

技術報告

トリチウム曝露時にスペーサーとして用いられたタンタル線の除染

阿部信介, 松山政夫

富山大学 水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山県富山市五福 3190

Decontamination of Tantalum Wire Loaded with Samples as Spacer During a Tritium Exposure.

Shinsuke Abe and Masao Matsuyama

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama,
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received November 24, 2011; accepted March 9, 2012)

Abstract

A tantalum wire was contaminated with tritium unexpectedly generated during a tritium exposure experiment on ceramic materials. The amount of tritium retention in the tantalum wire was estimated to be 13.3 GBq, and 88% of this amount was recovered as tritium gas by heating at 943 K. After additional evacuation at the same temperature, a part of the wire was dissolved in an aqueous solution of hydrofluoric acid. The result showed that heating was able to decrease the residual amount of tritium in the tantalum wire finally to 564 kBq. Subsequently, a part of the tantalum wire was immersed in pure water for about one month to examine the effect of water decontamination. This removed 37% of the residual tritium in the tantalum wire. Altogether the contamination level decreased to 355 kBq, which was 2.7×10^{-3} % of the initial tritium amount in the wire.

1. 緒言

水素同位体科学研究センター（以下センター）の共同利用・共同研究において、高濃度トリチウムガスを用いた各種材料の曝露実験が多く行われている。トリチウムガス曝露実験において、実験者がセンター担当者に事前にタンタル線を用いることを知らせずに、試料間の接触を防ぐスペーサーとしてタンタル線を用い、曝露中にトリチウムガスの大部分がタンタル線に吸蔵されてしまうということが起こった。このような高濃度トリチウムによる汚染物が発生した場合、そのまま廃棄することは不可能であり、汚染物からトリチウムの回収および除染を行った上で廃棄する必要がある。今回、トリチウムを吸蔵したタンタル線からのトリチウムの回収及び除染を試みたので、ここに除染状況について報告する。

2. 実験方法

2.1 トリチウム曝露

トリチウムガスへの曝露は超高真空装置内で行われた。実験対象であるトリチウム曝露用の酸化試料と共に、直径が 370 μm 、重量 1.2335 g のタンタル線が真空装置に取付けられた石英製容器内に入れられた。トリチウムに曝露する前に室温から 50 K 刻みで 1023 K まで温度を上げて真空排気を行った。加熱排気後、トリチウムを貯蔵したゲッターを加熱して、所定圧のトリチウムガスを石英製容器に供給した。トリチウムへの曝露は 723 K で 5 時間行った。トリチウムガスへの曝露終了後、石英製容器の温度を室温まで低下させ、石英製容器内のトリチウムガスの圧力を測定した。その後、トリチウム曝露で用いたトリチウムガスをトリチウム貯蔵ゲッターに吸蔵させて回収を行った。ここで、本実験に用いたトリチウムガスは、D-T 混合ガスで T 濃度は 16.9 %、導入した圧力は 865 Pa だった。トリチウム濃度は松山らによって報告された小容量電離箱法を用いて測定した[1]。トリチウム曝露の開始時と終了後の圧力差よりタンタル線及び実験試料に吸蔵されたトリチウム量を見積もり、イメージングプレートによる像撮影より実験試料に吸着されたトリチウム量を見積もった。

2.2 BIXS の測定

トリチウム保持状況の定性分析と内部分布の検討のために、 β 線誘起 X 線測定法 (BIXS) による X 線の測定を行った[2]。まず初めに Ge 検出器の検出部付近に Ar ガスを満たした上、タンタル線をセットしてトリチウムの壊変によって放出された β 線によって誘起された特性 X 線および、 β 線の減速によって放出される制動 X 線を所定時間測定した。X 線測定は長さ約 1 cm に切り出し

た3片のタンタル線を平行に配置して測定を行い、その重量は0.0890 gであった。このような測定は、①トリチウムガス曝露後のタンタル線、②これを943 Kで加熱排気した後のタンタル線、及び③加熱排気による除染後229日経過したところで行われた。また、一方、加熱排気後のタンタル線を長さ約1 cm、重量0.0209 gを切り取り、水浸漬後及びこののち216日後経過したところでX線測定を行った。

2.3 加熱によるトリチウムの脱離

タンタル線に吸蔵されたトリチウムを可能な限り回収するために真空加熱を行った。加熱温度は873 Kから段階的に昇温し、各温度での脱離量が少なくなるごとに温度を上げた。最高温度943 Kで2時間保持し、タンタル線から脱離したガスの圧力を記録した後、ゲッターに吸蔵させるというプロセスを何度か行いトリチウムの回収を行った。脱離トリチウムの圧力が5 Paに満たなくなったところで、イオンポンプで連続的に3.5時間の加熱排気を行い、室温まで冷却した。

2.4 トリチウム量の測定

加熱によるトリチウムの回収及び真空排気を行った後、タンタル線中に残存するトリチウム量を評価するために、所定量(0.0029 g)のフッ化水素酸と硝酸の混合溶液でTaを溶解させ、この溶液にイオン交換水及び液体シンチレーターを混合してLSC-LB5で測定を行った。

2.5 水浸漬によるトリチウムの脱離

加熱排気を終えた後、水浸漬による更なるトリチウムの除染を試みた。タンタル線より0.0209 gを切り出し、1 mlのイオン交換水に室温で1日浸す。そのイオン交換水を液体シンチレーターと混合して測定溶液を調整し、液体シンチレーションカウンター(LSC-LB5)により水中へ移行したトリチウム量を測定した。このプロセスを何度も繰り返し、総水中移行量を求めた。

3.結果と考察

3.1 トリチウムの吸蔵

曝露開始時の圧力と曝露終了時の圧力の差よりタンタル線へのトリチウム吸蔵量を求めた。曝露開始時の圧力及び容積は867 Pa, 107.7 cm³で、終了時の圧力及び容積は24 Pa, 140.0 cm³であった。これらの条件より導入時の曝露容器内のトリチウム全量は13.7 GBqとなり、曝露終了時の試料セル内の残トリチウム量は0.495 GBqとなった。これらの差より、タンタル線内及び実験試料に吸蔵されたトリチウム量は13.3 GBqと見積もった。イメージングプレートによる像撮影の

結果より見積もられた実験試料に吸着されたトリチウム量は、トリチウムが含まれる厚さを β 線の平均飛程とした場合のトリチウム量は 80 kBq, 実験試料の中心まで一様にトリチウムが含まれているとした場合のトリチウム量は 0.47 GBq だった。圧力減少より求めたトリチウム吸蔵量に対して実験試料に吸着したと考えられるトリチウム量は最大でも 3.5% であるため、トリチウムの大部分はタンタル線に吸蔵されたことが確認された。

BIXS 測定から得られたタンタル線の X 線スペクトルを Fig. 1 に示す。X 線スペクトルの全てのピークは Ta 及び Ar の特性 X 線と同定された。Ar(K α), Ta(M α) および Ta(L α) 線のピークの計数率は、それぞれ 66.5 cpm, 223.3 cpm, および 96.4 cpm であった (Table 1 参照)。トリチウムより放射される β 線の Ta 中での最大飛程が約 300 nm であることから、Ar(K α)線は表面から約 300 nm の深さまでの表面層のトリチウムに起因するものである。また、質量減弱係数より求めた Ta(M α) および Ta(L α)線の脱出深さは、それぞれ 20 μ m, 170 μ m だった。ここで、脱出深さは X 線の強度が 1/10 になる深さとした。今回用いた Ta 線の直径が 370 μ m であることから、特性 X 線を検出できる有効体積は Ta(M α) および Ta(L α)線 で、それぞれ 20%, 99% となった。即ち、Ta(L α)線の強度変化を追跡することにより、タンタル線内のトリチウム量変化を評価し得る。また、強度は弱くなるが、Ta(L α)線よりもさらに高エネルギー側に Ta(L β 2)線が観測される。Ta(L β 2)線の脱出深さを計算すると 200 μ m となった。そのため、Ta(L β 2)線によってタンタル線の中心部までの影響を確認することができる。このタンタル線で Ta(L β 2)線の強度が十分に高いということは、中心付近までトリチウム量が多いことを示唆している。

Fig.1 の 1~14 keV の間に存在する約 7 keV をピークとするなだらかな山は β 線が減速した際に放出された制動 X 線である。そのため、制動 X 線は、タンタル線の内部から放射される X 線である。このタンタル線の制動 X 線の計数率は 1013 cpm であり、タンタル線内部のトリチウム量が多いことを表している。これは特性 X 線での考察と同じ結果である。

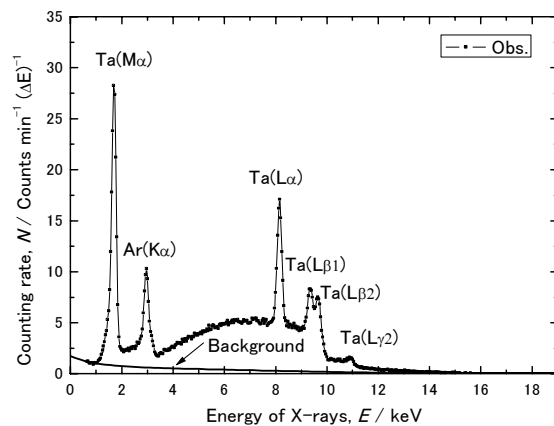


Fig. 1. X-ray spectrum observed for tritium absorbed tantalum.

Table 1. Peak intensity of Ta(M α), Ar(K α) and Ta(L α) determined from X-ray spectra

	Peak intensity (cpm)		
	Ta(M α)	Ar(K α)	Ta(L α)
After exposing to tritium	223.3	66.52	96.4
After evacuation by ion pump (943 K)	8.00	20.43	1.13
After water immersion	2.35	0.88	0.55
After 229 days from vacuum heating	4.14	9.33	0.99
After 216 days from water immersion.	1.77	4.02	0.43

3.2 加熱操作によるトリチウムの回収および除染

タンタル線内に吸蔵されたトリチウムの加熱法による回収および除染を試みた。まず、温度が 300 K 及び 973 K の場合のタンタルの平衡解離圧を見積もった。今回トリチウムを吸蔵したタンタル線の水素同位体/タンタル比を見積もると 0.01 となる。文献[3]より、組成の最も近い TaH_{0.05} の ΔH , ΔS を用いてそれぞれの温度での平衡解離圧を見積もった結果、300 K の時は約 58 kPa, 973 K の時は 94 kPa となった。温度を上昇させることによって平衡解離圧が上昇するため、加熱は内部の水素同位体を脱離させるのに有効である。Table.2 に加熱により脱離したトリチウムガスの総圧力より見積もったトリチウム回収量を示す。今回、トリチウムガスの回収操作は 38 回行った。その結果、総量として 11.7 GBq のトリチウムを回収することができた。吸蔵量と脱離量の差から求めた残存トリチウム量は 1.6 GBq であり、加熱によって少なくとも 87.8% のトリチウムを回収できた。最終的には圧力を測定できない程度 (<5Pa) の脱離になっていったため、943 K で加熱しながらイオンポンプで排気した。そのため、実際には回収した量以上のトリチウムが脱離している。加熱による回収操作からタンタル線中のトリチウム残留量を正確に評価することが困難であるので、フッ化水素酸による溶解法によって求めた。その結果、全トリチウム量は 564 kBq であった。

これは、ガス圧力より求めた残存トリチウム量、1.6GBq と比べて非常に少ない量である。この大きな差が生まれた理由は 2 つ考えられる。1 つは同時に曝露した実験試料へ吸着したトリチウム量である。もう 1 つは、最後に行った加熱排気によるものである。最初に、実験試料へのトリ

チウムの吸着について考える。イメージングプレートによって見積もられた実験試料へのトリチウム吸着量は、トリチウムが含まれる厚さを β 線の平均飛程とした場合には 80 kBq, 実験試料の中心まで一様にトリチウムが含まれているとした場合には 0.47 GBq であった。次にイオンポンプへの排気について考える。イオンポンプでの総排気量 Q ($\text{Pa}\cdot\text{l}$) は以下の式で表される。

$$Q = S \times P \times t \quad (1)$$

ここで, S (l/s):イオンポンプの排気速度, P (Pa), 試料セルの圧力, t (s): 排気時間である。排気速度は 5 (l/s), 試料セルの平均圧力は 2.5×10^{-5} Pa, そして排気時間は 12600 秒としてトリチウムのイオンポンプへの総排気量を求めると 0.29 GBq となった。実験試料への吸着量とイオンポンプへの排気量を合計すると, 最少で 0.29 GBq, 最大で 0.75 GBq となった。これは、ガス圧力より求めた残存トリチウム量, 1.6GBq と比較して最大に見積もった場合約 1/2、最少に見積もった場合 1/5.5 になる。

次に, 943 K で加熱排気を行った後のタンタル線の BIXS スペクトルを Fig. 2 に示す。なお, 測定試料は Fig. 1 と同一のものである。Ar($K\alpha$), Ta($M\alpha$)および Ta($L\alpha$)ピークの計数率は, それぞれ 20.4 cpm, 8.0 cpm および 1.13 cpm であった

(Table 1 参照)。加熱操作以降は Ta($L\beta_1$), Ta($L\beta_2$)および Ta($L\gamma$)といった高エネルギー側の特性 X 線は見られなかった。曝露直後に比べ, Ar($K\alpha$), Ta($M\alpha$)および Ta($L\alpha$)のピーク強度はおよそ 1/3, 1/30 および 1/85 に低下した。このことは, 表面層, 20 μm まで, 170 μm までの 3 つの領域で表面から深部に行くに従ってトリチウム量の減少が大きいことを示している。

また, 制動 X 線の計数率は 25.2 cpm と, 1/40 に減少した。制動 X 線はタンタル線の内部から放出されるため, 内部のトリチウム量が大幅に減少したことを意味する。

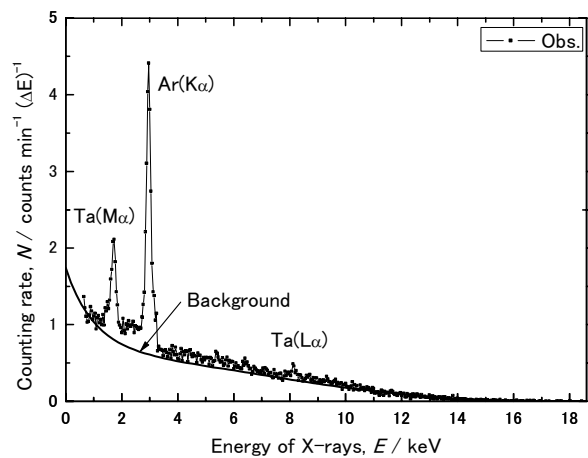


Fig. 2. X-ray spectrum observed for tantalum after vacuum heating.

Table 2. Amount of tritium recovered by heating from tantalum.

	Temperature / K				Total
	873	903	923	943	
Recovered amount / GBq	2.14	4.91	2.14	2.48	11.7

3.3 水浸漬

溶解法で測定された 564 kBq のトリチウムを含んだ重量 1.2335 g のタンタル線から 0.0209 g を切り出して水浸漬を行った。0.0209 g のタンタル線に含まれるトリチウム量は 9.56 kBq である。Fig. 3 に、加熱排気後に室温で水浸漬が終了した後 80 時間経過したタンタル線の BIXS スペクトルを示す。Ta(Mα), Ar(Kα) および Ta(Lα) ピークの計数率は、それぞれ 2.35 cpm, 0.88 cpm および 0.55 cpm であった (Table 1 参照)。水浸漬を行ったタンタル線で BIXS 測定に用いた重量は 0.0209 g, 吸蔵直後及び加熱脱離後に BIXS 測定に用いたタンタル線の重量が 0.0870g と、測定に用いた量が違うため、重量の変化を加味して水浸漬前後の BIXS 測定の結果をしてみる。水浸漬を行ったタンタル線の Ta(Mα), Ar(Kα) および Ta(Lα) ピークの計数率は 0.0870g のタンタル線があるとする、それぞれ 9.79 cpm, 3.67 cpm および 2.23 cpm となった。Ta(Mα) および Ta(Lα) の計数率は水浸漬前後ではほぼ同じであった。一方、Ar(Kα) ピークの計数率は、水浸漬することで約 1/6 に減少した。このことは、Ar(Kα) ピークに寄与する表面層のトリチウム量が減少し、また 20 μm までの Ta(Mα) に寄与するトリチウムの量はほぼ変わらないことを意味する。即ち、表面層のトラップサイトに捕獲されていたトリチウムのみが水に移行したことを示している。その際の水中への溶出量を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。トリチウムの総溶出量と浸漬時間の関係は以下の式でフィッティングできた。

$$A = \{ 2400 \times (1 - \exp(-t/70)) \} + \{ 2300 \times (1 - \exp(-t/1000)) \} \quad (2)$$

上記の式は約 200 時間で脱離が終わる成分と、少しずつ脱離が続く 2 つの成分で表現できる。前者は表面にあるトリチウムが脱離する成分 (Fig. 4 の破線)、後者が内部から拡散し水中へと移行する成分 (Fig. 4 の点線) ではないかと考えられる。また、図より明らかなように、750 時間の水浸漬除染で 3.6 kBq のトリチウムを除去することができた。このトリチウム量は、除去前に含まれていたトリチウム量 (9.56 kBq) の約 37% にあたる。

破線の成分は約 200 時間で上限に達するため、除染を促進するためには内部からの拡散によるものと考えられる成分の速度を促進する必要がある。水中への移行速度には内部からの拡散速度のみが影響していると仮定する。また、タンタル中の拡散係数は以下のような式で表される。

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで、 E_d は拡散の活性化エネルギー、 D_0 は無限温度での限界拡散係数で、 T は温度を表わす。この式をみると、温度の変化によって拡散係数が変化するため、加熱による効果を考える。水浸漬は室温(295K)で行った。これを例えば 323 K, 373 K で行った場合の変化を計算した。なお、 E_d は以下のような式によって求めた。

$$E_d = (3.7 - 1.6r) \times 1000 \quad (4)$$

ここで、 r は水素とタンタルの原子数の比 (H/Ta) である[3]。温度を室温から 323 K にした場合、拡散係数は 1.7 倍、室温から 373 K にした場合、3.7 倍となり、加熱による効果は数倍程度期待できることが予測された。

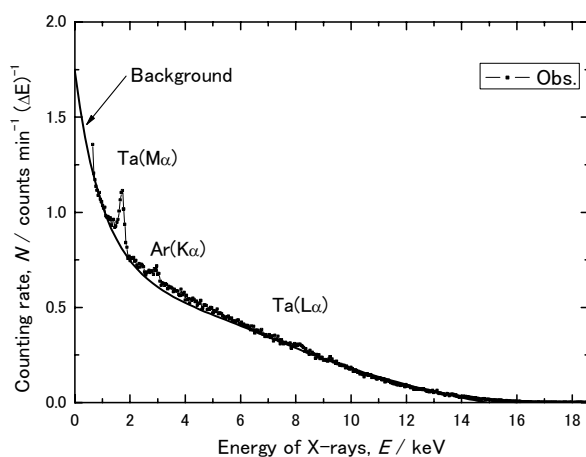


Fig. 3. X-ray spectrum observed for tantalum after elapsed of 80 hours from end of water immersion.

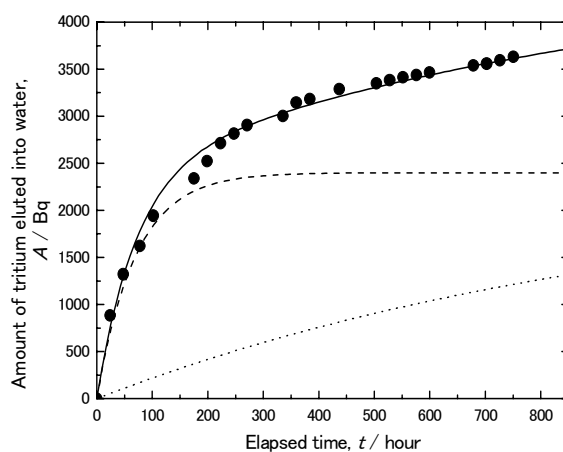


Fig. 4. Relation between immersion time of tantalum into water and amount of tritium eluted into water. The plots were fitted as solid line, which describes the sum of broken line and dotted line.

3.4 空気中保管

加熱排気から 229 日間空気中で保管した後の BIXS スペクトルを Fig. 5 に示す。Ta(Mα)および Ar(Kα)ピーク強度はそれぞれ 4.14 cpm, 9.33 cpm であった (Table 1 参照)。943 K での加熱排気直後のタンタル線と比較すると、ピーク強度は両ピークとも約 50%減少していた。

これは、表面層および 20 μ m までの層におけるトリチウム量の減少の割合が同じで、内部分布は加熱操作直後から殆ど変化しないことによると考えられる。

水浸漬を行ったタンタル線を 212 日間空気中で常温保管した後に BIXS 測定を行った結果を Fig.

6に示す。Ta(M α)およびAr(K α)ピークの計数率は1.77 cpm, 4.02 cpm だった (Table 1 参照)。水浸漬直後の BIXS スペクトルでは表面層のトリチウム量が減少し、内部のトリチウム量は水浸漬前と比べてほぼ変わらないという結果であった。この後、空气中で保管することにより表面層のトリチウム量が増加しており、20 μm までのトリチウム量はほぼ変わっていなかった。水浸漬により表面層のトリチウムが除去されても、長時間の経過で内部のトリチウムが拡散し、表面層のトラップサイトに捕獲されて表面層のトリチウム量が多くなったと考えられる。トリチウムに汚染されたステンレス鋼において、エッチングにより表面層のトリチウムを除去したステンレス鋼で同様の事例が鳥養らにより報告されている[4]。表面層のトリチウムを除染した金属に対して特別な操作をせずとも時間の経過と共に表面層のトリチウム量が増加するため、表面層の除染を行ったトリチウム汚染金属を長期間保管する際には表面の再汚染に対する注意が必要である。

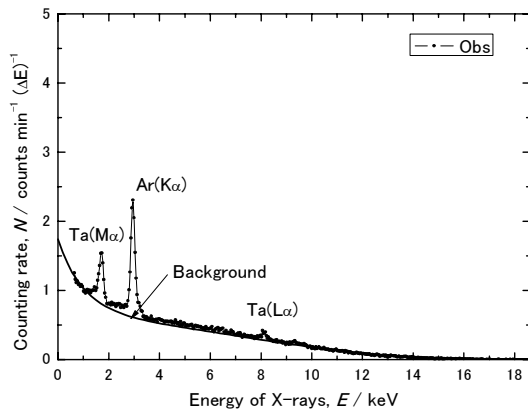


Fig. 5. X-ray spectrum observed for tantalum after 229 days from detritiation by vacuum heating.

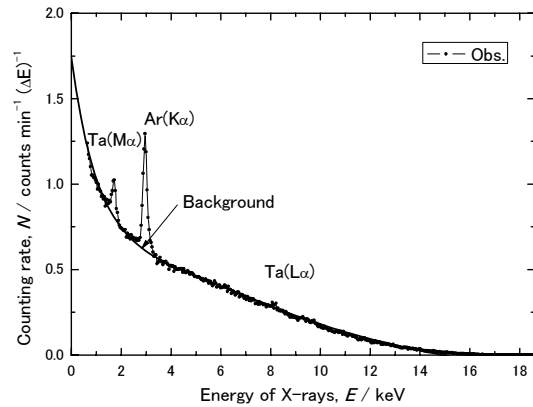


Fig. 6. X-ray spectrum observed for tantalum after 216 days from end of water immersion.

3.5 廃棄基準との比較

日本アイソトープ協会の廃棄基準では、回収容器1本(50 l)あたり、総量で400 MBqとなっている[5]。今回の回収操作及び加熱排気による除染では457 kBq/gまで除染することができたことから、今回発生したタンタル線の廃棄物の総量、1.2335 gでは564 kBqとなり、回収容器に廃棄可能になったと言える。

一方、イギリスにおける低レベル放射性廃棄物(β 核種)の基準と比較してみると[6]、その基準(Low Level Waste: LLW)は12 MBq/kgである。今回の943 Kで3.5時間保持という条件での除染では、457 MBq/kgまで除染できたが、この基準を満たすには更に1/40程度除去する必要がある。即ち、更に高温、長時間の加熱排気、あるいは他の方法を検討する必要があると考えられる。例えば、文献[6]で示されているような、水素による同位体交換反応を用いた除染も有効であると考

えられるため、今後の課題としたい。

4. まとめ

今回、高濃度のトリチウムで汚染されたタンタル線からのトリチウムの回収および除染を試みた。13.3GBq のトリチウムを吸蔵したタンタル線を加熱することで 11.7 GBq のトリチウムを回収し、これは吸蔵したトリチウム量の 87.8%に相当する。943 K で 3.5 時間加熱排気することで、残存トリチウム量を 564kBq まで除染することができた。この残存トリチウム量は吸蔵したトリチウム量 13.3 GBq の 0.004 %にあたり、回収終了後のトリチウム量 1.6 GBq の 0.04 %である。また、そのタンタル線を水浸漬することで残存トリチウム量の約 37%を除染することができた。BIXS スペクトルより、加熱による除染では内部のトリチウムを除去することができ、水浸漬ではタンタル線表面のトリチウムを更に除去できたことが確認された。水浸漬を行ったタンタル線を約 212 日間空気中で保管することによって、トリチウムの内部分布が加熱による除染を行った直後と同じような状態になることが知られ、保管に際して注意が必要である。

日本の廃棄基準と比較すると、十分に廃棄可能なレベルまで除染を行うことが出来た。しかし、日本の基準よりも厳しいイギリスの低レベル放射性廃棄物の基準と比較すると、除染は十分ではなかったため、さらなる除染方法の検討が必要である。

今回の事例が起こったのは、実験が始まるまでにタンタルが同時に封入されていることをセンターの担当者が知らされていなかったため、実験者及びセンター担当者間の打ち合わせの不足が原因である。今後このような事例を起こさないためにも、共同研究を行う際は実験者とセンター担当者間の打ち合わせを現在よりも緊密に行なっていく必要がある。

参考文献

- [1] M. Matsuyama and K. Watanabe: Fusion Eng. Des. **18** (1991) 91
- [2] M. Matsuyama, T. Murai, K. Yoshida, K. Watanabe, H. Iwakiri and N. Yoshida J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 729
- [3] W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, (“Metal Hydrides”, Academic Press, 1968)
- [4] Y. Torikai, D. Murata, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe, M. Matsuyama J. Nucl. Mater. **363-365** (2007) 462-466
- [5] 日本アイソトープ協会 RI 廃棄物の集荷について:
http://www.jrias.or.jp/index.cfm/6,1633,c,html/1633/20070529_panfu.pdf
- [6] A. N. Prevezentsev, A. C. Bell, J. Williams and P. D. Brennan Fusion Eng. Des. **83** (2008) 1364
- [6] A. N. Prevezentsev, A. C. Bell, J. Williams and P. D. Brennan Fusion Eng. Des. **83** (2008) 1364