

JAERI - M
91-092

ステンレス鋼及びクロム・モリブデン鋼
表面への放射性ヨウ素の付着挙動

1991年6月

中島 幹雄・佐伯 正克・佐川 千明・正木 信行
平林 孝園・荒殿 保幸

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷機

ステンレス鋼及びクロム・モリブデン鋼表面への放射性ヨウ素の付着挙動

日本原子力研究所東海研究所化学部

中島 幹雄・佐伯 正克・佐川 千明・正木 信行

平林 孝罔・荒殿 保幸

(1991年5月9日受理)

ヘリウムガス冷却の高温ガス炉に於いて、原子炉格納容器内に放出された放射性ヨウ素の材料表面への付着による放出抑制効果の可能性を検討する目的で、ステンレス鋼 (SUS 304) 及びクロム・モリブデン鋼 ($2\frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo 鋼) 表面への無機ヨウ素 ($^{131}\text{I}_2$) の付着挙動を調べた。SUS304では、ヘリウム気流中のヨウ素は200℃以上の部分に、500℃と300℃附近にピークをもって付着するが、10%酸素を含むヘリウム気流中では高温部での付着は起らず、ヨウ素は200℃以下に付着した。ヘリウム気流中での高温部への付着は表面構成元素である鉄との反応による化学吸着が、また酸素存在下ではヨウ素分子 (I_2) の凝縮による付着が起きていると考えられる。10%酸素を含むヘリウム気流中での付着量はほぼ単分子層の吸着に相当した。 $2\frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo 鋼では、ヘリウム中、10%酸素存在下ともに250℃以上の高温部に付着し、化学吸着が起きていると思われる。SUS304と $2\frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo 鋼の違いは、それぞれの表面の酸化被膜の状態と関係があると想像される。

Deposition Behaviors of Radio-iodine onto SUS304 Stainless Steel
and 2¹/₄Cr-1Mo Steel Surfaces

Mikio NAKASHIMA, Masakatsu SAEKI, Chiaki SAGAWA, Nobuyuki MASAKI
Takakuni HIRABAYASHI and Yasuyuki ARATONO

Department of Chemistry
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 9, 1991)

This paper reports deposition behaviors of iodine onto SUS304 stainless steel and 2¹/₄Cr-1Mo steel surfaces, which were under a temperature gradient condition in pure He or He containing 10% of oxygen gas (10%O₂/He). Under flowing pure He gas, iodine was deposited on the SUS304 stainless steel surface at a temperature above 200°C with the peaks at about 300°C and 500°C. It is considered that iodine is chemisorbed on the steel surface as a metal iodide, most probably iron iodide. In the 10%O₂/He atmosphere, majority of iodine condensed on the surface of temperature below the melting point of molecular iodine. On the other hand, in the case of 2¹/₄Cr-1Mo steel surface, iodine was deposited at temperature above 250°C in both pure He and 10%O₂/He atmospheres. These results imply that not only the atmospheric condition but also the nature of surface oxides formed on the steel surfaces strongly affects on the deposition behaviors of iodine species.

Keywords: Iodine Deposition, SUS304 Stainless Steel, 2¹/₄Cr-1Mo Steel, Thermochromatography, Surface Oxide Layer, Metal Iodide, High Temperature Gas-cooled Reactor

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	1
3. 結果と考察	2
3.1 ヨウ素の付着分布	2
3.1.1 SUS304	2
3.1.2 2¼ Cr-1 Mo 鋼	4
3.2 ヨウ素付着量	4
3.3 付着速度	5
4. 結 論	6
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
3. Results and Discussion	2
3.1 Distribution of Iodine Deposited	2
3.1.1 SUS304 Stainless Steel	2
3.1.2 2 ¹ / ₄ Cr-1Mo Steel	4
3.2 Amounts of Iodine Deposited	4
3.3 Rate of Iodine Deposition	5
4. Conclusions	6
References	7

1. 緒言

放射性ヨウ素は事故時の放出核分裂生成物の中でも特に重要な核種であり、高い揮発性と酸化状態の複雑さにより、原子炉化学・放射化学の分野に於いても注目されてきた。先年のスリーマイル島発電所における事故では、事故が重大であったわりには予想を大きく下まわるヨウ素放出量であり、軽水炉ではヨウ素の放出化学形や付着挙動に関する理解が十分でないことが示され、改めてヨウ素の化学的挙動が問題となった。その後、水溶液中の化学形変化やエアロゾルへの沈着等、環境への移行挙動に関して研究が活発に行なわれている。ガス冷却炉においても、燃料から放出された放射性ヨウ素は冷却ガス中に存在するので、圧力容器及び格納容器材料表面とヨウ素との相互作用は重要な問題となっている。

オークリッジ国立研究所のHoinkis¹⁾は、高温ガス炉のガス循環系に放出されたヨウ素は、熱力学的考察から、金属配管と反応して FeI_2 として付着すると推測した。このためブルックヘブン国立研究所のグループ^{2), 3)}は熱クロマトグラフ法を用いて、石英、SUS304および炭素鋼をカラムとして I_2 、 FeI_2 、 CsI の付着挙動の解析を行なった。最近Tyler⁴⁾は改良型ガス冷却炉のガス循環系でのヨウ素付着に関して、X線光電子分光法(XPS)を用いて、SUS316ステンレス鋼および軟鋼の熱クロマトカラムに付着したヨウ素の化学形の同定を試みた。彼等はヨウ素が金属ヨウ化物として存在していることを見出したが、ヨウ素の結合相手の金属を同定することは出来なかった。また、かなり厚い酸化膜を有する金属でも金属ヨウ化物が形成されることから、その付着機構も議論されている。この様に、ヨウ素の付着挙動についての研究は以前から行なわれてきてはいるが、その化学形や反応機構などは必ずしも明確にはなっていない。

実材料についてのヨウ素の付着挙動、付着量等は、ヨウ素の環境への移行、放出量の推定に必要であり、化学形や反応機構の研究とともに重要である。本報告は、ステンレス鋼(SUS304)及びクロム・モリブデン鋼($2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼)表面への無機ヨウ素($^{131}\text{I}_2$)の付着挙動を、熱クロマトグラフ法で調べた結果をまとめたものである。

2. 実験

実験装置をFig. 1に示した。試料管(a)は、寸法21.7X2.8X1000mmのSUS304(SUS304 TPSC)及び $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼(STPA24-C)をメーカーから購入して使用した。実験に用いる前に、リグロインに48時間以上浸した後、糸屑のでない布製ワイパー(商品名ベンコット)で管の内外を払拭し、さらにアセトンで洗浄することにより脱脂した。 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の場合は酸化防止の為に管の外側にペンキが塗布されているので、これをエメリー紙で完全に除去した後、脱脂を行なった。よく乾燥させた試料管は石英ガラス製の反応管(c)に挿入し、後に述べる付着分布測定と同じ要領でバックグランド測定を行なった後、温度勾配炉(b)にセットした。

ヨウ素源は以下の方法で調製した。日本アイソトープ協会から購入した無担体 Na^{131}I (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)混合溶液(185MBq)に担体として 10^{-2}M CsI 溶液1mlを加える。これにより溶液のヨウ素濃度は約 5×10^{18} atoms/mlとなる。ヨウ素発生容器(d)に重ク

1. 緒言

放射性ヨウ素は事故時の放出核分裂生成物の中でも特に重要な核種であり、高い揮発性と酸化状態の複雑さにより、原子炉化学・放射化学の分野に於いても注目されてきた。先年のスリーマイル島発電所における事故では、事故が重大であったわりには予想を大きく下まわるヨウ素放出量であり、軽水炉ではヨウ素の放出化学形や付着挙動に関する理解が十分でないことが示され、改めてヨウ素の化学的挙動が問題となった。その後、水溶液中の化学形変化やエアロゾルへの沈着等、環境への移行挙動に関して研究が活発に行なわれている。ガス冷却炉においても、燃料から放出された放射性ヨウ素は冷却ガス中に存在するので、圧力容器及び格納容器材料表面とヨウ素との相互作用は重要な問題となっている。

オークリッジ国立研究所のHoinkis¹⁾は、高温ガス炉のガス循環系に放出されたヨウ素は、熱力学的考察から、金属配管と反応して FeI_2 として付着すると推測した。このためブルックヘブン国立研究所のグループ^{2, 3)}は熱クロマトグラフ法を用いて、石英、SUS304および炭素鋼をカラムとして I_2 、 FeI_2 、 CsI の付着挙動の解析を行なった。最近Tyler⁴⁾は改良型ガス冷却炉のガス循環系でのヨウ素付着に関して、X線光電子分光法(XPS)を用いて、SUS316ステンレス鋼および軟鋼の熱クロマトカラムに付着したヨウ素の化学形の同定を試みた。彼等はヨウ素が金属ヨウ化物として存在していることを見出したが、ヨウ素の結合相手の金属を同定することは出来なかった。また、かなり厚い酸化膜を有する金属でも金属ヨウ化物が形成されることから、その付着機構も議論されている。この様に、ヨウ素の付着挙動についての研究は以前から行なわれてきてはいるが、その化学形や反応機構などは必ずしも明確にはなっていない。

実材料についてのヨウ素の付着挙動、付着量等は、ヨウ素の環境への移行、放出量の推定に必要であり、化学形や反応機構の研究とともに重要である。本報告は、ステンレス鋼(SUS304)及びクロム・モリブデン鋼($2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼)表面への無機ヨウ素($^{131}\text{I}_2$)の付着挙動を、熱クロマトグラフ法で調べた結果をまとめたものである。

2. 実験

実験装置をFig. 1に示した。試料管(a)は、寸法21.7X2.8X1000mmのSUS304(SUS304 TPSC)及び $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼(STPA24-C)をメーカーから購入して使用した。実験に用いる前に、リグロインに48時間以上浸した後、糸屑のでない布製ワイパー(商品名ベンコット)で管の内外を払拭し、さらにアセトンで洗浄することにより脱脂した。 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の場合は酸化防止の為に管の外側にペンキが塗布されているので、これをエメリー紙で完全に除去した後、脱脂を行なった。よく乾燥させた試料管は石英ガラス製の反応管(c)に挿入し、後に述べる付着分布測定と同じ要領でバックグランド測定を行なった後、温度勾配炉(b)にセットした。

ヨウ素源は以下の方法で調製した。日本アイソトープ協会から購入した無担体 Na^{131}I ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)混合溶液(185MBq)に担体として 10^{-2}M CsI 溶液1mlを加える。これにより溶液のヨウ素濃度は約 5×10^{18} atoms/mlとなる。ヨウ素発生容器(d)に重ク

ロム酸カリウムの粉末を約500mg入れ、ヨウ素溶液を50~200 μ l加え、さらに必要に応じて蒸留水50~200 μ lを加える。容器を振って粉末と溶液をよく混合した後、 ^{131}I の放射能を測定し比放射能を求めた。次にシリカゲルカラムを通して減圧ポンプに接続し、減圧下でハンドバーナーを用いて容器を軽く加熱して水分を蒸発、乾固させた。これを加熱することにより、 I^- を I_2 (m. p.=113 $^{\circ}\text{C}$ 、b. p.=183 $^{\circ}\text{C}$)に酸化して放出することが出来る。容器はテーパジョイントで反応管(c)に装着した。

温度勾配炉(b)は炉外寸法350 ϕ X950mmで、炉内寸法80 ϕ X85mmの加熱回路が10回路組込まれており、それぞれが温度調節器により制御される。低温側の4回路は高温側の影響で温度が上がりすぎるので、ブローアにより冷却用の空気を送り込んで調節した。これにより最高温度1000 $^{\circ}\text{C}$ 、常用温度900 $^{\circ}\text{C}$ から室温までの温度勾配を作ることが出来た。Fig.2の(a)に得られた温度勾配を示した。横軸は電気炉左端からヨウ素入口ノズル(g)までを示している。温度は試料管をセットした状態で熱電対(CA)を管内に入れて測定した。反応管にヨウ素発生器をセットした後、キャリアガスを二つの入口から合せて50ml/minで流し、系内の空気を置換する為に2時間放置した。キャリアガスは99.999%のヘリウム(He)と10%の酸素を含むヘリウムガス(10% O_2/He)で、He、 O_2 共に特に精製しないでそのまま用いた。10% O_2/He は熱伝導質量流量計及びコントローラーから成るガス混合器でHeと O_2 を混合して作った。ガス置換が完了した後、温度勾配炉(b)と酸化銅用電気炉(f)を所定の温度に上げた。酸化銅(e)はヨウ素発生時に生成してくる可能性のある有機ヨウ素を分解するために700 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して用いた。同時に、ヨウ素発生器(d)と酸化銅用電気炉(f)、及び酸化銅用電気炉(f)と温度勾配炉(b)の間にはテープヒーターを巻き、約400 $^{\circ}\text{C}$ に保ってヨウ素の付着を防いだ。温度勾配炉(b)が所定の温度に到達後1時間半以上待って、ハンドバーナーでヨウ素発生器(d)をゆっくりと加熱しヨウ素放出を開始した。この時ヨウ素発生器と酸化銅カラムの部分で NaI(Tl) シンチレーション検出器で測定し、放射能の減少をモニターすることにより、放出に要した時間とガス流量及び放出ヨウ素量からガス中の平均ヨウ素濃度を算出した。ヨウ素はノズルから試料管内に放出されキャリアガスに乗って管内を移動しながら内壁に付着する。活性炭カラム(h)はヨウ素を反応管外へ出さないためのものである。

ヨウ素付着実験が終了後、最高温度部分が約500 $^{\circ}\text{C}$ に下がるのを待って反応管を取り出し、ヨウ素の分布測定を行なった。測定は、5X30mmのスリットを持つ50mm厚の鉛しゃへい体でしゃへいされた NaI(Tl) シンチレーション検出器を反応管に添って、活性炭部分からヨウ素入口ノズル迄の1000mmを30mm/minで走査することにより行なった。本測定条件における計数効率 ^{131}I 標準溶液を用いて測定した結果、1.44% (69.5Bq/count)であった。

3. 結果と考察

3. 1 ヨウ素の付着分布

3. 1. 1 SUS304

ヨウ素発生容器(d)より放出されたヨウ素 I_2 はキャリアガスに乗ってヨウ素入口ノ

ロム酸カリウムの粉末を約500mg入れ、ヨウ素溶液を50~200 μ l加え、さらに必要に応じて蒸留水50~200 μ lを加える。容器を振って粉末と溶液をよく混合した後、 ^{131}I の放射能を測定し比放射能を求めた。次にシリカゲルカラムを通して減圧ポンプに接続し、減圧下でハンドバーナーを用いて容器を軽く加熱して水分を蒸発、乾固させた。これを加熱することにより、 I^- を I_2 (m.p.=113 $^{\circ}\text{C}$ 、b.p.=183 $^{\circ}\text{C}$)に酸化して放出することが出来る。容器はテーパジョイントで反応管(c)に装着した。

温度勾配炉(b)は炉外寸法350 ϕ X950mmで、炉内寸法80 ϕ X85mmの加熱回路が10回路組込まれており、それぞれが温度調節器により制御される。低温側の4回路は高温側の影響で温度が上がりすぎるので、ブローアにより冷却用の空気を送り込んで調節した。これにより最高温度1000 $^{\circ}\text{C}$ 、常用温度900 $^{\circ}\text{C}$ から室温までの温度勾配を作ることが出来た。Fig.2の(a)に得られた温度勾配を示した。横軸は電気炉左端からヨウ素入口ノズル(g)までを示している。温度は試料管をセットした状態で熱電対(CA)を管内に入れて測定した。反応管にヨウ素発生器をセットした後、キャリアガスを二つの入口から合せて50ml/minで流し、系内の空気を置換する為に2時間放置した。キャリアガスは99.999%のヘリウム(He)と10%の酸素を含むヘリウムガス(10% O_2/He)で、He、 O_2 共に特に精製しないでそのまま用いた。10% O_2/He は熱伝導質量流量計及びコントローラーから成るガス混合器でHeと O_2 を混合して作った。ガス置換が完了した後、温度勾配炉(b)と酸化銅用電気炉(f)を所定の温度に上げた。酸化銅(e)はヨウ素発生時に生成してくる可能性のある有機ヨウ素を分解するために700 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して用いた。同時に、ヨウ素発生器(d)と酸化銅用電気炉(f)、及び酸化銅用電気炉(f)と温度勾配炉(b)の間にはテープヒーターを巻き、約400 $^{\circ}\text{C}$ に保ってヨウ素の付着を防いだ。温度勾配炉(b)が所定の温度に到達後1時間半以上待って、ハンドバーナーでヨウ素発生器(d)をゆっくりと加熱しヨウ素放出を開始した。この時ヨウ素発生器と酸化銅カラムの部分をNaI(Tl)シンチレーション検出器で測定し、放射能の減少をモニターすることにより、放出に要した時間とガス流量及び放出ヨウ素量からガス中の平均ヨウ素濃度を算出した。ヨウ素はノズルから試料管内に放出されキャリアガスに乗って管内を移動しながら内壁に付着する。活性炭カラム(h)はヨウ素を反応管外へ出さないためのものである。

ヨウ素付着実験が終了後、最高温度部分が約500 $^{\circ}\text{C}$ に下がるのを待って反応管を取り出し、ヨウ素の分布測定を行なった。測定は、5X30mmのスリットを持つ50mm厚の鉛しゃへい体でしゃへいされたNaI(Tl)シンチレーション検出器を反応管に添って、活性炭部分からヨウ素入口ノズル迄の1000mmを30mm/minで走査することにより行なった。本測定条件における計数効率 ^{131}I 標準溶液を用いて測定した結果、1.44% (69.5Bq/count)であった。

3. 結果と考察

3. 1 ヨウ素の付着分布

3. 1. 1 SUS304

ヨウ素発生容器(d)より放出されたヨウ素 I_2 はキャリアガスに乗ってヨウ素入口ノ

ズル (g) から試料管内に入り、移動しながら内壁に付着する。通常、熱クロマトグラフ法は不活性なカラムを用いて、化合物の凝縮 (吸着) と蒸発 (脱離) 速度の温度依存性を利用するが、カラムとの反応が起る場合には反応生成物の生成による付着も起る。Fig. 3にHe流速50ml/min、気相中の平均ヨウ素濃度 $0.018 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の時のヨウ素の付着分布を示した。ヨウ素は約 300°C と 500°C 付近に大きく二つのピークを持って付着した。より高温側にも若干の付着が見られたが、 100°C 以下には全く付着は見られなかった。SUS 304上に付着したヨウ素の全量は $8.9 \mu\text{g}$ であった。また、流速100ml/minにおいても同様のスペクトルが得られ、流速の効果はこの範囲では認められなかった。一方、 $10\% \text{O}_2/\text{He}$ 気流中ではヨウ素の付着位置はHe気流中の場合と全く異なった。Fig. 4に $10\% \text{O}_2/\text{He}$ 流速50ml/min、気相中の平均ヨウ素濃度 $0.22 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、全付着量 $52.5 \mu\text{g}$ の場合の付着分布を示した。図に見られるように、ヨウ素の付着位置は全体に低温側に移動し、 500°C のピークは完全に消失した。 300°C のピークは約10%程度の付着量で、残りはおおよそ 200°C 以下の部分に付着した。このうちの半分以上が試料管を抜けて活性炭トラップに捕集された。

次に、He気流中で試料にヨウ素を付着させた後、キャリアガスを $10\% \text{O}_2/\text{He}$ に換えた場合の結果をFig. 5に示した。(a)はHe流速50ml/min、気相中の平均ヨウ素濃度 $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、全付着量 $20.6 \mu\text{g}$ の場合の付着分布を示しており、Fig. 3の分布に比べてピーク位置がややずれているが、同じ様に二つのピークが認められる。この状態でヨウ素の付着位置をNa(I)検出器でモニターしながらキャリアガスを $10\% \text{O}_2/\text{He}$ に換えると、コック切換え後約400秒でヨウ素が減少し始めた。これはHeが $10\% \text{O}_2/\text{He}$ と置換するのにしばらく時間が掛るためである。(b)に減少開始後360秒間ガスを流し続けた後のヨウ素の分布を示した。約60%のヨウ素が低温側に移動し、 100°C 付近に新たにピークが生じている。

これらの結果から、不活性ガス雰囲気ではヨウ素は 200°C 以上の高温部に付着し、酸素が存在するとそれより低温部に付着することが分る。不活性雰囲気でのヨウ素は、付着温度が高いことから金属と反応して化学吸着し、金属ヨウ化物を生成していると考えられる。金属ヨウ化物の生成については、これまでの研究によって既に指摘されている。金属ヨウ化物としては FeI_2 、 CrI_2 、 MnI_2 などの可能性があるが、 FeI_2 の融点(587°C)と高い蒸気圧から考えて、Hoinkis¹⁾が熱力学的考察から推測したように FeI_2 である可能性が高い。本実験のような試料金属表面は酸化膜に覆われているので、ヨウ素は酸化膜の微細な割れ目などを拡散して金属表面で反応し金属ヨウ化物を形成する機構が考えられる。かなり厚い酸化膜に覆われた試料をヨウ素と 400°C で接触させると FeI_2 が生成したという報告¹⁾はこの機構が可能であることを示している。一方、酸素存在下での付着ヨウ素は付着温度から見て分子状ヨウ素であると考えられる。また、Fig. 5の結果は、中性子照射した二酸化ウランあるいは八酸化三ウランからの放出ヨウ素の挙動と類似している⁵⁾。この場合不活性雰囲気ではヨウ素は熱クロマトカラム (石英) の 250°C 付近に付着し、ウランとの化合物と推定されたが、これは酸素によって容易に I_2 に酸化された。本実験の場合も、生成した金属ヨウ化物が酸素によって酸化され I_2 として遊離したものと考えられる。

3. 1. 2 $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼

$2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼に対するヨウ素の付着挙動は、不活性なHe気流中ではSUS304の場合とほとんど同じに見えるが、 $10\%O_2/He$ ではかなり異なった。Fig.6(a)はHe流速50ml/min、気相中の平均ヨウ素濃度 $0.018\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の時のヨウ素の付着分布である。ヨウ素は約 330°C と 500°C 付近にピークを持って $300\sim 650^\circ\text{C}$ の範囲に付着した。より高温側にも若干の付着が見られたが、 300°C 以下には全く付着は見られなかった。付着したヨウ素の全量は $25\mu\text{g}$ であった。この状態で温度勾配を保ったままガスをHeから $10\%O_2/He$ に換えると、1時間でわずかに低温側にヨウ素の分布が移動したのが認められる程度であった。Fig.6(b)には6時間後のヨウ素付着分布を示してある。図の三つのピーク温度はおよそ 100 、 300 、 470°C に相当する。このようにHe中で $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼に付着したヨウ素はかなり安定に捕捉されており、SUS304の場合と異なり、酸素存在下でも容易に遊離しないことが分る。また、Fig.7は $10\%O_2/He$ 中（流速50ml/min、気相中の平均ヨウ素濃度 $0.165\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、付着ヨウ素量 $95\mu\text{g}$ ）でのヨウ素の付着分布を示したが、SUS304の場合と全く異なり、 $250\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲に付着が起きている。この場合、ピークの位置や形については必ずしも再現性は良くない。

これらの付着ヨウ素の化学形は、Fig.6(a)に示したHe中での付着ヨウ素の場合はSUS304と同様に金属ヨウ化物(FeI_2)が最も可能性が高い。Fig.6(b)の最も低温側のヨウ素は、付着温度から見て、 I_2 と思われる。その他の高温部の付着ヨウ素は依然ヨウ化物のまま存在していると考えられる。この場合、キャリアガスを $10\%O_2/He$ に換えても容易にヨウ素が I_2 として遊離してこないのは、 $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼がSUS304に比べて酸化され易く、成長する酸化膜層にヨウ素がとじ込められてしまうためではないかと思われる。この酸化膜への取込みについては、Tyler⁴⁾の $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{I}$ 混合ガスからの軟鋼およびSUS316へのヨウ素付着に関する報告がある。彼は試料中のヨウ素の深さ分布を調べ、ヨウ素が主に酸化膜中に金属ヨウ化物として存在し、SUS316に比べより厚い膜を形成する軟鋼にヨウ素の付着が多いことを見出し、ヨウ素が成長する酸化物層に取込まれて行くという機構が最も結果を良く説明すると主張した。この様な酸化膜への取込みが起きているとすれば、Fig.7に示した $10\%O_2/He$ 中でも、ヨウ素は酸化膜に取込まれるような形で付着し、容易に遊離してこないと考えられる。 $2^{1/4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼への付着で特徴的なことは、SUS304に比べて高温部の付着位置の再現性が悪いことである。特に、 $10\%O_2/He$ 中での付着においてその傾向が大きい。これは、この様な酸化膜層の形成とヨウ素の取込みとが同時に起きているためではないかと思われる。

3. 2 ヨウ素付着量

前節ではヨウ素の付着挙動と材料表面温度との関係を調べたが、ここではヨウ素の付着量を気相中のヨウ素濃度の関数として調べた。事故時のヨウ素挙動という観点からは、空気の混入を考慮する必要があるので、キャリアガスとしては $10\%O_2/He$ を用い、 100°C での付着量を求めた。この場合ヨウ素は 200°C 以下に付着するので、ヨウ素入口ノズル(g)部の温度を 260°C としてFig.2に(b)で示したような温度勾配を作り、電気炉端から $30\sim 50\text{cm}$ の部分の付着量を 100°C の付着量とした。キャリアガスの流速は 20 、 50 、 $100\text{ml}/$

minで行なった。Fig.8に単位面積当りのヨウ素付着量を気相中の平均ヨウ素濃度の関数として示した。初め付着量は気相中の平均ヨウ素濃度にほぼ比例して増加し、濃度 $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 付近からほぼ一定となった。平衡値は $0.18 \pm 0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、これは少なくとも本実験条件下での飽和値であると見なせる。この値はヨウ素の吸着断面積として 0.237nm^2 という文献値⁶⁾を用いると、ほぼ単分子吸着層に相当している。また、 $20 \sim 100 \text{ml}/\text{min}$ の範囲で流速の効果はないと言える。さらに○の記号で示した実験結果は異なるバッチのSUS304試料を用いた場合であるが、比較的低い値が得られた。付着量は試料の表面状態によってかなり影響を受けると考えて良い。

同様に $2^{1/4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼のヨウ素付着量を、高温ガス試験研究炉(HTTR)での最高使用温度 550°C において求めた。結果をFig.9に示した。 $10\% \text{O}_2/\text{He}$ の流速は $50 \text{ml}/\text{min}$ である。精度は良くないが、気相中の平均ヨウ素濃度 $0.04 \sim 0.43 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲でほぼ一定と見ることが出来る。付着量の平均値は $0.21 \pm 0.07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。SUS304の場合と比べて実験結果が大きく変動するのは、 $2^{1/4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼が酸化を受けやすいために、表面の酸化状態、酸化膜の厚さなどが条件によって変りやすく、これが付着量に影響しているためと考えられる。

3. 3. 付着速度

一次近似として最も単純化した付着機構を考えて付着の速度論を考察してみる。すなわち、付着速度は試料表面の空いている付着サイトの濃度と気相中のヨウ素濃度に一次比例すると仮定すると、

$$dA/dt = KC(A_m - A) \quad (1)$$

が成立つ。Aは単位面積当りの付着量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、 A_m はその飽和付着量、Cは気相中のヨウ素濃度($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)、Kは速度定数($\text{cm}^2/\mu\text{g} \cdot \text{s}$)である。今、微小時間 Δt の間にガスが ΔL だけ動くとする、この間の気相中のヨウ素の減少量 ΔC と試料への付着量の増加量 ΔA とは等しいから、

$$(\Delta C / \Delta L) v + (\Delta A / \Delta t) = 0 \quad (2)$$

となる。vはキャリアガスの線速である。式(1)と(2)から、

$$(\Delta C / \Delta L) = -KC(A_m - A) / v \quad (3)$$

を得る。付着量が飽和量より遙かに小さい($A_m \gg A$)場合には、式(1)と(3)は

$$dA/dt = KC A_m \quad (4)$$

$$dC/dL = -KC A_m / v \quad (5)$$

と書ける。K A_mがヨウ素濃度に依存しないと仮定すると、式(5)を積分して

$$C = C_0 \exp[(-K A_m / v) L] \quad (6)$$

となる。C₀は試料管に入ってきたヨウ素の初期濃度である。最終的に式(4)と(6)から次式を得る。

$$A = K A_m C_0 \exp[(-K A_m / v) L] t \quad (7)$$

すなわち、付着量はガスの下流に向って指数関数的に減少する。従って付着量の対数を試料管の長さ方向の関数としてプロットすれば、その直線の傾きの大きさはK A_m/vとなり、これが”みかけの付着速度定数”となる。Fig.10に結果の一例を示した。試料は2¹/₄Cr-1Mo鋼で、付着温度550℃、10%O₂/He流速50ml/minである。縦軸は付着量の絶対値の替りに放射能強度で示してある。図から分るように、ヨウ素入口からの距離35cm付近までは付着量が一定値を示しており、飽和付着量A_mに相当する。傾斜部の傾きから”みかけの付着速度定数”として0.66cm⁻¹が得られた。図11に、この様にして得られたSUS304及び2¹/₄Cr-1Mo鋼についての”みかけの付着速度定数”を示した。

SUS304ではすでに述べたように、雰囲気によって付着温度が異なるので、300℃以上のデータ(○)はHe気流中の付着、100℃のデータ(△)は10%O₂/He気流中の付着の場合を示してある。He気流中では金属との反応による化学吸着と考えられ、飽和付着量(A_m)の温度による変化はないので、温度が高いほど反応速度(K)が大きいことを示している。一方、100℃の10%O₂/He気流中で、温度は低いHe中の結果より付着速度が大きくなっているのは、I₂の凝縮による付着となり、付着機構が異なるためである。2¹/₄Cr-1Mo鋼(▽)では、10%O₂/He中の300℃と550℃の結果はHe気流中のSUS304の結果とほぼ一致しているように見える。2¹/₄Cr-1Mo鋼の場合SUS304よりも酸化膜層が厚いと考えられるので、3.1.で述べたような金属酸化膜への取込みという付着機構を仮定すると、2¹/₄Cr-1Mo鋼とSUS304とではほぼ同じ付着速度が得られたということは、酸化膜層でのヨウ素の拡散はかなり速く、おそらく金属ヨウ化物の生成反応が律速になっているものと考えられる。

4. 結論

SUS304および2¹/₄Cr-1Mo鋼へのヨウ素付着挙動を900℃から室温までの温度勾配下で調べ、以下の結論を得た。He雰囲気ではヨウ素は200℃以上の高温部に付着し、およそ300℃と500℃付近にピークを示した。これらのヨウ素は表面構成金属元素との反応で生じた金属ヨウ化物と考えられるが、化学形は同定できていない。一方、10%O₂/He中でのヨウ素の付着は、2¹/₄Cr-1Mo鋼の場合はHe中とほとんど変らなかったが、SUS304の場合は100℃付近が主であり、化学形はI₂である。また、He中でSUS304に付着したヨウ素は酸素によって容易に酸化されI₂として遊離し、低温部に移動して凝縮付着するが、2¹/₄Cr-1Mo鋼の場合にはこの反応は極めて遅いことが分った。これらSUS304と2¹/₄Cr-1Mo鋼との違いは、2¹/₄Cr-1Mo鋼がSUS304に比べて酸化されやすいことから、酸化膜層の状態

と書ける。K A_mがヨウ素濃度に依存しないと仮定すると、式(5)を積分して

$$C = C_0 \exp[(-K A_m / v) L] \quad (6)$$

となる。C₀は試料管に入ってきたヨウ素の初期濃度である。最終的に式(4)と(6)から次式を得る。

$$A = K A_m C_0 \exp[(-K A_m / v) L] t \quad (7)$$

すなわち、付着量はガスの下流に向って指数関数的に減少する。従って付着量の対数を試料管の長さ方向の関数としてプロットすれば、その直線の傾きの大きさはK A_m/vとなり、これが”みかけの付着速度定数”となる。Fig.10に結果の一例を示した。試料は2¹/₄Cr-1Mo鋼で、付着温度550℃、10%O₂/He流速50ml/minである。縦軸は付着量の絶対値の替りに放射能強度で示してある。図から分るように、ヨウ素入口からの距離35cm付近までは付着量が一定値を示しており、飽和付着量A_mに相当する。傾斜部の傾きから”みかけの付着速度定数”として0.66cm⁻¹が得られた。図11に、この様にして得られたSUS304及び2¹/₄Cr-1Mo鋼についての”みかけの付着速度定数”を示した。

SUS304ではすでに述べたように、雰囲気によって付着温度が異なるので、300℃以上のデータ(○)はHe気流中の付着、100℃のデータ(△)は10%O₂/He気流中の付着の場合を示してある。He気流中では金属との反応による化学吸着と考えられ、飽和付着量(A_m)の温度による変化はないので、温度が高いほど反応速度(K)が大きいことを示している。一方、100℃の10%O₂/He気流中で、温度は低いHe中の結果より付着速度が大きくなっているのは、I₂の凝縮による付着となり、付着機構が異なるためである。2¹/₄Cr-1Mo鋼(▽)では、10%O₂/He中の300℃と550℃の結果はHe気流中のSUS304の結果とほぼ一致しているように見える。2¹/₄Cr-1Mo鋼の場合SUS304よりも酸化膜層が厚いと考えられるので、3.1.で述べたような金属酸化膜への取込みという付着機構を仮定すると、2¹/₄Cr-1Mo鋼とSUS304とではほぼ同じ付着速度が得られたということは、酸化膜層でのヨウ素の拡散はかなり速く、おそらく金属ヨウ化物の生成反応が律速になっているものと考えられる。

4. 結論

SUS304および2¹/₄Cr-1Mo鋼へのヨウ素付着挙動を900℃から室温までの温度勾配下で調べ、以下の結論を得た。He雰囲気ではヨウ素は200℃以上の高温部に付着し、およそ300℃と500℃付近にピークを示した。これらのヨウ素は表面構成金属元素との反応で生じた金属ヨウ化物と考えられるが、化学形は同定できていない。一方、10%O₂/He中でのヨウ素の付着は、2¹/₄Cr-1Mo鋼の場合はHe中とほとんど変らなかったが、SUS304の場合は100℃付近が主であり、化学形はI₂である。また、He中でSUS304に付着したヨウ素は酸素によって容易に酸化されI₂として遊離し、低温部に移動して凝縮付着するが、2¹/₄Cr-1Mo鋼の場合にはこの反応は極めて遅いことが分った。これらSUS304と2¹/₄Cr-1Mo鋼との違いは、2¹/₄Cr-1Mo鋼がSUS304に比べて酸化されやすいことから、酸化膜層の状態

や形成のされかた等とヨウ素の付着機構とが密接に結びついていると推察されるが、これについては今後より詳細かつ系統的な研究が必要である。

付着量については、10%O₂/He中100℃のSUS304およびHe中550℃の2¹/₄Cr-1Mo鋼いずれも、ヨウ素濃度約0.4μg/cm³でほぼ単分子層に相当する付着量が得られた。しかし、付着量は試料表面状態、主として酸化被膜の性状にかなり影響されている様子が見られるので、上記の付着挙動と関連して、酸化膜へのヨウ素の取込み等の付着機構を考慮した検討が必要であろう。

参考文献

- 1) E. Hoinkis, ORNL-TM-2916 (1970)
- 2) F. B. Growcock, S. Aronson, M. Friedlander, J. Skalyo, Jr., A. Hosseini and R. D. Taylor, Proc. 2nd U. S.-Japan Seminar on HTGR Safety Technol., Vol.1, p.140 (1978)
- 3) I. N. Tang, S. Aronson H. R. Munkelwitz, J. M. Dickey and F. B. Growcock, BNL-NUREG-50689, p.280 (1978)
- 4) J. W. Tyler, J. Nucl. Mater., 161, 72 (1989)
- 5) E. Tachikawa and M. Nakashima, Inter. J. Appl. Radia. Isot., 28, 417 (1977)
- 6) A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, J. Colloid and Interface Sci., 23, 577 (1967)

や形成のされかた等とヨウ素の付着機構とが密接に結びついていると推察されるが、これについては今後より詳細かつ系統的な研究が必要である。

付着量については、10%O₂/He中100℃のSUS304およびHe中550℃の2¹/₄Cr-1Mo鋼いずれも、ヨウ素濃度約0.4μg/cm³でほぼ単分子層に相当する付着量が得られた。しかし、付着量は試料表面状態、主として酸化被膜の性状にかなり影響されている様子が見られるので、上記の付着挙動と関連して、酸化膜へのヨウ素の取込み等の付着機構を考慮した検討が必要であろう。

参考文献

- 1) E. Hoinkis, ORNL-TM-2916 (1970)
- 2) F. B. Growcock, S. Aronson, M. Friedlander, J. Skalyo, Jr., A. Hosseini and R. D. Taylor, Proc. 2nd U. S.-Japan Seminar on HTGR Safety Technol., Vol.1, p.140 (1978)
- 3) I. N. Tang, S. Aronson H. R. Munkelwitz, J. M. Dickey and F. B. Growcock, BNL-NUREG-50689, p.280 (1978)
- 4) J. W. Tyler, J. Nucl. Mater., 161, 72 (1989)
- 5) E. Tachikawa and M. Nakashima, Inter. J. Appl. Radia. Isot., 28, 417 (1977)
- 6) A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, J. Colloid and Interface Sci., 23, 577 (1967)

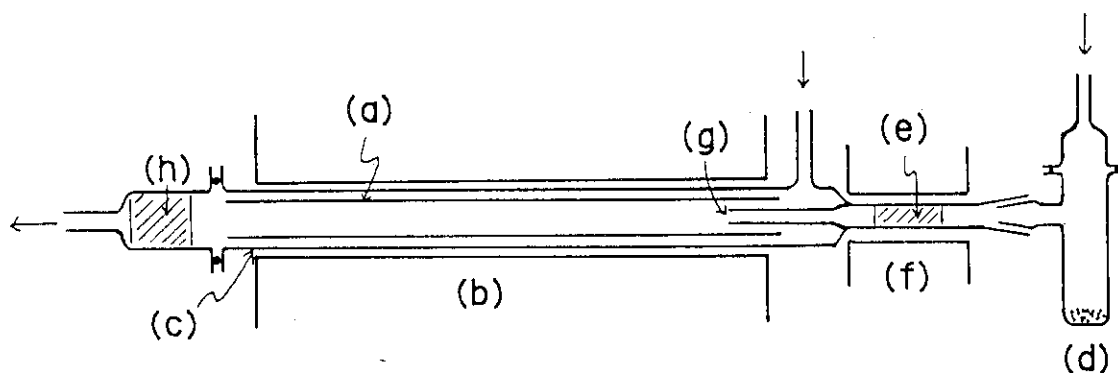


Fig. 1 Experimental set-up: (a) Sample column, (b) Temperature gradient furnace, (c) Quartz-made tube, (d) I₂ generator, (e) Cu column, (f) Electric furnace, (g) Nozzle, (h) Charcoal trap.

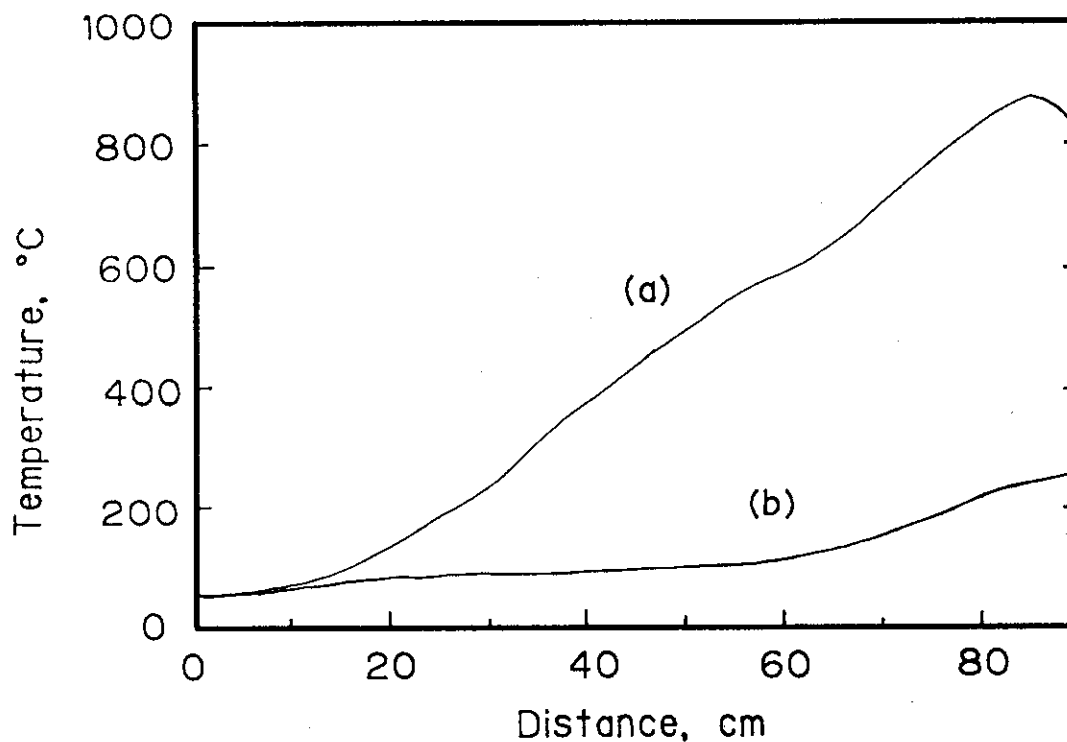


Fig. 2 Temperature gradients obtained in the present experiments.

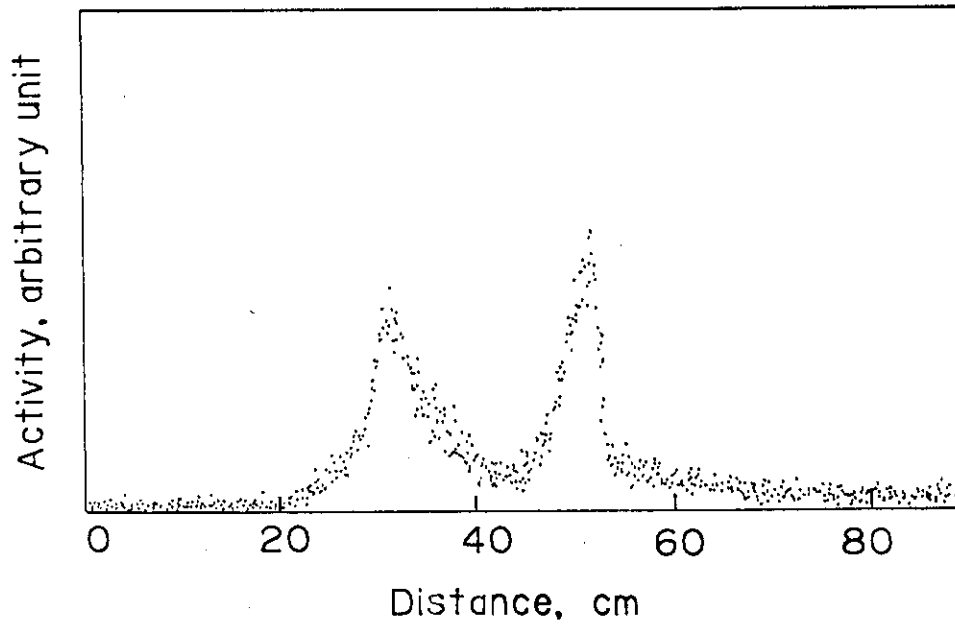


Fig. 3 Iodine distribution on SUS304 column with the temperature gradient shown in Fig. 2-(a) in He atmosphere.

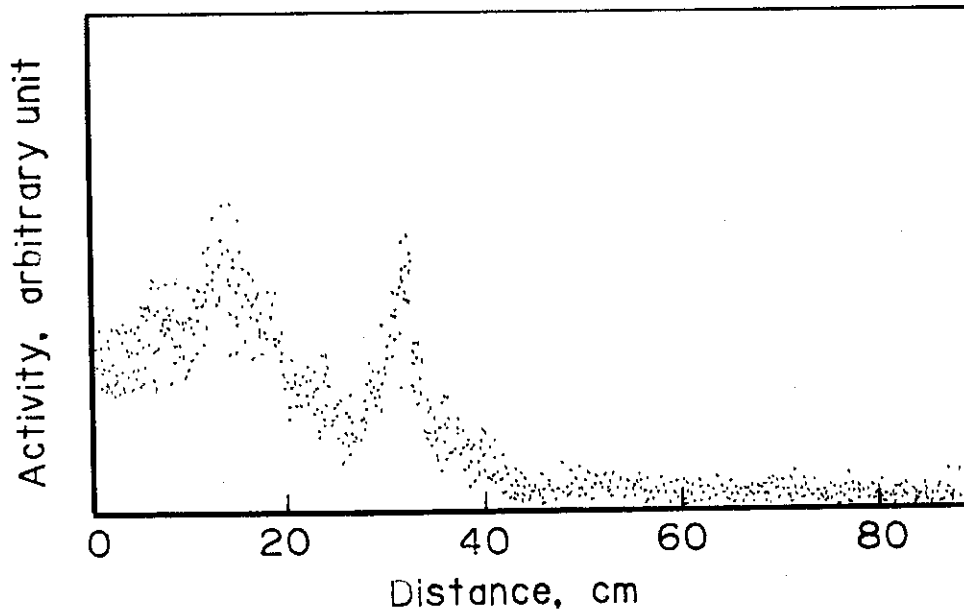


Fig. 4 Iodine distribution on SUS304 column with the temperature gradient shown in Fig. 2-(a) in 10%O₂/He atmosphere.

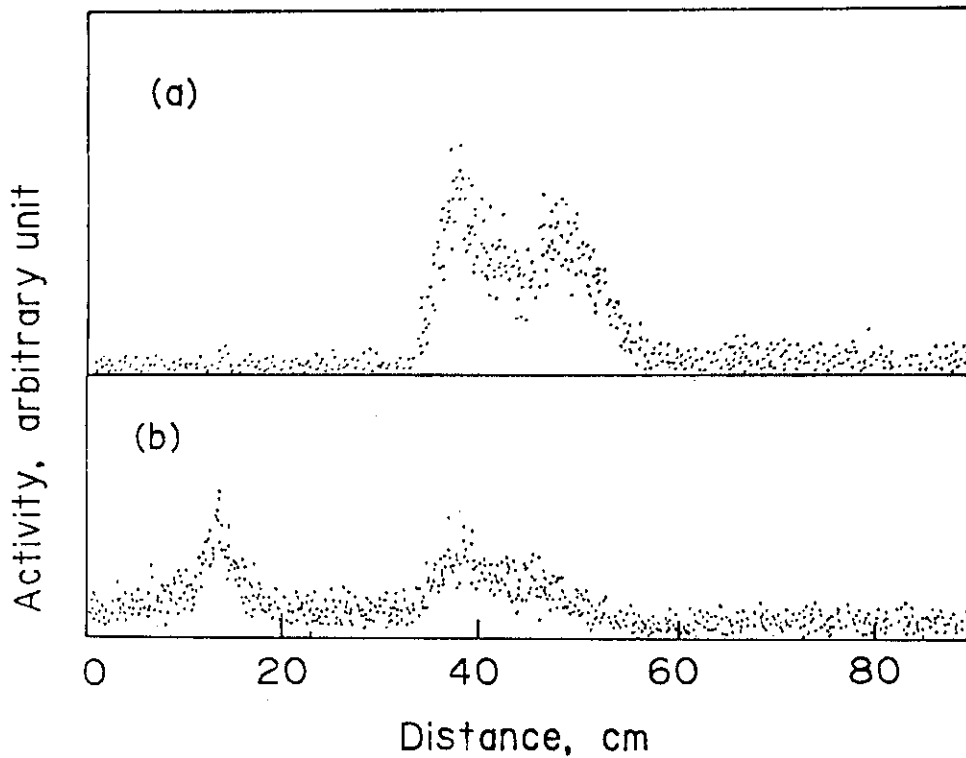


Fig. 5 The migration of iodine deposited on SUS304 column with the temperature gradient shown in Fig. 2-(a) in He(a) by replacing He to 10%O₂/He gas(b).

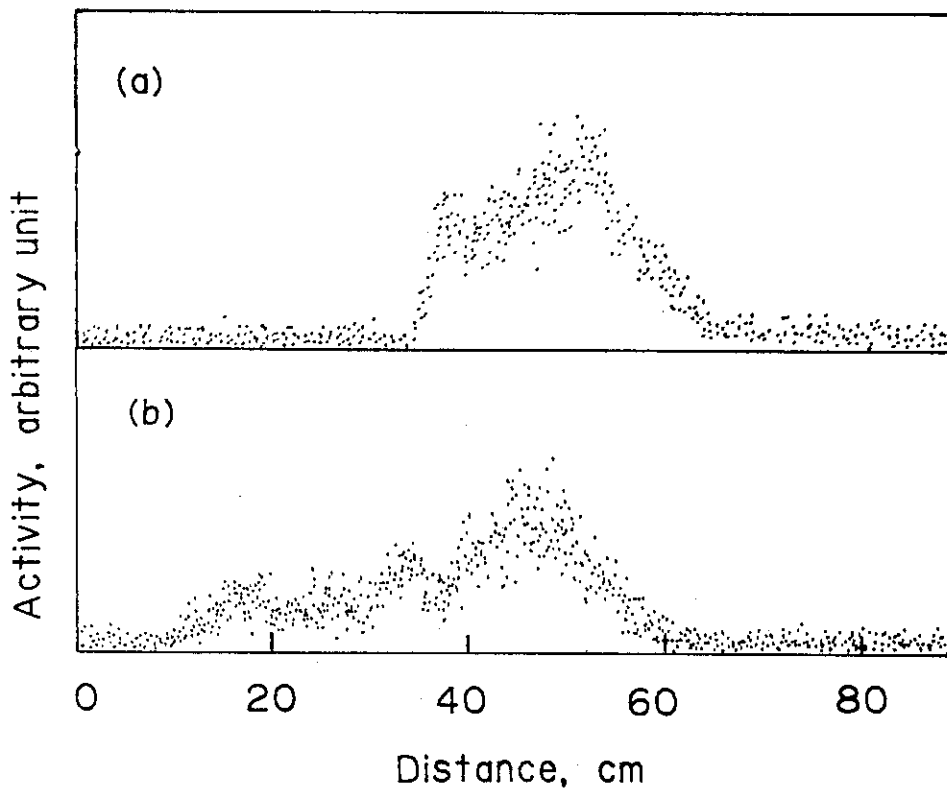


Fig. 6 The migration of iodine deposited on 2¹/₄Cr-1Mo column with the temperature gradient shown in Fig. 2-(a) in He(a) by replacing He to 10%O₂/He gas(b).

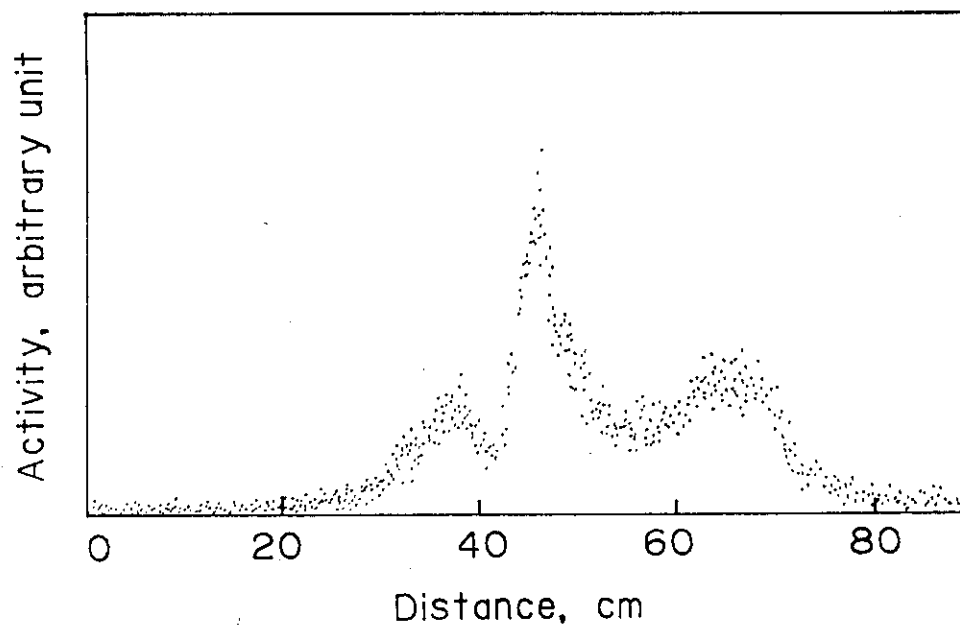


Fig. 7 Iodine distribution on $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ column with the temperature gradient shown in Fig. 2-(a) in $10\%O_2/\text{He}$ atmosphere.

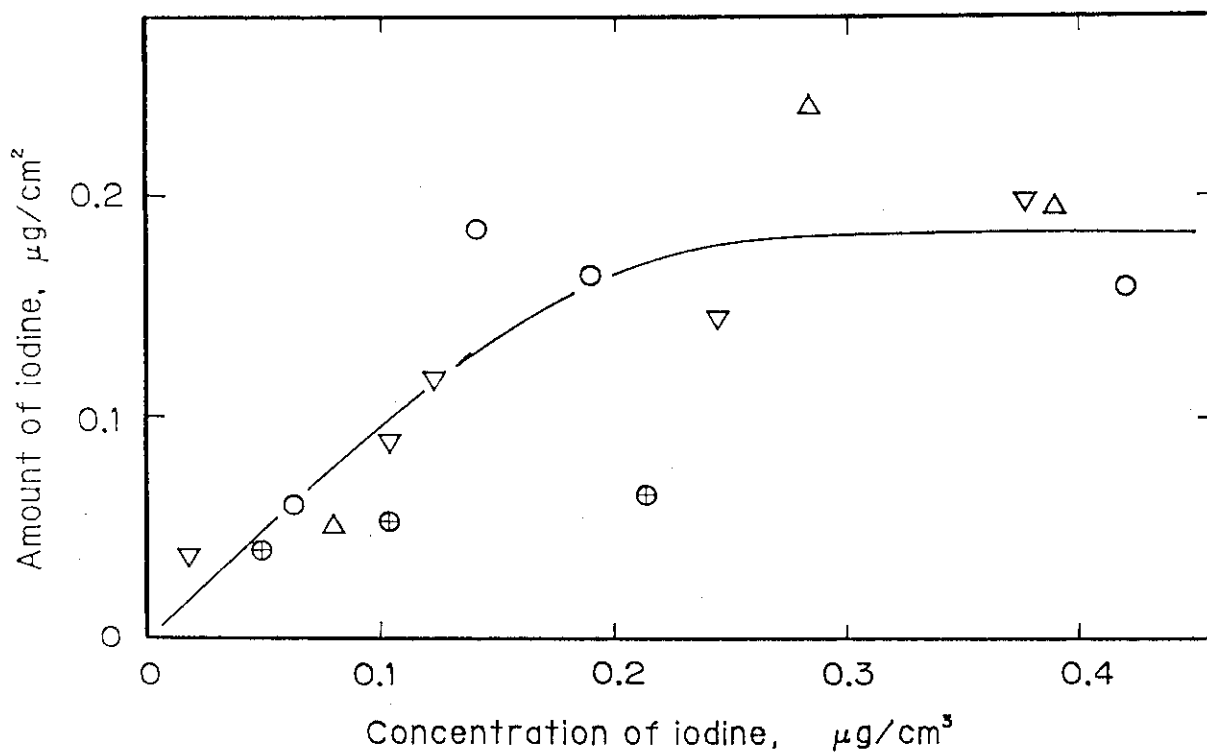


Fig. 8 Amounts of iodine deposited on SUS304 surface at 100°C as a function of iodine concentration in the stream of 10%O₂/He.
 ∇ ; 20ml/min: \circ, \oplus ; 50ml/min: Δ ; 100ml/min.

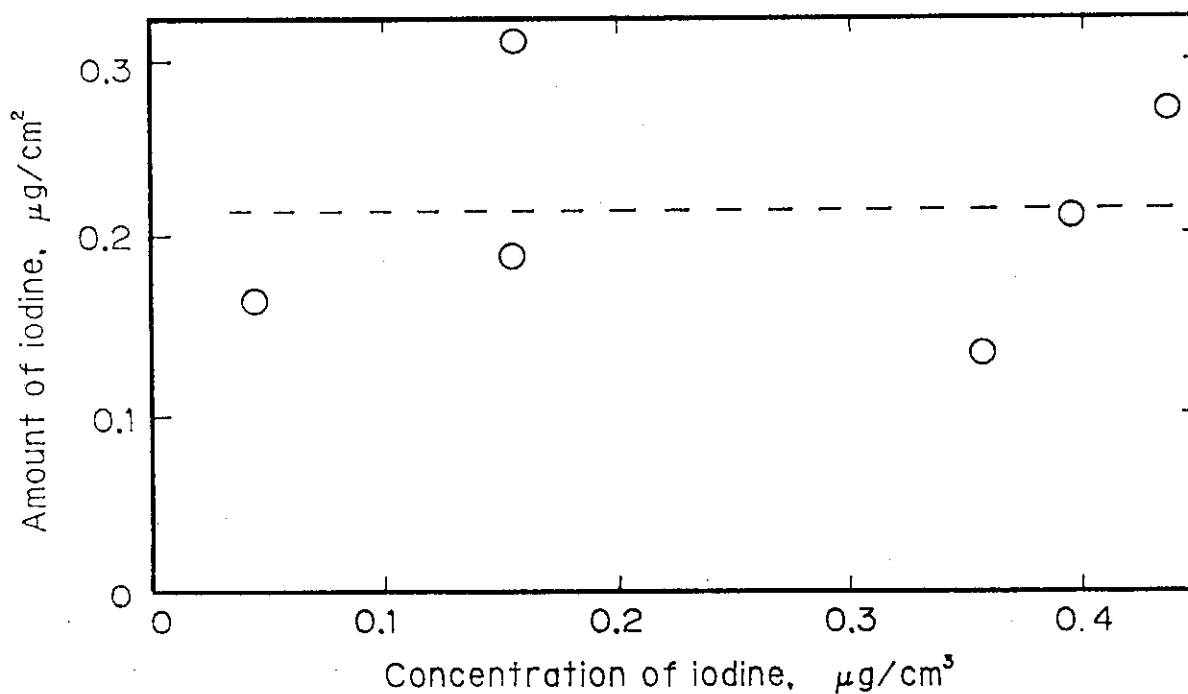


Fig. 9 Amounts of iodine deposited on 2¹/₄Cr-1Mo surface at 550°C as a function of iodine concentration in the stream of 10%O₂/He.

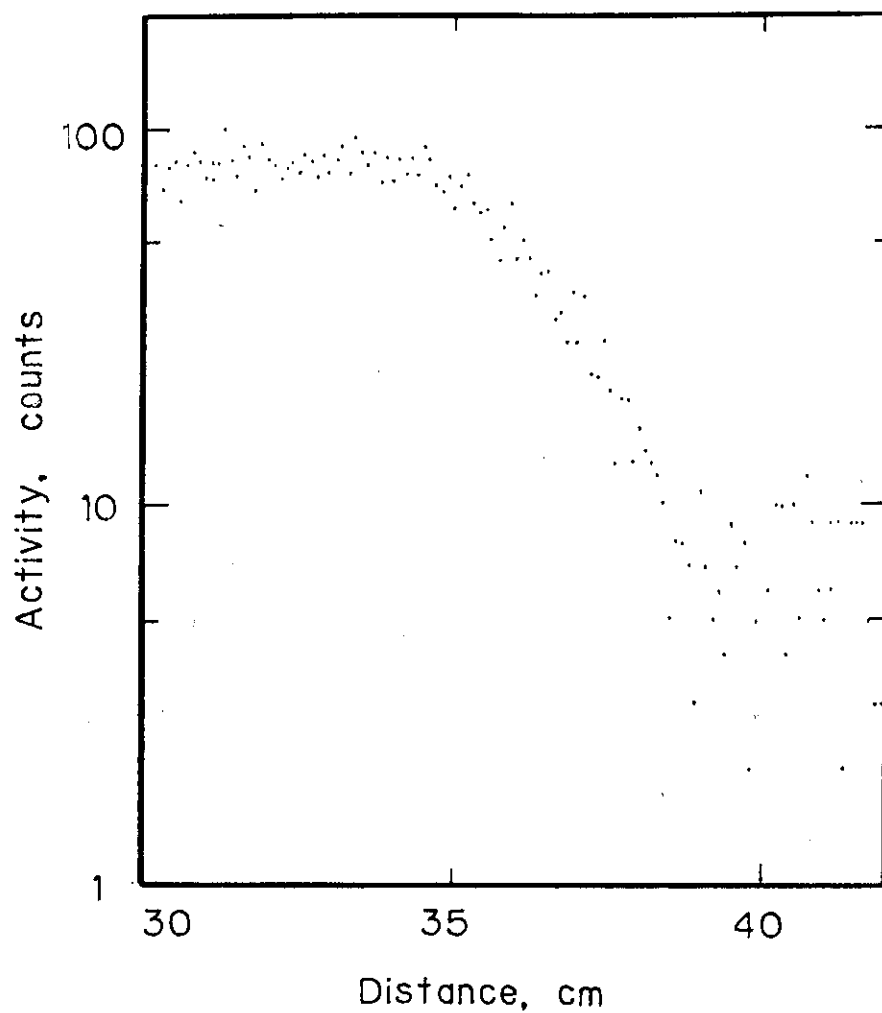


Fig. 10 Iodine distribution on $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ column at 550°C under $10\%O_2/\text{He}$ atmosphere.

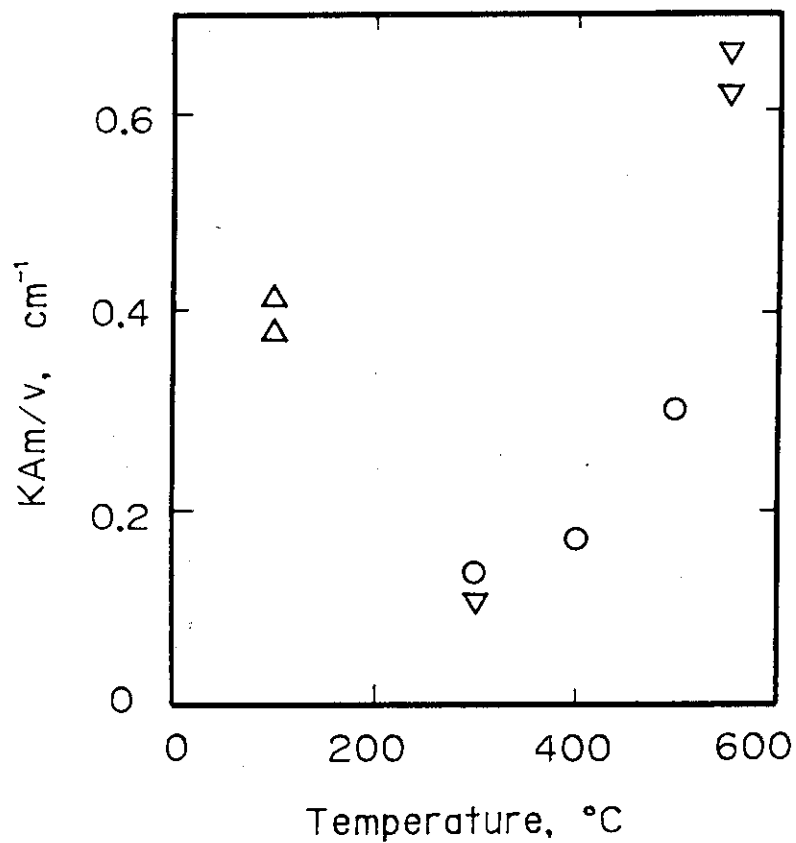


Fig. 11 Temperature dependence of the "apparent deposition rate".
○; SUS304 in He, Δ; SUS304 in 10%O₂/He,
▽; 2^{1/4}Cr-1Mo in 10%O₂/He.