

論 文

トリチウムをトレーサーとする熱分析装置の開発 (I)

—性能試験と問題点—

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
〒930 富山市五福3190

Development of Thermal Analysis System Coupled with Tritium Tracer Technique (I) Performance Test and Improvement Required

Hitoshi MIYAKE, Masao MATSUYAMA,
and Kuniaki WATANABE

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

Abstract

Heat of reaction data are needed for examining interactions between hydrogen isotopes and materials used in thermonuclear fusion reactors. To measure the heat itself produced from hydrogen(tritium)—material interactions, a thermal analysis system provided with a tritium measuring device was established. It consisted of a differential scanning calorimeter (DSC) and ionization chamber. The DSC was modified to assure that there would be no leakage of tritium and removal of tritium contamination. Its performance was assessed with respect to stability of the base line in DSC measurement, and desorption of $D_2(DT)$ from Zr-V-Fe getter (dry gas desorption) and H_2O (HTO) from $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (HTO)(wet gas system). The heat of desorption of $D_2(DT)$ could be determined directly. For wet gas desorption, however, heat determination differed considerably from that by other methods. The reason for this was the adsorption of HTO on the inner surface of the pipe line and ionization chamber.

1. 緒 言

D-T 核融合反応実験装置などの大量トリチウム取扱装置のみならず小規模のトリチウム取扱実験装置においても、トリチウムを安全に取り扱うためには、その供給・回収・分離・精製技術のみならず、装置等のトリチウムによる汚染防止および汚染除去技術の確立が重要である。更に、これらの課題を解決するためには金属材料、有機高分子材料、あるいはセラミックス材料等とトリチウムを含む水素同位体との相互作用に関する基礎的データの蓄積が不可欠である。

以上の観点から、筆者らは各種材料とトリチウムを含む水素同位体との相互作用の研究を進めてきた¹⁻³⁾。その際、材料相互作用に関する重要な評価基準である熱的データは速度論的実験から間接的手法で求めてきた。しかし、間接的方法では測定点が多数必要なうえに解析が煩雑になるなどの問題点がある。そこで、筆者らは反応熱を直接測定できる熱分析に着目し⁴⁾、トリチウムをトレーサーとする熱分析装置を開発した。本手法によれば、熱そのものを直接測定できるのみならず、速度論的データをも同時に得ることができる。また、水素の脱離量(重量変化)の測定についてもトリチウムをトレーサーとして用いることにより従来からある熱天秤や質量分析-熱分析併用装置に比較してより高感度な測定が期待できる。本報では、今回試作したトリチウムトレーサー熱分析装置の特性及び本装置による、トリチウムガスを対象とするドライ系及びトリチウム水を対象とするウェット系についての性能試験を行い、水素-材料相互作用研究におけるこの装置の可能性および問題点について検討した。

2. 実 験

2-1. 装置

Fig. 1 に今回試作した熱分析装置の構成概略を示した。装置は熱量計、トリチウム計測用電離箱、トリチウム除去システム、真空ポンプ及びフローガス供給系から構成されている。

熱量計には示差走査熱量計(DSC)を用いた。DSCは通常のカロリーメトリー法と比較して精度の点では劣るが、広い温度範囲において少量の試料で容易に熱量測定が行なえる利点がある⁵⁾。DSC本体はリガク社製DSC8230B型で、これをトリチウム仕様に改造したものを用いた。主な改造点は以下の4点である。(1)トリチウム漏洩の恐れがあるバイトン-0-リング仕様の平フランジシールを金属ガスケットを用いるコンフラットフランジシールに変更したこと。(2)トリチウムが溶解及び透過し易い有機高分子材料製³⁾のガスフロー用配管をステンレス製配管に変更したこと。(3)高濃度トリチウムを含む試料を測定した際に予想される吸着トリチウムによるDSC内部の汚染を除去できるようにガスパーズラインを設けたこと。(4)試料室内のガス置換及び真空排気を容易にするために内蓋を外側か

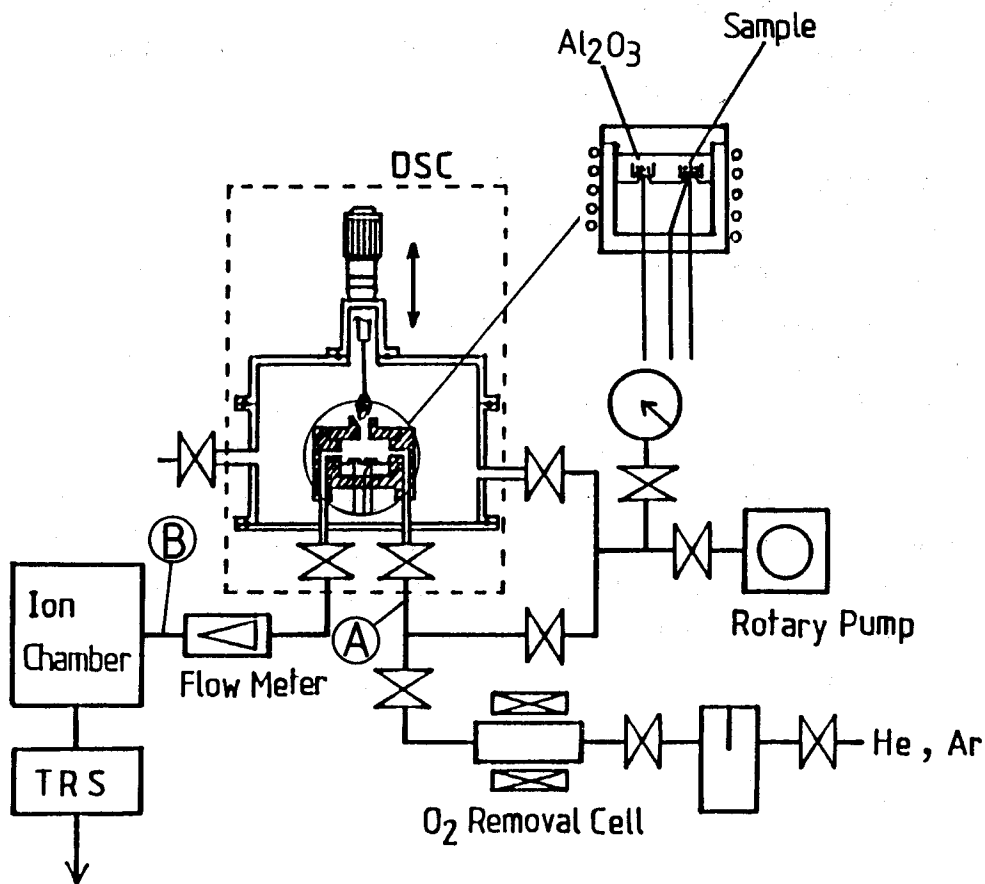


Fig. 1. Block diagram of the thermal analysis system using tritium tracer technique.

ら開閉可能にしたこと。

トリチウム計測には、アロカ社製通気型電離箱 MGR-108 (有効体積: 3 l, 検出限界: 3 pCi/cm³) を用いた。トリチウム除去システムは酸化触媒筒 (Pt/Al₂O₃: 300°C) と、トリチウム水回収筒 (モレキュラーシーブ 5 A) より構成されている。フローガスには高純度アルゴンガス (日本酸素(株)製, 純ガス A: 純度 99.995% 以上) を用いたが、さらに、熱測定における試料の酸化の影響を避けるために微量酸素除去カラム (Zr: 500°C) をフローガス供給系に設けた。また、真空排気には通常的油回転ポンプを用いたが、ポンプの吸気口にはオイル蒸気の逆拡散を防ぐためのモレキュラーシーブトラップを取り付けた。

2-2. 測定試料

性能評価のための試料としては従来筆者らによる測定実績のあるものを使用した。即ち、トリチウムガスの脱離を伴うドライ系試料には、Zr₅₇V₃₆Fe₇合金 (SAES Getter 社製 St-707^{1,7)} で、この合金には予めモル比で約 1 の重水素を吸蔵させてある。また、この重水素

には比放射能が $1.8\text{Ci}/\text{mole}(\text{D}_2)$ のトリチウムが含まれている。トリチウム水の脱離を伴うウェット系試料には、結晶水にトリチウムを含む硫酸銅5水塩($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を用いた⁸⁾。この試料のトリチウム濃度は約 $10\text{mCi}/\text{mole}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ である。

2-3. 測定法

ドライ系、ウェット系を問わず以下に述べる手順を標準測定操作とした。(1)予め秤量した試料をPt製のDSC専用試料皿に入れ、所定の位置にセットする。この際、基準物質として測定試料とほぼ同量のアルミナ粉末をPt製の試料皿に入れ、試料と対称の所定の位置にセットする。(2)内蓋を開けた状態で外蓋を閉じ、真空ポンプで試料室内部を5分以上排気する。(3)酸化触媒、酸素除去カラムを所定の温度まで加熱する。(4)試料室内部にアルゴンガスを1気圧になるまで徐々に導入する。(5)内蓋を閉じた後にアルゴンガスを $50\text{cm}^3/\text{min}$ で流し、電離箱のバックグラウンドの指示値が安定するまで放置する(約1時間)。(6)電離箱のバックグラウンドの指示値が安定したのを確認した後、昇温を開始し、熱測定及び脱離するトリチウム量を測定する。(7)測定終了後室温まで放冷し、再度同条件で昇温し熱測定を行ない、この結果を(6)の熱測定のベースラインとする。

なお、試料からのトリチウムの脱離量の評価には次式を用いた。

$$\frac{dN}{dt} = P \cdot S + V \cdot \frac{dP}{dt} \quad (1)$$

$$P = \frac{W_{\text{Ar}}}{W_{\text{Air}}} \quad (2)$$

ここで、 N はトリチウムの脱離量、 P は電離箱内のトリチウム濃度、 S はフローガスの流量、 V は系の体積、 P_{Air} は電離箱の指示値、 W_x は気体 x の電子線に対する W 値を示す。(2)式は空気換算値で示された電離箱の指示値(P_{Air})からフローガス中のトリチウム濃度(P)を求めるための変換式である。

3. 結果と考察

3-1. DSCの特性

Fig. 2に今回試作した装置のDSC及び標準型のDSCのベースラインを示した。今回試作したDSCのベースラインは昇温にともない初めゆっくり発熱側にシフトし、 400°C 付近で最大となり、その後逆に吸熱側に向かってシフトした。一方、標準型では最初急激に発熱側へシフトするがその後はなだらかに吸熱側へシフトした。このように試作したDSCと標準型のDSCでは明らかにベースラインの挙動が異なった。この原因は未だ明らかではないが、気密性を高めるためのDSCの構造及び材料の変更がDSC内部の熱バランスを崩したことが主な原因であると考えられる。但し、試料の充填状態等の影響を除けばこの

ベースラインの再現性は良いのでこの値を DSC の指示値から差し引くことにより熱測定 of 補正は一応可能である。しかし、微少な熱の出入り測定を行う際にはこのベースラインのシフトは重大な問題となる。また、昇温速度の増加に伴いシフト量も増加するのでシフト幅が検出限界を越え、高感度のレンジが使用不能になる。即ち、このままでは昇温速度並びに測定レンジの選択が制限され、DSC の特長である熱データと速度論的データの同時測定が困難になることが考えられる。したがって、今後精度等の向上を計るためにはベースラインシフトの改善が必要となる。

3-2. ドライ系

Fig. 3 に重水素を吸蔵した $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 合金の DSC の測定結果の一例を示した。Fig. 3 の実線は上記 2-3 で述べた操作(6)で得られた結果、Fig. 3 の破線は、同じく操作(7)で得られたベースラインである。○は指示値よりベースラインを差し引いたものである。図から明らかなように、 $Zr_{57}V_{36}Fe_7D(T)$ からの重水素の脱離反応は吸熱反応であるにもかかわらず DSC 曲線は一部発熱側へシフトしている。この原因としてなんらかの発熱反応の重複が考えられる。そこで水素を吸蔵していない $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ の DSC 測定を水素を吸蔵したものと同条件で行った。その結果の一例を Fig. 4 に示す。図

のようにはっきりとした発熱ピークが認められた。この発熱の原因としては試料の酸化がまず最初に考えられるが、図から得られる発熱量が 1.5cal と予測される酸化熱の 10分の 1 と小さい上に再度昇温した際には発熱ピークが観測されないこと、この発熱量を得るため

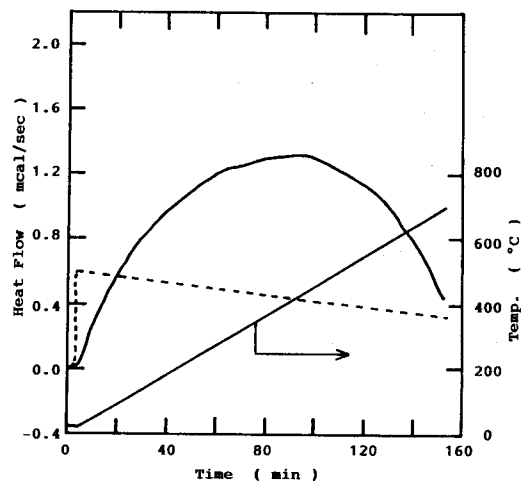


Fig. 2. Base lines of the DSC systems;— this study; standard type.

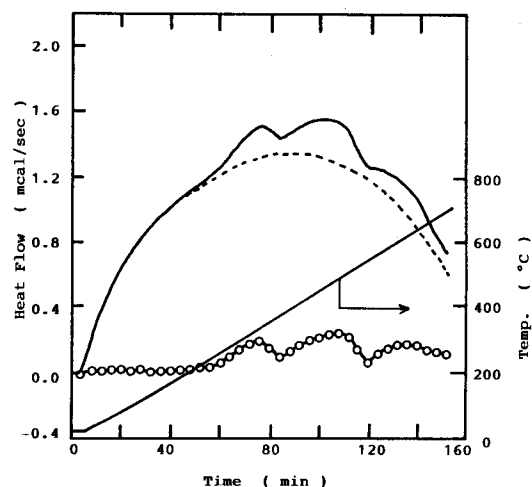


Fig. 3. DSC trace of $Zr_{57}V_{36}Fe_7H(T)$ —, base line , and the difference between DSC trace and base line ○.

に必要な酸素が標準状態で約0.15cm³とフローガスの20ppmに相当し、フローガスの純度、酸素除去カラム及び真空排気操作などからこのような量の酸素の混入は考えにくいことから、この発熱が合金の酸化のみによるものとは考えにくい。この発熱の原因は明らかではないが、数回の測定の結果、その再現性が良いことから、この結果をFig. 3の結果から差し引くことによりこの発熱反応の影響は除去することが可能と考えられる。

Fig. 3の結果からFig. 4の結果を差し引いた熱量の結果及びFig. 3の測定の際に得られたトリチウムの脱離量の測定結果をFig. 5に示す。DSC曲線は400°C付近と600°C付近に最大値を持つ二つのピークを示した。一方トリチウムの脱離曲線は400°C付近に最大値を持ち450°C及び500°C付近に肩を持つブロードなピークを示した。従来真空装置で得られたこの合金からの水素の昇温脱離ピークは対象形のブロードなピークとなり今回得られたものとはほぼ同じであるが、本測定で得られた高温側の小ピークは見られない。この小ピークの出現はDSCのベースラインの影響によるものと考えられる。

即ち、試料の酸化の影響を差し引く際に試料の重量、試料皿への試料の装着状態あるいは個々の試料皿の状態によってベースラインが若干異なるためにこのような疑似ピークが生じた可能性が強い。一方、トリチウムの脱離曲線に見られる二つの肩はDSC曲線には対応するピークがない。したがって、これらの二つのピークは合金からの水素の脱離過程以外の現象によるものと考えられる。例えば、DSCの感熱板は銅—コンスタンタン合金である

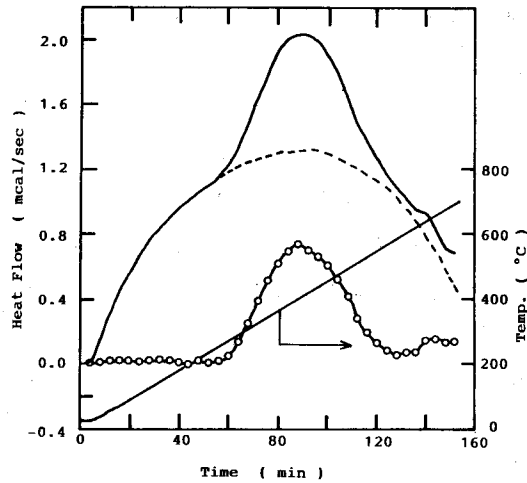


Fig. 4. DSC traces of $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ —; base line; and difference of the DSC traces from base line O.

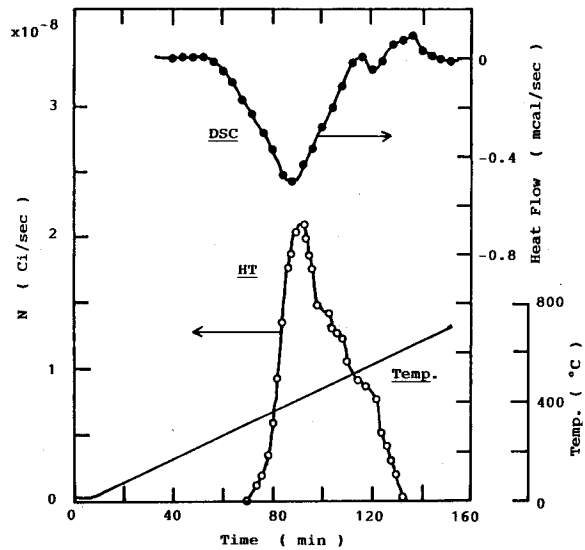


Fig. 5. DSC spectrum for $Zr_{57}V_{36}Fe_7D(T)$ obtained by the subtraction of $Zr_{57}V_{36}Fe_7D(T)$ from $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ trace.

ために脱離した水素による感熱板の還元反応が起こる。即ち、感熱板での一時的な水素のトラップ効果が生じる可能性がある。しかし、この脱離曲線と DSC 曲線との相違は反応過程あるいは結晶構造等の重要な情報となり得るので、今後詳細に検討する必要がある。

この合金からの水素の脱離の反応熱は Fig. 5 に示された熱量とトリチウムの脱離量より次式のようにして求めることができる。但し、600°C 付近の DSC のピークは熱量の計算からは除外した。

$$H = H_{\text{obs}} / U \quad (3)$$

$$U = U_{\text{load}} \cdot (N / N_{\text{load}}) \quad (4)$$

ここで、 H (Kcal/mole(D_2)) はモル当りの反応熱、 H_{obs} は DSC で測定された熱量 (DSC ピークの積分値)、 U は合金から脱離した水素の量 (mole) であるが、これは (4) 式より求める。即ち、 U_{load} を合金に予め吸蔵させた重水素の量 (mole)、 N_{load} を予め吸蔵された重水素に含まれるトリチウムの量、また、 N を電離箱で測定された脱離トリチウム量とすれば、 (N / N_{load}) は合金から重水素の脱離割合を示し、これと U_{load} との積が水素の総脱離量 U になる。

上記により得られた $Zr_{57}V_{36}Fe_7D(T)$ からの重水素の脱離の反応熱は 3 回の測定の結果いずれの場合も約 40 Kcal/mole(D_2) であった。この値は従来筆者らが速度論的手法により得た吸蔵熱、28.8 Kcal/mole(D_2)⁷⁾、あるいは Boffito らの 29 Kcal/mole(D_2)⁹⁾ と比較すると約 1.5 倍も大きい。この原因の一つとして電離箱で測定される脱離トリチウム量の過少評価が考えられる。即ち DSC 内部でのトリチウムの滞留あるいはリークが生じている可能性がある。そこで、今回試作した装置の DSC の前後 (Fig. 1 に示した A, B の位置) に既知量のトリチウムを導入し、電離箱で測定されるトリチウム量と比較した。

Fig. 6 に電離箱での検出結果の一例を示す。(a) は DSC のガス入口側にトリチウムを導入した場合、(b) は DSC のガス出口と電離箱の間にトリチウムを導入した場合の結果である。DSC 装置のガス出口と電離箱の間にトリチウムを導入した場合はトリチウムのピークはシャープとなり、トリチウムの電離箱での測定量と導入量とは $\pm 2\%$ 以内の誤差で一致した。一方、DSC 装置のガス入口側にトリチウムを導入した場合にはトリチウムのピークがブロードになり、トリチウムの電離箱での測定量は導入量の $(69 \pm 3)\%$ であった。即ち、トリチウムガスを DSC 装置のガス入口側から導入した場合、電離箱で検出されるトリチウム量は導入量のおよそ 3 分の 2 になることが知られた。この原因としては、(1) DSC 装置器壁等へのトリチウムの吸着、(2) 装置内での滞留及びリーク等による希釈効果、もしくは (3) トリチウムのピークがブロードになった場合の電離箱指示値からのトリチウム量を求める式 (1) の適応性の問題があると考えられる。その内 (1) に関しては DSC 装置器壁等へのトリ

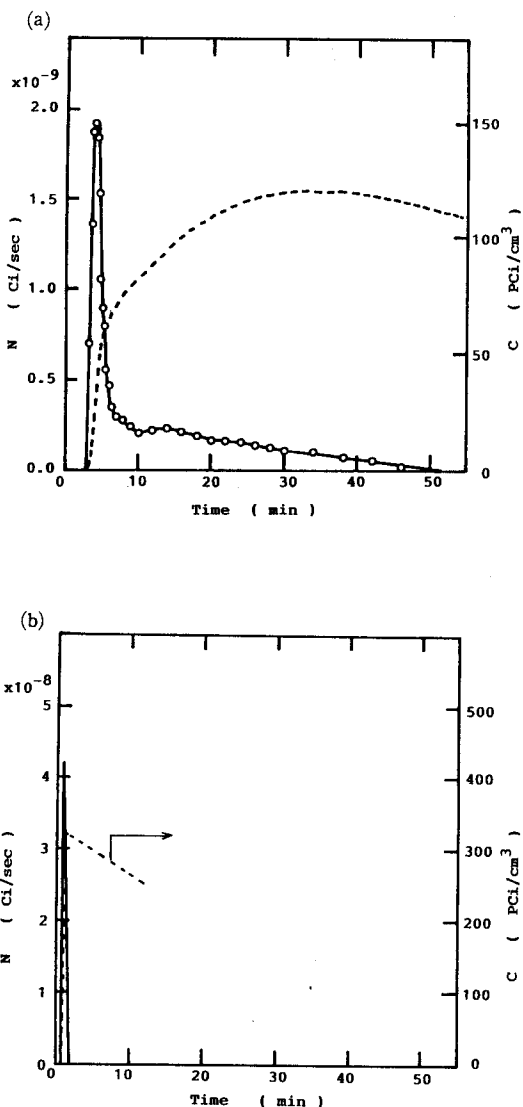


Fig. 6. Emination of tritium counting efficiency standard tritium gas introduced from, (a) port A, (b) port B in Fig.1.

直接測定できることが知られた。また、このことは先のトリチウムの検出効率の仮定が正しいことをも意味している。

本装置における水素の脱離量の測定感度は電離箱のトリチウムの検出感度(3pCi/cm^3)に依存するが、今回の測定条件(フローガス： $50\text{cm}^3/\text{min}$, 昇温速度： $5\text{K}/\text{min}$, 到達温度： 700°C)においては 5×10^{-12} mole以上のトリチウムが試料から放出されれば十分測定可能である。一方、従来から熱分析で利用されている天秤及び質量分析計併用装置の検出限界は、条件により異なるが、各々約 10^{-6} と約 10^{-8} mole(H_2)程度である。即ち、トリチウムをトレ

チウムの吸着は DSC の再昇温においても、トリチウムがまったく検出されないことからかなり少ないものと考えられる。また、(2)の点に関してはフローガス流量($30, 50, 100\text{cm}^3/\text{min}$)を変えた測定においてトリチウムの検出率(69%)が2%の誤差で一致したことからその影響は少ないものと考えられる。以上のことから、(3)の点、即ち、式(1)の適応性の問題が残る。この点に関しては、電離箱内部のトリチウムの濃度分布が重要な因子となるがその細部については明らかではなく今後の課題である。しかし、上記の測定でのトリチウムの検出率の再現性が良いことから試作した装置の DSC で放出されたトリチウムガスの検出効率を69%と仮定すると、反応熱はこの検出効率を(4)式に代入して得られた場合の(3)式から

$$H = 0.69 \cdot H_{\text{obs}} / U \quad (5)$$

と求められる。この結果、 $\text{Zr}_{57}\text{V}_{36}\text{Fe}_7\text{D}$ (T)からの重水素の脱離の反応熱は $(29 \pm 1)\text{Kcal}/\text{mole}(\text{D}_2)$ となった。この値はさきに示した従来筆者らが別の手法で得た値⁷⁾及び Boffito らの値⁹⁾と極めて良く一致した。即ち、今回開発した装置はこの合金からの水素の脱離の反応熱を

ーサーとした本装置の水素の感度は従来のその10³倍以上であり、従来の手法に比較して極めて高い感度を有する。

3-3. ウェット系

Fig. 7 にトリチウム水を含む硫酸銅・5水塩のDSC曲線及び同時に測定したトリチウム水の脱離スペクトルの測定結果の一例を示した。図のように三つのDSCピークの各々に対応したトリチウム水の脱離ピークが観測された。しかし、トリチウム水の脱離ピークはDSCのピークに比較して分解能が悪く、さらにピーク強度の相対比がDSCのピークの相対比と異なっている。この原因としては電離箱のトリチウム水による汚染が考えられる¹⁰⁾。

この電離箱のトリチウム水による汚染の影響を防ぐためには電離箱内部での

光照射が有効であると考えられる¹¹⁾。また、そのほかにトリチウム水の検出法を汚染の影響が少ない水バブリング法あるいはトリチウム水をトリチウムガスへ還元する方法などがこの対策として有効であると考えられる。また、ドライ系で用いた式(1)~(4)より求めたトリチウム水の総脱離量は導入量の約10分の1であった。この値はドライ系で求められたトリチウム水の検出効率を考慮しても小さな値である。この主な原因としては、装置の配管等へのトリチウム水の吸着及び配管中での試料結晶水中トリチウムと気相中の水との交換反応による試料中トリチウム濃度の減少が考えられる。装置として問題となる配管等へのトリチウム水の吸着は配管の保温等により改善できる。即ち、トリチウム測定の定量性に関してはまだ改良の余地は多いが、これらの問題点を改善することによりトリチウムトレーサー熱分析装置はウェット系についても同位体水の脱離反応の反応熱の直接測定が可能と考えられる。

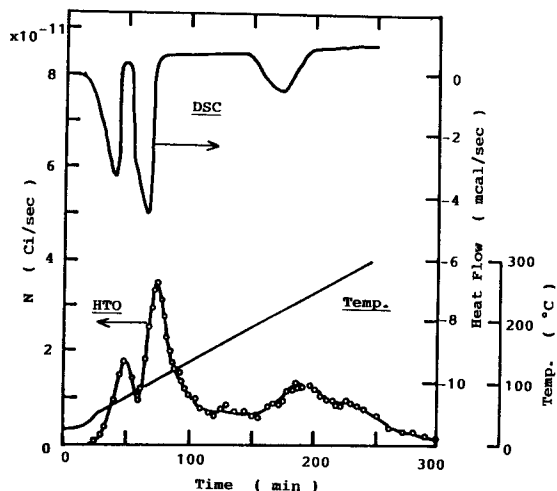


Fig. 7. DSC spectrum and thermal desorption spectrum of HTO for $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HTO).

4. まとめ

各種材料と水素同位体との相互作用の熱的データを直接的かつ容易に得るためにトリチウムをトレーサーとする熱分析装置を試作し、その性能試験を行った。

その結果、

- (1) ドライ系においては、本装置により得られた熱データの値が従来速度論的手法によ

り得た値と良く一致した。即ち、本装置により各種材料における水素同位体の脱離反応の反応熱の直接測定が可能であることが知られた。

- (2) ウェット系については装置の器壁及び配管等へのトリチウム水の吸着が測定の分解能に影響する等の問題点が明らかになった。しかし、今後の改良により、各種材料からの同位体水の脱離反応による反応熱の測定を直接測定できるものと考えられる。
- (3) また、トリチウムトレーサー法を併用する本装置により従来法の 10^3 倍以上の高感度で反応に伴う水素同位体の脱離量を測定できる。
- (4) 以上により、本装置はトリチウムの貯蔵-供給-回収材料、あるいはトリチウム廃棄物処理のためのトリチウム閉じ込め材料等における水素-材料相互作用の研究を初めとする理工学的研究のみならずトリチウム水やその他のトリチウム化合物の代謝等の生化学的研究あるいは医薬学的研究分野においても有効な測定装置となり得ることが期待される。
- (5) 但し、本装置の測定精度等の向上のためには DSC のベースラインの変動、トリチウムの測定効率の検討及びトリチウム水による電離箱の汚染等の課題を解決する必要がある。

文 献

- 1) 例えば, K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **128/129**(1984)792
- 2) 例えば, K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe, and T. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 2** (1984)1341
- 3) 例えば, H. Miyake, M. Matsuyama, K. Ashida, and K. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 1** (1983)1447
- 4) 神戸博太郎「熱分析」(講談社, 1975)
- 5) 理学電気㈱, 「熱分析装置 DTA および DSC の測定技術とデータ解析」
- 6) 芦田 完, 三宅 均, 松山政夫, 渡辺国昭, *真空*, **32**, 3(1989)411
- 7) 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
- 8) 芦田 完, 西出善宗, 市村憲司, 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, **4**(1984)1
- 9) C. Boffito, B. Ferrario and D. Martelli, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 1** (1983)1279
- 10) 松山政夫, 三宅 均, 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, **4**(1984)13
- 11) 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