

富山大学におけるトリチウム取扱い技術の研究・開発

渡辺国昭

富山大学 水素同位体科学研究センター

〒 930-8555 富山市五福 3190

R&D in Tritium Handling Technology for 25 Years at Toyama University

Kuniaki Watanabe

Hydrogen Isotope Research Center,

University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 28, 2005; accepted March 30, 2006)

ABSTRACT

Use of gaseous tritium at Toyama University was started in 1956 to investigate reaction kinetics and mechanisms of heterogeneous catalysis. Owing to this experience and achievements, the Tritium Research Center was established in 1980 for study on fundamental phenomena concerning safe and efficient handling techniques of tritium required for the development of thermonuclear fusion reactors. Since then research and development of tritium handling technology has been carried out, although the center has undergone reorganization twice in the past 25 years and has been renamed the Hydrogen Isotope Research Center. The research topics have been basically hydrogen isotope - material interactions, which concerns with technical aspects such as tritium trapping - detrapping by first wall materials, permeation through structural materials, detritiation of contaminated materials, recovery - storage - supply by metals and alloys, hydrogen isotope separation, measuring techniques and so on. This review article provides a brief summary of selected topics of fundamental studies and the development of tritium handling techniques carried out at Toyama University over a period of 25 years since 1980.

1. はじめに

わが国にトリチウムが初めて輸入されたのは 1956 年 11 月で、その量は 0.5 Ci で、トリチウム水として英国 AERE より富山大学に送られてきたものである。当時、富山大学においては、理学部の竹内豊三郎教授により不均一触媒作用の研究が活発に行われていたが、水素のトレーサーとして使われていた重水素の測定が困難であったため、トリチウムを使い放射能を検出することにより、簡便に水素の挙動を追跡しようとする野心的な試みであった。しかし、そのころのわが国には、エネルギーの低いトリチウムの β 線を検出する技術は確立されておらず、トリチウム β 線の検出技術の開発から始めなければならなかったが、トリチウムの利用は固体触媒上における水素挙動に関する研究に大きな成果をもたらした。

その後、わが国は戦後復興も進み、目覚ましい経済成長を遂げたが、1970年代のオイルショックにより、わが国のエネルギー資源確保体制が如何に不完全であったかが露呈された。この問題に対処するために様々な解決策が提案されたが、新しいエネルギー源の開発研究に大きな関心が寄せられ、中でも「地上に太陽」をのキャッチフレーズの下に核融合炉の開発研究に大きな期待が寄せられた。この事態に対応して、文部省は1975年には「核融合特別研究」を、また1980年には「エネルギー特別研究」の大型プロジェクト（科学研究費補助金）を策定した。

核融合プラズマに関する研究では、わが国はその当時から世界をリードする存在であったが、核融合炉の燃料となるトリチウム（三重水素、水素の放射性同位体）の取扱いに関しては、極く限られた施設及び経験しかなく、大学においてはトリチウム専用の施設は皆無であり、大きな問題となった。

その時分、わが国大学において気体状のトリチウムの取扱い経験を有していたのは、富山大学理学部の竹内教授率いる研究グループのみであった。この実績が評価され、昭和55年（1980年）4月に核融合炉燃料としてのトリチウムの取扱い技術の研究・開発の専用施設として、「トリチウム科学センター」が富山大学・学内共同教育研究施設として10年の時限立法の下に設置された。

施設建屋は昭和56年（1981年）3月に竣工し、安全施設の細心な性能試験の後、研究の第一歩としてトリチウム計測技術の開発に着手した。設立当初の定員は教授1、助教授1であったが、昭和56（1981）年度には助手1、技官1の定員が増加された。トリチウム科学センターは1990年3月、当初の研究目標を達成し廃止されるが、この間のトリチウム安全取扱い実績が評価され、トリチウムの使用許可量が、当初の1日最大使用量5 Ci、年間最大使用量50 Ciから36 Ci/day及び5,000 Ci/yearに増加された。

平成2年度（1990年6月）には「水素同位体機能研究センター（時限10年）」が設立され（その際客員教授1の定員が追加）、トリチウム研究で培った成果の水素エネルギー利用技術への応用及び大量トリチウムの安全取扱い技術の開発に関する研究が新たに展開された。このような研究活動が評価され、平成7年度（1995年4月）には、教授1、助教授1の定員が新たに加えられた。また、平成8年度（1996年3月）には、これまでのトリチウム研究の成果を集大成した「100 Ciトリチウム取扱いシステム」が完成した。水素同位体機能研究センターは時限到来以前の平成10（1998）年度には当初目標を達成し、平成11年3月に廃止された。

しかし、この間に核融合炉開発研究は長足の進歩を遂げ、実験炉の建設が指呼の間に迫ったこと及び地球温暖化防止のための水素エネルギー社会の実現に向けた研究開発に世界的に大きな期待が寄せられたことなどの状況に鑑み、水素エネルギーと核融合の双方の観点から、大量の水素同位体を安全且つ効率的に利用するための技術の確立を目指した「水素同位体科学研究センター」が平成11（1999）年4月に設置され、その際教授1、助教授1、客員教授1及び外国人研究員1の定員が新たに加えられ、総員で教授3、助教授3、助手1、技官1、客員教授2及び外国人研究員1の陣容となった。加えて、非常勤研究員1名及び研究支援推進員1名も配分された。

本稿ではトリチウム科学センター設立以降の三代のセンターにまたがる25年間の富山大学におけるトリチウム研究の展開について総括したい。

2. 研究の経過

トリチウム科学センター設立時の最初の仕事は建屋及びトリチウム安全設備の設計であったが、それと並行してトリチウム実験装置の安全性に係わる装置部品及び材料のトリチウム汚染防

止, トリチウム貯蔵・回収材の探索, トリチウム計測器の評価などに着手した. これらの課題は, 多少の紆余曲折を経ながらも順調に進捗し, 新たな領域へも展開した. Fig.1 はその様子を示したもので, 下向きに時系列を, 横方向には広がりイメージして, 研究課題を配列したものである. 当初の目標は 5 Ci のトリチウムを安全に使い得る実験技術の開発に置かれていたが, 技術の向上と共に, より大量且つ高濃度のトリチウムを取り扱い得る技術, 更には国際熱核融合実験炉 (ITER) への展開を視野に入れた技術の開発及びその基礎となる現象の解明に重点が移行していった.

それらの研究課題は 1) トリチウムの安全取り扱い上の要素技術, 2) 計測技術, 及び両者の基礎としての 3) トリチウム-材料相互作用, の三つの領域にまとめる事が出来る. よって, 以下には各々の研究課題をこれらの三つの分野に仕分けして, 研究開発の経緯を概観したい.

3. 装置及び要素技術開発

3.1. トリチウム汚染防止と除染技術

3.1.1. 電離箱の汚染防止

トリチウム科学センター設立後の最初の課題はセンターに設置された設備の安全性の確認で, 中でも安全設備 [1] 及びトリチウムモニターの信頼性の評価であった [2]. 後者の性能評価試験の結果によれば, 市販のトリチウムモニターは環境レベルの極低濃度のトリチウムの測定にはさしたる障害も起きないが, その千倍以上の濃度域では所謂メモリー効果が著しくなり, 所定の性能が得られなくなる. Fig.2 は電離箱チャンバーが無酸素銅の市販モニターを空気及び乾燥空気雰囲気下で元素状トリチウムに接触させ, その後其々の雰囲気ガスでチャンバーをパージした時のモニターの計測値の時間変化を示したものである [3]. 図に見られるようにパージ初期においては予測され

る指数関数的減少を示すが, その後は減少速度が著しく遅くなりある定常値に漸近する. その定常値はパージする気体によって異なる. この現象はトリチウムが何らかの触媒作用により $T_2 + H_2O \rightleftharpoons HT + HTO$, $HT + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HTO$ の様に水に変換され, このトリチウム水が無酸素銅の表面に吸着し残留することを示唆している. 元素状トリチウム導入によるこの種のチャンバー汚染は



Fig. 1. Topics of R&D at Hydrogen Isotope Research Center, Toyama Univ.

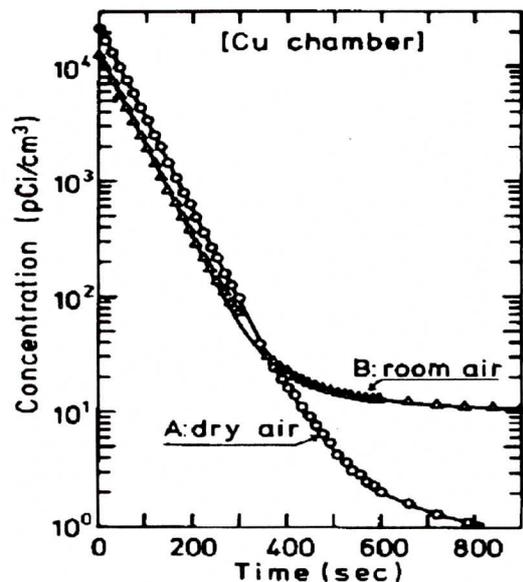


Fig. 2. Reduction of tritium concentration in a commercial ionization chamber made of Cu with gas purge after tritium charge

Fig.3 に見られるように、その内壁を金コーティングすることによりほぼ完全に防止できることを見出した [3]. しかし、もともと水蒸気状であるトリチウムによる汚染は金コーティングのみでは防止できず、パージガスに水蒸気を積極的に加えて、所謂水蒸気スワンピングを行う事により初めて効果的に除去できることを見出した. トリチウム水蒸気による表面汚染とその除染は、電離箱の様なトリチウム計測器のみならず、トリチウムを取り扱う全ての装置において重要な課題であるが、その除染法として水蒸気スワンピング或いは加熱脱離法以外にはこれぞと言う有効な方法は未だに見出されていない.

3.1.2. 装置材料の汚染防止

トリチウム計測機器の汚染も厄介な問題であるが、トリチウム実験装置の汚染は作業者の安全確保のみならず実験効率の向上の点からも重大関心事である. この観点から、トリチウム取り扱い装置の配管によく使われるステンレス鋼、その構成成分である鉄、ニッケル及び透過抑制用として有望視されているアルミニウム等の金属材料、装置内装用ヒーターとして用いられる SiC、ターボ分子ポンプ等の部品として用いられている高分子材料などのトリチウム汚染の度合いを比較検討した [4]. そのために比例計数管と手製の小型 2 π カウンターを取り付けた特別の装置を開発した. Fig.4 はその測定結果の一例で、幾つかの材料でのトリチウム汚染を比較したものである [4]. なお図中で FRP は fiber reinforced plasitics, A2219

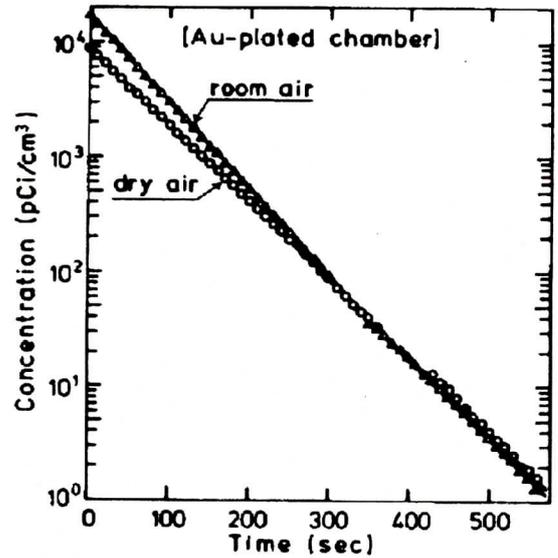


Fig. 3. Reduction of tritium concentration in an ionization chamber made of Au-coated Cu after tritium charge

Sample	Amount of tritium atom		
	10^{10}	10^{12}	10^{14}
FRP			RD, SR, HD
Epoxy resin			RD, SR, HD
Ni*			RD, SR, HD
Cr			RD, SR, HD
Fe*			RD, SR, HD
A2219			RD, SR, HD
SS304			RD, SR, HD
ASS			RD, SR, HD
BSS			RD, SR, HD
h-BN			RD, SR, HD
SiC			RD, SR, HD

Fig. 4. Comparison of the extent of tritium contamination among materials used for tritium handling systems

はアルミニウム合金, SS304 はステンレス鋼, ASS は SS304 表面を電気化学的に処理 (陽極酸化) したもので、BSS は SS304 を BN で被覆したもので、h-BN は六方 BN の basal plane 面である. また、図中の RD, HD 及び SR は室温で除去され得るトリチウム、昇温により除去されるもの及び 2 π カウンターで計測された表面トリチウムを表す. これらの材料のトリチウム汚染のし易さの順位は SR については、おおむね polymer > Ni Cr, Fe, A2219, SS304, SiC > ASS, BSS, h-BN で、HD では polymer > polished-Ni > Cr, Fe, A2219 > SS304, SiC > ASS, BSS, h-BN で、金属では Ni が最も汚染され易い. ステンレス鋼はそれに比べると約一桁汚染度が小さいが、それでもトリチウム取り扱い装置に使用された場合には、後に述べるように大きな問題になる. 従って何らかの汚染防止対策が必要であるが、図に見られる様に表面を陽極酸化処理 (ASS) 或いは BN-

被覆 (BSS) することにより汚染度を約十分の一程度に抑えることが出来る事が明らかとなった。

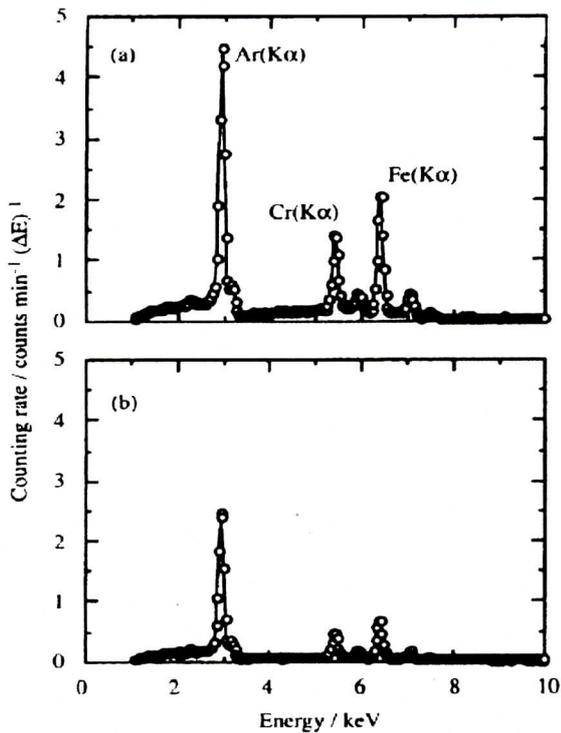


Fig. 5. BIXS spectrum from SS316 after loading tritium (32 %-T) at 523 K and 1.2 kPa

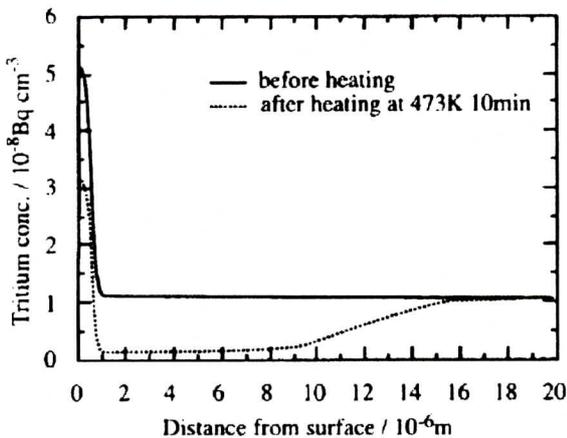


Fig. 6. Tritium depth profiles for SS316 before and after vacuum heating at 473 K for 10 minutes

依然として高濃度域が残される現象が見出された [5]. この領域は空気暴露により生成した酸化物或いは炭素化合物等である可能性が高いが、均一なものではないと考えられる. 従って、このようなトリチウム分布を有するステンレス鋼を除染するには、表面近傍に捕獲されたもの及びバルク内に拡散したものとを区別して考える必要がある. この問題に関しては、小試料片に対しては有効な方法を見出しているが、システムの除線と言う観点からはまだ未解決で、現在も鋭意研究中である.

3.2. トリチウム回収・貯蔵・供給材の開発

3.2.1. トリチウム回収材の探索

3.1.3. ステンレス鋼の汚染と除染

ステンレス鋼は核融合実験装置本体の構成材のみならずトリチウム処理設備の基本的構成材料である. そのため様々な条件下でトリチウムに曝される. 従って、トリチウムへの暴露条件と汚染度との関係を詳細に知ると共にその除染技術を確立しておく必要がある. この観点より当センターでは、JET (英国) との共同研究の下に様々な条件下におけるステンレス鋼のトリチウム汚染度を新たに開発した BIXS (β -ray Induced X-ray Spectrometry) 測定装置により系統的に調べてきた. Fig.5 は先に述べた固体中トリチウム計測用の BIXS 装置により観測されたステンレス鋼中に捕獲されたトリチウムによる誘起 X 線スペクトルで、(a) は無処理の市販ステンレス鋼 (SS304) を 532 K で 1.2 kPa (32 %-T) の元素状トリチウムに曝した後、(b) はこの試料を 473 K で 10 分間の加熱により除染した後に観測されたものである. スペクトルには雰囲気ガスとして用いた Ar、ステンレス鋼成分の Fe、Cr、Ni 等の特性 X 線ピーク及び幅広な制動 X 線が現れているが、いずれの強度も加熱処理により減少している. Fig.6 はこれらのスペクトルを解析して得られたトリチウムの深さ方向分布である. 吸収直後では事前に予想された様にトリチウムは試料内部にまでほぼ均一に分布しているが、きわめて濃度の高い領域が表面近傍に存在することが見出された. これを 473 K で 10 分間加熱すると表面に近い部分からトリチウムが逐次減少するが、表面層には

トリチウム実験装置は一種の真空装置であるが、実験装置及び施設からのトリチウムの排出は法律によって厳しく規制されているため、スパッターイオンポンプの様な閉じ込め型の真空ポンプが望ましいが、その補助ポンプとして油回転ポンプやターボ分子ポンプの様な排出型の真空ポンプも必要になる。従って、装置からの排出ガス中のトリチウムを予め取り除き、回収しておかなければならない。回収法としては、真空系外でトリチウムを酸化しトリチウム水として保管する方法が一般的であったが、トリチウム水の保管は長期的には厄介な問題を提起することになるので、当センターでは主要回収材としてのバルクゲッター材の適用性を検討した。適用性評価の要件として注目した重要項目は 1) トリチウム吸収速度、2) トリチウム平衡圧、3) 耐発火性である。これらの特性に鑑み、第一候補としてバルクゲッターポンプ材として使われていた Zr-系合金に注目した。なほ吸収速度に関しては、トリチウムを使用すると装置内で極少量ではあるが、トリチウム水蒸気及びトリチウム炭化水素（メタン等）が生成するので、これらのガスに対する特性評価も重要である。Fig.7 は評価結果の一例で、所謂 Zr-V-Fe ゲッターで得られた水素同位体及び水素同位体置換水蒸気の吸収速度定数の温度依存性を示したものである [6]。水素同位体ガスの吸収はきわめて早く、通常の方法では測定できないため、特殊な方法で求めたものである。水蒸気の吸収速度はそれに比べると一桁～二桁ほど遅いが、室温においてもトリチウム回収速度は十分に速い。炭化水素類に関しては、最も反応性の低いメタンの吸収速度より評価した [7]。Fig.8 はその結果の一例で、一連の Zr-Ni 合金（金属間化合物）の中で最も速いメタン吸収速度を示した Zr₄Ni によるメタンガスの吸収曲線を示したものである。メタンは最も高い活性を示した Zr₄Ni によっても室温では殆ど吸収されないが、図の様に 350 C 以上に加熱すれば数分で 99% 以上を回収できる事が明らかと成った。なほメタン吸収は回収・貯蔵・供給材の性能評価と性能改善に重要な検討課題であるので、詳細な検討結果を後に詳しく述べる。

である [6]。水素同位体ガスの吸収はきわめて早く、通常の方法では測定できないため、特殊な方法で求めたものである。水蒸気の吸収速度はそれに比べると一桁～二桁ほど遅いが、室温においてもトリチウム回収速度は十分に速い。炭化水素類に関しては、最も反応性の低いメタンの吸収速度より評価した [7]。Fig.8 はその結果の一例で、一連の Zr-Ni 合金（金属間化合物）の中で最も速いメタン吸収速度を示した Zr₄Ni によるメタンガスの吸収曲線を示したものである。メタンは最も高い活性を示した Zr₄Ni によっても室温では殆ど吸収されないが、図の様に 350 C 以上に加熱すれば数分で 99% 以上を回収できる事が明らかと成った。なほメタン吸収は回収・貯蔵・供給材の性能評価と性能改善に重要な検討課題であるので、詳細な検討結果を後に詳しく述べる。

3.2.2. 貯蔵・供給材の探索

100 Ci に満たないトリチウムを取り扱う小規模実験施設では、ガラス容器に封入されたトリチウムガスを購入する。ガラス容器は存外丈夫であるが、破損の恐れは免れ得ない。また、大規模施設で用いられているステンレス鋼容器と言えども、トリチウムを気体状で貯蔵するのはフランジ部分からのリークや透過の問題もあり得策でない。このため大規模施設ではトリチウム化ウランとして

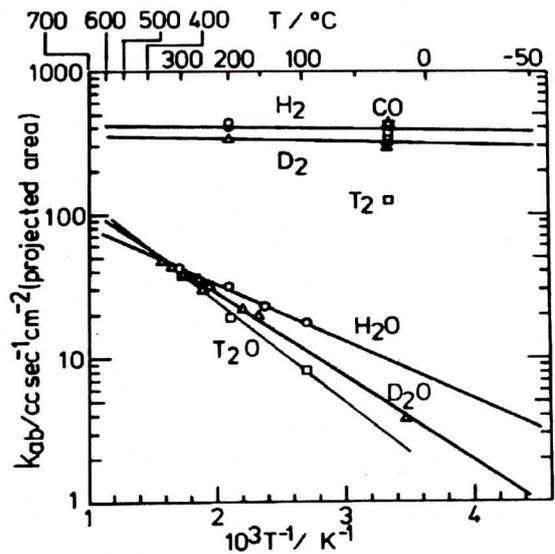


Fig. 7. Temperature dependence of absorption rate constants for Q₂ and Q₂O (Q = H, D T)

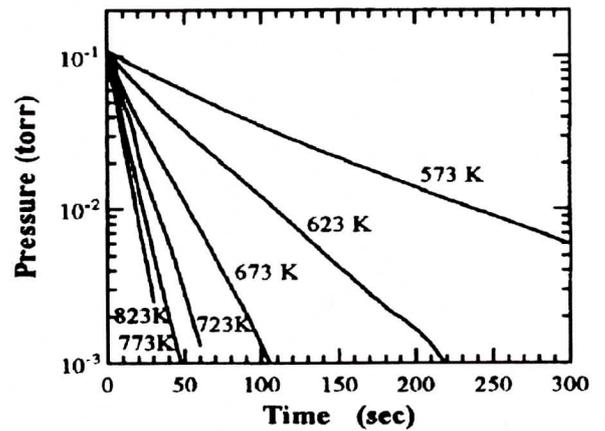


Fig. 8. Methane decomposition-absorption curve by Zr₄Ni

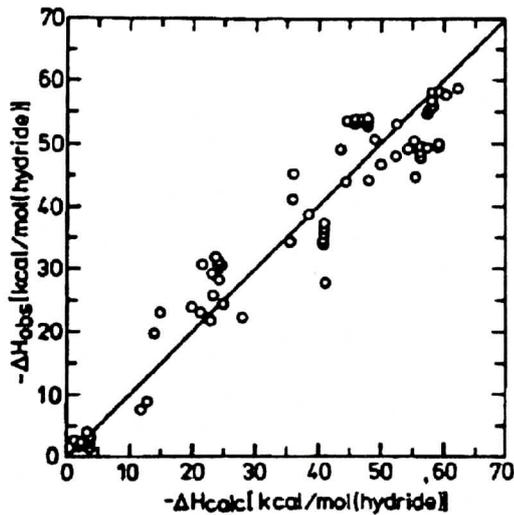


Fig. 9. Plots of observed heat of hydride formation for various metallic compounds against the heat estimated from an empirical formula

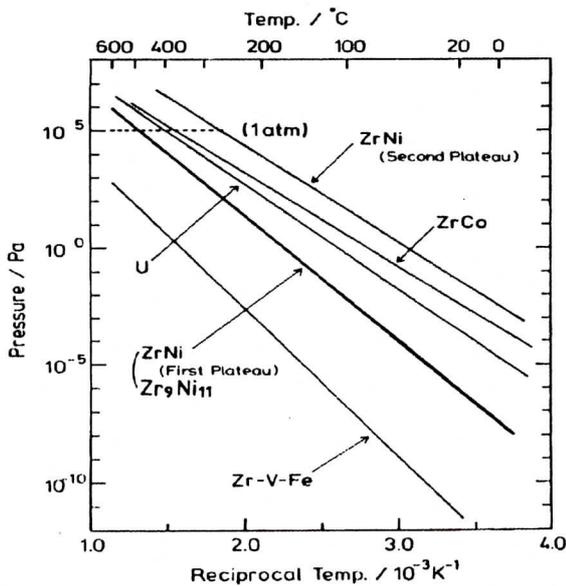


Fig. 10. Temperature dependence of equilibrium pressure over some feasible materials for tritium handling systems

温度は約 500 C でウランに比べると約 100 C 程高いが、室温での平衡圧はウランよりも数桁小さい。且つ繰り返し使用しても超微粉化の程度は極めて少なく、従って空気暴露時の発火性もない。即ちウランに比べるとより安全性が高いと言える。

3.2.3. 回収・貯蔵・供給筒の開発

上の結果に基づき、約 100Ci のトリチウムを取り扱うコンパクトで取り扱いやすく且つ安全性に優れた回収・貯蔵・供給用容器を開発した (Fig.11)[10]。容器本体はステンレス鋼製で、二重構造になっている。内側のステンレス鋼管が回収・貯蔵・供給材を収納する本体容器で、外套は本体の容器壁を透過するトリチウムの外部への漏洩を防止するためのものである。本体外套部の

固体状で貯蔵する方法が採られているが、一般の施設ではウランが核規制物質であること及びトリチウム化ウランには発火性がある為ウランに代わり得る貯蔵材の開発が不可欠である。当センターでは上に述べた回収材の探索過程で、Zr-系合金は発火性が殆ど無いことを見出し、この合金系について系統的な検討を加えた。

ここで目標とする主要な特性は 1) 室温での平衡圧は管理区域内での許容空气中トリチウム濃度よりも低いこと、2) 500 C で一気圧程度の平衡圧を有すること、3) 容易に必要な十分な吸収・放出速度が得られること、及び 4) 空気に触れても発火しないこと等である。1) 及び 2) の要件を満たすには水素同位体の吸収熱が 26 kcal/mol 程度であることを要する。3) 項は材料表面の活性化の難易度であり、4) 項は繰り返し使用時での耐微粉化特性の問題である。Fig.9 は要件 1 に関して、所定の吸収熱を有する金属間化合物を探索するため指針を探索した結果で、縦軸は実測の吸収熱、横軸は合金の電気陰性度から求めた推定値である [8]。図の様に両者に直線関係が見出された。この関係を利用して、結晶構造はもとより組成の異なる種々の化合物の水素吸収熱を、周知の電気陰性度から簡単に推測することが可能となった。Fig.10 はこの指針を利用して適度の吸収熱を持つ Zr-Ni 合金を探索した結果で、図中の ZrNi 及び Zr₉Ni₁₁ の吸収熱はほぼ 25 kcal/mol で目標の 26 kcal/mol に極めて近い [9]。これらの材料では平衡圧が 1 気圧となる

上部はコンフラットフランジに溶接されており、外套下部は同規格のフランジで封じられている。また、本体容器外壁と外套内壁は Au でコーティングされており、トリチウムの漏洩と貯蔵容器の汚染を最小限に抑えられる工夫が施されている。なほ本体容器には回収・貯蔵・供給材として 200 メッシュ、1.5 g の Zr_9Ni_{11} が装荷されている。性能試験の結果によれば、この回収・貯蔵・供給容器はこの種のものとしてはきわめて低い温度得 (300 C) で活性化し使用可能となるが、400 C での活性化によりほぼ 100 % に近い性能が得られている。またトリチウムの漏洩も認められない。これらの結果は後に述べる 100 Ci 実験設備のトリチウム回収・貯蔵・供給材の選択及び回収・貯蔵・供給容器の設計に生かされている。

3.3. 水素同位体分離技術の開発

水素同位体の分離はトリチウムの製造段階ではもとより、核融合炉における燃料ガスの調整、排ガス中からのトリチウムの回収と再利用のみならず、小規模のトリチウム実験施設においても最重要の課題の一つである。これまでに様々な水素同位体の分離法が開発されてが、当センターでは一回の実験に 100 Ci 程度のトリチウムを使うことを念頭に分離法を検討した。従来、気体混合物中からのトリチウムの回収には深冷分離法、深冷壁熱拡散法或いはガスクロマトグラフ法が優れているとされているが、前二者は装置が複雑或いは操作が煩雑であり、安全性及び操作性をことに

優先させなければならない大学内の施設用としては、必ずしも適当でない。また、液体窒素温度の低温を要する一般的なガスクロ法も、その原理及び操作自体は前二者に比べて簡単であるが、グローブボックス内で操作するとなると煩雑な作業を要する。この様な観点から、当センターでは室温で操作可能なガスクロマトグラフシステムの開発を試みた。

Fig.12 はその際に注目した Pd による水素同位体の吸収データで、343 K における三種の水素同位体の吸収等温線を比較したものである [11]。図の様に Pd による水素吸収では室温付近でも大きな同位体効果が見られ、プラトー域における平衡圧比は $P_{H_2}/P_{D_2} \approx 4$, $P_{H_2}/P_{T_2} \approx 6$ にも達する。この点に注目し Glückauf[12] らは一種のガスクロマトグラフ法による水素同位体分離を開発した。しかし Pd による水素同位体の吸収熱は約 10 kcal/mol (Q_2 , $Q=H, D$, or T) で、室温付近では吸収された水素同位体は安定でありすぎるため、それらを気相に放出させるための置換ガスを必要とし、当センターで目標とする簡単な操作と言う条件と合致しない。

水素親和性の金属の水素吸収熱或いは水素化熱は上に述べたように疎水素性の金属と合金化させることにより小さくなる。この観点より、まず Pd と全率固溶しかつ酸素等の被毒を受けがたい

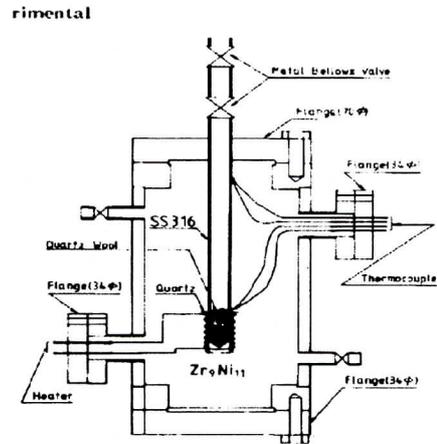


Fig. 11. Cross-sectional view of a newly developed tritium container

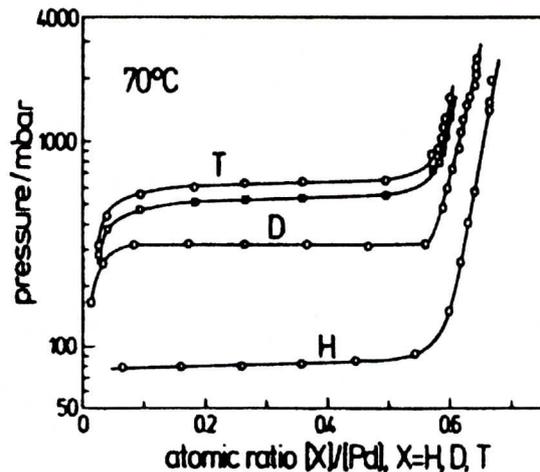


Fig. 12. Isotope effect on hydrogen absorption by Pd [11]

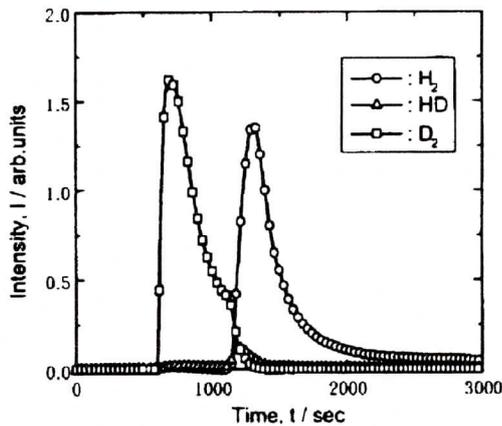


Fig. 13. Chromatograms for H_2 - D_2 (1 : 1) mixture by Pd-8%Pt/Cu operated at 303 K

た。このクロマトグラムでは投入した重水素の約 94% が純度 98% の D_2 として回収されている。なお、この実験においては H_2 - D_2 混合ガスの搬送気体として Ar を用いているが、何の置換ガスも必要とせず、且つ室温付近で作動する。よってここに開発した方法を室温作動自己展開型ガクスマトグラフ法と命名したが、その利点は極めて単純な装置で、試料ガスをアルゴンガス気流中に投入するだけと言う極めて簡単な操作で水素同位体を分離できることである。また、操作温度、圧力、試料ガス量に応じて一群のカラム材を適宜使い分け得ることも大きな利点である。

3.4. 乾式表面被覆装置の開発

トリチウム取扱いのための要素技術の開発に際しては、それに関連する材料自体の特質は変えず、表面特性のみを改良しなければならない場合が多々ある。このため種々の表面改質法が開発されているが、従来は粉体表面の改質は電着法、無電解めっき法、含浸法等の湿式で行うのが一般的であった。しかしこれらの方法では様々な薬品を用いるので、生成する修飾膜中に必要とする元素以外の薬品の残渣が混入し、表面修飾の効果が阻害される場合が多い。この点に鑑み当センターでは液体を用いない乾式の表面改質法を検討した。

Fig.14 は新たに開発された乾式表面改質装置で [14]、バレルスパッターリング装置と命名されている。この装置ではターゲットとなる粉体は八角のシリンダー内面に置かれる。このシリンダーはスパッターの進行と共に回転するので、粉体試料もそれに伴って回転し、それにより粉体粒子の全面が均一にスパッターコーティングされる。Fig.15 はこの装置の使用例で、平均粒径が 5 ~ 50 μm のポリメタクリル酸メチル微粒子を約 60 nm の厚さの Pt で被覆したものである (右)。左の被覆前の状態に比べると、被覆後では粒子が金属光沢をしている様が見て取れる。また、粒径の大小にかかわらず全面が均一に被覆されていることに著しい特長がある。もとより Pt 以外の第三体は存在しない。本装置



Fig. 14. Newly developed barrel sputtering system for surface-coating of powder

は元々は当センターで展開中の水素エネルギー研究の中で、電極触媒改質用に開発したものであるが、トリチウムの回収・貯蔵・供給材、或いは同位体分離用カラム材の表面改質等の取扱い研究 [14, 15] のみならず、電子材料、顔料、化粧品、その他の粉体が関与するあらゆる分野での応用に大きな期待が寄せられている [16].

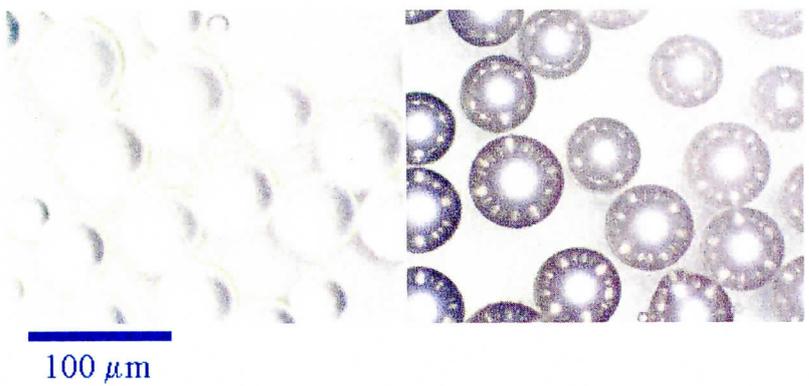


Fig. 15. Example of surface-coating for polymer particles by Pt

3.4. 100Ci トリチウム実験装置

トリチウムを安全且つ効率的に使用するためには、トリチウムの挙動を詳細に知る必要がある。そのためにはトリチウムの β -線による放射線効果はもとより同位体効果についても定量的に把握しておかなければならない。更には同位体効果—放射線効果の協力現象の探索も重要となろう。その第一歩として同位体効果の定量的記述が不可欠であるが、その基礎となるトリチウムのデータは多くの場合軽水素及び重水素とは極めて異なる条件下で得られたものであり、直接的な比較は困難であった。この点に鑑み、当センターでは三種の水素同位体を同等の条件で使用し、トリチウムの同位体効果を紛れなく定量的に測定することを目標として、一回に 100 Ci 程度のトリチウムを取り扱うことの出来る 100 Ci トリチウム実験装置を設計・製作した [17]. Fig.16 に示した様に、本装置は実験室系、貯蔵・供給系、精製・分離・回収系及び排ガス処理系の四つの部分より構成されている。貯蔵・供給系には当センターで開発した Zr_9Ni_{11} 、精製・分離・回収系の精製及び回収材には Zr_9Ni_{11} 或いは Ti 系合金が用いられている。ちなみに其々の容器も当センターの開発になるものを基本的に製作されたものである。排ガス処理系には通常の酸化筒も備えられているが、新たに開発した乾式のトリチウム回収筒も併設されており、効果をあげている。また分離のためには、当初低温ガスクロマトグラフが用いられていたが、現在は自己展開室温作動型ガスクロマトグラフに変更中であり、改造後には操作性及び安全性が大幅に向上するものと期待されている。なほ、上の図には明示されていないが、システムの各所に高濃度トリチウム測定用に開発した小型電離箱及び β -線誘起 X 線計測器が設置されており、システム内のトリチウムの動き、インベントリー分布等々の把握・制御などに威力を発揮している。なほこれらの計測器については以下に詳述する。

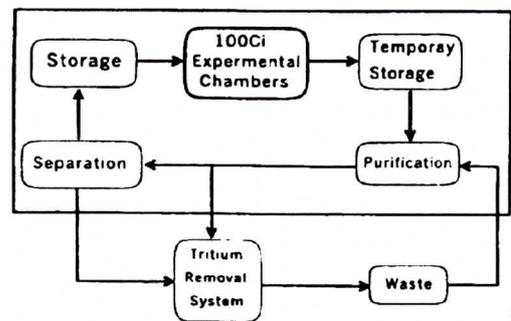


Fig. 16. Block diagram of component sub-systems of the 100 Ci handling system

4. 高濃度トリチウム計測技術の開発

4.1. 気体状トリチウムの計測

トリチウム科学センター発足時点において、利用可能なトリチウム計測器は液体シンチレーションカウンター、比例係数管、電離箱或いは 2π カウンター等で、もっぱら環境レベルの低濃度トリチウム

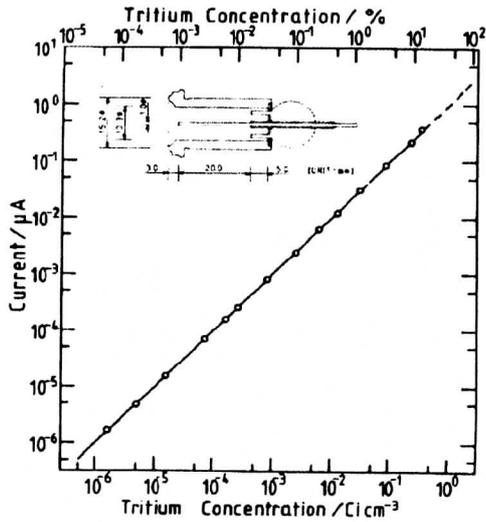


Fig. 17. Cross-sectional view of a small ionization chamber and its calibration curve against tritium concentration

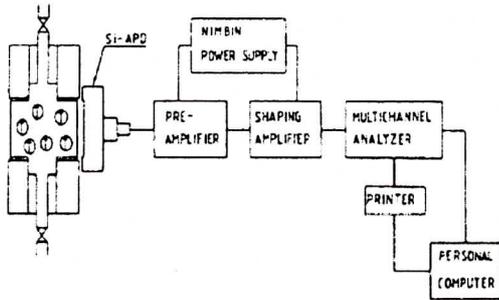


Fig. 18. Block diagram of the BIXS system for measuring gaseous tritium

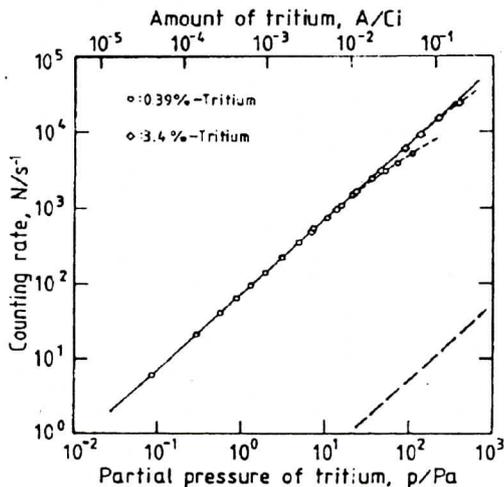


Fig. 19. Calibration of the BIXS system to gaseous tritium

を計測するためのものであった。高濃度トリチウムの計測器は独自に開発する必要があった。そのため当センターでは世に先駆けて、質量分析計及び電離真空計のトリチウムに対する感度係数を決定すると共に、二次電子増倍管による直接係数法、小型電離箱、 β -線誘起 X 線計測器等の高濃度域におけるトリチウムの測定方法及び計測器を独自に開発した。

Fig.17 は容積約 1.7 cm^3 の手製の小型電離箱の感度校正曲線であるが、電離箱出力は $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ Ci/cm}^3$ の五桁の範囲でトリチウム濃度に正比例している。なほこの図には示していないが、直線性からは下側に逸れはするものの 10^0 までの校正曲線が得られている [18]。即ち一つの電離箱で $1 \mu \text{ Ci/cm}^3$ から約 6 桁に及ぶ濃度範囲のトリチウムを計測することが出来るようになった。ちなみに、この図に示されている最低濃度 ($2 \times 10^{-6} \text{ Ci/cm}^3$) は市販電離箱の最高検出濃度の約 10^5 倍である。

上の小型電離箱は極めて簡単な構造で、故障し難く保守も簡単であると言う利点があるが、プローブがトリチウムガスに対して剥き出しになっているため、 1 Ci/cm^3 程度の高濃度トリチウムガスを測定した後は、やはりメモリー効果が顕れる。また、トリチウム取り扱い装置等の複雑な配管に取り付けると、その構造上気流の滞留点となるため、流速に追従しない場合もある。

この種の問題は配管の外側から測定することにより解決できるものと考えられる。Figs.18 及び 19 はこの観点から新たに開発した β 線誘起 X 線検出器の概念図と校正曲線である [19]。この検出器の校正曲線は図に見られる通り、約 $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ Ci/cm}^3$ の範囲で得られている（この場合、 $1 \text{ Pa} \approx 5 \times 10^{-6} \text{ Ci/cm}^3$ ）。ちなみに破線で示した直線性からのズレは試料気体内での β 線の減衰によるものである。ところで、本法の特長は図の様に測定系は試料気体収容部の外部に置かれた検出器より構成されている点にある。この場合、飛程の短いトリチウム β 線は容器壁に阻まれ検出できないが、Au で被覆した Be 板で作製

された収容部窓で発生した制動 X 線及び特性 X 線はこの窓材を通過するため検知することが出来る。この方法によれば、試料気体受容部は気体の流通経路そのものである為、流通気体の滞留点とならない。また、主体となる収容部窓は Au で被覆されているため、トリチウム吸着の影響を小さくすることが出来る。両者の効果があいまって、メモリー効果を低減される共に気流中のトリチウム濃度変化に対しても迅速な応答が可能となっている。

この原理による計測器は気体のみならず、固体中に捕獲されたトリチウム或いは液体中のトリチウムの計測にも応用できる。

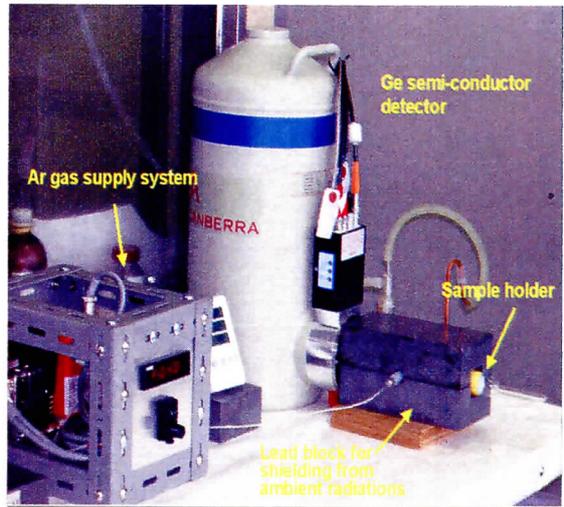


Fig. 20. Photographic view of a newly developed BIXS apparatus for measuring tritium captured by solid materials

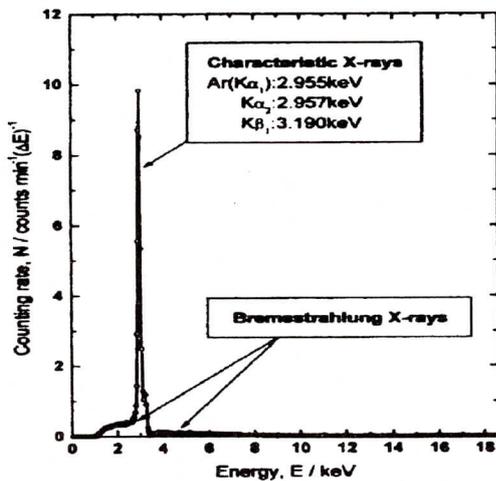


Fig. 21. Typical X-ray spectrum observed for tritium-implanted graphite samples

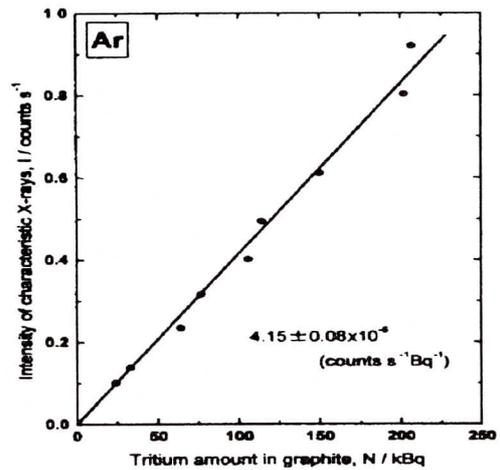


Fig. 22. Calibration curve of BIXS for tritium implanted in graphite

Fig.20 は固体中トリチウムの計測のために開発した装置で、Fig.21 はこの装置により熱分解黒鉛中にイオン照射されたトリチウムによる誘起 X 線のスペクトルである。このスペクトルは雰囲気ガスとして用いた Ar の特性 X 線と黒鉛からの制動 X 線より構成されている [20]。Fig.22 は黒鉛中にインプラントされたトリチウム量と観測された X 強度との関係を示したもので、両者の間には図のような良い直線関係が得られており、この関係を用いて、トリチウムの捕獲量を定量的に測定することが可能である。また、スペクトルの形状を解析することにより深さ方向分布を求めることも出来る。この方法は黒鉛以外の材料にも適用されており、例えばステンレス鋼中に溶解させたトリチウムの場合には、幅広な制動 X 線と共にステンレス鋼の成分である Fe, Ni, Cr 及び測定の際の雰囲気ガスとして用いた Ar の特性 X 線が現れる。このスペクトルの積分強度から材料中に捕獲されているトリチウムの全量が、スペクトルの強度と形状から深さ方向分布が、Ar-X の強度から表面近傍に存在するトリチウム量を求めることが出来る。更に、材料構成成分の特性 X 線強度からその部分の材料組成を知ることも可能である。

5. トリチウム-材料相互作用

5.1. ゲッター材による水素同位体の吸蔵・放出

トリチウムの回収・貯蔵・供給材の開発に当たっては様々な観点からの性能評価が不可欠であるが、先に述べた吸蔵トリチウムの安定性の他に 1) 吸収及び脱離速度, 2) 活性化の難易度, 3) 繰り返し使用に対する耐久性, 4) 微粉化特性, 及び 5) それらの特性に与える合金化の影響等について知ることが重要である。ここでは紙面の関係上 2), 3) 及び 5) についてのみ言及する。

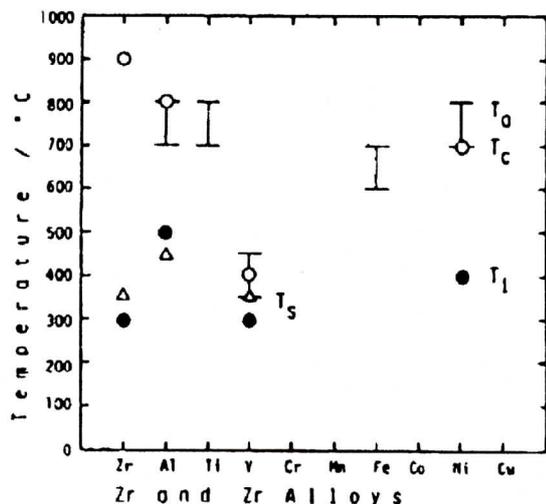


Fig. 23. Change in activation temperature with alloy composition

化の難易度を評価した結果で [21], 縦軸は活性化に要した温度 (I 印), 横軸は材料の種類である。なお, 図中には真空加熱に伴う表面状態の変化も同時に示してあるが, T_i は表面に金属状態の Zr が顕れはじめる温度, T_c は金属状態への転移が完結する温度を示している。図の様に活性化温度は合金化する金属の種類に依存するが, その変化の様子は T_c の変化パターンとほぼ一致する。即ち, 活性化は表面に清浄な金属表面が露出することに起因する。ちなみに, 当初表面を覆っていた

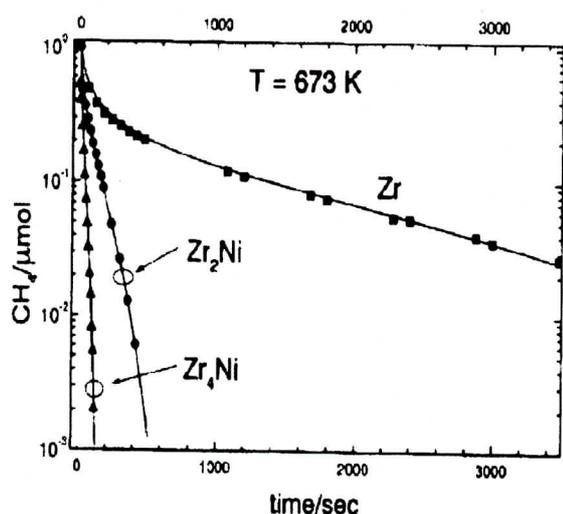


Fig. 24. Comparison of observed methane absorption curves and those simulated using evaluated rate constants

5.1.1. 活性化処理

ゲッター材或いはより一般には水素吸蔵合金は何らかの方法で活性化しないと水素を容易には吸収しない。これらの材料は水素以外の気体に対しても高い活性を有するため, 一度大気に曝されると表面が酸素或いは炭素によって覆われ, 本来の活性を失ってしまうためである。活性化の方法としては, 水素の吸収-脱離サイクル及び真空加熱が一般的であるが, 前者は材料の微粉化も同時に進行させてしまうので, トリチウムトリチウム取り扱い用材料には適さない。よって当センターではもっぱら真空加熱法を検討した。Fig.23 は候補材として選んだ Zr-系合金の真空加熱による活性

酸素, 炭素等の不純物は 300 C までの加熱で一部水, 一酸化炭素及び炭化水素化合物として気相に放出されるが, 大部分は 300C 以上の温度で材料内部に拡散・溶解する。即ち, 其々の材料における酸素及び炭素の拡散係数の大小が活性化の難易度を決定する主たる要因であることが知られた。

5.1.2. メタン分解反応

上に述べたように Zr-系合金での水素吸収速度は極めて速く, トリチウム取り扱い装置での元素状の水素同位体ガスの回収に関しては問題は殆ど無い。しかし, トリチウムを長期間保存する場合には, 放射線効果により容器内に水蒸気や炭化水素類が生成, 蓄積するのでこれらの不純物ガスをも効果的に除去できな

ければならない。水蒸気の吸収は上に示したように水素同位体に比べるとかなり遅いが、さしたる問題とはならない。一方、炭化水素、とりわけメタンは反応性に乏しく、トリチウム化メタンが生成すると装置或いは施設の安全運転性能の低下につながりかねない。よってメタンの分解吸収過程を詳細に調べた。

先に示したように、メタンの吸収曲線は水素で見られたような単純な一次反応式には従わず、反応機構はより複雑であることを示している。Fig.24は $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3(a) + \text{H}(a)$, $\text{CH}_3(a) \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}(a)$, $\text{CH}_2(a) \rightarrow \text{CH}(a) + \text{H}(a)$ の様な逐次反応を仮定し、反応曲線を解析した結果(実線)を実測データ(点)と比較したものであるが、いずれの合金でも両者はよく一致し、上の機構により複雑な形をしている吸収曲線を説明できることを示している[22]。ちなみに、これらの材料については何れの素反応が律速段階であるかは指定できない

が、最初の反応、 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3(a) + \text{H}(a)$ 、の速度がメタン吸収活性を決めている主要な因子であることが判明した。Fig.25はZr-Ni合金のメタン吸収活性を比較したものである。活性はZrとNiを合金化させることにより一度増大するが、それよりZrの分率が多くなると低下する傾向が認められた。この傾向が現れた原因は明らかではないが、これらの試料におけるメタン吸収の活性化エネルギーは殆ど同じで、頻度因子のみが上の序列で変化している。従ってメタン分解にはZrが活性点になっている可能性が高いが、その詳細は今後の研究課題である。

5.1.3. 合金の不均化

トリチウムシステムに一度装荷した回収・貯蔵・供給材は出来るだけ長期にわたり使用し得ること、即ち回収～供給の操作を何回でも繰り返えし得る必要がある。その際、問題となるのは気相中に含まれる含酸素及び含炭素化合物(水蒸気、炭酸ガス、炭化水素類)による表面の被毒と材料自身の不均化である。不純物による被毒は対象とする水素ガスの精製及び材料表面のPd-被覆等により効果的に抑制することが出来るが、不均化は合金或いは金属間化合物が水素を吸収することにより必

然的に起きる現象であり避けることは出来ない。但しその難易度は材料により大きく異なる。当センターではトリチウム取り扱い用として注目したZr-系合金における不均化反応を詳細に検討し、その機構を明らかにした。Fig.26及び27はZrCo及びZrNiの不均化進行状況を比較したもので、一定量の水素をこれらの材料に吸収させた後、873 Kでの加熱と室温への冷却を繰り返した時の其々の温度にける平衡圧の変化を示している。加熱-冷却に伴う圧力変化($P_{873} - P_{RT}$)に相当する分の水素がこれらの材料により可逆的に吸収・放出されている。不均化が生じない場

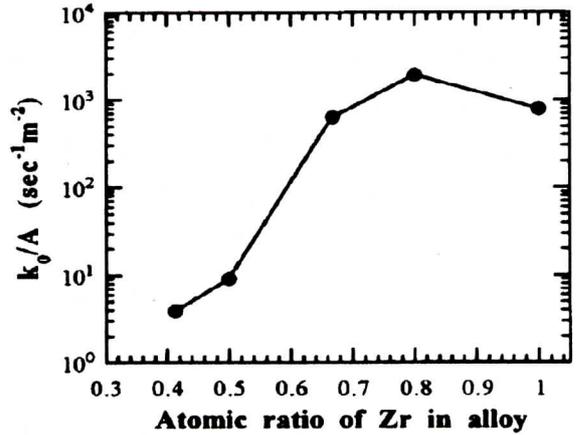


Fig. 25. Change in the rate constant of methane decomposition-absorption with the composition of Zr-Ni alloys

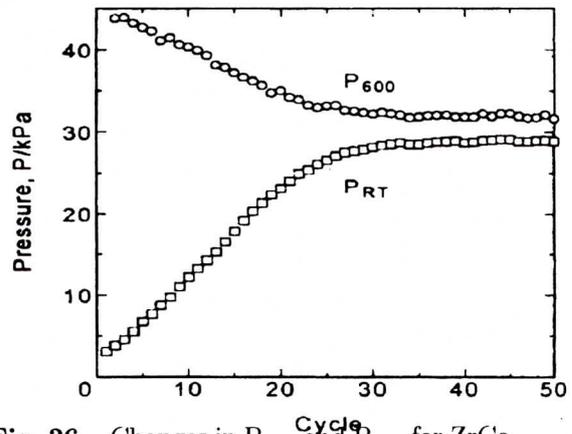


Fig. 26. Changes in P_{600} and P_{RT} for ZrCo-H with heat cycles

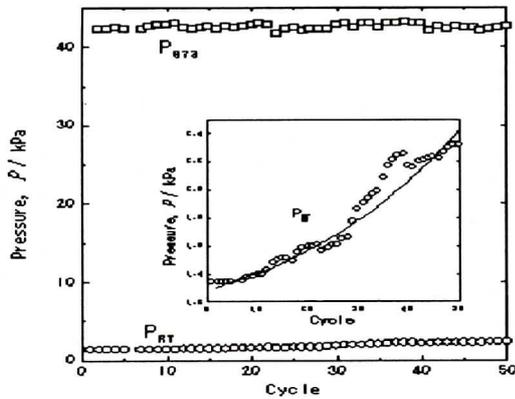


Fig. 27. Changes in P_{600} and P_{RT} with heat cycles of ZrNi-H system

合には P_{873} 及び P_{RT} は一定，従ってその差分 $P_{873}-P_{RT}$ にも変化は生じないはずである．ところが ZrCo では吸収・放出の繰り返しにより， P_{873} はサイクルごとに低下， P_{RT} は増加し，当初約 40 Pa あった差分が 20 サイクル後には数 Pa に減少してしまう．これはサイクル当初起きていた $2\text{ZrCo} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZrCoH}_3$ の反応に $2\text{ZrCo} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrH}_2 + \text{ZrCo}_2$ が併発し，最終的には ZrCo が ZrH_2 と ZrCo_2 に分解し（この現象を不均化と言う）可逆的な水素の吸収・放出特性を喪失してしまうためである．他方，ZrNi では 50 サイクルあたりまでは P_{873} 及び P_{RT} は殆ど変化せず，従って可逆的に吸蔵・放出できる水素の量 ($P_{873}-P_{RT}$) も一定に保たれている．即ち，ZrCo は容易に不均化して当初の能力を喪失するのに対し，ZrNi は不均化に対してより安定で，より多くの回数の吸収・放出操作を行うことが出来る．しかし Fig.27 の挿入図に示したように僅かではあるが P_{RT} が増加する傾向を示している．これは本来の可逆的反応 $2\text{ZrNi} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZrNiH}_3$ に $3\text{ZrNi} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{ZrH}_2 + \text{ZrNi}_3$ の不均化反応が併発しているためである [23]．別に行った検証によれば ZrNi も 500 回程のサイクルによりほぼ完全に不均化し可逆的な水素の吸収能力を失うことが分かっている．

この種の材料での不均化には大きな同位体効果が認められ，進行速度は $\text{H} > \text{D} > \text{T}$ の順で遅くなる．例えば，ZrCo- H_2 (Fig.26) では不均化の完結までにはほぼ 20 回のサイクルを要したが，ZrCo- D_2 系では約 30 回のサイクルを要する．同様の同位体効果が ZrNi についても認められている．ちなみに，条件が異なるので直接的な比較は出来ないが，大規模施設での実績によれば ZrCo は D_2 により不均化するが， T_2 では顕著な不均化は生じない．

不均化の難易度を決定している要因を探るため，他の Zr-系合金の不均化過程を詳細に検討した．その結果，水素誘起不均化は核生成-結晶成長機構で進行することが明らかとなった．その際，水素吸収に伴う母結晶の歪（或いは水素吸収に伴う応力発生）と結晶の微細化の大小が不均化の難易度を決定していることが明らかになった．しかし，現状では特定の合金材料の不均化を効果的に抑制する手段は見出されておらず長期間の使用（多数回のサイクル）に耐え得る材料の開発には更なる研究を要する．但し当面の応用に合っては，不均化した ZrCo でも ZrNi でも，本稿に示したものよりも更に高温に加熱し ZrH_2 を脱水素化すると元の ZrCo 或いは ZrNi に戻るので，重大な支障とはなっていない．

5.2. Pd-系合金による水素吸収の同位体効果

Pd-系合金での水素同位体吸収における同位体効果は上に述べた室温作動自己展開型ガスクロマトグラフの基本であるが，その他にも吸収水素の安定性及び吸収・脱離速度は操作温度の選択に際し重要な要件である．本節ではこの様な観点から同位体効果，水素吸収熱及び吸収速度に及ぼす合金化の影響を詳細に調べた結果について述べる．

5.2.1. 熱力学的特性

吸収された水素の安定性，即ち水素吸収熱は Pd を合金化することにより変化し，それに応じて熱力学的同位体効果の大きさも変わり得る．当センターでは合金化による水素化熱及び同位体効果の変化を合金化させる元素の種類及び量を変えて系統的に調べ，最適のカラム材を開発す

るための指針を探索した。合金化させる元素としては Pd に対する固溶性及び電子構造を勘案して、周期律表中で Pd に隣接するものを選んだ。Fig.28 は得られた結果を纏めたもので、縦軸は水素化熱 ($-\Delta H$), 横軸は其々の合金の組成である。図の様に、合金化することにより水素化熱は変化する。ここにあげた殆どの合金では組成の増加と共に水素化熱は減少するが、Pd-Ag では例外的に増加する [24]。これらの水素化熱を純物質のフェルミエネルギーの算術平均として求めた合金のフェルミエネルギーに対してプロットすると一つの直線上にのることが見出された。重水素については別の直線関係がえられる。同様の関係はトリチウムについても成立するものと考えられる。即ち、合金のフェルミエネルギーを知るのみで極めて簡単に水素同位体の吸収熱を推定できる。

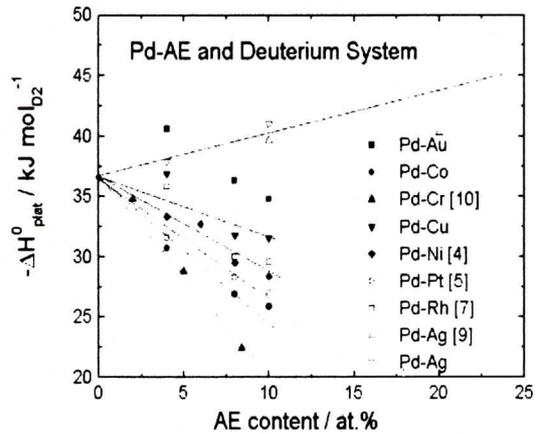


Fig. 28. Change in heat of hydrogen absorption with the composition of Pd-AE alloys (AE = Co, Ni, Cu, Rh, Ag, Pt, Au)

Fig.29 は Pd-Pt 合金で得られた熱力学的同位体効果を平衡圧比 P_{D_2}/P_{H_2} で表したものであるが [25], \sqrt{M} 側より推定した P_{T_2}/P_{H_2} 及び P_{T_2}/P_{D_2} も示してある。他の系についてもおおむね同様な結果が得られている。同位体効果は低温ほど大きくなり分離能の向上には有利であるが、一般には温度が低いほど反応速度は遅くなるので、最善の分離能を得るためには最適の材料で最適の操作温度を設定する必要がある。

5.2.2. 動力学的特性

固体表面の被毒は Pd の様な被毒を受けがたい金属の場合でも、水素の吸収速度に大きな影響を与える。また、合金化によっても吸収速度が変化することもあり得え、そのためカラムの同位体分離能を阻害する可能性もある。よって熱力学的特性のみならず、動力学的特性も詳細に調べる必要がある。そのため、Pd-Pt 合金を評価対象として動力学的測定を行った。Fig.30 [26] 及び Fig.31 [27] は表面清浄化の影響を比べたもので、前者は不十分、後者は可能な限りの高真空化で活性化した Pd-4at%Pt 試料で 300 K 付近の温度での軽水素の吸収曲線で、縦軸は水素吸収量、横軸は経過時間である。表面清浄化が不十分な場合には水素吸収が完結するまでに数百秒以上の時間を要するが、清浄化が充分であれば数十秒程度を要するのみである。別に行った H_2 - D_2 混合ガスの分離実験によれば、清浄化が不十分な場合には水素と重水は殆ど分離できないのに対し、充分な清浄化を行った場合には期待通りの良好な分離が得られおり、動力学的特性がカラムの分離性能を左右する重要な要因であることを示している。

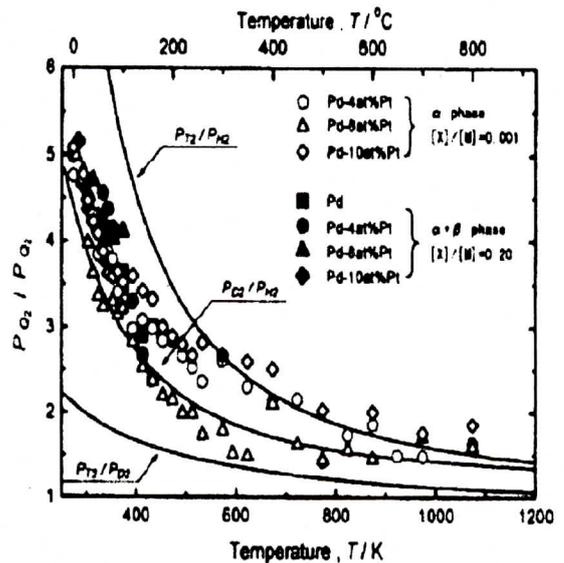


Fig. 29. Change in equilibrium pressure ratios among hydrogen isotopes for Pd-Pt alloys

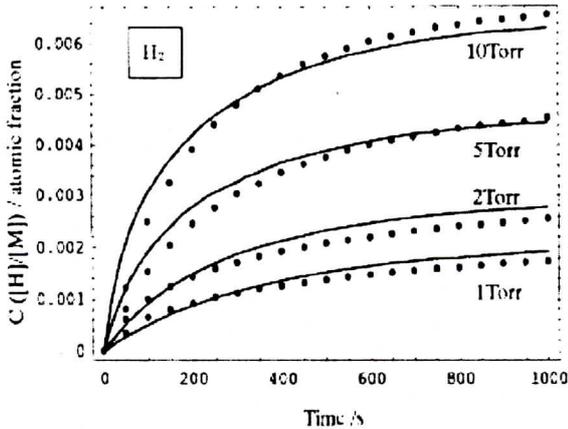


Fig. 30. Time-course of protium uptake under different initial pressure at 312 K by Pd-4%Pt and corresponding computer simulation

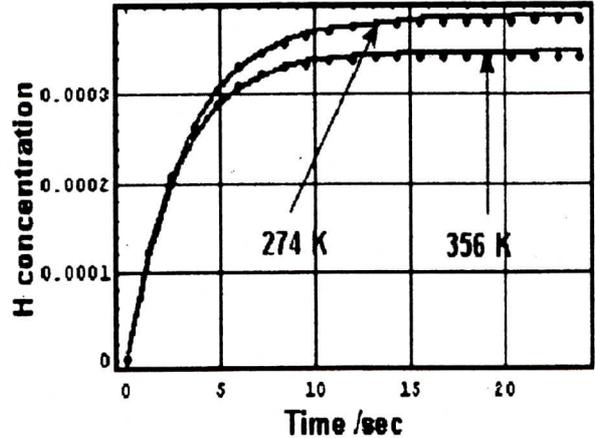


Fig. 31. Time-course of protium uptake by well-cleaned Pd-4%Pt at 294.5 K

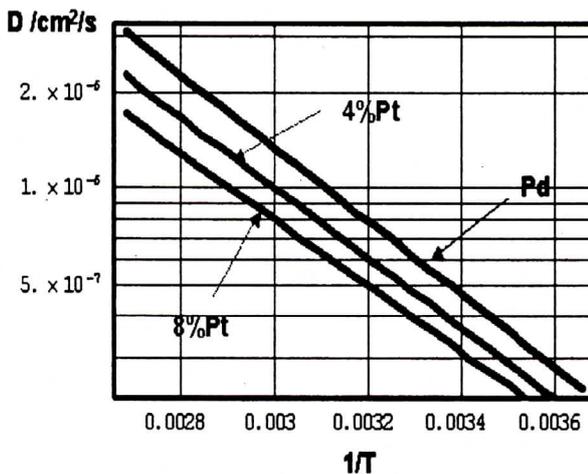


Fig. 32. Temperature dependence of hydrogen diffusion constant for Pd, Pd-4%Pt and Pd-8%Pt

既報の値とほぼ一致している。これに比較して、Pd-4%Pt 及び Pd-8%Pt での値はより小さく、Pt 含有量の増加と共に活性化エネルギー及び頻度因子は小さくなる傾向が認められる。この傾向はクラスターモデルを用いた *ab-initio* 計算で得られた傾向と一致している。ちなみに、拡散定数における同位体効果は $D_H/D_D \approx 1.2 \sim 0.9$ であり、測定精度を勘案すると \sqrt{M} 則に従っているものと考えられる。なほ、水素の吸着速度定数は上の三種の合金ではほぼ等しく、その活性化エネルギーは殆ど零で、吸着は速やかに進行する。同位体効果に関しては $k_H/k_D \approx 1.3$ で、この同位体効果比も \sqrt{M} 則からの予測値におおむね一致している。

5.3. 水素透過

各種材料の水素透過性はトリチウムの格納と言う観点からは厄介な問題で、透過挙動及び透過防止に関しては多くの研究があり、当センターでも多くの努力を注いできた。他方、水素透過性が極めて高いある種の金属は水素精製の透過膜材料として用いられているが、トリチウム回収用の透過窓材としても注目されている。当センターでは V 族金属の水素超透過性に注目し、核融合炉排ガス中のトリチウム及び重水素を選択的に回収するための超透過窓に関する研究をロシア・ボンシェブレイエビッチ大学及び核融合科学研究所と共同で進めてきた。

上に示した類の吸収曲線は、吸収反応が表面での水素分子の解離吸着、吸着水素原子の会合脱離及び内部への拡散・溶解の三つのステップで進行するとして解析でき、吸収と脱離の速度定数 (k_{abs} , k_{des}) 及び拡散定数 (D) を求めることが出来る。その結果によれば、清浄表面での k_{abs} の活性化エネルギーは H_2 及び D_2 とも殆ど零で、吸着反応は極めて迅速に進行する。また拡散も速やかで合金粒子内の水素分布は 10 秒以内でほぼ均一になる事が知られた。Fig.32 はこれらの合金で得られた軽水素の拡散定数を比較したもので、Pd での拡散係数は

超透過性は上流側透過膜表面が酸素等の不純物で汚染されている場合に促進されるが、その汚染度を任意に制御する事は従来は困難であった。当センターでは材料中に不純物源を予め固溶させておき、適度の熱処理で表面偏析させることにより、表面汚染度を制御し得る方法を見出した。Fig.33 はその一例で、Nb 中に固溶させた酸素の濃度と水素の捕獲確率との関係を示したものである [28]。573 から 1413 K の何れの温度でも捕獲確率は酸素濃度の増加と共に一定の関係を保ち減少している。即ちこの効果度は酸素濃度と処理温度により制御可能である。また注目すべきは捕獲確率が酸素汚染の無い場合と比較して、酸素濃度によるが、 $1/100 \sim 1/1 \times 10^4$ も小さい事である。この結果は上流側が酸素汚染された Nb 透過窓材に入射された水素同位体は、清浄表面に比べて著しく再放出されにくいこと、即ち超透過性が目覚しく増大することを意味している。

5.4. 第一壁材料

5.4.1. 熱分解黒鉛によるトリチウム捕獲

炭素系材料、とりわけ熱分解黒鉛はプラズマの制動放射の低減のための救世主として 1980 年代には大きな期待を寄せられていた。しかしその実用に際しては、大きなスパッタリングイールドとトリチウムインベントリーに懸念があった。当センターでは後者の問題を定量的に把握するために、イオン照射した三種の水素同位体の捕獲状態と再放出挙動を系統的に調べた。Fig.34 は 5 keV でイオン照射した重水素の昇温脱離スペクトルである [29]。従来は脱離は単一の機構であると言われていたが、観測スペクトルには図の様に三つの脱離成分が見出され、且つピーク強度比は照射を繰り返すごとに変化することが見出された。これは照射損傷により、その捕獲状態が変化することを示している。変化の詳細は表面科学的分光法により明らかにされているが、ここでは割愛する。

上で見出された三つのピークは個別に解析できて、其々の脱離機構及び速度定数が求められた。Fig.35 はその一例で、一番低温側のピークの解析結果で [30]、脱離は捕獲水素原子の会合による二次反応であること、及び脱離の活性化エネルギーは軽水素、重水素及び三重水素とも 44 kcal/mol とほぼ同じであるが、頻度因子は $1_H > 1_D > 1_T$ の順で小さくなっていることを示している。

5.4.2. ホウ素膜によるトリチウム捕獲

様々な観点からの基礎的研究に支えられた炭素系材料の大型プラズマ実験装置への適用はプラ

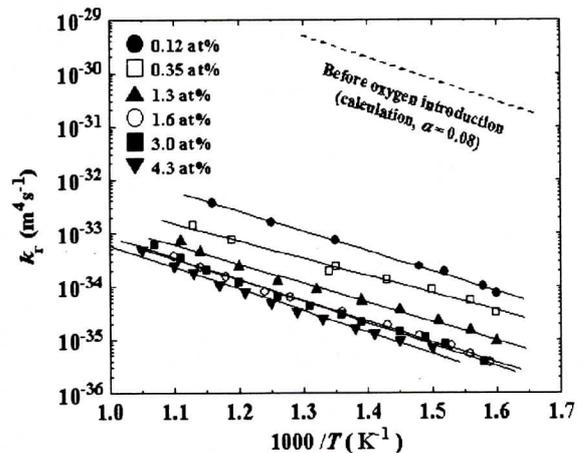


Fig. 33. Temperature dependence of surface recombination rate constant of deuterium at various bulk oxygen concentration

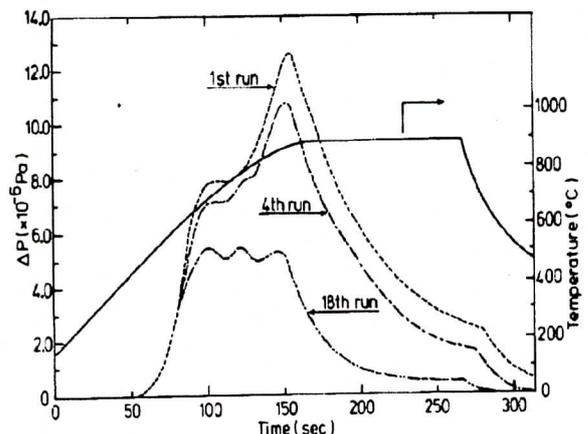


Fig. 34. Change in desorption spectrum of implanted deuterium with repeating implantation-desorption cycle

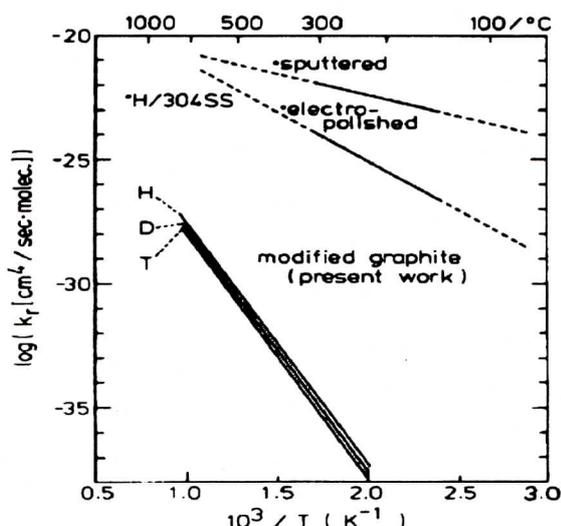


Fig. 35. Comparison of pseudo surface recombination factor, $k_s K^2$ evaluated from thermal desorption analysis

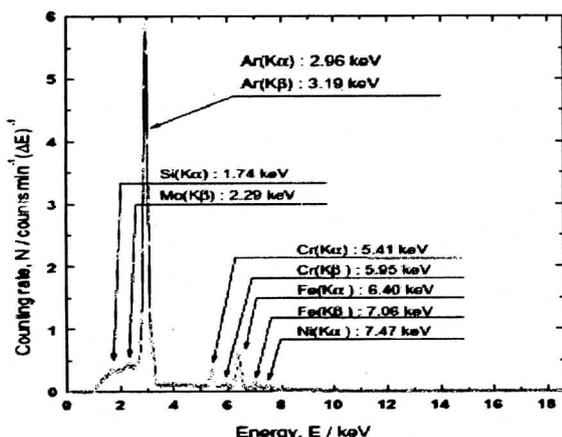


Fig. 36. X-ray spectrum observed for B/SS316 implanted with tritium

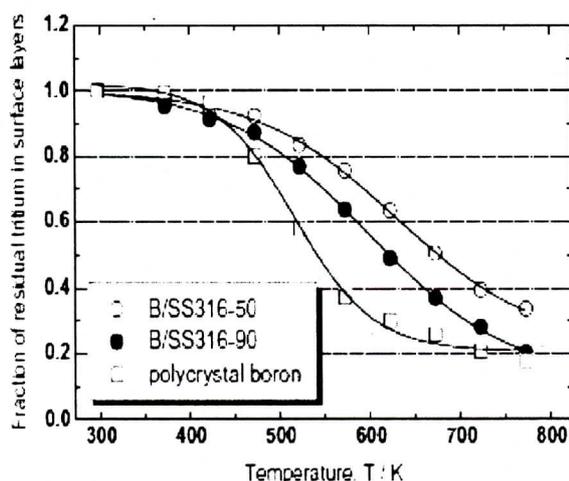


Fig. 37. Change in tritium inventory with isochronal heating of B/SS316 and boron samples

ズマ閉じ込め及び周辺プラズマ挙動の解明に大きな寄与を成したが、トリチウムの使用を想起するとその大きなトリチウムインベントリーが難題として立ちはだかつて来た。それを避けるために近年ではホウ素材料が注目されている。当センターでは核融合科学研究所・計画共同研究の下に核融合科学研究所、東京大学及び静岡大学との共同研究により、ホウ素材料におけるトリチウム挙動の研究に携わってきた。Fig.36 は固体中トリチウム検出用 BIXS 装置でみられたステンレス鋼上に成長させたホウ素膜中にイオン照射したトリチウムによる β 線誘起 X 線スペクトルの一例である [31]。図には雰囲気ガスとして用いた Ar, 及びホウ素膜の基盤のステンレス鋼の成分 (Fe, Ni, Cr, Mo) の特性 X 線並びに幅広な制動 X 線スペクトルが検出されている。Fig.37 はこの種のスペクトルの解析から得られたホウ素膜中のトリチウムインベントリーの温度変化を纏めたものである。純物質のホウ素に比べると本研究で調製したホウ素膜のインベントリーが高く出ているが、これは調製時に混入した酸素或いは炭素不純物によるものと考えられている [31]。なほこの種のスペクトル及び昇温脱離スペクトルの解析から、ホウ素からのトリチウムの脱離速度定数の決定やステンレス鋼基盤へトリチウムの侵入等に関して興味ある知見も得られており、実用化に向けての基盤構築が進んでいるが、それらの詳細は紙面の制約もあるため割愛する。

5.4.3. 低放射化材料 - Ti-V-Cr 合金

低放射化材料として注目されたい Ti-V-Cr 合金については、水素同位体の吸収、捕獲、再放出等の現象がトリチウム透過、インベントリー及び除去特性等が重大関心事である。当センターではこれらの現象と密接な関係を有する水素分子の捕獲確率について、合金化及び表面清浄度の影響を検討した。Fig.38 はその結果の一例で [32]、軽水素の捕獲係数に対する V-4%Ti 合金の表面組成と清浄度の影響を

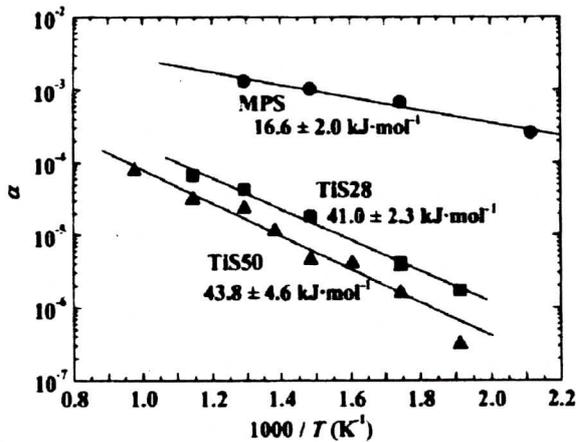


Fig. 38. Temperature dependence of absorption coefficient of H₂ for V-4%Ti alloy

調べたものである。図中 MPS, TiS28 及び TiS50 とは、それぞれ研磨面, 873 K 熱処理面 (TiS28) 及び 1273 K 熱処理面 (TiS50) で、TiS28 では Ti の表面濃度が 28%, TiS50 では 50% になっていることを示している。図の様に熱処理試料での捕獲係数は研磨面に比較して数桁小さく、且つ活性化エネルギーも大きくなっている。これは表面に Ti が偏析したためであるが、この表面偏析 Ti は酸化物状態で存在することが明らかとなっている。他方研磨面では表面に Ti は殆ど存在せず、V は金属状態に保たれている。即ち熱処理による捕獲

係数の減少は表面酸化によるものであるが、この現象はトリチウムの透過防止対策として有用であることを示唆している。

5.4.4. 室温近辺でのトリチウムの拡散係数の決定

固体中の水素同位体の拡散係数は、温度が比較的高く拡散が速い場合には、透過法や吸収・放出法等の一般的な方法により求められるが、温度が低く拡散が遅い場合には困難である。この様な場合には Gorsky 効果の利用や NMR 等により求められるが、測定は必ずしも容易ではない。トリチウムの場合には予めトリチウムを吸収させておいた試料のエッチングと放射能計測を併用する

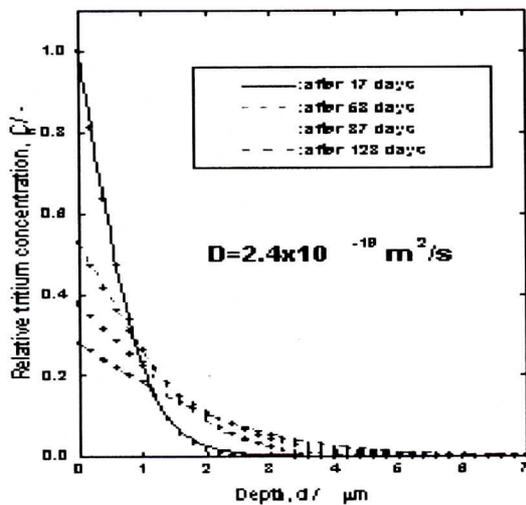


Fig. 39. Change in the depth profile of tritium at room temperature for tritium-ion implanted W (as-received) plate

ることにより、随時深さ方向分布を求めることが出来るので、その分布の経時変化から拡散定数を見積もることができる。但し、この方法ではエッチングの度毎に一つの試料を消費するので、同一の環境下でトリチウム吸収させた幾つもの試料を用意しなければならない。他方、当センターの開発になる BIXS 法によればスペクトルの解析からトリチウムの深さ方向分布を求められる。本法ではエッチング法とは異なり、試料に何の処理も施さず、そのままの状態ですペクトルを測定できるので、一つの試料でのトリチウム分布の経時変化を追跡できるというおきな利点がある。

この特長を生かして、これまで試みられたことの無い W 中でのトリチウムの室温における拡散係数を測定した。Fig.39 は W 試料片 (10 × 10 × 0.02 mm³) に 0.8% のトリチウムを重水素をイオン照射し、その後室温で保管し、所定の時間毎に取り出して BIXS スペクトルを測定し、深さ方向分布の変化を求めたものである [33]。図中の実線等が BIXS スペクトルの解析で求められた深さ方向分布であるが、時間と共にトリチウムが試料内部へと拡散してゆく様子が見られる。図中の点は半無限固体における拡散式によるもので、この場合拡散係数として 2.4 × 10⁻¹⁹ m²/s の値を用いると、図の様に実測結果と極めてよく

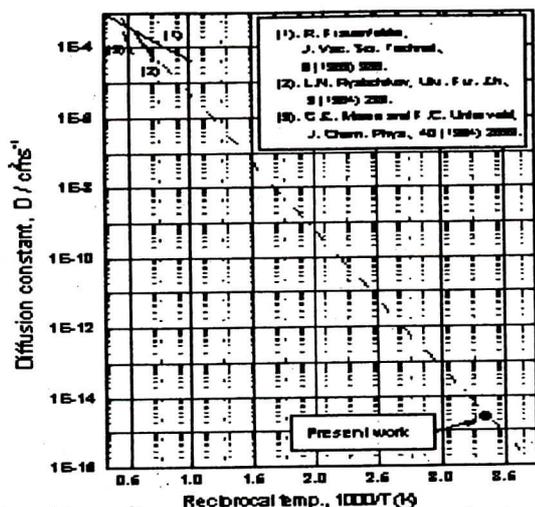


Fig. 40. Comparison of diffusion constant of tritium at room temperature determined by using BIXS method

分布を直接測定するので、表面効果を免れることが出来る。加えて、試料をある一定温度に保持する期間は任意に設定できるので、その温度での拡散係数が極めて小さくても問題とはならない。即ち、測定温度範囲を任意に設定することが可能となり、広い温度範囲での拡散係数の測定が可能となる。従って本法を他の系に適用することにより、これまで不確かであった拡散係数データを大幅に改訂できる可能性がある。

6. おわりに

「トリチウム科学センター」が設立された 1980 年以来、「水素同位体科学研究センター」に再編されて 5 年目の昨年までの活動を、技術開発及びその基礎となる現象に関する研究の視点からまとめてみた。技術開発については主として当センターの開発になるユニークなもの或いは発展性の大きなものを取り上げ、基礎的研究に関してはそれらに特に関係の深いもののみを取り上げた。従って本稿ではまったく触れていない研究課題もある。それ故まとめとしては不十分にならざるを得なかったが、それらについては別に纏めた記事があるのでそちらをご参照いただきたい [35 ~ 43]。またより詳細については個々の研究論文をご覧いただければ幸甚です。なほ 2004 年度までの報告は 5 冊の研究報告集にまとめられていますが [44 ~ 48]、水素エネルギーに関する研究のまとめは別の機会ゆづりたい。

振り返ってみれば、最初は手製のガラス製装置で始めたトリチウムガスの取り扱い研究も、金属製で超高真空仕様のより大型の装置で行えるようになり、また実験技術も格段に向上しているが、未解決の問題や手付かずに残されている課題も多々ある。また、研究室レベルの知見・技術と ITER の様な大型施設との橋渡しはまだまだか細く頑丈なものとはいえ、課題設定やデータ収集等に問題があるのが現状である。今後の一層密で双方向的な情報、人材、資源等の交換による改善に期待するところは大きい。また近年長足の発展を遂げている水素エネルギー関係の研究及び研究者との交流も、両分野における研究を大いに促進し、両者あいまって循環可能で環境に優しい水素同位体をエネルギー源とする「水素エネルギー社会」の実現に寄与するものと期待される。

謝 辞

一致する。Fig.40 はこの結果を従来の軽水素のデータと比較したものであるが、従来のデータより約 10 桁も小さな値が求められている。ちなみに BIXS 法で求められた室温におけるトリチウムの拡散係数は Ryabchikov による高温域での軽水素のデータ [34] からの外挿線近傍に位置する。

水素同位体の拡散係数は金属に限らず様々な物質に対して、多くの研究者によるデータが報告されているが、一つの物質に限っても大きなデータのばらつきが見られる。その一因は多くの場合表面効果であるが、他の大きな要因は測定温度範囲が狭いことである。

それに対し、本法ではトリチウムの深さ方向

学内共同教育研究機関として設立された当センターでは、当初より共同研究の輪を積極的に推し進めることが出来ました。また、学外からも多くのご支援を得ることが出来ました。ここにまとめた研究の大部分は、個々について記述はしておりませんが、学内及び学外からの共同研究の下に執り行われたものです。これまでに当センターの活動にご協力いただいた共同研究者各位並びに学部及び大学院学生諸氏に深甚なる謝意を表します。また、当センターの発展に深い関心を寄せられた関係各位に心より御礼申し上げます。

References

- [1] 松山政夫, 三宅均, 芦田完, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, トリチウム取扱い装置の設計、製作、および、その性能試験. トリチウム科学センター研究報告, 1 (1981) 15-24.
- [2] 松山政夫, 三宅均, 渡辺国昭, 加藤一真, 前川寛, 佐藤博夫, トリチウムによる電離箱の汚染 - 電離箱材料とトリチウムの化学形 -. トリチウム科学センター研究報告, 4 (1984) 13-22.
- [3] M. Matsuyama, K. Ichimura, K. Ashida, K. Watanabe, and H. Satoh, Contamination of ionization chamber due to tritium exposure. *Fusion Technol.*, 8 (1985) 2461-2466.
- [4] H. Miyake, Matsuyama, K. Ashida, K. Watanabe, and D.F. Cowgill, Tritium ad/absorption for some vacuum component materials having non-cleaned surfaces. *Ann. Rept. Hydrogen Isot. Centr.*, 10/11 (1991) 43-57.
- [5] Y. Torikai, A.N. Perevezentsev, M. Matsuyama, and K. Watanabe, Effect of water vapor on tritium decontamination of stainless steel 316. *Fusion Sci. Technol.*, 41 (2002) 736-740.
- [6] H. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe, and T. Takeuchi, Recovery and storage of tritium by Zr-V-Fe getters. *Fusion Technol.*, 8 (1985) 2407-2412.
- [7] K. Watanabe, W.M. Shu, E. Motohashi, and M. Matsuyama, Decomposition of methane on Zr-Ni alloys. *Fusion Engn. Design*, ol. 39-40 (1998) 1055 - 1060.
- [8] K. Watanabe, M. Matsuyama, K. Ashida, and H. Miyake, Alloying effect on a property of hydrogen gettering materials ; an empirical formula to estimate heat of hydride formation for metals and alloys. *J. Vac. Sci. Technol.*, A7 (1989) 2725 - 2729.
- [9] K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama, and K. Hasegawa, Zr-Ni alloys as candidate getter materials for tritium processing. *Fusion Engn. Design*, 18 (1991) 27 - 32.
- [10] M. Matsuyama, K. Watanabe, and S. Morozumi, Feasibility tests of tritium container packed with Zr₉Ni₁₁ alloy. *Ann. Rept. Hydrogen Isot. Centr.*, 10/11 (1991) 59 - 68.
- [11] R. Lässer, *Tritium and Helium-3 in Metals*. Springer-Verlag, 1989.
- [12] E. Glückauf and G. P. Kitt, Gas chromatographic separation of hydrogen isotopes. *Proc. Symp. Isotope Separation, Amsterdam 1957*, pp. 210 - 226, 1958.
- [13] S. Ueda, Y. Nanjou, T. Itoh, K. Tatenuma, M. Matsuyama, and K. Watanabe, Development of advanced column material for hydrogen isotope separation at room temperature. *Fusion Sci. and Technol.*, 41 (2002) 1146 - 1150.
- [14] M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, and Y. Honda, Hydrogen absorption by Pd-coated ZrNi prepared by using barrel-sputtering system. *J. Nucl. Mater.*, 320 (2003) 265-271.

- [15] 島寛之, 上田哲士, 赤丸悟士, 原正憲, 阿部孝之, 松山政夫, 渡辺国昭, 水素同位体分離カラム充填材用のPd被覆を施したMo粉末の試作. 水素同位体科学研究センター研究報告, 23 (2003) 9-15.
- [16] T. Abe, S. Akamaru, and K. Watanabe, Surface modification of Al₂O₃ ceramic grains using a new RF sputtering system developed for powdery materials. *J. Alloys and Compounds*, 377 (2004) 194-201.
- [17] 渡辺国昭, 松山政夫, 芦田完, 舒衛民, 原正憲, 田中るみ, 鈴木達志, 森雄一郎, 佐藤康士, 山口昇, 林茂男, 100Ciトリチウム実験装置の開発. 水素同位体機能研究センター研究報告, 17 (197) 27 - 42.
- [18] 松山政夫, 中谷秀夫, 山崎登志成, 渡辺国昭, 小容積電離箱による高濃度トリチウムのin situ測定. トリチウム科学センター研究報告, 9 (1989) 83 - 95.
- [19] M. Matsuyama, K. Watanabe, and T. Yamazaki, Improvement of bremsstrahlung counting method for measurements of gaseous tritium. *Fusion Technol.*, 28 (1995) 1497-1502.
- [20] M. Matsuyama, T. Murai, and K. Watanabe, Quantitative measurement of surface tritium by beta-ray-induced X-ray spectrometry (BIXS). *Fusion Sci. Technol.*, 41 (2002) 505-509.
- [21] K. Watanabe and K. Ichimura, Activation processes of Zr-alloy getters observed with XPS-SIMS-TDS. *Fusion Reactor Blanket and Fuel Cycle Technology, (Proc. Intern. Symp. Oct. 27-29, 1986, Tokai, Japan)*, pp. 229-232, 1986.
- [22] 渡辺国昭, Zr系ゲッターによる水素の吸着・吸収, 真空, 42 (1999) 1055-1063.
- [23] K. Watanabe, M. Hara, M. Matsuyama, I. Kanekane, and T. Kabutomori, Stability of ZrCo and ZrNi to heat cycles in hydrogen atmosphere. *Fusion Technol.*, 28 (1995) 1437-1442.
- [24] 未発表.
- [25] 安松拓洋, 松山政夫, 渡辺国昭, Pd - Pt 及び Pd-Ni 合金中における水素同位体の熱力学特性. 水素同位体機能研究センター研究報告, 18 (1998) 81 - 94.
- [26] Y. Jin, M. Hara, J.L. Wan, M. Matsuyama, and K. Watanabe, Isotope effects on hydrogen absorption by Pd-4at%Pt alloy. *J. Alloys and Compounds*, 340 (2002) 207-213.
- [27] 未発表.
- [28] R. Hayakawa, A. Busnyuk, Y. Hatano, A. Livshits, and K. Watanabe, Relation between recombination rate constant of deuterium at niobium surface and oxygen concentration in bulk. *Physica Scripta*, T103 (2003) 113 - 116.
- [29] K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, and K. Watanabe, Thermal desorption of hydrogen, deuterium and tritium from pyrolytic graphite. *J. Nucl. Mater.*, 128/129 (1989) 792 - 797.
- [30] K. Ashida and K. Watanabe, Analysis of thermal desorption spectra of hydrogen isotopes trapped in pyrolytic graphite. トリチウム科学センター研究報告, 5 (1985) 41 - 52.
- [31] S. Nakagawa, M. Matsuyama, H. Kodama, Y. Oya, K. Okuno, A. Sagara, N. Noda, and K. Watanabe, Behavior of tritium release from thin boron films deposited on SS316. *J. Nucl. Mater.*, 329-333 (2004) 904 - 908.
- [32] R. Hayakawa, Y. Hatano, A. Pisarev, and K. Watanabe, Barrier effect against hydrogen ingress by Ti segregating to surface of V-Ti alloy. *Physica Scripta*, T108 (2004) 38 - 41.

- [33] M. Matsuyama, T. Murai, K. YOSHIDA, K. Watanabe, H. Iwakiri, and N. Yoshida, Studies on retention of tritium implanted into tungsten by β -ray-induced X-ray spectrometry. *J. Nucl. Mater.*, 307-311 (2002) 729-734.
- [34] L. N. Ryabchikov, *Ukr. Fiz. Zh.*, 9 (1964) 293.
- [35] 渡辺国昭, 市村憲司, 松山政夫, トリチウムによる二次電子増倍管及び質量分析計の機能障害とその回復. トリチウム科学センター研究報告, 5 (1985) 1 - 13.
- [36] 渡辺国昭, 市村憲司, トリチウム貯蔵材としての zr-v-fe ゲッター. 固体物理, 20 (1985) 871 - 875.
- [37] 渡辺国昭, トリチウム取り扱い用真空装置. 真空, 29 (1986) 461 - 478.
- [38] 市村憲司, 渡辺国昭, ゲッターによるトリチウムプロセッシング. トリチウム科学センター研究報告, 6 (1986) 1 - 24.
- [39] 芦田完, 渡辺国昭, 核融合炉第一壁としての黒鉛. トリチウム科学センター研究報告, 7 (1987) 1 - 26.
- [40] 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学におけるトリチウム取扱技術の研究開発と今後の課題. トリチウム科学センター研究報告, 9 (1989) 1 - 21.
- [41] 松山政夫, 渡辺国昭, トリチウム安全取り扱い技術の最近の進歩. 水素同位体機能センター研究報告, 12 (1992) 1 - 22.
- [42] 松山政夫, 渡辺国昭, トリチウム計測技術. プラズマ・核融合学会誌, 70 (1994) 36 - 44.
- [43] 松山政夫, 水素同位体科学研究センターにおける最近のトリチウム研究. *J. Plasma Fusion Res.*, 78 (2002) 1301 - 1307.
- [44] トリチウム科学センター研究報告集 (1981 - 1985).
- [45] トリチウム科学センター研究報告集 (1986 - 1990).
- [46] 水素同位体機能研究センター研究報告集 (I)(1991 - 1995).
- [47] 水素同位体機能研究センター研究報告集 (II)(1996 - 1999).
- [48] 水素同位体科学研究センター研究報告集 (I)(2000 - 2004).