

ノート

燃焼法による黒鉛中のトリチウム・インベントリーの評価

芦田 完・松山 政夫*・渡辺 国昭*

富山大学放射性同位元素総合実験室

*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190番地

Determination of Tritium Inventory in Graphite by Combustion Method

Kan ASHIDA, Masao MATSUYAMA*
and Kuniaki WATANABE*

RI Lab., Toyama University,

*Tritium Research Center, Toyama University,

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1986)

Abstract

To measure tritium inventory in graphite, we developed a simple and reliable method by combining the combustion-liquid scintillation counting technique. Namely, the sample was burned in an oxygen flow and tritiated water which was produced was trapped by two water bubblers made of glass connected in series. The error of the measurements was within 5%. The tritium memory effect during the measurement series was negligible if the total amount of tritium handled was below 10^{-6}Ci . With the use of this method, the tritium inventory in graphite samples, which was prepared by use of ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$ nuclear reaction, was measured. It was revealed that most of the tritium trapped in the graphite was desorbed by the diffusion controlled process. In addition, it was observed that the diffusion rate was quite slow even at 1000°C : the diffusion coefficient was estimated to be $3.5 \times 10^{-13}\text{cm}^2/\text{sec}$ at 1000°C . This means that only about 30% of the recoil injected tritium desorbs due to heating at 1000°C for 1 hr.

大量のトリチウムを取り扱う場合には、その使用方法のみならずトリチウムの再利用、回収、廃棄等の観点から各種材料中に溶解・捕獲されているトリチウムの総量、即ちトリチウム・インベントリーの評価が重要な問題となる。とりわけ、核融合実験装置の炉壁材料におけるトリチウム・インベントリーの評価は燃料（重水素およびトリチウム）のリサイクルングに関連して必要不可欠な基礎データと言える。

筆者らはこれまでに核融合炉第一壁の有力な候補材料である黒鉛と水素同位体の相互作用について調べ、黒鉛中に捕獲された水素同位体の存在状態¹⁾、黒鉛中の水素同位体の熱脱離挙動とその脱離機構^{2,3,4)}、さらにイオン照射による黒鉛の照射損傷の詳細⁵⁾を検討してきたが、黒鉛中に捕獲された水素同位体の総量については正確な評価が困難であった。本報では、燃焼法と液体シンチレーション計数法を併用した黒鉛中でのトリチウム・インベントリーの定量方法の信頼性と、この方法による黒鉛中のトリチウム・インベントリーの評価および高温領域（ $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 以上）でも黒鉛中に残留するトリチウムの脱離過程について報告する。

試料は日本カーボン社製の熱分解黒鉛（PG-A, $40 \times 6 \times 0.5\text{mm}$ ）で、次の方法によりトリチウムを打ち込んだ。黒鉛を石英製のアンブルに入れ、 $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ の真空下 450°C で6時間加熱脱ガスした。その後室温まで冷却し、 380Torr の ^3He を導入してアンブルを封じ切った。このアンブルを日本原子力研究所、JRR-4号炉のTパイプ内で40分間中性子照射し、 $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$ 核反応により生成するトリチウムを黒鉛中に打ち込んだ。なお、この際の中性子束密度は $8 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。この黒鉛板を8等分して試料とした。なお、この核反応により生成するトリチウムの反跳エネルギーは、約 190keV である。

Fig. 1 に使用した試料燃焼装置の概略を示す。装置はパイレックスガラス製である。[A]の部分にタングステン電極（ $2\text{mm}\phi$ ）により保持された白金線（ $0.5\text{mm}\phi$ ）製のバスケット

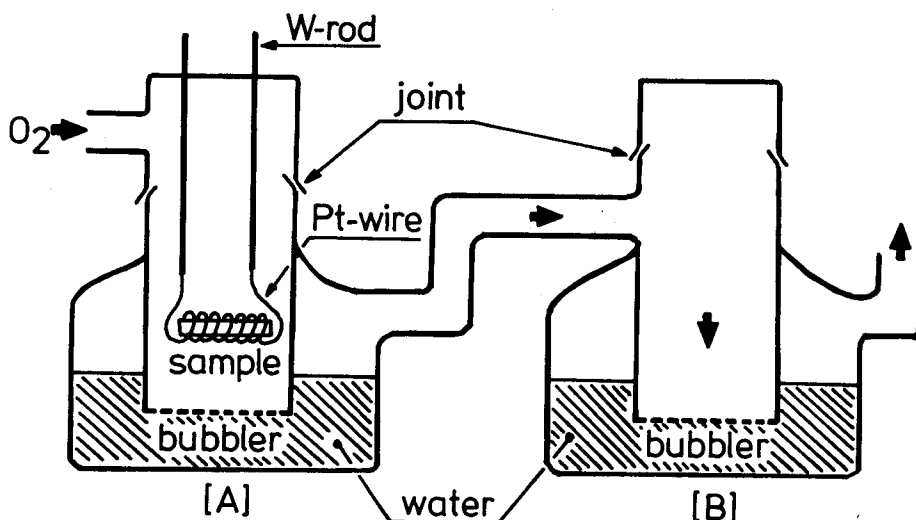


Fig. 1. Apparatus for combustion and trapping of tritiated water vapor.

トが取り付けられ、通電により試料を加熱・燃焼できる。燃焼に際しては、装置内に酸素ガスを流速約300cc/minで流して助燃および生成したトリチウム水蒸気のキャリアーガスとした。生成したトリチウム水蒸気は下部のバブラーにより蒸留水(100cc)中に導入し捕集した。さらにその後、[B]の部分で同様の捕集を行った。試料燃焼後、[A]および[B]の捕集水から1ccをサンプリングし液体シンチレーションカウンターにより試料中に含まれているトリチウムの総量を定量した。

実際に黒鉛試料を燃焼し、トリチウム・インベントリーの評価を行った結果、いずれの試料についても測定結果は $(2.38 \pm 0.12) \times 10^{-4} \text{Ci/g}$ となった。従って、燃焼・捕集後の液体シンチレーションカウンターによる測定では±5%程度の誤差範囲内で測定できることが知られた。この方法は、従来から用いられている酸による試料の溶解—液体シンチレーション計数法⁶⁾に比べ、操作は極めて簡単である上、廃棄物の処理も容易であり、かつ精度が高い。ちなみに、[A]の部分におけるトリチウム水蒸気の捕集効率率は98%以上であり、大半のトリチウムは第一段のバブラー内で捕集されることが知られた。さらに、装置内壁のトリチウムによる汚染、即ちメモリー効果は一回の測定におけるトリチウムの量が $1\mu\text{Ci}$ 程度なら装置を水で洗浄することで無視し得ることが知られた。

Fig. 2は試料をヘリウムガス中で時間を変え、1000℃で加熱処理を行った後燃焼法により黒鉛試料中に残留するトリチウムの量を調べた結果である。1000℃での加熱時間が長くなるのともなって残留するトリチウムの量は減少するが、7時間加熱しても全体のトリチウムの30%以上が依然として試料中に残留することが知られた。

筆者らはこれまでに、5keVで黒鉛中に打ち込まれたトリチウムの脱離スペクトルを調べ、脱離スペクトルは三つの成分よりなること、即ち、少なくとも三つの脱離過程が存在することを明らかにした⁷⁾。これらの中で低温側の二つの脱離過程(低温側から[I]および[II]と記す)は、二次の表面会合反応が律速であり、各々の脱離の速度定数は次のように表される。

$$k_{[I]}(T_2) = (2.0 \times 10^{-7}) \exp(-44 \times 10^3 / RT) \quad (1)$$

$$k_{[II]}(T_2) = (1.3 \times 10^{-3}) \exp(-59 \times 10^3 / RT) \quad (2)$$

ちなみに、これらの速度定数を用いて、脱離の速度式、 $v = k\sigma^2$ (σ :トリチウムの量)、から1000℃におけるトリチウムの脱離量を求めると、いずれの脱離過程においても数秒以内に全ての捕獲トリチウムは脱離することが知られた。即ち、Fig. 2におけるトリチウムの残

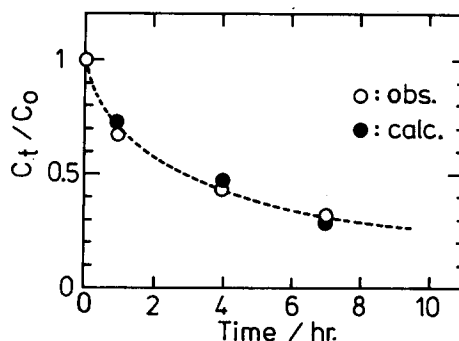


Fig. 2. Tritium inventory in graphite annealed at 1000°C for a given time.

留は上述の脱離過程以外の脱離機構を考えなければ説明できない。

Fowler らによれば⁹⁾、反跳により打ち込まれたトリチウムの脱離は次式により近似される。

$$\alpha(t) = 4/R \sqrt{(Dt/\pi)} \quad (3)$$

ここで、R は反跳トリチウムの飛程、D の拡散係数、t は等温加熱時間、 $\alpha(t)$ は時間 t における脱離トリチウムの比率である。ここで、黒鉛中での ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 核反応によるトリチウムの飛程は Schiøtt の近似から⁹⁾、 $3 \times 10^{-4} \text{cm}$ と求められる。Fig. 2 における実測値と(3)式を用いて最小二乗法により拡散係数を求めた結果、 $D = 3.5 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{sec}$ (1000°C) となった。なお、拡散過程の詳細、例えば拡散係数の温度依存性等は今後の検討課題である。

黒鉛中のトリチウムの拡散係数はいくつか報告されているが^{10,11,12,13)}、 1000°C における拡散係数は $10^{-9} \sim 10^{-15} \text{cm}^2/\text{sec}$ の範囲でかなりばらついている。これは、使用された黒鉛の結晶構造や配向性等が異なっているためと考えられるが、いずれにしても本報で求めた値はこの範囲内にあり、このことは Fig. 2 における残留トリチウムは拡散律速の脱離過程により脱離していることを示している。さらに、Fig. 2 より黒鉛中のトリチウム・インベントリーはその脱離に際して拡散過程が律速となるような捕獲種の量で決まり、非常に大きいと言える。

黒鉛はその低い原子番号、優れた熱的性質および加工性の観点から D-T 核融合実験装置の第一壁材料として注目されてきたが、その利用に際しては大きな化学スパッター率およびトリチウム・インベントリーに問題があるとされてきた。本研究の結果は、打ち込まれた大部分のトリチウムは黒鉛結晶内に極めて安定に捕獲されており、これを熱的に脱離させるのは困難であることを示している。従って、黒鉛第一壁のトリチウム・インベントリーを低減するためには熱脱離以外の方法、例えばイオン照射による同位体置換法¹⁴⁾、を用いるか、或は筆者らの提案しているような不純物修飾法^{15,16)}により熱脱離が容易になるように黒鉛材料そのものの自体の物性を改質する必要がある。

以上をまとめると

1. 本研究で開発した燃焼法によれば、黒鉛中のトリチウム・インベントリーを従来の酸による黒鉛の溶解法に比べて簡便でかつ高精度で評価できる。
2. 黒鉛中のトリチウム・インベントリーを決定する捕獲種の脱離速度は極めて遅く 1000°C 、7 時間の加熱後でも約 30% のトリチウムが黒鉛中に残留する。
3. 黒鉛を D-T 核融合実験装置の第一壁として使用するためには、その大きなトリチウム・インベントリーの低減方法の開発が重要な因子となる。

文 献

- 1) K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A1**(1983)1465.
- 2) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **111/112**(1982)769.
- 3) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *ibid.*, **128/129**(1984)792.
- 4) 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 真 空, **29**(1986)369.
- 5) K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., **137**(1986)288.
- 6) R. A. Causey, M. I. Baskes and K. L. Wilson, J. Vac. Sci. Technol., **A4**(1986)1189.
- 7) 芦田 完, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **5**(1985)31.
- 8) J. D. Fowler, D. Chandra. T.S. Elleman, A. W. Payne and K. Verghese, J. Am. Ceram. Soc., **60**(1977)156.
- 9) H. E. Schiøtt, Radiat. Effects, **6**(1970)107.
- 10) V. Malka, H. D. Rohrig and R. Hecker, Proc. Tritium Technol. in Fission, Fusion and Isotopic Appl., (1980)p.102.
- 11) R. A. Causey, T. S. Elleman and V. Verghese, Carbon, **17**(1979)323.
- 12) P. G. Fischer, H. Hecker. H. D. Rohrig and D. Stover, J. Nucl. Mater., **64**(1977)281.
- 13) M. Saeki, *ibid.*, **131**(1985)32.
- 14) D. K. Brice, B. L. Doyle and W. R. Wampler, *ibid.*, **111/112**(1982)598.
- 15) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *ibid.*, in press.
- 16) 芦田 完, 渡辺国昭, 真 空, in press.