

総 説

富山大学におけるトリチウム取扱い技術の 研究開発と今後の課題

渡 辺 国 昭・松 山 政 夫

富山大学トリチウム科学センター
〒930 富山市五福3190

Research and Development in Tritium Handling Techniques at Toyama University and Problems in Future

Kuniaki WATANABE and Masao MATSUYAMA

Tritium Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 25, 1989)

Abstract

The Tritium Reserch Center at Toyama University was established in 1980. Basic reseaches have been conducted in collaboration with TRC staffs and investigators of Toyama University and others to contribute the R&D for the safe handling of tritium in D-T fusion rectors.

Research on this topic can be roughly classified as follows:

- (1) Essentials in tritium handling techniques such as storage-supply-recovery, high/low level tritium measurements, and the separation/enrichment of tritium gas.
- (2) Material interactions with tritium such as contamination/decontamination, permeation and waste processing.

The results of these investigations are briefly described and problems for future study are indicated.

1. はじめに

1-1. トリチウム取扱い技術開発の意義

水素同位体の一つであるトリチウム(${}^3\text{H:T}$)の化学的性質は、軽水素(${}^1\text{H:H}$)および重水素(${}^2\text{H:D}$)と同じであるが、これらとは物理的に際だって異なる。即ち、トリチウムは β -崩

壊し、平均エネルギー5.7keVの電子を放出して ^3He に変化する¹⁾。このようなトリチウムの特徴により、トリチウムはその発見(1934年)以来今日に至るまで、おもに軽水素及び含水素化合物のトレーサーとして利用されてきた。

トリチウムをトレーサーとして使用する状況下では、微量のトリチウム(100 μCi 以下の使用であれば現行の放射線障害防止法の適用を受けない)の取扱い技術だけで充分であった。しかし、近年代替エネルギー開発の観点から、D-T核融合反応によるエネルギー供給が注目を浴び、核融合炉における燃料としてのトリチウムの取扱いが大きな問題となってきた。即ち、発電を目的とする核融合炉では、トレーサーとしての従来の使用量に比べ、 $10^6\sim 10^8\text{Ci}$ にも及ぶ大量トリチウムの取扱いが要求される。このような大量の放射性物質の取扱いに際しては、その安全性の確保が最重要課題となり、安全取扱い技術の確立が、核融合炉開発研究を進める上において必要不可欠となる。

一方、トリチウムと軽水素との質量比は3であり、他に較べて水素同位体は最も大きな質量比をもつ同位体である。このことは、同位体効果が現れ易いことを意味し、加えて三種の同位体の挙動を比較することが可能であり、水素同位体は同位体効果の実験的並びに理論的研究に最適である。又、 β 線により誘起される物質の変化(放射線効果)あるいは同位体効果と放射線効果の重畳した協力現象など新しい現象が見いだされる可能性も大きい。但し、この際には三種の水素同位体を同等の実験条件で使用する必要がある。このためには、実験の内容及び規模にもよるが、最低100Ci程度のトリチウムを安全に取扱う技術が確立されていなければならない。

即ち、大量トリチウムの安全取扱い技術の確立は、D-T核融合炉燃料に対する安全性の確保という技術的側面のみならず、同位体効果、放射線効果及び協力現象などを通じての新現象の探索および新領域の開拓にも貢献しうる。

1-2. 開発すべきトリチウム取扱い技術

トリチウムを安全に取扱うということは、トリチウムの使用開始から終了までの間で、取扱い装置からのトリチウムの散逸をできる限り防ぎつつ、一連の操作を完了し使用目的を達成することである。このような観点にたつて、トリチウムの取扱いに関連する開発すべき諸技術を列挙すると、

- (1) トリチウムガスの取扱い技術
- (2) 汚染及び透過防止技術
- (3) 除染及び除去技術
- (4) 廃棄物処理技術
- (5) 被曝管理技術

の5項目に大別できる。これらの5項目は、トリチウムの取扱い量(または使用量)に関係なく必ず必要となる技術である。但し、取扱い量が増加するに従って、より高いレベルの

技術が要求される。

本報では、トリチウム科学センターが1980年に設立されて以来、富山大学で行われた上記の各項目に対する研究・開発の概要および今後の課題について述べる。

2. 技術開発の経緯と現状

2-1. トリチウムガスの取扱い技術

2-1-1. 貯蔵－供給－回収

トリチウムは常温で気体であり、容器から散逸し易い。このため固体として貯蔵でき、かつ必要時には固体状態から容易に元の気体状態へ可逆的に変換できる技術を開発する必要がある。

これらの観点より、従来より水素吸蔵合金が注目されてきた。その一つとして、米国やヨーロッパ諸国においては、金属ウランを用いる技術が既に実用化されている。しかし、わが国では金属ウランは核燃料物質として法的に規制されており、その取扱いに際しては厳しい管理が要求されるため、通常の研究施設では使用し難い側面を有している。又、この材料は、微粉化や発火性などの問題も含んでいる²⁾。従って、金属ウランに代わるトリチウム貯蔵合金の開発が必要になる。

水素吸蔵合金をトリチウムの貯蔵材として利用するためには、その材料は一般に次のような特長を有することが要求される。

- (1) 水素吸蔵合金が本来的に有するトリチウムガスの吸収作用を発現させるための前処理操作、即ち、活性化処理が容易であること。
- (2) 常温でトリチウムガスを吸蔵させて貯蔵している状態で、固相と平衡にある気相のトリチウムガスの圧力が極めて低いこと。
- (3) 一方、トリチウムガスを吸蔵した水素吸蔵合金からトリチウムガスを供給する際、必要とする圧力のトリチウムガスを比較的低温で速やかに供給できること。
- (4) 実験終了後、供給したトリチウムガスを再び速やかに回収できること。
- (5) トリチウムガス中の不純物や真空装置内の残留ガスなどによる吸収速度の著しい低下がないこと、即ち、耐不純物特性がよいこと。
- (6) トリチウムを吸蔵した状態で、水素吸蔵合金が偶発的に大気にさらされた場合、吸蔵トリチウムの放出をもたらすような、急激な酸化による大量の発熱がないこと。
- (7) トリチウムガスの貯蔵－供給－回収サイクルを繰り返しても、水素吸蔵合金の貯蔵－供給時の平衡解離圧特性や回収時の吸収特性に劣化現象がみられないこと。
- (8) 貯蔵－供給－回収サイクルの繰り返しによる水素吸蔵合金の微粉化が起こらないこと。

これらの特性の中で基本となる現象は、トリチウムガスの吸収－脱離現象である。従って、トリチウムの貯蔵－供給－回収材料を探索するためには、まず水素吸蔵合金の活性化過程、

トリチウムガスの吸収-脱離の反応機構などを明らかにする必要がある。

このような観点より、当センターでは Zr 系合金をモデル材料に選び、活性化過程における合金化効果について検討を行ってきた。Zr 系合金の特徴の一つは活性化処理が極めて簡単なことで、単に真空中で加熱するのみでよい。Fig. 1 は、Zr 系合金の添加元素と活性化温度との関係を調べた結果である³⁾。合金を真空中で段階的に加熱排気した際、合金表面の特徴的な変化が観察される温度として、①表面に存在する成分金属酸化物が金属状態に転換され始める温度(T_1)および②成分金属が完全に金属状態に転換される温度(T_c)の 2 種類が見いだされた。なお、図中の "I" 印は合金の活性化温度(T_a)を表す。活性化温度は、真空条件や加熱時間にも依存するが、図より明らかなように、 T_c の温度変化と良く一致する。即ち、活性化は清浄な金属表面の出現によって達成される。これらの合金での清浄表面の出現は、一部は表面不純物の酸素及び炭素が、 H_2O 、 CO 、 CO_2 などの気体として脱離することにもよるが、大部分はこれらの不純物元素がバルク中に拡散して行くことによるものである。Fig. 1 に示した活性化温度に対する合金化の効果は、一つには真空加熱により生成した表面酸化物及び炭化物の安定性に、二つには表面からバルク中への酸素及び炭素原子の拡散の速さが合金化することにより変化するためと考えられる。Fig. 2

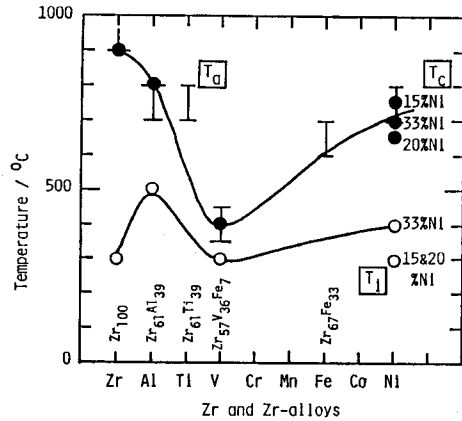


Fig. 1. Changes in the activation, initiation and completion temperature of Zr-alloys with alloying element.
I : activation temperature(T_a),
● : completion temperature(T_c),
○ : initiation temperature(T_1)

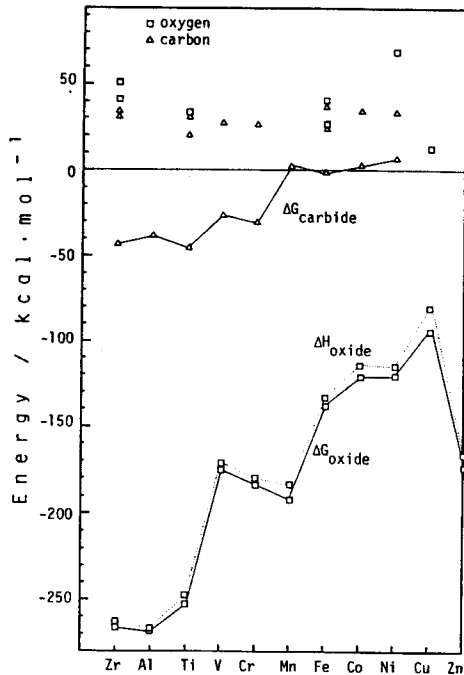


Fig. 2. Activation energy for diffusion of oxygen and carbon, and free energy and/or enthalpy change for oxide and carbide formation³⁾.

はこの様子を示したもので、Zr や Al では酸化物の生成自由エネルギーが最も大きく、容易に金属状態を得ることは困難であるが、Ni の酸化物は生成自由エネルギーが小さく、容易に還元され得る。同様な傾向は炭化物についても知られる。拡散の活性化エネルギーについては明確な傾向はみられないが、凹型に

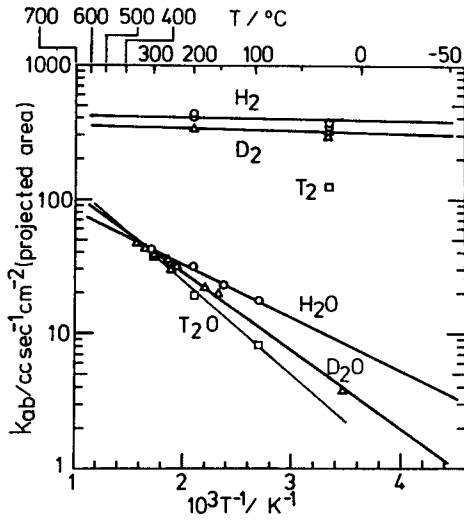


Fig. 3. Arrhenius plots of rate constants for absorption of hydrogen isotopes and isotopic waters for Zr-V-Fe alloy⁴⁾.

なっており、Niの値が最も大きい。即ち、ZrやAlではその酸化物や炭化物が安定であり分解され難くかつ拡散も遅いため、又、Niでは分解はしやすいが拡散は遅いため活性化温度は高くなり、Fig. 1で観測されたような凹型の傾向が得られたものと考えられる。

水素同位体や同位体水の吸収速度は接触圧の1次にしたがうことより^{4,5)}、これらの吸収過程は、表面に吸着した水素同位体あるいは同位体水の会合反応が律速である。この際の活性化エネルギーは、Fig. 3及びFig. 4に示すように極めて小さいので、吸収は非常に速やかに進行する。又、水素同位体の脱離過程は2次の脱離律速機構に基づく次式、

$$\ln(T_M^2 \sigma / \beta) = (E_d / RT_M) + \ln(E_d / R \nu_d) \quad (1)$$

に従う。なお、 E_d は脱離の活性化エネルギー、 T_M は脱離ピークのピーク温度、 ν_d は脱離の頻度因子、 σ は吸蔵量、 β は昇温速度およびRは気体定数を表す。即ち、水素同位体の脱

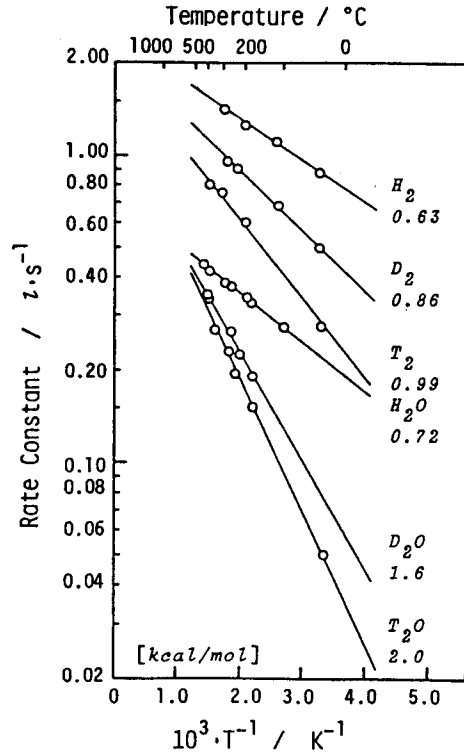


Fig. 4. Arrhenius plots of rate constants for absorption of hydrogen isotopes and isotopic waters for Zr-Ni alloy⁷⁾.

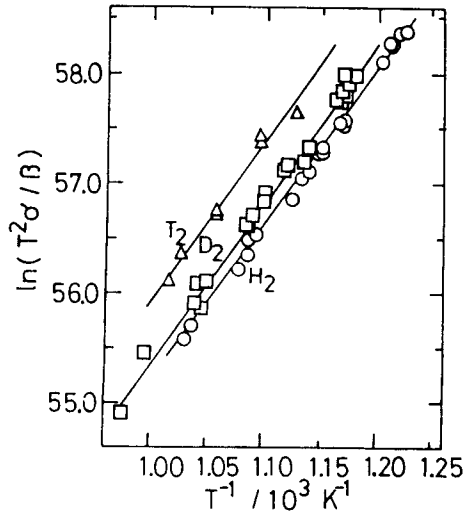


Fig. 5. Second order plots for the peak temperature of desorption of hydrogen isotopes on Zr-V-Fe⁶⁾.

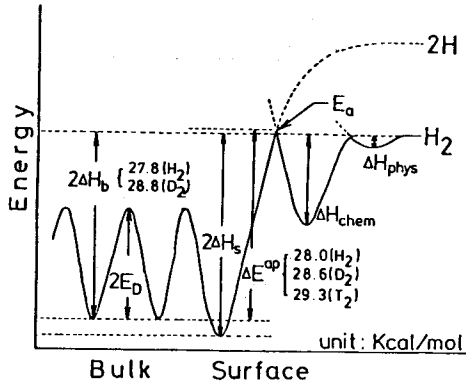


Fig. 6. Energy diagram of ab-/desorption of hydrogen isotopes for Zr-alloy⁶⁾.

離過程は表面での会合反応が律速である。Fig. 5 は(1)式にしたがって昇温脱離ピークを整理した結果である⁴⁾。これらの結果より、水素同位体の吸収-脱離過程のエネルギーダイアグラムを描くと、Fig. 6 のようになる⁶⁾。図から明らかなように、吸収と脱離の活性化エネルギーの差から水素吸収時のエンタルピー変化をも同時に知ることができ、これより一定の条件下における平衡圧を推定することが可能である。Table 1 及び Fig. 7 にこのようにして求めた吸収及び脱離の活性化エネルギー並びに吸収熱を他の研究者によるものと共にまとめてある⁷⁾。この図表より明らかなように、これらのエネルギー項に対する合金化効果は極めて顕著である。

この種の合金化効果は、合金化による材料の結晶構造並びに電子構造の変化と密接に関係するものと考えられるが、Fig. 7 のようなプロットでは合金組織とエネルギー項の変化との関係を知ることはできない。従って、トリチウム取扱い用として最適な水素化物生成熱(-ΔH°が25~26kcal/mol(H₂))を有する材料を見いだすためには、その指針となるべき何らかの理論式あるいは経験式が不可欠である。このような -ΔH°を示す水素吸蔵合金の探索指針として、次式に示すような金属及び水素の電気陰性度を用いた経験式が提出さ

れる。この種の合金化効果は、合金化による材料の結晶構造並びに電子構造の変化と密接に関係するものと考えられるが、Fig. 7 のようなプロットでは合金組織とエネルギー項の変化との関係を知ることはできない。従って、トリチウム取扱い用として最適な水素化物生成熱(-ΔH°が25~26kcal/mol(H₂))を有する材料を見いだすためには、その指針となるべき何らかの理論式あるいは経験式が不可欠である。このような -ΔH°を示す水素吸蔵合金の探索指針として、次式に示すような金属及び水素の電気陰性度を用いた経験式が提出さ

Table 1. Summary of activation energies and heats of absorption in the unit of kcal/mol for hydrogen isotopes and isotope waters⁷⁾.

Term	ΔE (absorption)			ΔE (desorption)			-ΔH (absorption)			ΔE (absorption)			Remarks (Ref.)
	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O	
Zr	19.2	19.2					30.6	30.6					M. Nagasaka <i>et al.</i> (Ref. 8)
							24.8	24.8					F. Ricca & Giorgi (Ref. 9)
							15.7						Mallett & Albrecht (Ref. 10)
							28.5						Gulbransen & Andrew (Ref. 11)
							27.7						Somono (Ref. 12)
							25.0						Tada & Huang (Ref. 13)
							21.8						Ells & McQuillan (Ref. 14)
							27.8	29.0					Present study
Zr-Al	1.4-4.6	3.3		30.4	31.3								A. Barosi (Ref. 15)
Zr ₆₁ Al ₃₉	0.74												H. F. Dylla <i>et al.</i> (Ref. 16)
Zr ₆₁ Al ₃₉							33.2	33.0					C. Boffito <i>et al.</i> (Ref. 17)
Zr ₆₁ Al ₃₉							33.4	33.2					R. J. Knize <i>et al.</i> (Ref. 18)
Zr ₆₁ Al ₃₉							32.0						A. Barosi (Ref. 19)
Zr ₅₇ V ₃₆ Fe ₇	0.01	0.01		28.0	28.6	29.3	28.0	28.6	29.3	1.8	2.7	3.2	Present study
Zr ₅₇ V ₃₆ Fe ₇							27.8	28.8					C. Boffito <i>et al.</i> (Ref. 17)
Zr ₅₇ V ₃₆ Fe ₇							28.4						C. Boffito <i>et al.</i> (Ref. 20)
Zr ₃₃ V ₅₇ Fe ₁₀							30.8						C. Boffito <i>et al.</i> (Ref. 20)
Zr ₃₃ V ₅₇ Fe ₁₀							34.8						C. Boffito <i>et al.</i> (Ref. 20)
Zr ₆₇ Ni ₃₃	0.63	0.86	0.99	29.6	30.0		29.0	29.1		0.72	1.6	2.0	Present study
Zr ₆₇ Ni ₃₃							29.0						SAES Getters S.p.A. (Ref. 21)
Zr ₈₅ Ni ₁₅	2.8	3.5		30.8	31.8		28.0	28.3					Present study
Zr ₆₇ Fe ₃₃							28.3						SAES Getters S.p.A. (Ref. 21)

た水素吸蔵合金の平衡解離圧とを比較した結果を示す²⁴⁾。これにより、 Zr_9Ni_{11} 合金での室温におけるトリチウムの解離圧は約 1×10^{-8} Torr となり、また解離圧が1気圧となる温度は約480°Cとなることがわかる。即ち、 Zr_9Ni_{11} 合金の水素化物の平衡解離圧特性はトリチウムガスの貯蔵-供給材としての要求をほぼ満足することが知られた²⁵⁾。上記のように、活性化温度及び解離圧を制御するための有用な指針及び候補材料が見いだされたが、実用化に際しては、上記以外の特性、即ち吸収速度、耐不純物特性、および微粉化対策に対する基礎的研究を更に進める必要がある。

2-1-2. 計測及び分析

高濃度のトリチウムガスを用いる実験では、トリチウムの完全閉じ込めの観点より、必然的に真空装置中で取り扱うが、その際の測定圧力範囲は、超高真空領域から1気圧付近までの広い範囲にわたる。このために、実験目的に応じた範囲のトリチウム圧を測定できる装置の開発が必要になる。

質量分析計はトリチウムの分圧、全圧及び化学形などを迅速に測定できる分析計であるが、この計測器で定量的測定をするためには、トリチウムに対する感度を予め知っておく必要がある。そのため、このような測定に広く利用されている四重極質量分析計に対する6種類の水素同位体分子の感度を測定した²⁶⁾。

Table 2は四重極質量分析計に対する相対感度(軽水素の感度を1とする)を表す。表より明らかなように、同位体分子の相対感度はほぼ1であるが、HD及び T_2 に対しては約1.1及び0.9である。即ち、これらの分子を含む試料気体を四重極質量分析計で定量分析するには、10%程度の補正が必要である。一方、四重極質量分析計では分解能などの動作条件により相対感度に変化することもあり得るが、Fig. 11に示されるように、条件をうまく設定すれば分解能を変えても相対感度は測定誤差

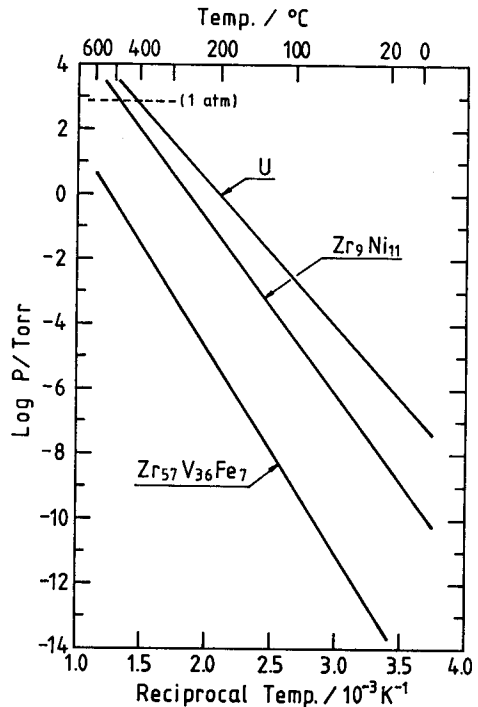


Fig. 10. Comparison of temperature dependence of equilibrium dissociation pressure.

Table 2. Relative sensitivities of quadrupole mass spectrometer for hydrogen isotope molecules²⁶⁾.

Species	Relative Sensitivity
H_2	1.00
HD	1.09 ± 0.06
D_2	0.99 ± 0.03
HT	1.06 ± 0.06
DT	0.96 ± 0.04
T_2	0.88 ± 0.03

の範囲内で一定である。即ち、同種の装置であれば表に示された相対感度の値が適用できる²⁷⁾。四重極質量分析計に対するこの種のデータは従来世界的に公表されたことはなく、四重極質量分析計によるトリチウムガスの定量分析精度が疑問視されてきたが、これにより充分に有効な手段であることが確かめられた。

その他、真空領域での圧力測定装置として、粘性真空計の1種であるスピニングローターゲージ²⁸⁾及び二次電子増倍管として広く用いられているセラトロン²⁹⁾の適用性が検討された。何れの測定装置もトリチウムの全圧あるいは分圧測定装置として有効であることが確認されている。

更に、 β 線は材料との相互作用によって低エネルギーの制動X線に一部変換されるが、この放射線を利用した高压領域でのトリチウム分圧の測定の可能性を検討した。その一例をFig. 12に示す³⁰⁾。これは、種々の肉厚のガラス管及びアルミニウム合金製の管(計測管)の中に一定量のトリチウムガスを封入して計測管表面から放出される制動X線の計数率が、トリチウム量に比例するか否かを調べた結果である。図のように、何れの計測管でも直線関係が見いだされ、制動X線法によりトリチウムガスの分圧を非破壊に測定できることを示

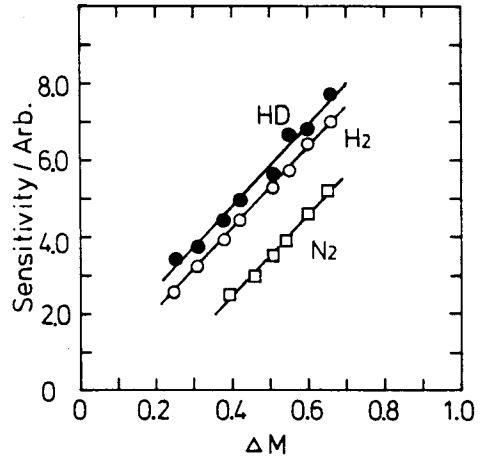


Fig. 11. Changes in the sensitivities of the quadrupole mass spectrometer with resolution(ΔM)²⁷⁾.

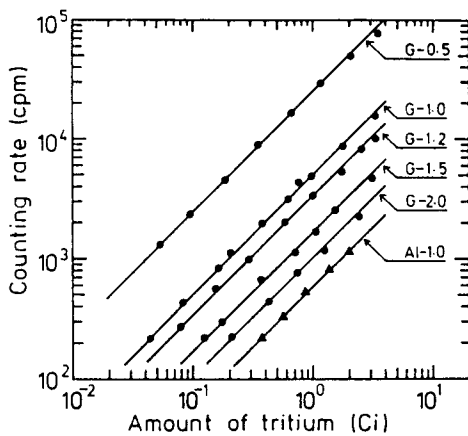


Fig. 12. The relation between the amount of tritium and the counting rate for aluminum alloy tube and glass tubes with various thickness³⁰⁾.

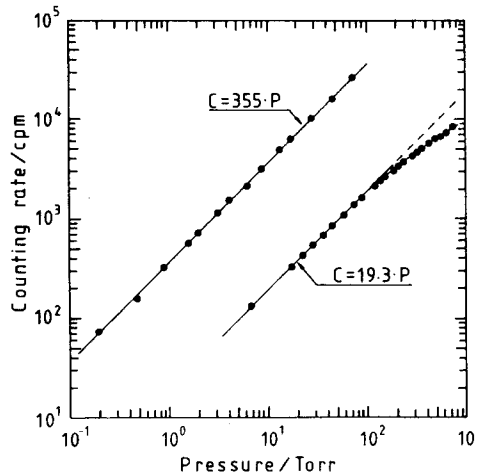


Fig. 13. Correlation between the bremsstrahlung counting rate(C) and the total pressure of the sample gas(P)³¹⁾.

している。Fig. 13は、内径8 mm、肉厚1 mmのガラス製計測管を用いて、測定可能な圧力範囲を調べた結果である³¹⁾。なお、測定には2種類の濃度のトリチウムガス、即ちトリチウム原子の割合が85%及び4.5%のトリチウムガスが用いられた。何れの場合も、約100Torr以下の圧力領域で計数率とトリチウム圧との間に比例関係が見いだされる。一方、低圧側でのトリチウム分圧の測定限界は、 10^{-2} Torrのオーダーになることが知れる。これらの測定上の限界は、制動X線検出器の改良と共に、計測管材料の開発によっても向上させ得る。例えば、後者については計測管材料の厚さを薄くすることによって10倍程度の感度の向上は可能であるが³²⁾、数 μ mの金メッキを施したベリリウム製計測管を用いると、Fig. 13に示した感度を1000倍以上改善し得る。即ち、本法は、1気圧付近から 10^{-5} Torr程度までのトリチウム分圧の非破壊かつ *in situ* 測定の可能性を持つことが明かとなった。

他方、気体状態のトリチウム圧の測定法とは別に、トリチウムの吸着に伴う材料汚染やトリチウムインベントリーを評価することも安全取扱い上の重要な問題であり、トリチウムの吸着量の測定方法の開発が必要である。この目的のために開発した小表面積試料のトリチウム吸着量測定装置の概略図を Fig. 14

に示す³³⁾。本装置は半円球型の窓無し G-M 計数管を利用し、トリチウムガス接触装置に直接接続されている。従って、測定試料をトリチウムガスに接触させた後、大気にさらすことなく、吸着量の測定が可能である。この装置の性能を確かめるために測定を行った一例を Table 3 に示す³³⁾。表より、本装置の測定限界は、トリチウムの被覆率換算で約 10^{-5} である。但し、この値は、試料の幾何学的表面積に基づいて計算された被覆率であり、金属の粗さ係数を考慮するならば、測定限界は 10^{-6} 以下になると見積られる。即ち、本装置は 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換算して 10^{-6} 以下まで *in situ* に測定可能であり、表面汚染の有無のみならず、吸着-溶解現象の基礎的研究にも極めて

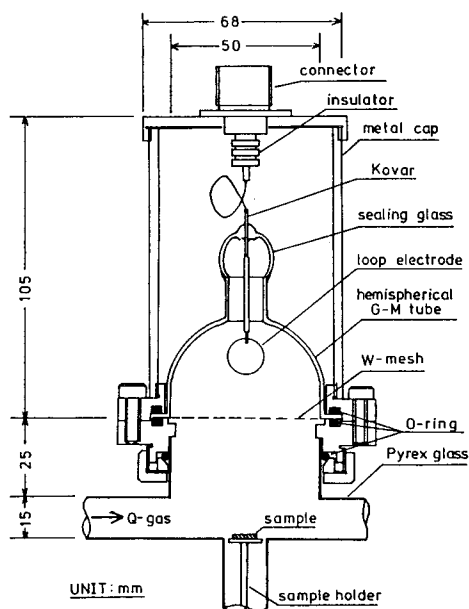


Fig. 14. Cross-sectional view of in-situ counting device developed to measure the amount of adsorption of tritium on various materials³³⁾.

Table 3. Examples of application of the present device to the adsorption of tritium on nickel and iron plates³³⁾.

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}

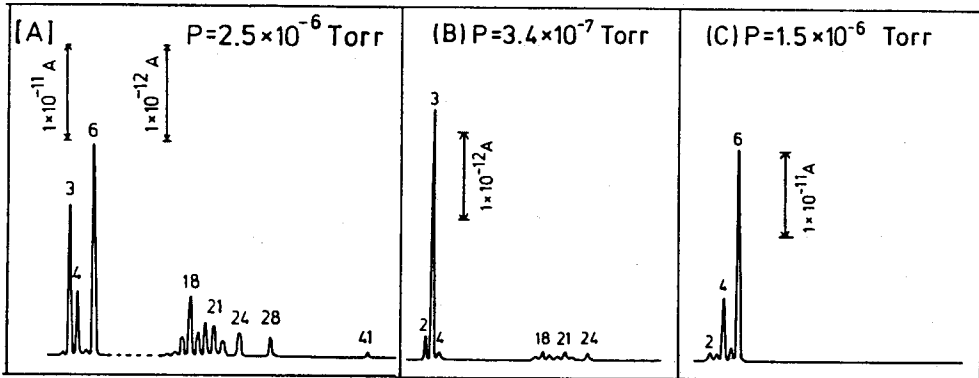


Fig. 15. Purification of tritium gas by Zr-V-Fe: mass spectra of (A) as-received tritium gas, (B) residual gas after the absorption by Zr-V-Fe, and (C) tritium gas released from the alloy by heating³⁴⁾.

有用な装置である。

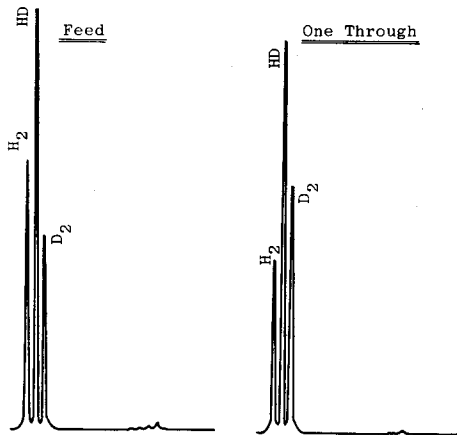


Fig. 16. Mass spectra of H_2 - D_2 gas mixture before and after the once through gas transport in the separation column with Zr₂Ni getter held at liquid nitrogen temperature³⁵⁾.

2-1-3. 精製-濃縮-分離

純粋なトリチウムガスを調製したとしても、 β 崩壊によりトリチウムガス中には、崩壊生成物である 3He の他に、 β 線誘起の表面反応によるトリチウム水あるいはトリチウム化メタンなどが不純物として必ず混入してくる。

3He の割合は、崩壊定数から計算すると、1年間で約5%になる。このような不純物を取り除くための簡便な方法の一つとして、水素吸

蔵合金を利用する方法を検討した³⁴⁾。Fig. 15は、 3He 、同位体水及びトリチウム化メタンなどの不純物を含むトリチウムガスをZr-V-Fe合金に吸収させた場合、合金から再放

出される気体はトリチウムを含む水素同位体のみであることを示している。即ち、本法はトリチウムガス中の水素同位体以外の不純物を分離する方法として極めて簡便かつ安全な方法であると考えられる。

水素同位体の分離には、物理的あるいは化学的過程で現れる同位体効果を利用する様々な方法が開発されているが、本学では実験室規模でも使用し得る新手法の開発研究が行われた。Zr系合金に対する水素同位体の吸収-脱離過程での同位体効果を利用する方法はその一例である。Fig. 16にZr₅₇V₃₆Fe₇及びZr₆₇Ni₃₃合金を用いて、水素同位体の分離を試みた一例を示す³⁵⁾。Zr₅₇V₃₆Fe₇合金から供給された水素同位体中の重水素濃度は、液体窒素温

度に冷却された $Zr_{67}Ni_{33}$ カラムを1回通すことによって増大する。この結果は $Zr_{67}Ni_{33}$ のカラムを何回か通すことによって水素同位体を分離することが可能であることを示している。本法はエネルギー消費が少なく、かつ分離しようとする気体の大部分が常に水素吸蔵合金中に存在しているので、その安全性がきわめて高いという特長を有している。

その他、水素同位体を分離する目的で、膜分離法及び熱拡散法が検討された。前者では、有機膜に対する水素同位体の溶解度係数、拡散係数及び透過係数³⁶⁾などの基礎的知見を得ると共に、有機膜に金属を100 Å程度蒸着することによって、不活性気体の透過が完全に阻止され³⁷⁾、水素同位体との分離が容易にできることが明らかにされた。後者では、最も効率的な熱拡散用分離管を設計するための最適条件が検討され、分離係数を求めるための Waldeman の改良式に代入する2つのパラメータが決定された³⁸⁾。

一方、全く新たな方法として光触媒反応による水の分解反応を利用する化学的方法によるトリチウム水の分離・濃縮も検討された。この反応における同位体効果を調べた結果の一例を Fig. 17 に示す³⁹⁾。なお、この実験で用いられた光源は重水素ランプで、光触媒として0.6wt%Pt/TiO₂を用いた。この図より、水素同位体の初期生成速度の比(H_2/HT)は液相の濃度比よりも大きく、分離係数は 15.4 ± 0.2 に達することが知られた。

2-2. 汚染及び透過防止技術

2-2-1. 金属材料への吸着と溶解

金属材料へのトリチウムの吸着及び溶解は、装置の汚染、装置からの透過及び材料中におけるトリチウムインベントリーの増加の直接的原因であり、その際のトリチウムの挙動を明らかにすることは重要な課題である。

一般に、金属製真空装置用材料として、ステンレス系材料が用いられるが、このような材料にトリチウムガスを接触させると、材料内部への溶解・拡散と同時に透過が起こる。特に、材料が高温で使用される場合は顕著となる。Fig. 18に、低炭素のSS-304Lに対するトリチウムの透過係数を測定した結果を示す⁴⁰⁾。この図によって、500°C以上の高温状態に材料がさらされた場合には、その際の透過量を無視できなくなる可能性が示されている。例えば、500°Cのトリチウムを閉じ込めたステンレス材料の両側でトリチウムの差圧が10 Torr あり、表面積が100cm²で厚みが1 mmであるとすると、定常状態での透過量は約15mCi/

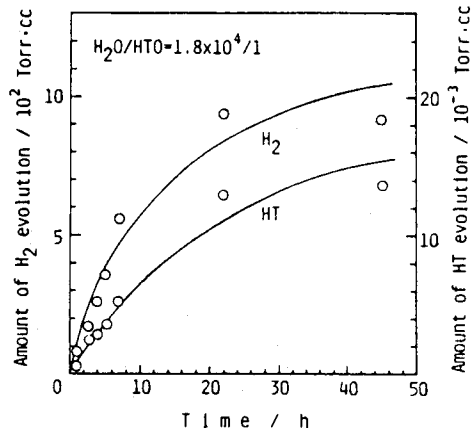


Fig. 17. Time-course of H₂ and HT evolution from H₂O-HTO system by a photocatalytic reaction³⁹⁾.

min に達する。従って、このような材料を高温で使用するには、何らかのトリチウム透過防止策を施す必要がある。

また、トリチウムの透過場所あるいは吸着サイトの識別も、それらの防止には重要である。この種の同定にはオートラジオグラフが有力である。この手法により、Ni 及び Cu-Ni⁽⁴¹⁾ や Fe⁽⁴²⁾ に対するトリチウムの吸着サイトが調べられ、金属表面の結晶粒界に沿ってトリチウムが多く吸着していることが明らかにされた。

Table 4 は、ステンレス系材料に対するトリチウムの吸着量の測定結果を示す⁽⁴³⁾。なお、この表にはステンレスの成分であるニッケル及び鉄並びに比較のために表面改質を施したステンレスおよび窒化ホウ素に対する結果も併せて示されている。この表より明らかなように、鉄やステンレスに対するトリチウムの吸着量はニッケルの約 1/100 であるが、これを更に陽極酸化法(SS-304/P)あるいは窒化ホウ素を熱処理によって析出させる(SS-304/BN(H))等の方法で不活性化させると、通常のステンレス系材料よりも更に 1/100 程度に減少させ得ることが明らかとなった。即ち、この種の不活性化処理により装置の汚染及びトリチウムの透過などを著しく低減できる見通しが得られた。

2-2-2. セラミックス材料への吸着

セラミックス材料は金属材料と共に様々な形で実験装置や計測器に使用されている。特に、二次電子増倍管などの粒子検出器として用いられる場合には、単に材料が汚染されるのみではなく、トリチウムの吸着によりβ線の照射を受け、本来の性能が著しく阻害される可能性がある。このような観点から、二次電子増倍管の 1 種であるセラトロン(酸化チタン

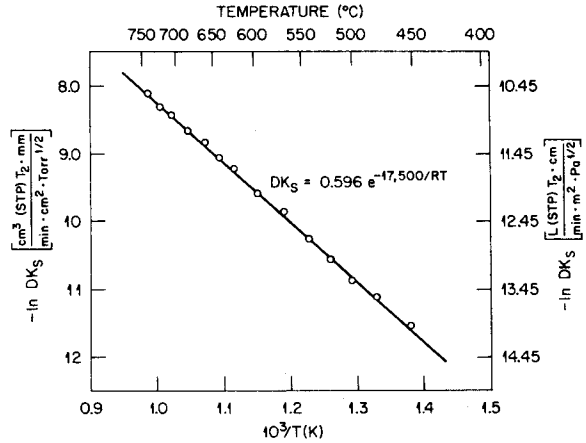


Fig. 18. Arrhenius-type plot of the tritium permeability of SS-304L between 723 to 1023 K⁽⁴⁰⁾.

Table 4. The amount of adsorption of tritium on several materials at room temperature⁽⁴³⁾.

Sample	Amount of Adsorption(dpm)
Ni	(5 ~ 6) × 10 ⁵
Fe	(2 ~ 4) × 10 ³
SS-304	(3 ~ 5) × 10 ³
SS-304/NP	(2 ~ 9) × 10 ²
SS-304/P*	(4 ~ 9) × 10 ¹
SS-304/BN	(1 ~ 9) × 10 ³
SS-304/BN(H)**	(3 ~ 6) × 10 ¹
BN	(5 ~ 9) × 10 ¹

*Passivated with electrochemical treatment.

**Passivated with vacuum annealing at 800°C for 3hr.

と酸化亜鉛の複合酸化物)に対するトリチウムの吸着を調べた。Fig. 19は、セラトロン原料にトリチウムガスを接触させ、一定温度まで加熱しても脱離せずに残留しているトリチウム量を調べた結果である⁴⁴⁾。約300°Cまで加熱すれば初期吸着量の数%まで低下させることができるが、完全に脱離させるには、約500°Cまで加熱しなければならない。即ち、セラトロンのような二次電子増倍管を装備した計測器では、トリチウムの吸着による機能障害が起り、これを加熱法だけで回復させることは困難であることが示唆される。

2-3. 除染及び除去技術

2-3-1. 汚染材料の除染

材料汚染を解決する問題は、如何にしてトリチウムの吸着・溶解を未然に防止するか、あるいは吸着トリチウムをいかに除去するかという問題に帰着し、これらは廃棄物処理の問題とも密接な関連を持っている。前者の材料汚染対策としては、2-2-1で述べたような材料表面の改質、あるいは新材料の開発などの対策があげられる。ここでは、後者の汚染材料の除染方法について述べる。除染方法の一つに加熱法があるが、真空装置などでは種々の測定器が接続されており、高温かつ均一に加熱することは現実的に甚だ困難である。そのため、室温でも除去できる方法として研究開発されたのが光照射法である。トリチウムで汚染されたセラトロンをハロゲンランプ光で照射し、その際の吸着トリチウムによる計数率の変化を調べた結果を Fig. 20に示す⁴⁵⁾。光照射により計数率は急激に低下し、ついにはセラトロン自体のバックグラウンドレベル近くまで減少することが明らかになった。また、Fig. 21は、金に吸着したトリチウム水を光照射法で除去できることを確認した一例である⁴⁶⁾。脱離機構は明確ではないが、吸着トリチウム水の除去に対しては、ハロゲンランプ(50W)による光照射(主として熱的効果)よりも、低出力の重水素ランプ(30W)による紫外線照射(主として光励起効果)の方が有効であることが知られた。

光照射の有効性は、二次電子増倍管を装備した質量分析装置においても確認されている。

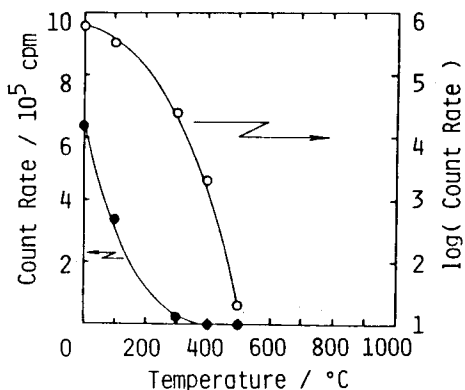


Fig. 19, Decrease in the amount of adsorbed tritium with heating of the Ceratron disc in He flow⁴⁴⁾.

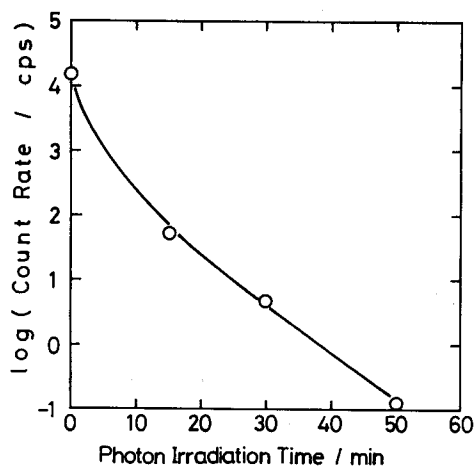


Fig. 20, Decontamination of the Ceratron by photon irradiation⁴⁵⁾.

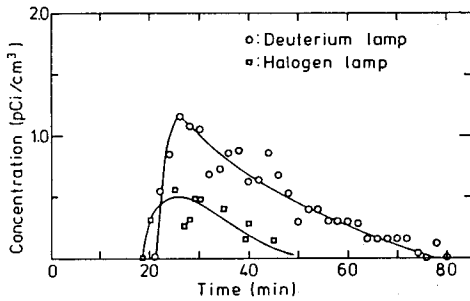


Fig. 21. Enhancement in the desorption of tritiated water vapour owing to photon irradiation⁴⁶⁾.

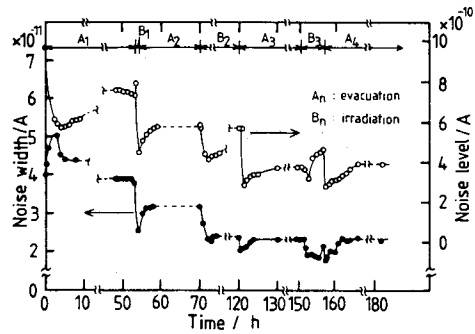


Fig. 22. Changes in the noise level and width with evacuation(A_n) and photon irradiation(B_n)⁴⁶⁾.

Fig. 22は、吸着トリチウムによるノイズ増加に対する光照射の有効性を示している⁴⁷⁾。光照射により、ノイズの高さと幅の双方を低減でき、質量分析計の性能を回復できることが知られた。本法の特長は、汚染材料や装置を外部から加熱することなく、室温で吸着トリチウムを *in situ* に除去できる点にある。

2-3-2. 空気中トリチウムの除去

トリチウムを取り扱う施設では、実験装置からのトリチウムの漏洩及び予期せぬ漏洩事故などにおいて、業務従事者の被曝防止及び環境へのトリチウム放出を低減するために、空気中のトリチウムの除去方法を確立しておく必要がある。空気中のトリチウムの除去には、金属触媒によるトリチウムの酸化と吸着剤によるトリチウム水の固定とを組み合わせた方法が一般的である。この原理に基づいて開発された実験室用除去装置での性能試験を行った結果を Fig. 23に示す⁴⁸⁾。図中に示された温度は触媒筒の温度を示す。200°Cでは2本の直線になっているが、これは性能試験に用いたトリチウムガス中に含まれていたトリチウム化メタンに起因する。300°Cまで昇温すれば、単一の指数関数でバックグラウンドレベルまでトリチウムを除去できることが知られる。この種の実験結果によれば、当センター付属の除去装置はグローブボックス用ならば

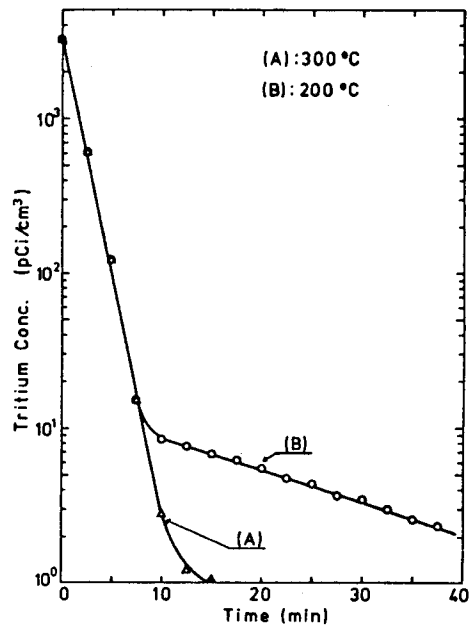


Fig. 23. Removal of tritium from ambient gas by the detritiation system⁴⁷⁾.

に実験室用とも安全管理上十分な除去能力を有しており、一日最大使用量(5 Ci)のトリチウムが実験室に放出されても、約18時間で除去することができるものと推定される。

2-4. 廃棄物処理技術

廃棄物処理対策は、大量かつ高濃度トリチウムを取り扱う場合、極めて重要な問題である。この問題は、①装置の除染時に回収されたトリチウムの処理、②汚染材料の処理、の2つに分離できる。まず、①で問題となるトリチウムの化学形は、主としてトリチウム水である。除去操作に伴って回収されたトリチウム水は、その濃度及び量によっても異なるが、蒸留、電気分解、同位体交換反応などにより濃縮・減容後、固化する方法が考えられているが、装置の大型化あるいは大消費エネルギーなどの問題点がある。

本学ではこれらの方法とは異なる原理によるトリチウム水の処理法が検討された。ラネー合金(アルミニウム合金)によるトリチウム水の濃縮はその一例である⁴⁹⁾。これは、トリチウム水を含む水酸化ナトリウム水溶液がラネー合金と反応して水素及びトリチウムを生成する際に、それらの一部が残留物の金属またはその酸化物内に捕獲されるとき同位体効果を利用するものである。この合金で得られた分離係数は電気分解法で得られている分離係数(約7.5)の約2倍となるのみならず、エネルギー消費量も少ないという特長がある。

一方、②の問題は、パラフィン、アスファルト及びコンクリートなどで固定・保管する方法も提案されているが、長期間の保管に対する安定性等の問題が充分解明されていない状況であり、今後検討しなければならない重要課題の一つである。

2-5. 被曝管理技術

トリチウムの取扱い量が増加するに従って、業務従事者の被曝管理が重要な課題となる。その際、トリチウムは低エネルギーの β 線を放出する核種であり、内部被曝が問題となる。内部被曝の程度を推定するために、尿中や呼気中のトリチウム濃度を測定して評価する方法があるが、実際にこれらの方法で一定期間ごとに測定し、被曝管理を行うのは技術的に問題がある。従って、これと併用できる方法の研究開発が必要となる。Fig. 24は、空気中のトリチウム濃度を連続的に測定し、その積分値の定量化を目指してなされた研究の一例である⁵⁰⁾。この装置は、エレクトレット線量計と言われるもので、フッ素系ポリマー材料の

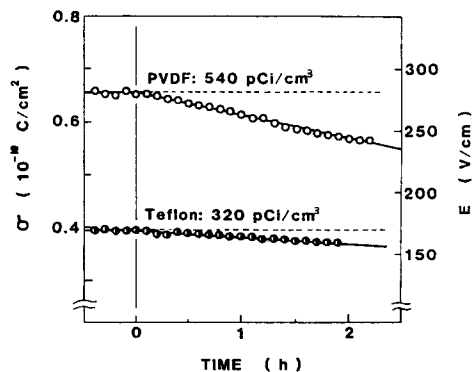


Fig. 24. Typical decay curves of electret charge as a function of tritium exposure time. The initial concentration of tritium was shown in the figure⁴⁹⁾.

表面に堆積させた電荷が放射線照射により減衰することを利用して線量を評価するものである。図には、テフロンとポリフッ化ビニリデン(PVDF)の膜を用いて測定した結果が示されている。エレクトレット材料の違いによって電荷の減衰率は異なるが、何れの場合も電荷量の減衰はトリチウム β 線の照射量に比例する。即ち、エレクトレット線量計で業務従事者個人が呼吸する空気中のトリチウム濃度を連続的に測定し、且つその積分量を与えることができる。今後、感度の向上と共に小型・軽量で携帯可能なものに改良することにより、個人被曝管理用として実用化できる可能性は高い。

3. 今後の課題 一更なる発展を目指して一

3-1. 大型化・高レベル化・高性能化の必要性

現在、D-T核融合炉の実現を目指す研究開発は、わが国を初めとして諸外国でも着々と進められている。わが国の日本原子力研究所のFER計画、ヨーロッパ連合のNET計画及び国際協力で行われているITER計画などがそれである⁵¹⁾。これらの装置の構造や大きさなどはそれぞれ異なるが、何れの装置でも、トリチウムガスの取扱い量はキログラムオーダー($1\text{g} \approx 1 \times 10^4\text{Ci}$)である。

このような大量のトリチウムの取扱いに際しては、作業者はもちろん、一般住民の安全性並びに環境保全が保証されなくてはならない。しかしながら、これまでに得られた取扱い技術の大部分は、実験室規模の研究による原理的方法論あるいは中規模の工学実験施設で得られたプロトタイプ的な技術で、まだ開発段階にある。従って、これらの開発段階の技術をより安全で信頼できる技術として完成させるとともに、基礎的現象の理解を更に深化させてゆくことが不可欠である。

3-2. 大型化・高レベル化の問題点とその対策

大量かつ高濃度トリチウムの安全取扱い技術を開発し、それを実験的に確認するためには、必然的に実験装置の大型化および高レベル化を要するが、使用するトリチウム量の増加と共に様々な問題が生ずることが予想される。これを克服し、目的を達成するためには、まず次に示す課題を解決する必要がある。

- (1) 安全閉じ込め：中濃度領域までの緊急時回収装置、システム除染及び閉じ込めシステム、並びに未着手の廃棄物処理の研究
- (2) トリチウムサイクル：貯蔵、供給、回収、精製、及び同位体分離などの要素技術の工学的研究、並びに調製-注入、排気-移送などの未着手の課題に関する基礎的及び工学的研究
- (3) モニターシステム：個人モニター及び高濃度計測に関しては従来成果の実用評価と新手法の開発、分析システムに関しては多様な従来技術のトリチウム分析への適用に関する研究

- (4) トリチウムデータベース：様々な材料及び反応系でのトリチウムデータの蓄積とデータベース化

上記の中には、既存の施設で研究可能な部分もあるが、工学的研究やデータベース構築には高濃度トリチウムを使用しなければ不可能な部分が多く、次に示すような対策が施されることが望まれる。

- (1) 既存施設による未着手の課題の基礎的研究，並びに従来成果に替わる新方法および新材料の開発研究
- (2) 工学的および実用化研究並びにデータベース構築のための高濃度トリチウム取扱い施設の整備

4. おわりに

大量トリチウムの安全取扱い技術の確立を目指し、昭和55年4月富山大学にトリチウム科学センターが学内共同利用施設として設置され、それ以来10年間トリチウムの安全取扱い技術に係わる種々の問題を検討してきた。設立当初は年間50Ciであったのが、現在5000 Ciまでの使用が許可されるに至ったのは、10年間の研究により得られた基礎的知見並びに技術開発の成果が十分に認められたことによる。

トリチウムの安全取扱い技術の確立は核融合炉実現のための最重要課題の一つであり、これなしには核融合炉は社会的に容認され得ない。この点に鑑み、これまでに積み上げられた成果をもとに、D-T核融合反応実験装置はもとより核融合炉における燃料制御及び管理技術の開発と確立を目的として、更に大量かつ高濃度を指向した工学的研究及び実証試験が必須である。大規模な実証試験に対しては、大学の研究施設には自ずから限界があるが、その制約の中で例えば装置類のコンパクト化、高効率化等により先駆的成果をあげることが可能である。このような立場からの大学の特徴を生かした核融合炉開発への寄与が益々重要となるものと思われる。

他方、この種の装置・技術を活用することにより、トリチウムを他の水素同位体と同等に取り扱うことも可能となり、同位体効果、放射線効果及び協力現象などにおける新たな研究の進展が促されるのみならず、トレーサー技術の更に広範な活用も可能となり、基礎科学的分野の発展に貢献し得ることも、トリチウム研究の重要な側面である。

文 献

- 1) V. S. Shirley, "Table of Radioactive Isotopes", Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, (1986) .
- 2) W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, "Metal Hydride", Academic Press, New York, (1968) , p. 123.
- 3) K. Ichimura , M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., A 5 (1987)

- 220.
- 4) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 2** (1984)1341.
 - 5) K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Takeuchi, *Fusion Technol.*, **8** (1985)2407.
 - 6) 井上直哉, 市村憲司, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **3** (1983)33.
 - 7) K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 6** (1988)2541.
 - 8) M. Nagasaka and T. Yamashina, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part I*, (1974)61.
 - 9) F. Ricca and T. A. Giorgi, *J. Phys. Chem.*, **71**(1967)3627.
 - 10) M. W. Mallett and W. M. Albrecht, *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)142.
 - 11) E. A. Gulbransen and K.F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **101**(1954)474.
 - 12) M. Someno, *Kinnzoku Gakkaishi*, **24**(1960)249.
 - 13) M. Tada and Y. C. Yuang, *Titanium-Jurukonium*, **19**(1971)260.
 - 14) C. E. Ells and A. D. McQuillan, *J. Inst. Metals.*, **85**(1956-57)89.
 - 15) A. Barosi, "Residual Gases in Electron Tubes", ed. T.A. Giorgi and P. della Porta, Academic Press, New York, (1972) p. 221.
 - 16) H. F. Dylla, J. L. Cecchi and M. Ulrickson, *J. Vac. Soc. Technol.*, **18**(1981)1111.
 - 17) C. Boffito, B. Ferarrio and D. Martelli, *J. Vac. Soc. Technol.*, **A 1** (1981)1279.
 - 18) R. J. Knize, J. L. Cecchi and H. F. Dylla, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982)1135.
 - 19) A. Barosi, in proceedings of the 6 th Vacuum congress, Kyoto, (1974).
 - 20) C. Boffito, B. Ferarrio, P. dell Porta and L. Rosai, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981) 1117.
 - 21) SAES Getters(private communication).
 - 22) K. Watanabe, M. Matsuyama, K. Ashida and H. Miyake, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 7** (1989)2725.
 - 23) K. Watanabe, M. Matsuyama, K. Ashida and H. Miyake, *Ann. Rept. Tritium Res. Center, Toyama University*, **8** (1988) 1.
 - 24) 田中公利, 宇佐美四郎, 長谷川淳, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **9** (1989) : 本研究報告
 - 25) 松山政夫, 渡辺国昭, 「日本原子力学会, 1990年春の年会」, 投稿中.
 - 26) K. Watanabe, H. Miyake and M. Matsuyama, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 5** (1987) 237.
 - 27) 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭, *真空*, **30**(1987)237.

- 28) H. Miyake, M. Matsuyama, K. Watanabe, K. Kaneko and Y. Kobayashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 6** (1988)158.
- 29) K. Ichimura, K. Watanabe K. Nishizawa and J. Fujita, *Nucl. Inst. methods.*, **226**(1984)470.
- 30) 松山政夫, 三宅 均, 芦田 完, 渡辺国昭, 伍島伸五, 藤田良成, 中谷秀夫, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **6** (1986)47.
- 31) M. Matsuyama, H. Nakatani and K. Watanabe, *Fusion Engineering and Design*, **10**(1989)405.
- 32) 松山政夫, 中谷秀夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **8** (1988) 51.
- 33) 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **7** (1987)27.
- 34) 松山政夫, 三宅 均, 市村憲司, 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, **6** (1986)39.
- 35) 渡辺国昭, 芦田 完, 市村憲司, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **8** (1988)17.
- 36) 松山政夫, 三宅 均, 渡辺国昭, 真 空, **26**(1983)448.
- 37) 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **2** (1982) 39.
- 38) O. Takayasu, I. Makino and T. Takeuchi, *Intern. J. Appl. Radiat. Isot.*, **32**(1981) 839.
- 39) 市村憲司, 井上直哉, 渡辺国昭, 松浦郁也, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **5** (1985)15.
- 40) M. Matsuyama and J. D. Redman, *Metall. Trans.*, **14 A** (1983)498.
- 41) 高安 紀, 中野美樹, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **1** (1981) 49.
- 42) 草開清志, 久保 孝, 竹田美緒子, 大岡耕之, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **4** (1984)51.
- 43) 松山政夫, 荒木祐一, 芦田 完, 三宅 均, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **8** (1988)41.
- 44) K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **21**(1984)56.
- 45) 市村憲司, 松山政夫, 渡辺国昭, 西沢嘉寿成, 藤田順治, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **3** (1983)17.
- 46) 松山政夫, 市村憲司, 渡辺国昭, 加藤一真, 前川 寛, 佐藤博夫, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **5** (1985)61.
- 47) H. Miyake, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Ashida, K. Watanabe, S. Nakamura

- and T. Hayashi, *Fusion Engineering and Design*, **10**(1989)417.
- 48) 松山政夫, 三宅 均, 芦田 完, 市村憲司, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 金 信次, 井上照明, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **2** (1982)21.
- 49) 竹内豊三郎, 森 篤雄, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **2** (1982)11.
- 50) T. Miki, M. Ikeya, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984) L931.
- 51) 岡本眞實, 「核融合炉設計と炉概念」, 昭和63年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書, (1989)