

論 文

金属, セラミックス及び有機材料に対する
トリチウムの吸着(I)
——吸着量測定装置の性能試験——

松 山 政 夫・渡 辺 国 昭

富山大学トリチウム科学センター
〒930 富山市五福3190

Adsorption of Tritium on Metals, Ceramics
and Organic Materials (I)
——Performance Tests of the Counting Device——

Masao MATSUYAMA and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 25, 1987)

Abstract

Knowledge about the amount of adsorption and/or adsorption states of tritium in various materials is of great importance to the development of safety handling systems free from the serious contamination of tritium gas. The amount of tritium adsorbed on materials has been usually measured by an apparatus isolated from the tritium gas exposure system. Therefore, the amount of tritium observed deviates from the original value because of desorption into the ambient atmosphere and its reaction with atmospheric components. From this viewpoint, we developed a measuring system equipped with a small detector attached directly to the tritium exposure system, and examined performance of the system.

The detector employed in the present counting device was a hemispherical G-M tube covered with a tungsten mesh in place of a thin mica window. The efficiency of

the present counting device was remarkably affected by absorption of β -rays in the working gas (mixture of helium and 1% isobutane) and its geometrical configuration. These effects on the observed counting rate were checked by using a polymer source labeled with tritium. As a result, the efficiency significantly decreased with the absorption of β -rays in the working gas rather than as a result of its geometrical configuration. From the absorption curve, it was determined that the absorption coefficient of β -rays was 2.16 cm^{-1} for the ambient gas. From these results, the overall efficiency (F) was shown as $F = \exp(-2.46h)$, where h is the distance from the sample surface to the detector. The practical examination was carried out by using small nickel and iron plates exposed to tritium gas at room temperature. A great difference in the amount of adsorbed tritium between both metal samples was clearly recognized irrespective of the small surface areas less than 1 cm^2 . In addition, the results showed that the present counting device could measure the coverage less than 10^{-6} .

1. 緒 言

種々の材料に対するトリチウムの吸着に関する知見は、核融合炉における材料のトリチウム汚染の問題やトリチウムインベントリ-の評価などの検討を行う際に、基礎的データとして重要となる。材料汚染の問題は使用するトリチウム濃度あるいはトリチウム量が増大するに従ってより深刻になる。例えば、トリチウム取扱い装置に接続された分析装置の検出器材料に吸着したトリチウムは、検出器の性能を著しく低下させることがある¹⁾。また、取扱い装置材料の内壁にトリチウムが多量に吸着しているような場合には、装置の部品交換、配管の変更あるいは試料交換などの際、煩雑な除染作業を必用とし²⁾、また交換作業に際して出てくる汚染物の処理作業も煩雑となる。このようなトリチウムの接触による材料汚染の問題を根本的に解決するには、トリチウムを吸着しにくい材料が必要であるが、そのためにはまず既存の種々の材料に対するトリチウムの吸着量を測定する必要がある。

一定量のトリチウムに曝された材料に吸着しているトリチウム量を測定する場合、測定装置として通常 2π -ガスフローカウンターが使用される。しかし、一般にこのような放射能測定装置はトリチウムガスを接触させる装置とは別に組み立てられており、吸着量を測定するには試料を一度大気中に出した後、放射能測定装置に移さなければならない。このように試料が一度でも大気にさらされると、大気中での吸着トリチウムの脱離あるいは大気中の酸素や水蒸気との反応による吸着量の変化により、トリチウムの吸着挙動に関する正確な情報を得ることが困難となる。

吸着量測定装置の性能試験

このような観点より、本研究ではトリチウムガス接触装置に直接接続できる小型のトリチウム測定装置を設計・製作した。本装置の検出器は気体増幅型である。この装置は小型かつ測定原理が単純である利点を持つが、トリチウムの崩壊によって放出される β 線のエネルギーが極めて低いために、試料表面から検出器までの間の増幅ガスによる β 線の吸収および試料から検出器までの距離に依存する幾何学的因子などの影響によって、見かけの計数率が大きく変化する可能性がある。本報では、今回製作したトリチウム測定装置の計数効率に対するこれらの影響について調べた結果および二、三の応用例について報告する。

2. 実 験

Fig. 1 は製作したトリチウム測定装置の詳細図である。検出器としては、市販のG-Mカウンターに使用されている半円球型G-M管から雲母膜を取り除いたものを用いた。なお、本検出器の β 線の入射窓（直径5.0cm ϕ ）には、取り除いた雲母膜のかわりに金メッ

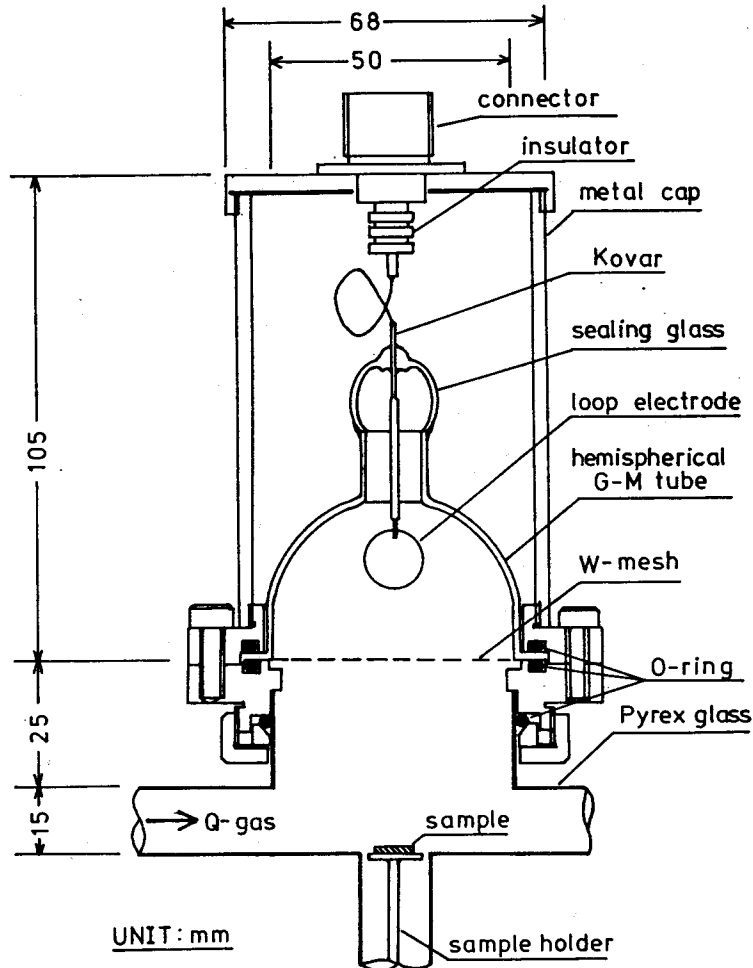


Fig. 1. Cross-section of the counting device.

キした $1.5\mu\text{m}\phi$ のタングステン線をメッシュ状(約5メッシュ)に取り付けた。これは雲母膜による低エネルギー β 線の遮蔽効果を排除し、かつ検出器の印加電圧特性を良くするためである。この検出器は外径 $5.0\text{cm}\phi$ のガラス管に接続されている。更にこの部分はトリチウムガス接触装置にバルブを介して接続されている。なお、トリチウムを吸着させた試料の支持台は、タングステンメッシュと試料との間の距離を自由に調節でき、支持台に乗せた試料が検出器の入射窓の中心にくるように製作されている。

このトリチウム測定装置の性能試験は、トリチウムで標識された $[^3\text{H}]$ -methyl methacrylateの円板状ポリマー線源(Amersham製)を用いて行った。なお、このポリマー線源の直径は 2.5cm 、厚さは 0.1cm で、比放射能は約 $500\mu\text{Ci/g}$ である。計数率を測定する際には、トリチウムに接触させる試料とほぼ同じ面積にするために、直径 0.95cm の穴を開けたアルミホイル(厚みは $28\mu\text{m}$)でポリマー線源を覆って使用した。検出器の増幅ガスとしてはQガス(ヘリウムとイソブタン(1%)の混合ガス)を用い、流量は約 150ml/min とした。

3. 結果および考察

Fig. 2は、Qガスを増幅ガスとして用いたときの印加電圧特性を示す。1300から1500Vの電圧領域で傾き1.2%のプラトー領域が見いだされ、当該検出器のプラトー特性は雲母膜が除去された場合でも、トリチウム計測に対して十分良好であることが知られた。この結果より、本研究では使用電圧を1370Vとして本測定装置の諸特性及び吸着量の測定を行うことにした。

Fig. 3はポリマー線源を用いて、タングステンメッシュから線源までの距離を変化させたときの計数率を示す。計数率は距離の増加とともに減少し、メッシュから線源までの距離が短い領域では、距離がわずか 0.1cm 増加しただけでも計数率は大きく減少した。このような計数率の減少は各種の因子によってもたらされる。即ち、線源から放出される β 線

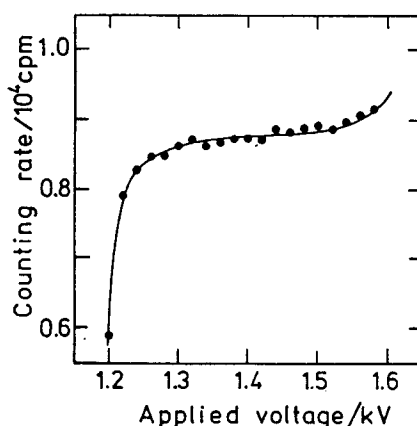


Fig. 2. Plateau curve of the hemispherical detector.

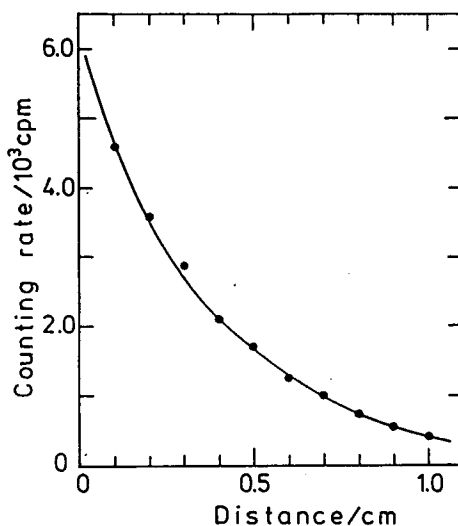


Fig. 3. Variation of the observed counting rate with the distance between the mesh and sample.

の数をD, バックグラウンドを差し引いた正味の計数率を N_t とすると, D と N_t との間には次のような関係が成り立つ。

$$\frac{N_t}{D} = G \cdot \delta \cdot F_w \cdot F_\tau \cdot F_B \cdot F_S \dots \dots \dots (1)$$

ここで, G は幾何学的因子と呼ばれ, 検出器の有効部分が線源に対して張る立体角に比例する因子である。更に, δ は検出器の固有の検出効率, 即ち検出部 (Fig. 1 のメッシュ上部の半円球型部分) で発生したイオン対の検出率, F_w は β 線が検出器にはいるまでの吸収に対する補正因子, F_τ は検出器および計数器を含む測定器全体の不感時間に対する補正因子, F_B は後方散乱の補正因子, F_S は線源の自己吸収の補正因子である。なお, N_t/D は, これらの補正因子をすべて含んだ計数効率を表す。これらの補正因子のうち, Fig. 3 にみられるような距離の増加に伴う計数率の減少に寄与する因子として, 本実験条件のもとではG及び F_w の2種類のみである。但し, 全ての補正因子を含んだ計数効率を求める際には δ の値も必要であるので, 本研究では以上の3因子について検討した。

幾何学的因子は, 線源から検出器までの距離, 線源の大きさ及び検出器の入射窓の大きさなどに影響される。このような幾何学的因子の大きさ(G), 即ち幾何学的効率の変化は一般に次式のように表される³⁾。ただしこの場合, 線源は 2π 方向に等方的に β 線を放射するものと仮定する。

$$G = 1 - \frac{1}{(1+\beta)^{1/2}} - \frac{3\beta\gamma}{8(1+\beta)^{5/2}} + \gamma^2 \left(\frac{5\beta}{16(1+\beta)^{7/2}} + \frac{35\beta^2}{64(1+\beta)^{9/2}} \right) - \gamma^3 \left(\frac{35\beta}{128(1+\beta)^{9/2}} - \frac{315\beta^2}{256(1+\beta)^{13/2}} + \frac{1155\beta^2}{1024(1+\beta)^{13/2}} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ただし, $\beta = (r/h)^2$, $\gamma = (d/h)^2$ で, r は検出器の半径, d は線源の半径, h は線源からメッシュまでの距離を示す。

Fig. 4 は, (2)式の r と d に当該検出器の半径及び線源の半径をそれぞれ代入し, h を 0 から 2.0cm まで変化させたときの幾何学的効率を計算した結果である。この減少曲線は, 変化させた h の測定範囲内ではほぼ指数関数となり, $G \cong \exp(-0.48 \cdot h)$ で近似できることが知られた。即ち, 幾何学的効率は距離の増大とともにほぼ指数関数的に減少し, 1.0cm はなれた点での幾何学的効率は約60%と見積られる。別の表現をすれば, 距離 h が 0.1cm と 1.0cm に対する幾何学的効率の比は 1.6:1 である。一方, Fig. 3 における同じ距離での

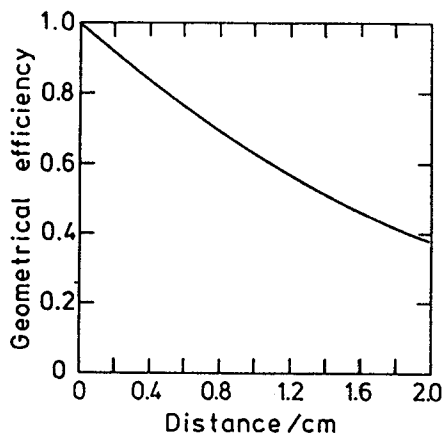


Fig. 4. Change in the geometrical efficiency with the distance between the mesh and sample.

計数率の比は約 11:1 で、幾何学的効率の変化に比べ極めて大きい。即ち、Fig. 3 で観測された計数率の減少は幾何学的効率の低下に起因する部分もあるが、それよりはむしろ検出器と線源とのあいだにある増幅ガスによる β 線の吸収が大きく作用していると考えられる。

Fig. 5 は線源からメッシュまでの距離に対して Fig. 2 に示した計数率の対数をプロット (A) したものである。(B) はこの計数率を Fig. 4 で求めた幾何学的効率で補正した値である。なお、各々の実線は各点の最小二乗法から得られた値を示す。図より明らかなように、(A) および (B) のいずれの計数率変化もよい直線性を示し、それぞれの計数率 N_A および N_B は次式のように表されることが分かった。

$$N_A = 6.18 \times 10^3 \exp(-2.64 \cdot h) \dots\dots\dots(3)$$

$$N_B = 6.10 \times 10^3 \exp(-2.16 \cdot h) \dots\dots\dots(4)$$

β 線の吸収による減衰は、一般に次式のような指数関数で表されることが知られている。

$$A = A_0 \exp(-\mu x) \dots\dots\dots(5)$$

ここで、A は吸収体の厚みが x の時の計数率、 A_0 は吸収体がないときの計数率、 μ は β 線が通る吸収体の吸収係数である。本実験における β 線の吸収体としては、線源と検出部との間に存在する Q ガスが考えられる。即ち、(5) 式における吸収体の厚み x は、線源からメッシュまでの距離 h に置き換えることができる。

(4) 式と (5) 式より、ヘリウムが主成分である Q ガス (密度: 0.185 mg/cm^3) に対する吸収係数 μ は 2.16 cm^{-1} であることが知られた。この値は、Dorfman⁴⁾ の電離箱による測定から得たヘリウム (密度: 0.178 mg/cm^3) に対する吸収係数 2.03 cm^{-1} とほぼ一致する。即ち、距離 h の増減に伴う N_B の変化は Q ガスによる β 線の吸収によるものであると結論できる。なお、両者の吸収係数のわずかな差は、Q ガス中に含まれるイソプタンの影響によるものと考えられる。

これらのことより、本装置によって測定される計数率 (N_A) と線源から放出される β 線の数 (D) との関係は、次式のような幾何学的効率の変化と Q ガスによる β 線の吸収割合の変化を表す 2 種類の指数関数で示されることが明かとなった。

$$N_A \cong D \exp(-0.48 \cdot h) \cdot \exp(-2.16 \cdot h) \dots\dots\dots(6)$$

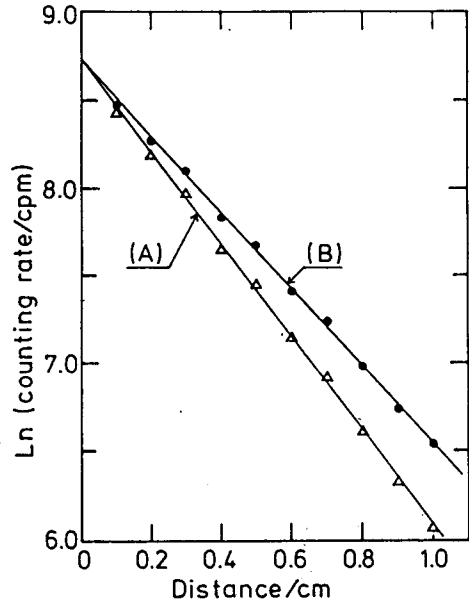


Fig. 5. Logarithmic plots of the counting rate against the distance between the mesh and sample: (A), the observed counting rate; (B), the counting rate corrected by the geometrical efficiency.

吸着量測定装置の性能試験

更に、Dを求めるには、(1)式で示したように、検出器の固有の検出効率 δ を知る必要がある。この δ を求めるために、崩壊数が予め検定された ^{147}Pm の標準線源（Amersham製：壊変率の測定誤差は $\pm 5.0\%$ ）を用いて計数率を測定した。なお、 ^{147}Pm は100%の β 壊変であり、 β 線の最大エネルギーは220 keV、半減期は2.623年である。また、半減期から計算された測定当日における放射能は $5.58 \times 10^{-10}\text{Ci}$ であった。測定に際して、標準線源は検出器から0.1cmの位置に設定した。得られた計数率は標準線源の壊変率と数%の誤差範囲内で一致した。以上より、本検出器の検出効率は約100%であり、当該トリチウム測定装置に対する全ての補正因子を考慮した計数効率は(6)式より、

$$\frac{N_t}{D} = \exp(-2.64 \cdot h) \dots \dots \dots (7)$$

で表される。

Table 1は、今回製作したトリチウム測定装置の応用例として、ニッケル及び鉄に対するトリチウムの吸着量を測定した結果を示す。各試料は予めエメリー紙で研磨したもので、幾何学的表面積は約 0.6cm^2 とした。なお、これらの値は4枚の試料についての平均値であり、各々の試料に対する値は約10%の誤差範囲内で一致した。この測定の際に用いたト

Table 1. Examples of the application of the present device to the adsorption of tritium on nickel and iron plates.

| Sample | Pressure (Torr) | Amount of tritium (dpm/cm ²) | Coverage of tritium |
|--------|-----------------|--|----------------------|
| Ni | 29.5 | 8.9×10^5 | 5.5×10^{-3} |
| Fe | 30.5 | 4.2×10^3 | 2.4×10^{-5} |

リチウムガス接触装置の詳細については別に報告する予定であるが、接触条件の概要は以下の通りである。使用したトリチウムガスは軽水素で60倍に希釈したものである。また、トリチウムガスの接触は室温（ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）で1時間とし、毎回の接触圧は約30Torrとした。

表より明らかなように、両金属のトリチウム吸着量には約200倍もの相違が見いだされた。このような大きな吸着量の差は、表面での吸着量の差⁵⁾のみならず、表面層近くに溶解したトリチウム量の差にも大きく影響されているものと考えられる。即ち、ニッケル及び鉄に対しては、水素の溶解度（ S_{Ni}, S_{Fe} ）は水素圧（P）及び温度（T）の関数として、それぞれ次式のように書けることが知られている⁶⁾。

$$\log S_{Ni} = -0.476 - \frac{645}{T} - \frac{1}{2} \log P \dots \dots \dots (8)$$

$$\log S_{Fe} = -0.205 - \frac{1500}{T} - \frac{1}{2} \log P \dots \dots \dots (9)$$

(8), (9)式のPとTに本実験でのトリチウム接触条件を代入して溶解度を求めると、 S_{Ni} および S_{Fe} はそれぞれ 1.6×10^{-3} および $3.8 \times 10^{-6}\text{cm}^3/\text{g-metal}$ となる。即ち、両金属に対する水素の溶解度には約400倍の差が生じることになり、このような差は本実験において得られた大きなトリチウム吸着量の差が表面層に溶解したトリチウム量の相違によるもの

であることを示唆している。

鉄に対するトリチウム吸着量を表面の鉄原子当りに換算した被覆率は、表に示したように 2.4×10^{-5} (T-atom/Fe-atom) と極めて小さい値となった。被覆率を計算する際の単位面積当りの鉄原子数⁷⁾は 1.63×10^{15} atoms/cm² とし、面積には幾何学的表面積を用いた。但し、真の表面積は幾何学的表面積よりも大きく、通常これらの比率は3~4である⁸⁾。即ち、実際の被覆率はこの値よりも更に小さくなり、本装置は 10^{-6} 以下の被覆率をも十分に測定可能であることが明らかである。

4. ま と め

トリチウムガスに接触させた試料表面に吸着したトリチウム量を測定するためのトリチウム測定装置を製作し、その性能を調べ、以下のような結論が得られた。

- 1) 市販の端窓形G-M検出器を用いて製作された小型トリチウム測定装置は、吸着トリチウムの in-situ 測定用装置として十分使用可能である。
- 2) 本装置におけるトリチウムの計数効率 $(N_t/D) = \exp(-2.64 \cdot h)$ で表されることが知られた。この指数関数的な距離依存性は、主としてQガスによる β 線の吸収によるものである。
- 3) 検出器の増幅ガスとして用いたQガスに対するトリチウムからの β 線の吸収係数として 2.16 cm^{-1} が得られた。
- 4) 本装置によれば 1 cm^2 以下の小表面積試料に吸着したトリチウムを被覆率にして 10^{-6} 以下まで測定可能である。

謝 辞

トリチウム測定用検出器の設計・製作に御協力いただいたアロカ(株)の佐藤博夫氏、前川 寛氏及び加藤一真氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 渡辺国昭, 市村憲司, 松山政夫, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 5(1985) 1.
- 2) J. L. Anderson, Proc. of the Japan-US Workshop on Tritium Technology, JAERI-M, 86-189, (1987), P. 43.
- 3) 田島英三, 「原子核物理概論」, (地人書館, 1963), P. 174.
- 4) L. M. Dorfman, Phys. Rev., 95(1954)393.
- 5) T. Kwan, J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., 1(1949)100.
- 6) W. M. Mueller, J. P. Blackledge, and G. G. Libowitz, "Metal Hydrides", (Academic Press, New York, 1968), P. 84.

吸着量測定装置の性能試験

- 7) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", (Academic Press, New York, 1975), P. 296.
- 8) 富永五郎, 熊谷寛夫, 「真空の物理と応用」, (裳華房, 1980), P. 150.