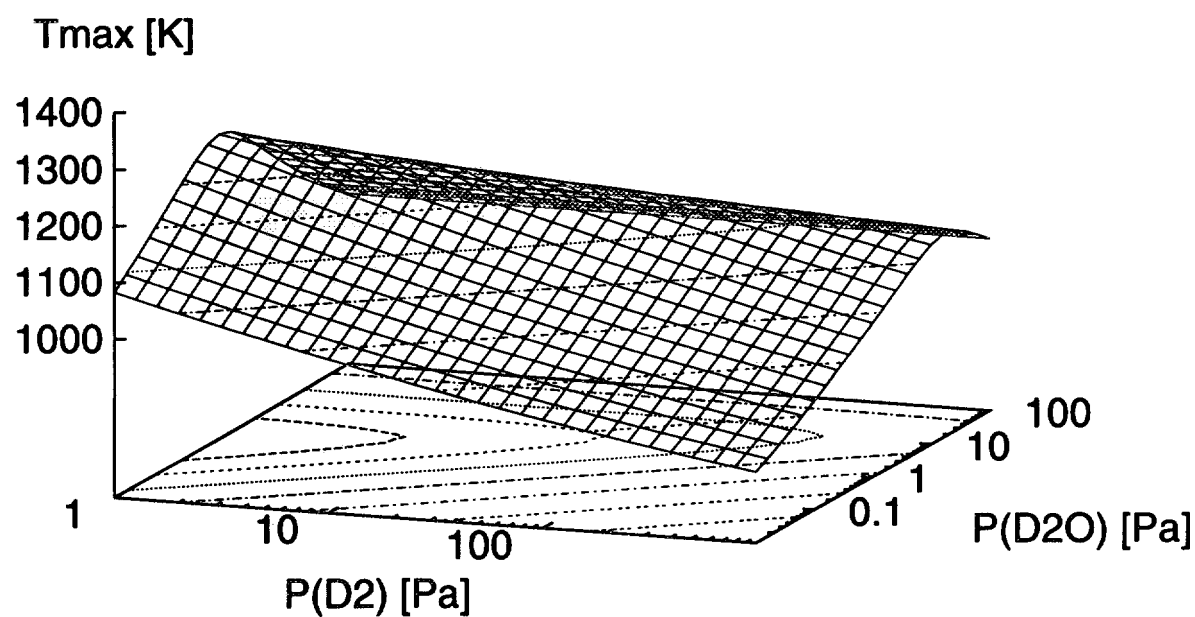


図 1 1 : T_{max} の D_2 、 D_2O 圧依存性 (Li_2O)

2-9-1. $T_{max}(\text{Li}_4\text{SiO}_4)$



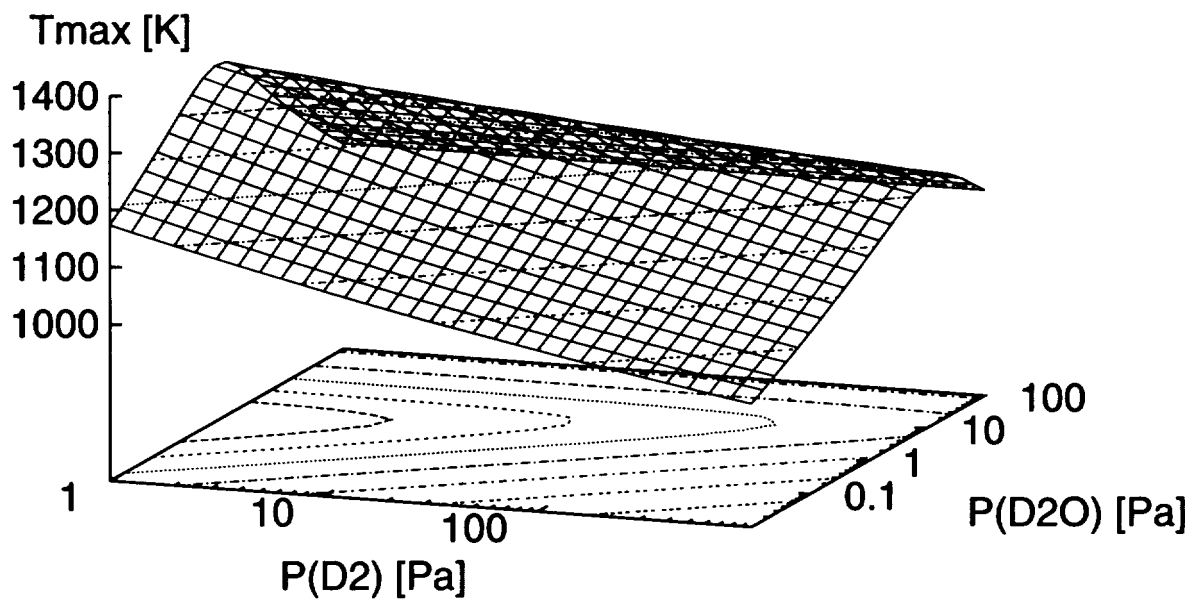
(a) Run1



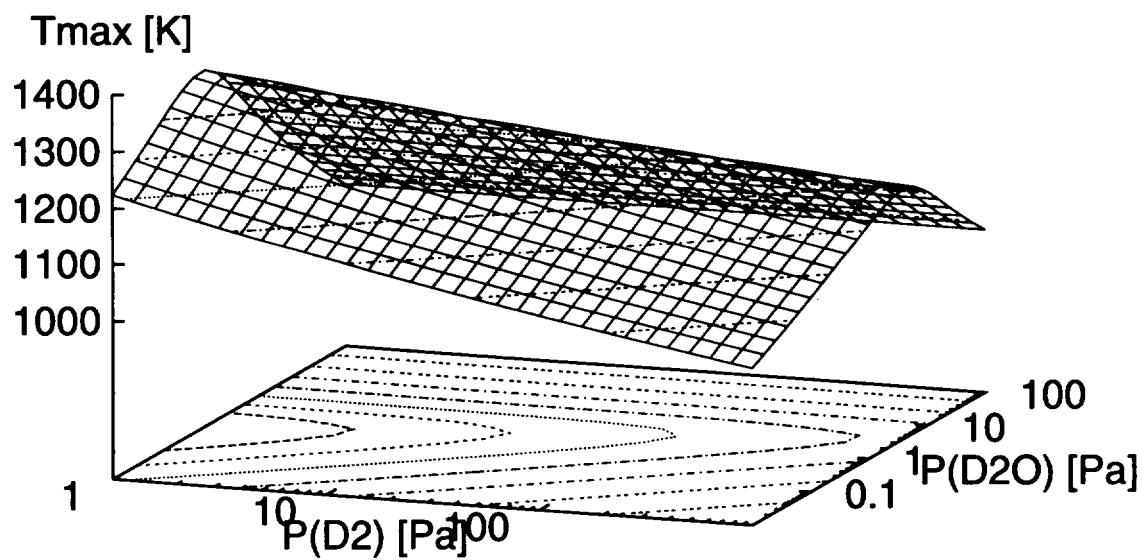
(b) Run2

図 12: T_{max} の D_2 、 D_2O 圧依存性 (Li_4SiO_4)

2-9-2. $T_{max}(\text{LiAlO}_2)$



(a) Run1



(b) Run2

図 13: T_{max} の D_2 、 D_2O 圧依存性 (LiAlO_2)

3. 高温ケルビン計

3-1. 仕事関数と表面近傍欠陥

酸素不足型酸化物 M_aO_{b-x} 、金属不足型酸化物 $M_{a-x}O_b$ の例

欠陥生成反応 ($V_O^{(n)}$ 、 $V_M^{(n)}$: n 価の酸素空孔、 e' : 電子、 $h^\cdot$)



質量作用の式

$$K_{V_O^{(+n)}} = [V_O^{(+n)}][e]^n(P_{O_2})^{1/2} \quad (3) \quad K_{V_M^{(-n)}} = [V_M^{(-n)}][h^\cdot]^n(P_{O_2})^{-1/2} \quad (4)$$

電気的中性の条件、フェルミ・ディラックの分布関数を用いると、状態密度を N として、

$$[e] = N \exp(-E_f/kT) \quad (5) \quad [h^\cdot] = N \exp(-E_f/kT) \quad (6)$$

真空中にある電子のエネルギーを U とすると仕事関数 ϕ は $U - E_f$ であるから、

$$\frac{1}{kT} \left[\frac{\partial \phi}{\partial \ln P_{O_2}} \right] = - \frac{1}{2(n+1)} \quad (7)$$

$$\frac{1}{kT} \left[\frac{\partial \phi}{\partial \ln P_{O_2}} \right] = \frac{1}{2(n+1)} \quad (8)$$

3-2. 仕事関数測定原理

接触電位差

2種の導体 A、B の接触電位差 CPD (Contact Potential Difference、 U とする) は、両者の仕事関数 ϕ_A 、 ϕ_B を用いて、

$$U = \frac{\phi_A - \phi_B}{e} \quad (9)$$

ケルビン計原理

右図において、

$$R \frac{d}{dt} [C(U + Vk + V)] + V = 0 \quad (10)$$

C を近似的に

$$C(t) = C_0(1 + m \sin(\omega t)) \quad (11)$$

とすれば、 V の Fourier 級数第一項 V_1 は

$$V_1 = m\omega RC_0(Vk + U)(1 + RC_0)^{-2} \quad (12)$$

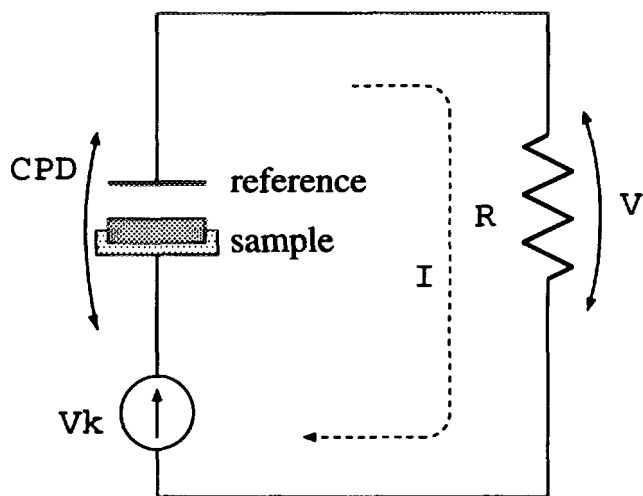


図 14 : ケルビン計原理

3-3. 測定装置

● 装置の概要

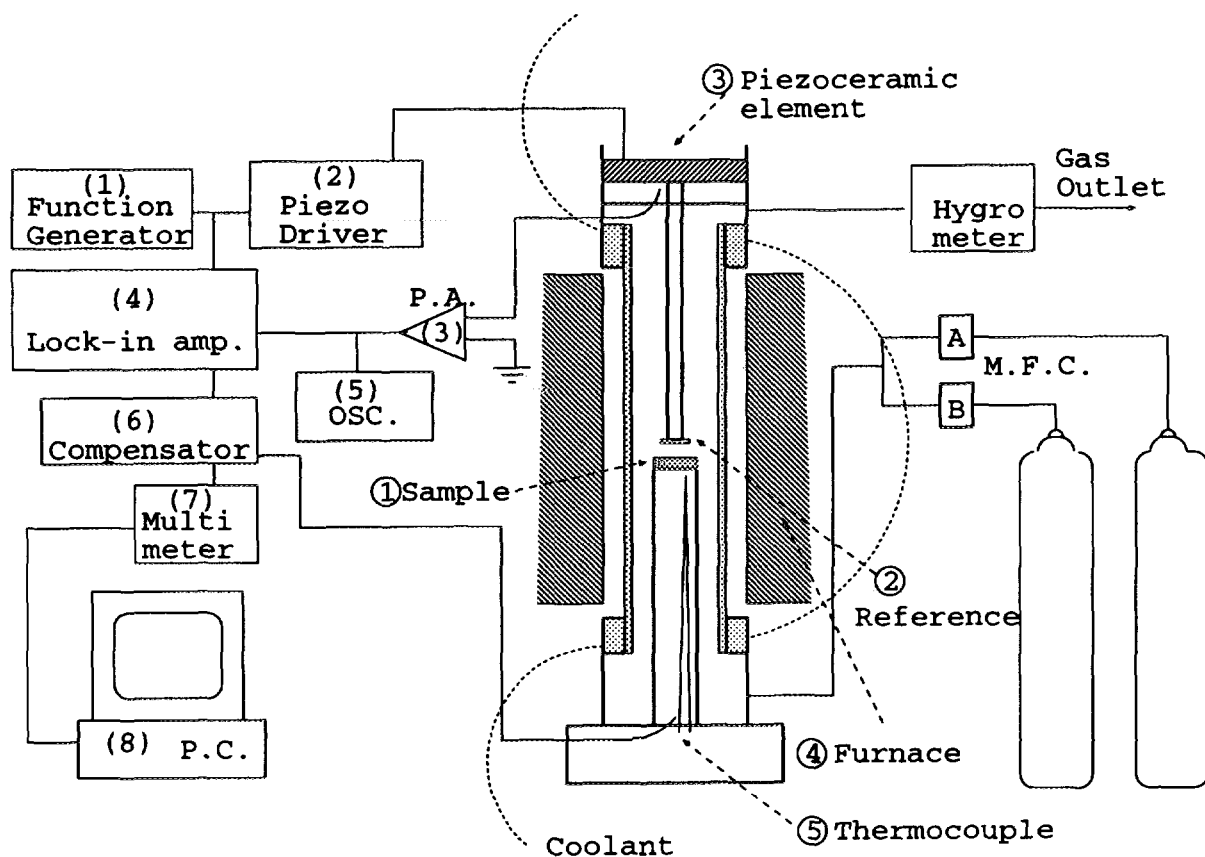


図 15 : 仕事関数測定装置の概要

● 高温ケルビン形本体

－ 参照電極、試料、電気炉

● 測定系

－ ノイズ問題、積分フィードバック

● ガス導入系

－ He と H₂ を流量調整して混合．露点計で水蒸気圧測定．

3-4. ノイズ低減

- 室温におけるノイズ (外部からの50Hzノイズ)

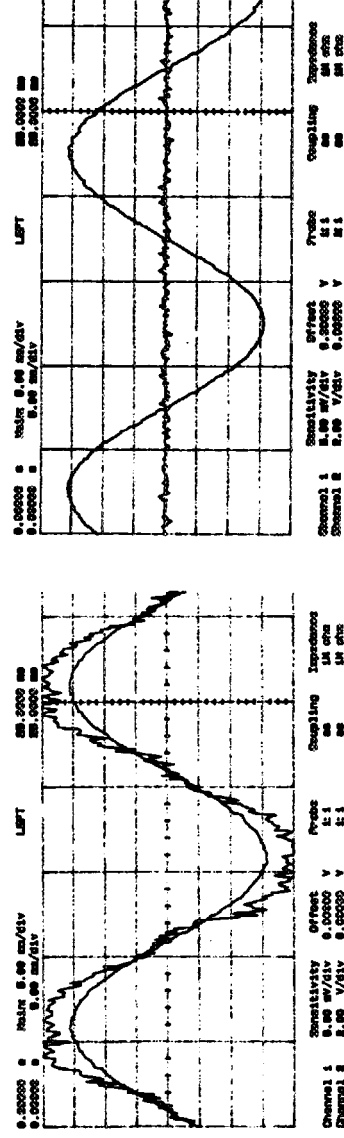


図 16(a) : 低減処置前

図 16(b) : 低減処置後

- 銅板の使用、低ノイズ・プリアンプの製作

- 高温におけるノイズ (電気炉のノイズ)

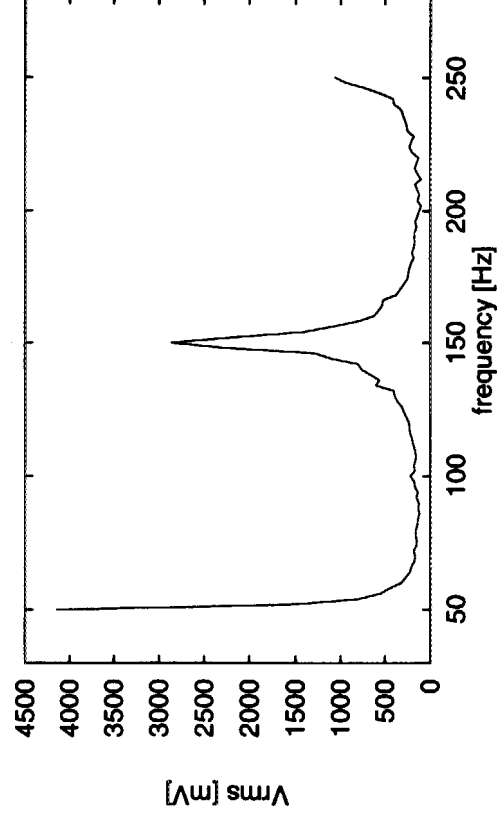


図 17 : 電気炉からのノイズの周波数成分

- 測定周波数 180~190Hz、バンド・パス・フィルタ—

3-5. 積分フィードバック

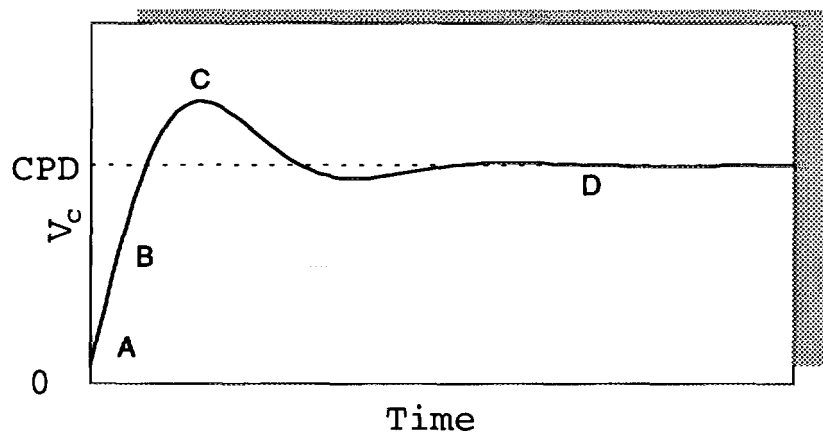
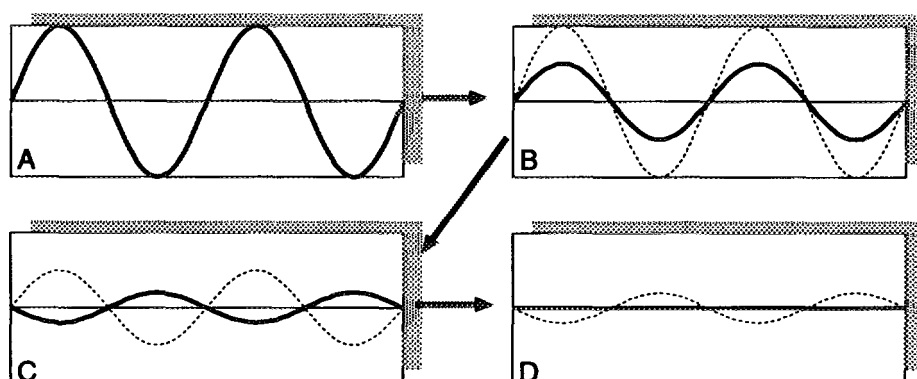
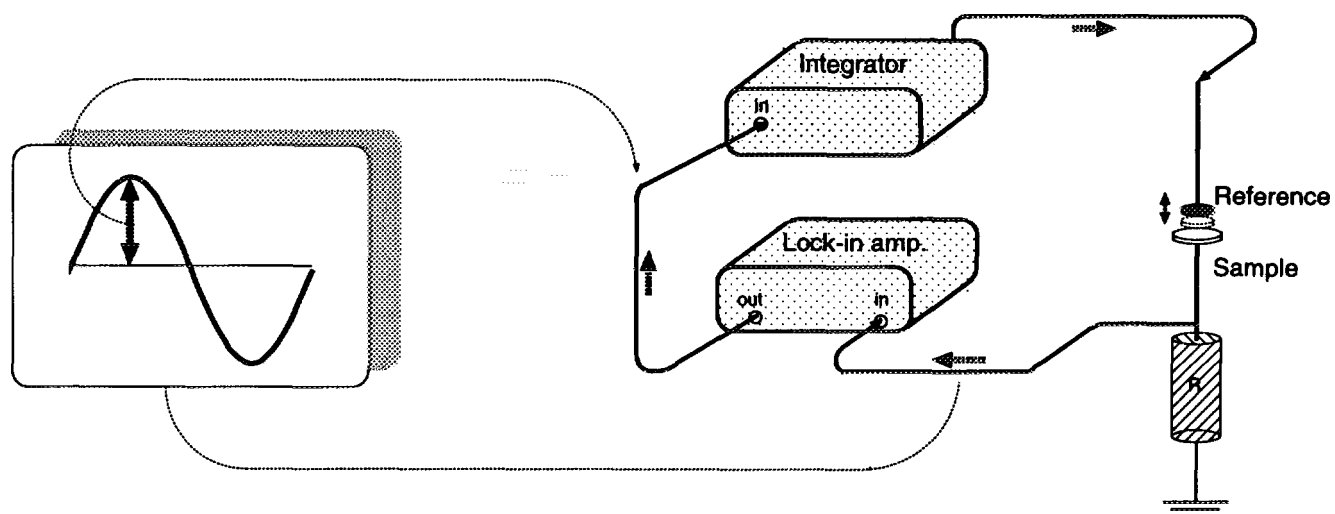
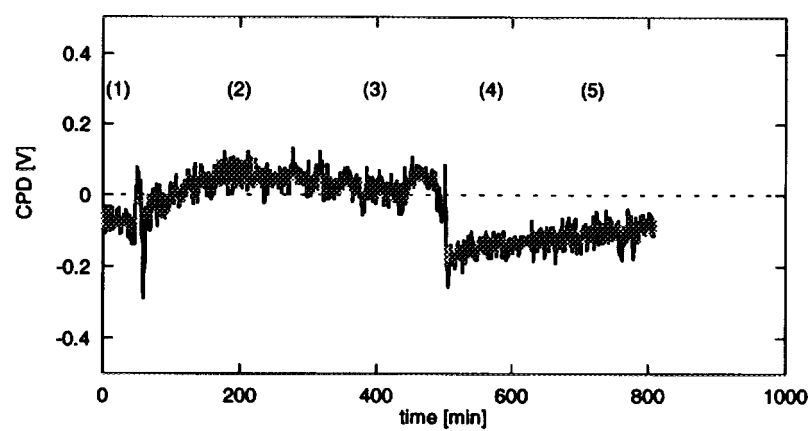
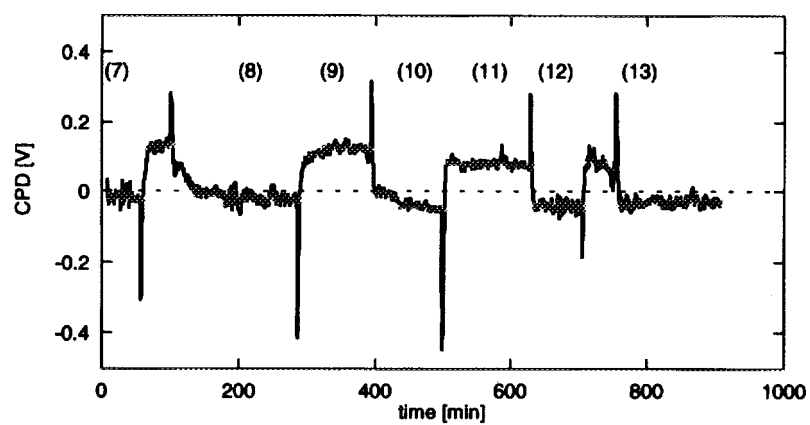


図 18 : 補償電圧と測定信号の波形

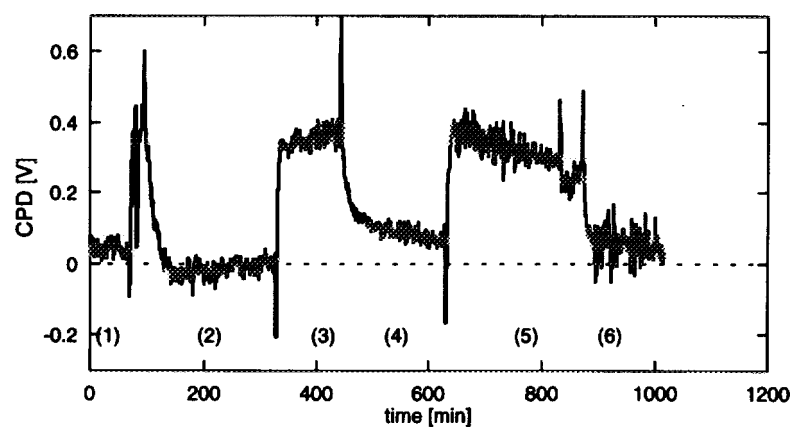
3-6. Li_4SiO_4 仕事関数測定結果



320 °C



450 °C



640 °C

図19：各温度における $\text{CPD}(\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Pt})$ 測定結果

3-7. 仕事関数の酸素分圧依存性と表面欠陥構造

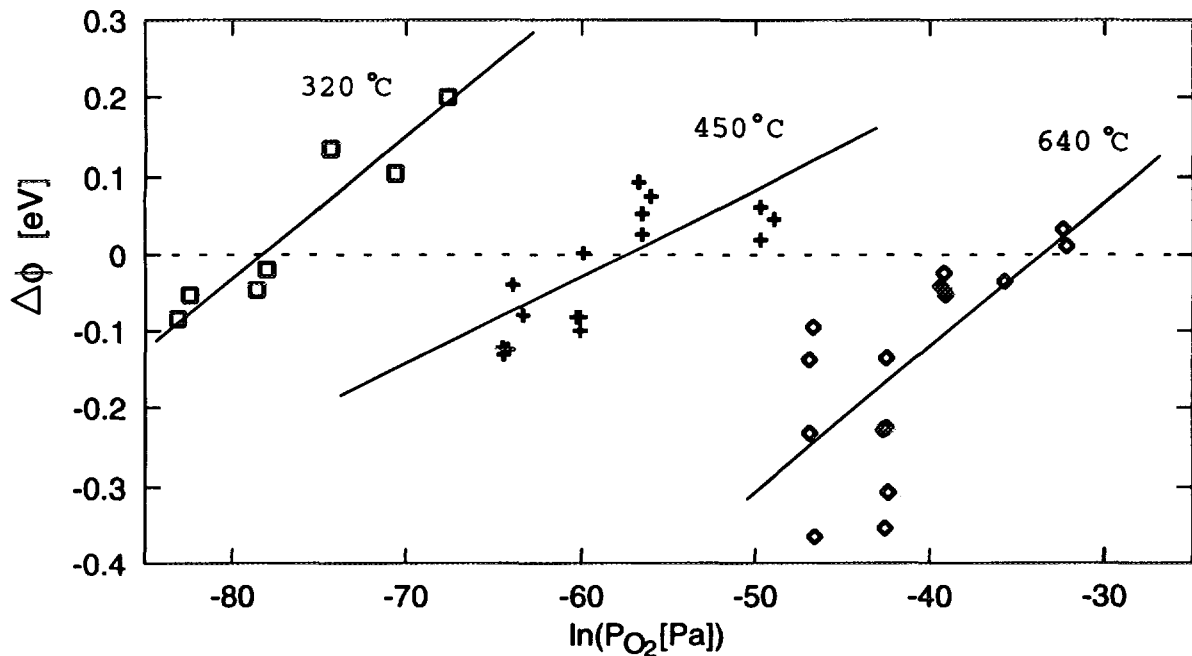


図 20 : Li_4SiO_4 仕事関数の酸素分圧依存性

$$\text{酸素不足型・金属過剰型} : \frac{1}{kT} \left[\frac{\partial \phi}{\partial \ln P_{\text{O}_2}} \right] = -\frac{1}{2(n+1)}$$

$$\text{金属不足型・酸素過剰型} : \frac{1}{kT} \left[\frac{\partial \phi}{\partial \ln P_{\text{O}_2}} \right] = \frac{1}{2(n+1)}$$

酸素ポテンシャルが低いことから、金属不足型が支配的か

	320 °C	450 °C	640 °C	平均値
n	0.41	1.72	1.07	1.07

5. 結論

● 雰囲気制御型高温質量分析計

- Li_4SiO_4 、 LiAlO_2 の蒸発に及ぼすスリープガス化学の効果を調べ、水素存在下での Li 蒸発促進、水蒸気との反応による LiOD の生成を定量的に確認した。
- Li_4SiO_4 について、酸素ポテンシャルが反応の平衡定数に影響を及ぼしたことから、 Li_4SiO_4 の不定比性の可能性を指摘した。 LiAlO_2 については、不定比性は存在しないか、存在しても高温質量分析計では検出限界以下である。
- 蒸気圧測定結果から、 Li 損失が許容限界値となる温度 T_{max} の D_2 分圧、 D_2O 分圧依存性を評価した。

● 高温ケルビン計

- 高温雰囲気制御下で仕事関数測定を行なう装置—高温ケルビン計—を開発した。
- 雰囲気の変化による Li_4SiO_4 仕事関数変化を測定し、その変化に対応する表面物理現象について考察した。
- Li_4SiO_4 仕事関数の酸素分圧依存性から、表面欠陥は金属不足型か酸素過剰型が支配的であることを明らかにした。

プロトン伝導性酸化物における イオン注入重水素の動的挙動

(名大・工) 土屋 文、柚原 淳司、曾田 一雄、森田 健治

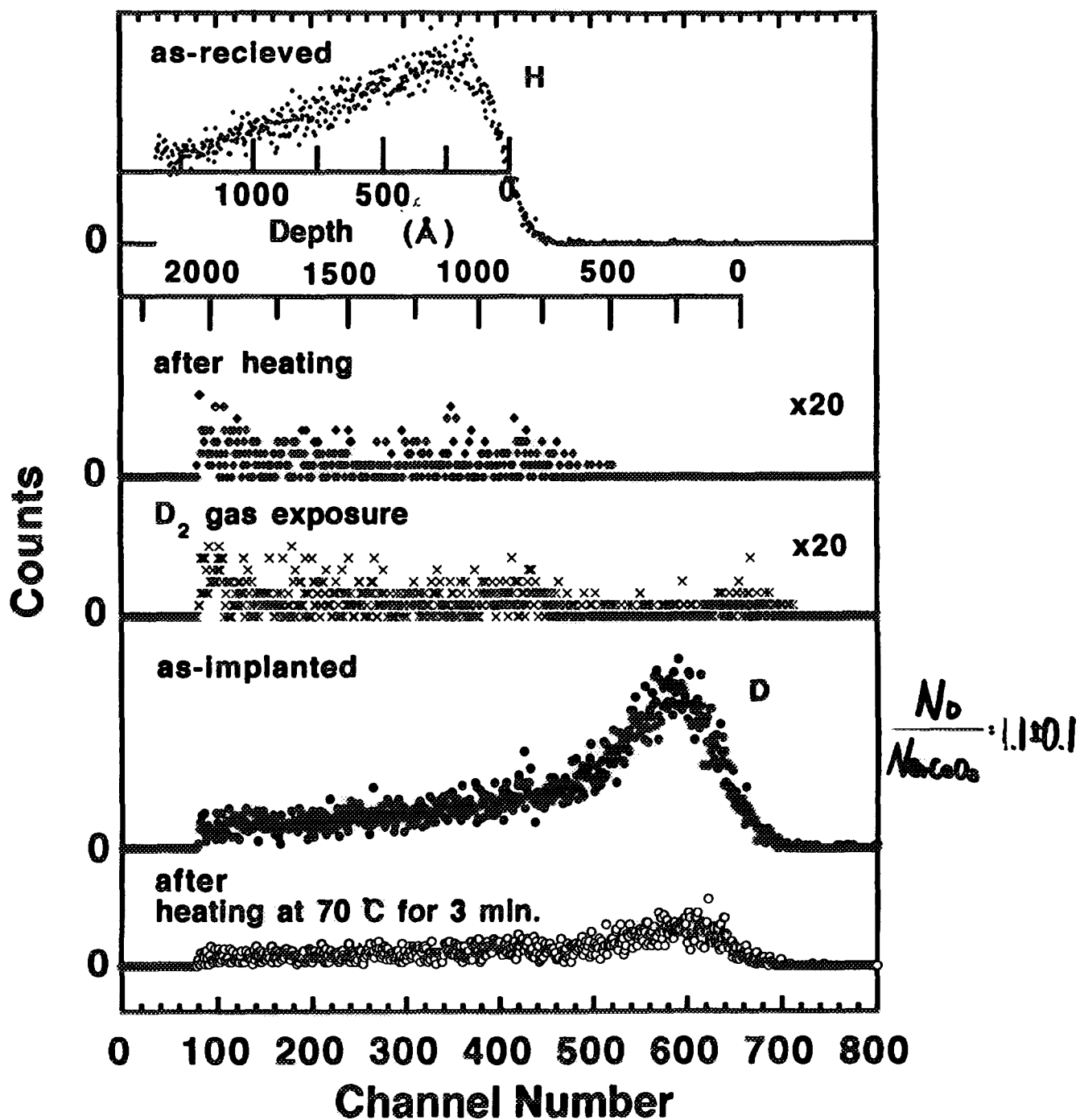
研究目的

イオンビーム分析法を用いて、プロトン伝導性酸化物における水素同位体の動的挙動を支配する素過程を調べ、その反応定数を求めると共に、イオンビーム分析による酸化物中の水素挙動の決定手法を確立する。

研究内容

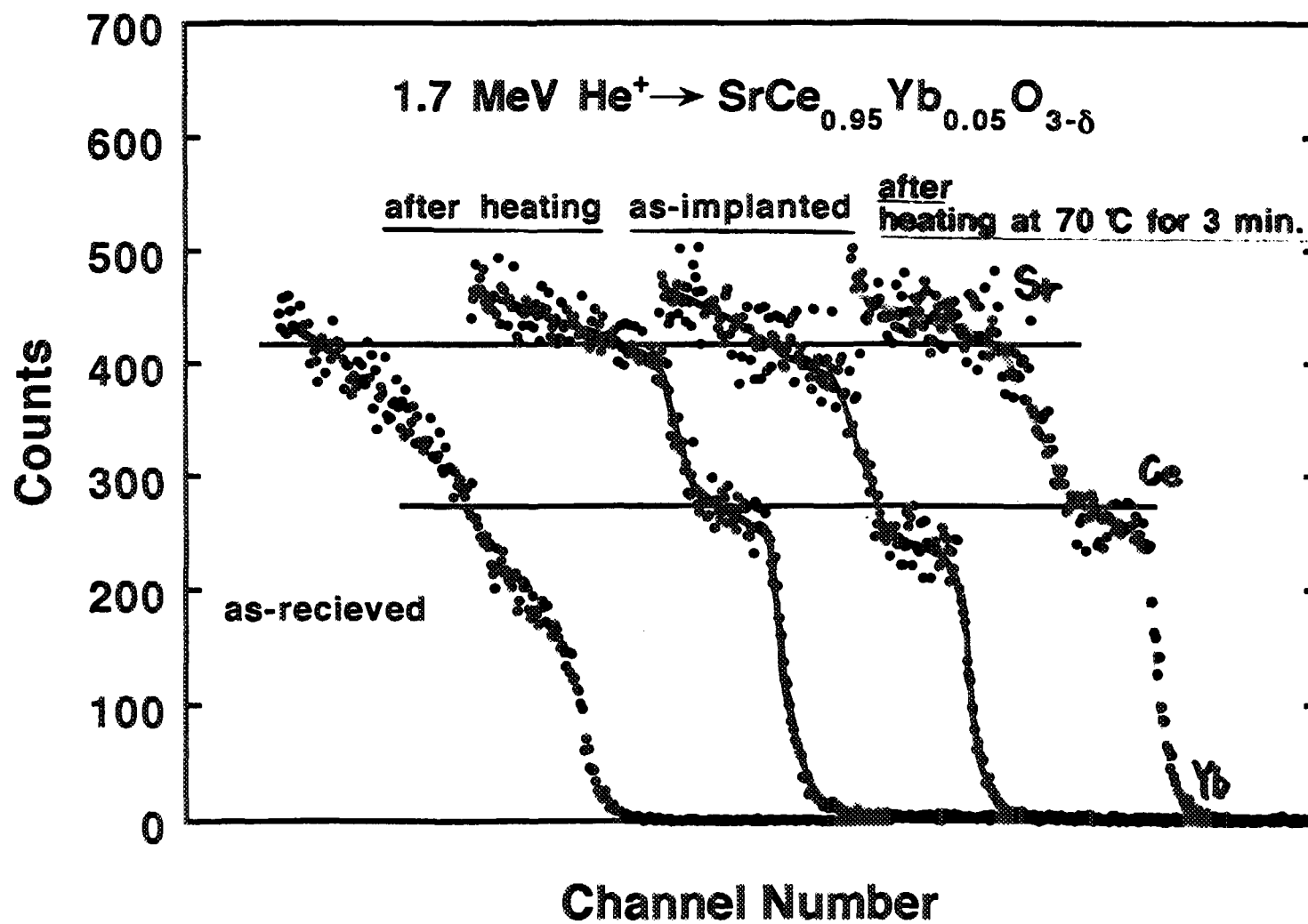
1. $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ に飽和注入された重水素(D)の濃度分布を反跳粒子検出(ERD)法とラザフォード後方散乱(RBS)法を用いて測定し、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 中のDの捕獲量を決定する。
2. 等温焼鈍による再放出の実験結果を解析し、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ からのDの再放出の速度定数とその活性化エネルギー(脱捕獲の活性化エネルギー)を決定する。

ERD spectra





RBS spectra

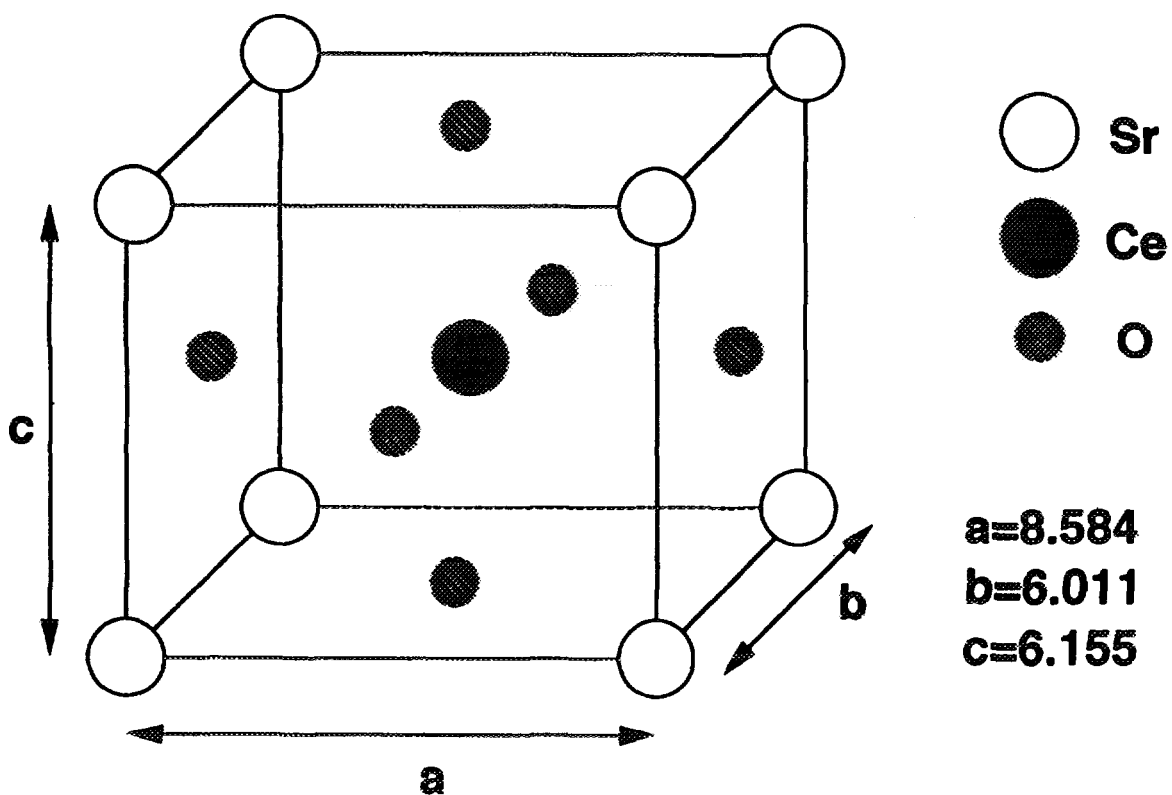


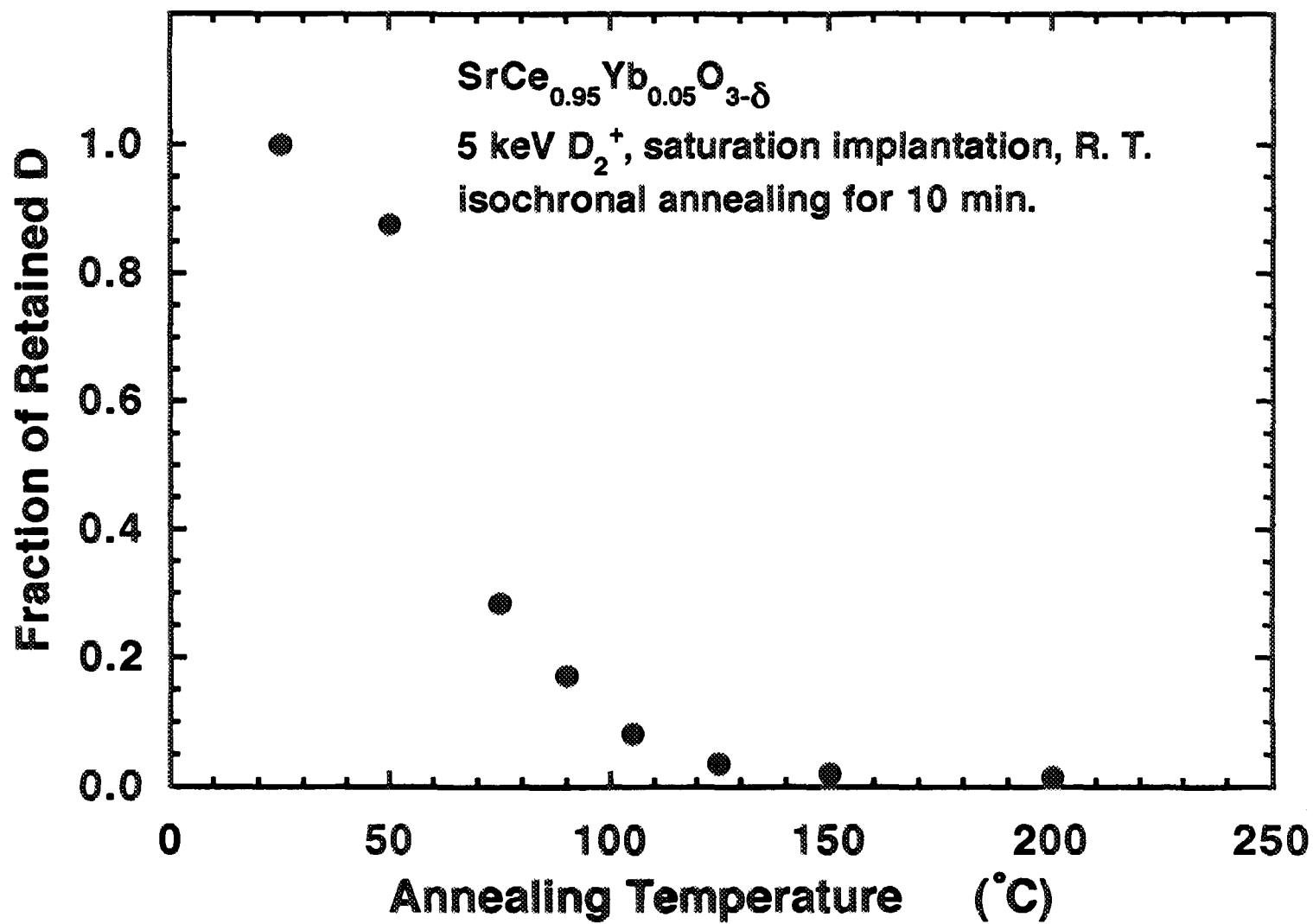
RBSおよびERDスペクトルの強度

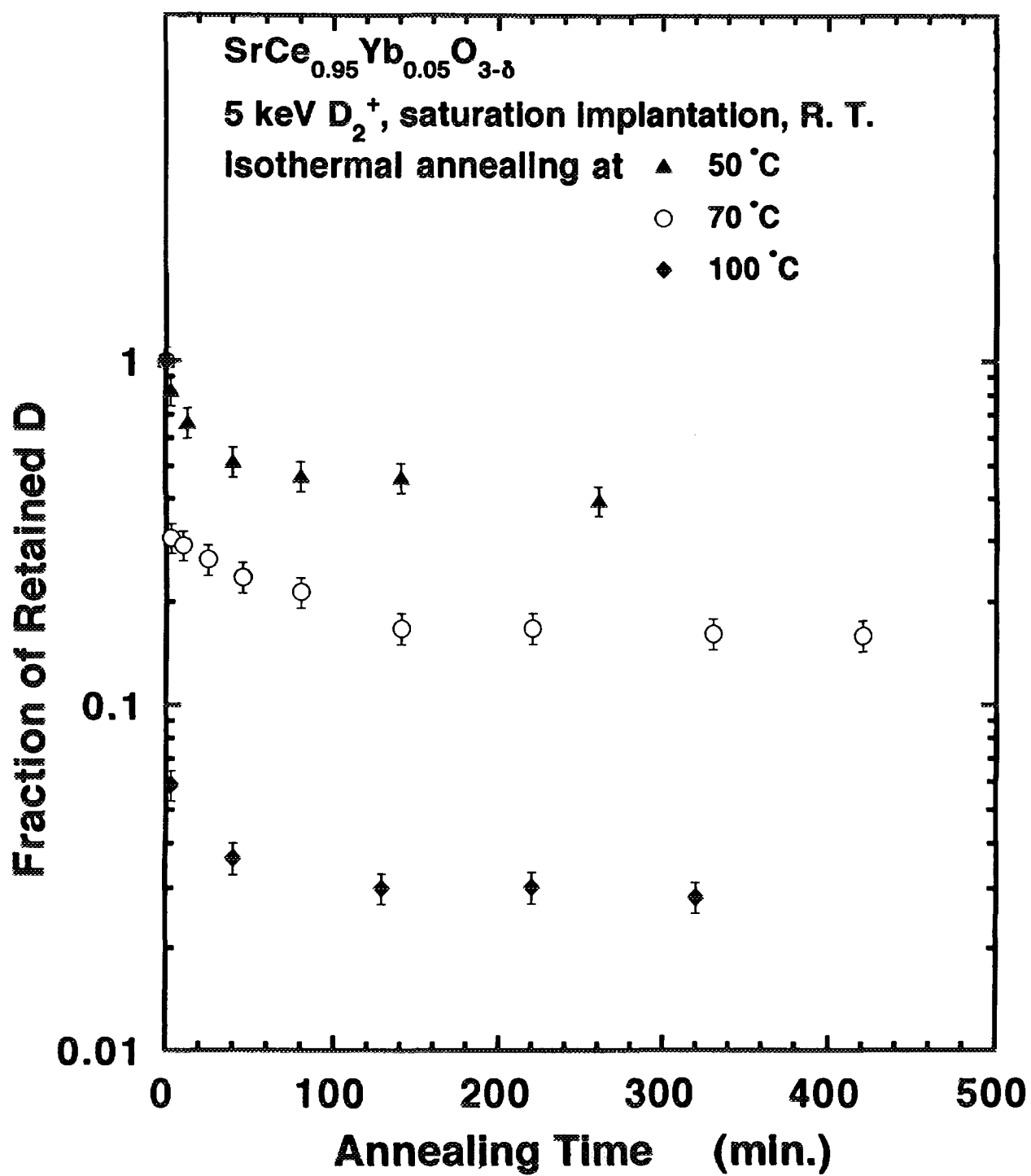
$$H \propto \frac{\sigma}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} N$$

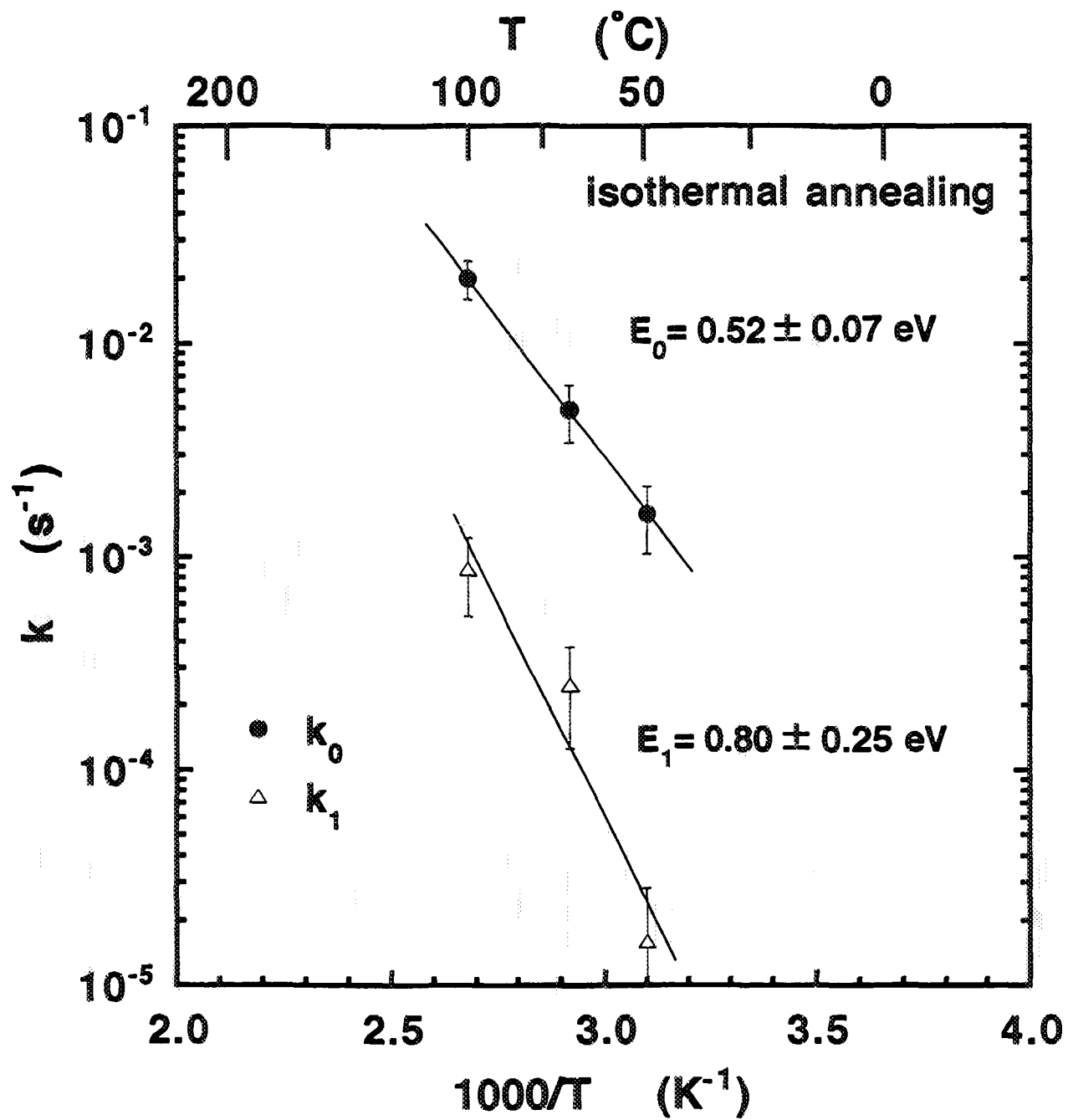
$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \{S(S_r) + S(C_e) + 3S(O)\} \cdot N_{SrCeO_3} + S(D)N_D$$

$$\frac{N_D}{N_{SrCeO_3}} = 1.1 \pm 0.1$$









まとめ

1. 室温で $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ に飽和注入されたDの等時および等温焼鈍による再放出が反跳粒子検出(ERD)法およびラザフォード後方散乱(RBS)法を用いて測定された。
2. RBSスペクトル中のSrとCeの強度が D^+ イオン注入により減少した。また、飽和注入後の $\text{D}/\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 比は1.1であることがわかった。これらの結果は、Dが $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 中にinterstitialとして存在することを示す。
3. 等温焼鈍による再放出曲線は、2つの指数関数によって近似されることがわかった。加熱による $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ からのDの再放出は1次反応で生じると仮定し、この実験結果の解析から、各段階の再放出における熱的脱捕獲の活性化エネルギーはそれぞれ0.52、0.78 eVであることが決定された。

今後の研究方針

- HについてDと同様の実験を行い、同位体差を調べる。
- He^+ イオンのチャネリング効果を用いてDの結晶内における存在位置を決定する。
(単結晶が入手出来れば)
- as-recieved試料を用いて焼鈍実験を行い、イオン注入実験のデータと比較する。

弥生研究会：第 6 回「核融合炉燃料サイクルの基礎過程」研究会
第 3 回「核融合炉燃料材料相互作用相関基礎」研究専門委員会
プログラム

1. 日時： 1996 年 3 月 25 日 (月) 10:00～15:00

2. 場所： 東京大学工学部・工学系研究科 11 号館 講堂

10:00～10:15 はじめに; IEQES-96 開催趣旨

山脇 道夫 (東大工)

1. 核融合におけるプラズマ—表面相互作用

10:15～10:45 (1) 重水素イオン注入下における Mo 中の重水素輸送

永田 晋二、蓮沼 俊勝、
高広 克己、山口 貞衛
(東北大)

10:45～11:15 (2) 水素イオン照射による黒鉛の層構造変化

後藤 純孝
((株) 日立製作所)

11:15～11:45 (3) 対向材料中のトリチウム挙動

奥野 健二 (原研)

2. ブランケット増殖材—水素同位体相互作用

11:45～12:15 (4) Basic studies of the irradiation effect of solid breeding materials

Juris Tiliks
(Univ. of Latvia)

12:15～13:15 昼 食

13:15～13:45 (5) 固体増殖材表面における水酸基の挙動に関する研究

田中 知 (東大工)
谷口 正樹 (東大工)

13:45～14:15 (6) 固体増殖材表面におけるスリープガス効果

山脇 道夫 (東大工)
鈴木 敦士 (東大工)

14:15～14:45 (7) コメント; プロトン伝導性酸化物におけるイオン注入重水素の動的挙動

14:45～15:00 おわりに

森田 健治 (名大工)

出席者リスト

渥美 寿雄	近畿大学理工学部
岡野 邦彦 (平岡 徹 代理)	電力中央研究所 狛江研究所
奥野 健二	日本原子力研究所 那珂研究所
小野 双葉	東京大学工学部
小原 敦	(株) 東芝 原子力技術研究所
工藤 文夫	三菱重工業 (株) 新技術開発部
後藤 純孝	(株) 日立製作所 日立研究所
佐久間 洋一	核融合科学研究所
白形 弘文	(株) 日立製作所 国分工場
鈴木 敦士	東京大学大学院工学系研究科
鈴木 達志	川崎重工業 (株) 原子力本部
田川 精一	大阪大学 産業科学研究所
田中 知	東京大学大学院工学系研究科
谷口 正樹	東京大学大学院工学系研究科
土谷 邦彦	日本原子力研究所 大洗研究所
永田 晋二	東北大学 金属材料研究所
中村 和幸	日本原子力研究所 那珂研究所
野田 健治	日本原子力研究所 東海研究所
森田 健治	名古屋大学工学部
山口 憲司	東京大学工学部
山脇 道夫	東京大学工学部
Bandourko, Vassili	東京大学大学院工学系研究科
Grishmanov, Victor	東京大学大学院工学系研究科
Huang, Jintao	東京大学大学院工学系研究科
Tiliks, Julis	University of Latvia (学振招へい研究者)

以上 25 名