

金属及び酸化物に対するトリチウムの
吸着－脱離に関する研究

1058516

平成元年

松山政夫

報告番号 乙 第 3753 号

目 次

第 1 章 序 論	-----	(1)
1. 研究目的	-----	(1)
2. 検討項目	-----	(2)
第 2 章 トリチウム	-----	(6)
1. 緒 言	-----	(6)
2. トリチウムの発見	-----	(6)
3. トリチウムの基礎物性及び熱力学的性質	-----	(8)
4. トリチウムの生成	-----	(13)
5. トリチウムの利用	-----	(20)
5.1. トレーサー利用	-----	(20)
5.2. 核融合炉燃料としての利用	-----	(21)
6. まとめ	-----	(25)
参考文献		
第 3 章 トリチウム取扱い装置	-----	(31)
1. 緒 言	-----	(31)
2. トリチウム取扱い装置の構成	-----	(32)
3. サブシステムの概要	-----	(32)
3.1. 真空排気系	-----	(32)
3.2. 圧力測定系	-----	(34)
3.3. トリチウムガスの貯蔵-供給系	-----	(34)
3.4. トリチウムガスの分析系	-----	(43)

3.5.	トリチウムアンプルの接続系	----- (47)
4.	トリチウム取扱い装置の設計例	----- (50)
5.	まとめ	----- (50)
	参考文献	
第4章	水素同位体分子に対する質量分析計及び電離真空計の感度	--- (53)
1.	緒言	----- (53)
2.	実験装置及び試料気体	----- (54)
2.1.	装置	----- (54)
2.2.	試料気体	----- (54)
3.	水素同位体分子に対する四重極質量分析計及び B-A型電離真空計の相対感度測定法	----- (56)
3.1.	水素同位体分子に対する四重極質量分析計 (QMS)の相対感度の求め方	----- (56)
3.1.1.	H ₂ 及びD ₂ に対する感度	----- (56)
3.1.2.	HDに対する感度	----- (56)
3.1.3.	HT, DT及びT ₂ に対する感度	----- (57)
3.2.	水素同位体分子に対するB-A型電離真空計の 相対感度の求め方	----- (61)
3.2.1.	H ₂ 及びD ₂ に対する感度	----- (61)
3.2.2.	HDに対する感度	----- (61)
3.2.3.	HT, DT及びT ₂ に対する感度	----- (62)
4.	結果	----- (62)
5.	考察	----- (66)

6.	まとめ	-----	(67)
	参考文献		
第5章	水素貯蔵合金による水素同位体の吸蔵－脱離	-----	(69)
1.	緒言	-----	(69)
2.	Zr－V－Fe及びZr－Ni合金による 水素同位体の吸蔵－脱離	-----	(71)
2.1.	実験装置及び実験方法	-----	(71)
2.2.	結果	-----	(75)
2.2.1.	水素同位体及び同位体水の吸蔵に対する合金の 活性化過程	-----	(75)
2.2.2.	水素同位体及び同位体水の吸蔵過程	-----	(82)
2.2.3.	水素同位体の脱離過程	-----	(89)
2.3.	考察	-----	(93)
3.	まとめ	-----	(97)
	参考文献		
第6章	VIII族およびIB族の金属に対する水素同位体の吸着－脱離	----	(100)
1.	緒言	----	(100)
2.	Fe, Cu及びFe－Cu合金における吸着水素 の挙動	----	(102)
2.1.	実験装置及び実験方法	----	(102)
2.2.	結果	----	(104)
2.3.	考察	----	(109)
3.	Fe中に捕獲されたトリチウムの昇温脱離挙動	----	(111)

3.1.	実験装置及び実験方法	---- (111)
3.1.1.	トリチウムの吸蔵	---- (111)
3.1.2.	昇温脱離	---- (113)
3.2.	結 果	---- (114)
3.3.	考 察	---- (123)
4.	Cu, Ni 及び Au を壁材料とした電離箱における トリチウムの吸着－脱離	---- (124)
4.1.	実験装置及び実験方法	---- (124)
4.2.	結 果	---- (127)
4.3.	考 察	---- (137)
5.	まとめ	---- (146)
	参考文献	
第7章	酸化物に対する水素同位体の吸着－脱離	----- (150)
1.	緒 言	---- (150)
2.	シリカ及びアルミナに捕獲されたトリチウムの 脱離挙動	---- (151)
2.1.	実験装置及び実験方法	---- (151)
2.2.	結 果	---- (154)
2.3.	考 察	---- (165)
3.	二次電子増倍管材料に対するトリチウムの 吸着－脱離	---- (168)
3.1.	実験装置及び実験方法	---- (168)
3.2.	結 果	---- (171)

3.3.	考 察	---- (178)
4.	二次電子増倍管を装備した質量分析計に対する 吸着トリチウムの影響	---- (181)
4.1.	実験装置及び実験方法	---- (181)
4.2.	結 果	---- (183)
4.3.	考 察	---- (188)
5.	まとめ	---- (190)
	参考文献	
第8章	反応機構の解明へのトリチウムトレーサー法の適用	----- (195)
1.	緒 言	---- (195)
2.	トリチウムトレーサー法によるエチレンの 水素化及び交換反応の研究	---- (196)
2.1.	実験装置及び実験方法	---- (196)
2.2.	結 果	---- (199)
2.3.	考 察	---- (202)
3.	まとめ	---- (204)
	参考文献	
第9章	総 括	----- (206)
	謝 辞	----- (212)
	論文リスト	----- (213)

第 1 章 序 論

1. 研究目的

水素同位体には軽水素、重水素及びトリチウムの3種類が存在する。これらの同位体のうち、重水素とトリチウムは天然での存在が確認されてから約半世紀を経過したが、トリチウムは微弱なエネルギーの β 線を放出する放射性同位体であり、その取扱いの困難性からトリチウム自身の物理的・化学的性質及びトリチウムと材料との相互作用に関する基礎的データについて未だ明確でない部分が多々ある。このような基礎的データの不足はトリチウムの取扱いに対する技術や有効な安全対策などに対する明確な指針を与えず、トリチウムあるいは水素同位体を用いる研究の進展を阻害しているのである。即ち、この問題を解決するための第一歩としては、トリチウムの取扱い量を段階的に増加させながら、その取扱い量に応じた安全取扱い技術を研究開発すると同時に、研究開発された技術レベルでのトリチウムに関連するデータを蓄積する必要がある。

水素同位体は最も軽い原子の同位体であり、他の同位体に比べ同位体間の質量比が大きいため同位体効果が最も大きく観測されることが期待される。即ち、水素同位体は同位体効果に関する実験的検証及びその理論的考察に対して最も好都合な元素である。また、トリチウムは水素の同位体であると同時に、 β 線を放出する性質を有しているため、同位体効果に加えて放射線効果の研究対象としても魅力のある同位体である。更に、同位体効果と放射線効果が相乗的に作用するような新しい協力現象の解明の手がかりを与える可能性も秘めている。

このような同位体効果及び放射線効果などの基礎的研究を行うためには、ト

トリチウムを軽水素や重水素などと同等に取り扱うことが出来るような技術が確立されていなければならない。しかしながら、これまでわが国では微量のトリチウムを取扱うようなトレーサー利用としてのトリチウム取扱い技術しか有していなかった。即ち、水素同位体の同等使用に対する技術の確立は、水素同位体科学あるいはトリチウム科学を構築する上で必要不可欠なものである。

トリチウムを含む水素同位体に関する基礎的研究は、同位体効果や放射線効果などの解明のみならず、エネルギー問題の観点から近年注目を浴びているD-T核融合反応の燃料としての大量の重水素やトリチウムの取扱い技術の確立に対しても大きく寄与するものである。特に、放射線障害防止法の規制を受けるとトリチウムについては、その安全取扱い技術の確立が核融合炉の研究開発の重要な役割の一端を担うこととなる。わが国では放射性同位元素の使用に対するある種の国民的感情もあり、トリチウムの安全取扱い技術の確立が核融合炉を成功に導くか否かの鍵を最終的に握ることになる可能性もある。

このような観点より、本論文はトリチウムの安全取扱い技術に係わる基礎的技術の研究開発を目的とし、真空装置内におけるトリチウムを含む水素同位体の計測法の検討及びトリチウムの貯蔵、供給、回収、計測、閉じ込め、廃棄物処理技術等において共通の問題となるトリチウムと材料との相互作用、特に金属及び酸化物材料に対するトリチウムの吸着-脱離挙動について調べ、トリチウムと水素同位体の同等使用に際して必要な技術に対する基礎的知見を明らかにしたものである。

2. 検討項目

種々の材料に対するトリチウムの吸着-脱離挙動を知るには、トリチウムを

使用することを考慮した専用の装置が必要となる。即ち、トリチウムは通常気体状態で使用され、装置外への漏洩を極力低減するためには、特別な真空装置の設計・製作が要求される。更に、このような真空装置中でのトリチウムの動きを知るためには、従来の計測技術に加えて、真空中でのトリチウムの分析方法の確立が重要となる。また、分析に際して、測定装置に対する β 線の影響も知っておく必要がある。特に、トリチウムは他の水素同位体と同様に金属や酸化物に吸着し易く、吸着トリチウムの挙動は装置材料の選択の判断基準に対して重要な要素となる。

従来のトレーサーレベルよりも多くのトリチウムを取り扱う際に、その安全取扱い技術の要となるものはトリチウムの貯蔵方法である。即ち、気体状態でのトリチウムの貯蔵は、その取扱い量が増加すればするほど危険性が増して行くことになり、多くのトリチウムの取扱いには安全な貯蔵方法の研究開発が必要不可欠となる。この他に、貯蔵したトリチウムを供給する方法や使用したトリチウムの回収方法及びトリチウムの漏洩に対する緊急時の対策などの研究開発も同様である。このように多くのトリチウムを安全に取扱うためには、一つの技術の飛躍的な進歩ではなく、トリチウムの貯蔵、供給、回収、計測、閉じ込め、廃棄物処理及び閉じ込め材料との相互作用などに係わる総合的な技術の進歩が必須である。

以上の要求項目を達成するために検討した内容の詳細については第3章から第8章までに記述した。ここでは各章の概要について述べる。

第3章では、トリチウムを取扱う際の真空装置の設計に際しての要求仕様とそれに基づく設計の一例を示した。即ち、真空排気系、圧力測定系、トリチウムガスの貯蔵-供給及び分析系の各サブシステムの要求仕様とこれらの要求仕

様に基づいて設計された5 Ci程度のトリチウムガスが使用出来る装置の一例を提示した。

第4章では、トリチウムガスの測定法について述べる。3種の水素同位体を真空装置内で取り扱う場合、6種類の水素同位体分子を弁別・定量する必要がある。この目的に最も合致する分析装置として四重極質量分析計を採用し、各水素同位体分子に対する質量分析計の感度を測定した。また、真空装置の全圧計として通常使用されている電離真空計の感度も同時に測定した。その結果、質量分析計及び電離真空計の軽水素を基準とした相対感度の傾向は類似しており、HD及びT₂を除く水素同位体分子に対する感度はほぼ1であった。即ち、HD及びT₂を含む試料気体の分析では分析計の感度補正が必要であることが知られた。

第5章では、トリチウムの貯蔵-供給-回収に関する問題として、水素貯蔵合金による水素同位体の吸蔵-脱離について述べる。水素貯蔵合金がトリチウムガスの貯蔵-供給-回収に対する有望な候補材料になりうることを示した。更に、この合金に対する活性化過程、吸蔵過程及び脱離過程を調べ、水素同位体の分離に対しても適用可能であることを示した。

第6章では、真空装置や計測装置に主として用いられる金属材料に対するトリチウムの吸着-脱離挙動を調べた結果について述べる。真空条件下にある金属では、トリチウムガスの接触により、トリチウムが表面に吸着すると同時に金属の内部にも一部溶解する。金属表面の状態によってトリチウムの吸着量及び吸着状態は大きく変化し、溶解したトリチウムも表面のトリチウム濃度や一酸化炭素などの吸着物によって影響されることが知られた。一方、大気圧の条件下に金属がおかれた場合でも、トリチウムの吸着量はその金属が有する本来

的な吸着能によって影響されることが知られた。また、吸着トリチウム水の除去に対しては光照射が有効であることが明かとなった。

第7章では、酸化物に対するトリチウムの吸着-脱離挙動について調べた結果について述べる。酸化物材料でもトリチウムの吸着が起こり、酸化物を原料として製作された二次電子増倍管では、トリチウムは表面水酸基を形成して捕獲されており、500℃以上の高温に加熱することによってトリチウム水としての脱離・除去が可能となることが知られた。更に、二次電子増倍管を検出器として装備した質量分析計ではトリチウムガスの分析によって、その性能が著しく阻害されることが明かとなった。

第8章では、トリチウムをトレーサーとし、触媒反応に利用した一例として、エチレンの水素化反応に対する反応機構の考察と同時に触媒表面での水素の挙動を調べ、触媒表面の水素濃度が反応生成物の種類に大きく作用することを示した。

以上、著者が行った種々の金属及び酸化物材料に対するトリチウムの吸着-脱離挙動に関する研究は、トリチウムの安全取扱い技術の確立に関連する基礎的研究を種々の角度から実施したものである。これにより最終的には10Ci程度(～ 10^{-4} モル)のトリチウムを安全に取り扱うための技術の構築並びにこの技術の構築の基本となる水素同位体と材料との相互作用に関する基礎的知見が得られた。

第2章 トリチウム

1. 緒言

3種類の水素同位体の中で重水素(D)及びトリチウム(T)が発見されて以来、約半世紀が経過した。この半世紀の間に、トリチウムが重水素や軽水素とは大きく異なる点が幾つか明らかにされた。最も大きな相違点は、トリチウムが β 線を放出する放射性同位元素であり軽水素の3倍の質量であること、また天然には軽水素の約 $1/10^{17}$ しか存在しないことなどである。これらの相違点の中で β 線を放出する性質は、トリチウムを軽水素のトレーサーとして利用し、他の水素同位体と区別する上において重要な要となる。即ち、トリチウムの計測においては、放射線計測法が適用でき、軽水素や重水素の測定に比べ、非常に微量でも検出できるという有利性がある。

一方、トリチウムをトレーサーとして利用する以外に、エネルギー資源としての利用が近年考えられている。即ち、D-T核融合反応における燃料としての利用である。但し、トリチウムを燃料として利用するには大量のトリチウムを安全に取扱うことが出来なければならない。

本章ではトリチウムが発見されて以来、今日までに得られたトリチウムに対する基礎的な物性値あるいは熱力学的データの一部及び理学や工学などへのトリチウムの利用の一端の概略について述べる。

2. トリチウムの発見

水素同位体には軽水素(^1H)、重水素($^2\text{H}:\text{D}$)およびトリチウム($^3\text{H}:\text{T}$)の3種類がある。これらの同位体の中で重水素は、1932年にColumbia大学

のUrey⁽¹⁾によって発見された。彼らは大量の液体水素を蒸留し、重水素が最も濃縮された留分の原子スペクトル ($H(\alpha)$, $H(\beta)$, $H(\gamma)$) を測定し、重水素の存在を確認した。また、重水素と軽水素とのスペクトルの強度比から、重水素の存在割合は軽水素の約 $1/4000$ 以下であると結論した。さらに、濃縮した重水素を用いて、トリチウムが存在するか否かについても調べたが、その存在を示唆するようなスペクトルは得られなかった。翌年、同様の研究がCalifornia大学のLewisとSpedding⁽²⁾によってなされた。彼らは $2/3$ が重水であるような試料水を用いてスペクトル分析を行ったがトリチウムの確認には至らず、トリチウムの存在割合は軽水素の $1/6 \times 10^6$ 以下であると結論した。

重水素が発見されてから2年後の1934年に、Cambridge大学とPrinceton大学の両研究グループによって、全く異なる実験方法からトリチウムの存在を示唆する結果が、ほぼ時を同じくして報告された。前者のRutherford^(3,4)を中心とするCambridge大学のグループは、100 KeVに加速した重水素イオンの照射によって NH_4Cl 、 NH_4SO_4 および H_3PO_4 の重水素化物を作る際に、プロトンや中性子のほかにプロトンと同数の荷電粒子の放出が起こることを粒子の飛程の差から見いだした。即ち、重水素化物に重水素イオンを照射することによって、 $D(d, p)T$ および $D(d, n)^3He$ の核反応が起こり、新しく生成した荷電粒子は質量が3.1051のトリチウムであるとした。但し、彼らはトリチウムが重水素と同様に安定同位体であると考えていた。

一方、後者のBleakney⁽⁵⁾を中心とするPrinceton大学のグループは、重水を電気分解して得た98%の重水素中にトリチウムが存在することを質量分析法によって見いだした。そして、その存在割合は $1/1 \times 10^8$ 以下であると推定した。但し、このように濃縮した重水素中にトリチウムが存在することは、1933

年にCalifornia大学のLatimer⁽⁶⁾らによって、ファラデー効果を利用した方法による重水の分析結果から既に推定されていた。

また、Bleakney⁽⁷⁾らは濃縮した重水素中に $^3\text{H e}$ も存在することを質量分析法により見いだしている。そこで、彼らは $^3\text{H e}$ がトリチウムの壊変生成物であると考え、重水素の放射能を調べたが、放射線を検知できなかった。このことより、重水素中に共存するトリチウムの寿命は少なくとも 10^8 年以上であると推定した。

1938年にBonner⁽⁸⁾は、トリチウムが電子を放出して励起状態の $^3\text{H e}$ に壊変することを、 $\text{D}(\text{d}, \text{n})^3\text{H e}$ 反応によって放出される中性子のエネルギー分布およびトリチウムと $^3\text{H e}$ との質量差から予測した。トリチウムが β 粒子を放出する放射性同位体であることの最初の実験的な確認は、California大学のAlvarezとCornog⁽⁹⁾らによる1939年の報告にみられる。彼らはサイクロトロンを用いてD-D反応を起こさせ、生成したトリチウムが水素の放射性同位体であり、長い半減期を有していることをG-M計数管を用いて測定した。この時点におけるトリチウムの半減期は約30年と見積られていた。しかし、この後多くの研究者によってトリチウムの半減期が測定され、最近では熱量測定から12.323年が得られている⁽¹⁰⁾。

3. トリチウムの基礎物性及び熱力学的性質

トリチウムが発見されて以来、トリチウムを含む6種類の水素同位体分子あるいは同位体水についての基礎的な物性値及び熱力学的な物性値が勢力的に調べられた。表1はトリチウムに関する基礎物性定数を示したものである。図1はトリチウムの崩壊図である⁽¹¹⁾。最大エネルギー18.6 keVの β 線を放出

Table 1. Basic physical properties of tritium.

Atomic weight	3.016049
Decay scheme	β^- 崩壊 (100%)
Half life	12.32年
Decay constant	$1.78 \times 10^{-9} \text{ s e c}^{-1}$
Maximum energy	18.6 keV
Average energy	5.7 keV
Specific activity	$5.8 \times 10^4 \text{ Ci / mol}$
Range of β^- -rays	4.5 ~ 6 mm (空气中)
Half thickness	0.039 mg / cm ²

A = 3

NP A251, 1 (1975)

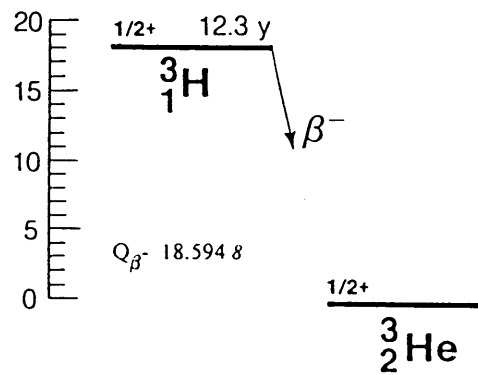
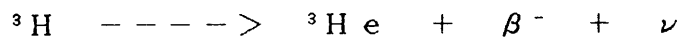


Fig. 1. Decay scheme of tritium. (Ref. 11)

するトリチウムは、種々のβ放射体の中で最も低エネルギーのβ放射体である。このβ線の最大飛程は、空気中でおおよそ5 mm、水中では6 μmである。また、表2はβ線の種々の気体に対する線吸収係数を表す^[12]。

図2はトリチウムから放出されるβ線のエネルギースペクトルを表す^[13]。このエネルギースペクトルは1946年以来多くの研究者によって測定され、精密なスペクトル測定が研究対象とされてきた。トリチウムはβ壊変に際して次式に示すように、β線と同時に反中性微子(ν)を放出し、β線のスペクトルは連続スペクトルとなる。



特に、最大エネルギー付近のスペクトルの形は、反中性微子の質量(M_ν)の決定に対して重要な意味をもっており、理論的な取扱いが容易なトリチウムのβ線のスペクトルに対する研究は物理学者の注目を集めた。しかしながら、β線と同時に放出される反中性微子の質量はβ粒子に比べてきわめて小さく、物質との相互作用がほとんどないために、その正確な質量を決定することは困難であった。現在、この反中性微子の質量は $14 < M_\nu < 46 \text{ eV}$ の範囲内にあると考えられている^[14, 15]。

β線は物質との相互作用によってイオン化過程によるエネルギー損失以外に運動エネルギーの一部を制動放射線(制動X線)として失う^[16]。このような過程で放出される低エネルギーの制動X線についてはあまり研究されていないが、制動X線はβ線に比べ透過能が大きいために、制動X線の利用は放射能測定に際して有利となる。先に述べたように、トリチウムから放出されるβ線のエネルギーはきわめて小さいために、トリチウムの測定は他の放射性同位元素に対して適用されるような非破壊測定が困難となる。しかし、最近松山ら^[17]

Table 2. Absorption coefficients for β -rays
in various gases. (Ref. 12)

Gas	Absorption coefficient (cm^{-1})
H ₂	1. 8 1
H e	1. 6 8
N ₂	1 1. 0
O ₂	1 2. 4
N e	7. 5 9
A r	1 2. 9
K r	2 3. 4
X e	3 3. 4
H ₂ O	8. 0
A i r	1 1. 3

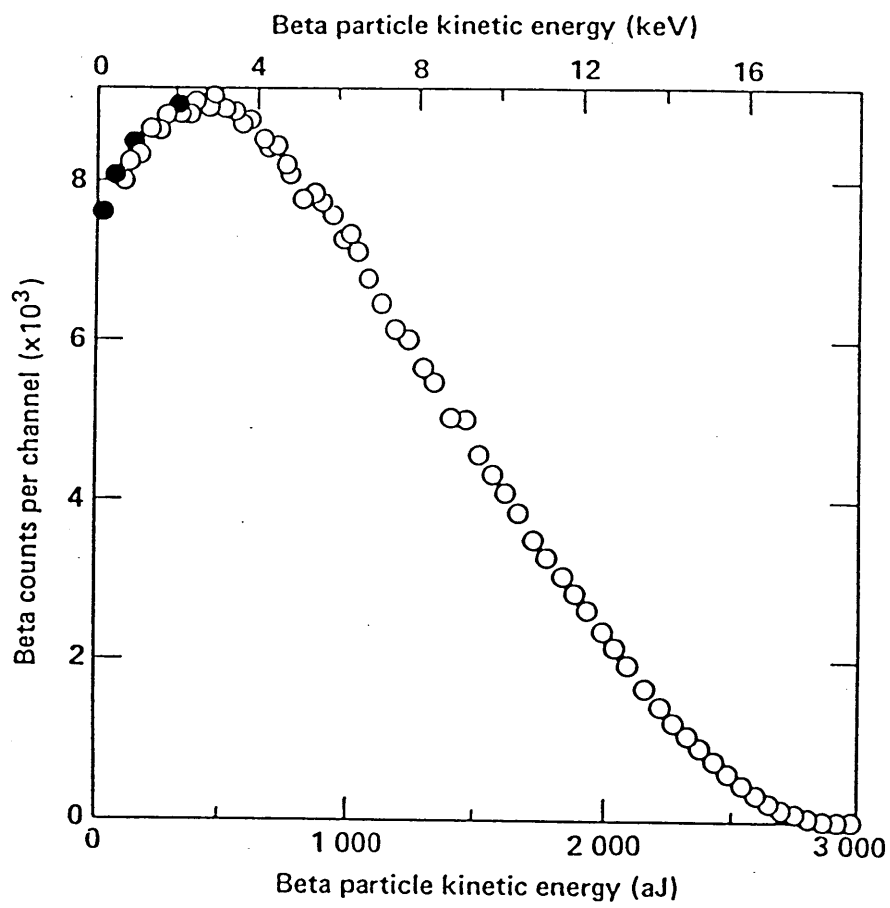


Fig. 2. β -energy spectrum of tritium. (Ref.13)

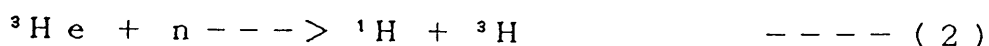
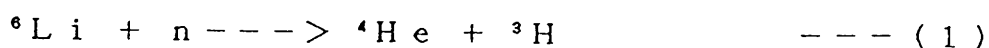
によって制動X線計測法がトリチウムガスの非破壊かつin-situな定量測定に対して適用可能であることが示された。図3は、トリチウムから放出されたβ線と1mm厚のガラスとの相互作用によって放出された制動X線を測定した1例である⁽¹⁸⁾。

表3及び表4は、それぞれ水素同位体分子⁽¹⁹⁻²¹⁾および同位体水の熱力学的性質に関するデータ⁽²²⁾を表す。また、表5及び表6は、それぞれ種々の温度における水素同位体分子間の交換平衡定数^(23,24)及びトリチウムと軽水との交換平衡定数⁽²⁵⁻²⁷⁾を表す。

4. トリチウムの生成

先に述べたようにトリチウムは天然にほとんど存在せず、その存在割合は軽水素の約 $1/10^{17}$ 以下である⁽²⁸⁾。このトリチウムは高エネルギーの宇宙線と窒素や酸素との核反応により生成したものである。Libby⁽²⁹⁾らはこのような反応による大気中でのトリチウムの生成速度を、通常の水の中のトリチウム量に基づいて計算し、地球表面の単位面積当りでの生成速度は $0.14\text{ T-atom/cm}^2\cdot\text{sec}$ であることを示した。しかし、その後の詳細な検討の結果では、地球上でのトリチウムの生成速度は $1 \pm 0.5\text{ T-atom/cm}^2\cdot\text{sec}$ であるとされている⁽³⁰⁾。

一方、種々の元素と重水素あるいは中性子との核反応によってトリチウムを人工的に製造することが出来る。それらの核反応の例を表7に示す。これらの反応の中で、トリチウムを生産するという目的に対しては、次に示すような中性子との核反応の利用がある。



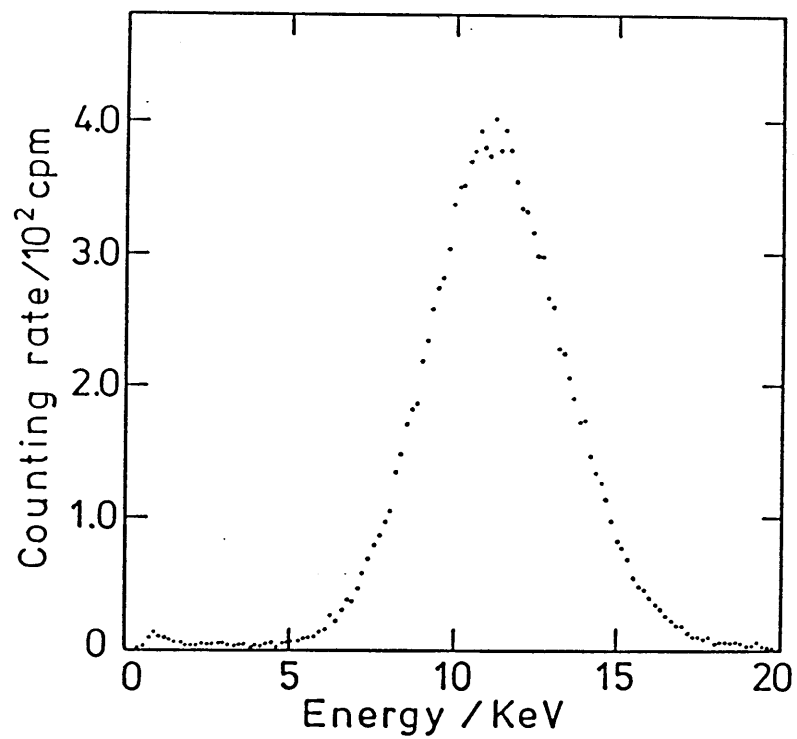


Fig. 3. Bremsstrahlung X-ray spectrum from Pyrex glass bombarded with β -rays. (Ref.18)

Table 3. Thermodynamic properties of hydrogen isotope molecules. (Refs. 19-21)

	H ₂	HD	D ₂	HT	DT	T ₂	Reference
Molecular weight	2.015650	3.021927	4.028204	4.023875	5.030152	6.032100	19)
Biling point(K)	20.4	22.4	23.6	23.6	24.3	24.9	20)
Critical temperature(K)	33.19	35.91	38.26	37.13	39.42*	40.44*	19)
Critical pressure(MPa)	1.315	1.484	1.665	1.571	1.773*	1.85*	19)
Critical volume(cm ³ /mol)	67.0	62.8	60.3	60.3	58.5	57.1	2)
Triple point temp. (K)	13.96	16.60	18.73	17.70*	19.79*	20.62	19)
Triple point pressure(kPa)	7.20	12.37	17.15	14.58*	20.08*	21.06	19)
Dissociation energy(eV)	4.478	4.514	4.556	4.527*	4.573*	4.591*	21)
Ionization energy(eV)	15.43	15.44	15.47	15.45*	15.47*	15.49*	21)

*)Calculated value.

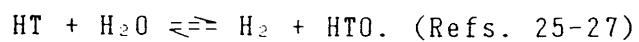
Table 4. Thermodynamic properties of isotopic water. (Ref. 22)

	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
Triple-point temperature(K)	2 7 3. 1 7	2 7 6. 9 6	2 7 7. 6 5
Triple-point pressure(Pa)	6 1 0. 5	6 6 9. 2	6 4 9. 2
Boiling point(K)	3 7 3. 1 6	3 7 4. 5 8	3 7 4. 6 7
Heat of vaporization(KJmol ⁻¹)	4 0. 6 7	4 1. 4 2	4 2. 2 6
Standard entropy(Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	7 0. 0 8	7 9. 0 8	7 9. 5 0
Conditions of maximum density			
Temperature(K)	2 7 7. 1 4	2 8 4. 3 6	2 8 6. 5 6
Density(gcm ⁻³)	0. 9 9 9 9 7 3	1. 1 0 5 8 9	1. 2 1 5 0 2

Table 5. Equilibrium constants for exchange reaction among the hydrogen isotopes.
(Refs. 23-24)

H ₂ - D ₂				H ₂ - T ₂				D ₂ - T ₂			
T	1000/T	K	lnK	T	1000/T	K	lnK	T	1000/T	K	lnK
20.4	49	0.152									
50	20	1.345	0.296	50	0.20	0.242	-1.42				
83.2	12	2.20	0.788								
100	10	2.27	0.820	100	10	0.947	-0.054				
200	5	2.90	1.06								
								273.1	3.66	3.79	1.33
273.2	3.66	3.19	1.16								
				298.1	3.35	2.57	0.944	298.1	3.35	3.82	1.34
298.2	3.35	3.27	1.18								
				300	3.33	2.58	0.948				
383.2	2.61	3.46	1.24								
400	2.50	3.49	1.25	400	2.50	2.99	1.10	400	2.50	3.88	1.36
				500	2.00	3.26	1.18				
595	1.68	3.71	1.31								
				600	1.67	3.45	1.24	600	1.67	3.94	1.37
670	1.49	3.73	1.32								
700	1.43	3.80	1.34	700	1.43	3.59	1.28				
741	1.35	3.82	1.34								
				800	1.25	3.68	1.30				
				900	1.11	3.76	1.32				
				1000	1.00	3.81	1.34				
				1250	0.80	3.90	1.36				
				1500	0.67	3.94	1.37				
				2000	0.50	3.18	1.38				
				2500	0.40	3.99	1.38				

Table 6. Equilibrium constants(K) for the reaction



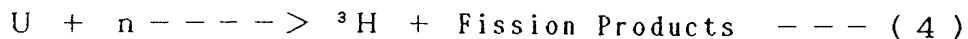
Temp.(°C)	Observed value	Calculated value
16.0	6.75 ± 0.04	6.47
20.2	6.47 ± 0.02	6.24
25.0	6.25 ± 0.05	6.01
56.2	5.05 ± 0.05	4.84
79.6	4.37 ± 0.05	4.23
112.2	3.76 ± 0.04	3.64
158.4	3.10 ± 0.06	3.03
217.1	2.64 ± 0.04	2.54
302.9	2.17 ± 0.02	2.08

*) Calculated value(K): $\log K = 0.292 \log T + (336.5/T) - 1.055$

Table 7. Example of nuclear reaction of tritium formation.

Nuclear Reaction	Q value (MeV)	Cross Section (10^{-24} cm ²)	Reference
${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$	4.03	9×10^{-2} (2MeV)	Oliphant et al.
${}^7\text{Li}(d, {}^6\text{Li}){}^3\text{H}$	-1.27	5×10^{-2} (2MeV)	Macklin and Banta
${}^9\text{Be}(d, {}^8\text{Be}){}^3\text{H}$	4.59	2.3×10^{-2}	O'Neal and Goldhaber
${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$	4.92	9.5×10^2	Chadwick and Goldhaber
${}^7\text{Li}(n, n' \alpha){}^3\text{H}$	-2.46	8.6×10^{-2}	
${}^{10}\text{B}(n, 2\alpha){}^3\text{H}$		3.2×10^{-2}	Chadwick and Goldhaber
${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$	0.76	5.33×10^3	Coon and Nobles
${}^2\text{H}(n, \gamma){}^3\text{H}$	6.25	5×10^{-4}	Kaplan et al.
$\text{U}(n, f){}^3\text{H}$			Albenesius
${}^{14}\text{N}(n, {}^{12}\text{C}){}^3\text{H}$	-4.30		Cornog and Libby
${}^{14}\text{N}(n, 3{}^4\text{He}){}^3\text{H}$	-11.5		Cornog and Libby

- 1) M.L. Oliphant, P. Harteck and Lord Rutherford,
Nature, 133 (1934) 413.
- 2) R.L. Macklin and H.E. Banta, Phys. Rev., 97 (1955) 753.
- 3) R.D. O'Neal and M. Goldhaber, Phys. Rev., 58 (1940) 1086.
- 4) J. Chadwick and M. Goldhaber, Nature, 135 (1935) 65.
- 5) J.H. Coon and R.A. Nobles, Phys. Rev., 75 (1949) 1358.
- 6) L. Kaplan et al., Phys. Rev., 87 (1952) 785.
- 7) E.L. Albenesius, Phys. Rev. Lett., 3 (1959) 274.
- 8) R. Cornog and W.F. Libby, Phys. Rev., 59 (1941) 1046.



(2)の核反応は中性子との反応断面積が最も大きく、トリチウム生成には有望な核反応である。しかし、原料となる ${}^3\text{H}$ はトリチウムの壊変生成物であり、地球上にはほとんど存在しないために、大量のトリチウムを生産するための核反応としての利用の可能性は低い。(3)の核反応は、反応断面積が他の核反応に比べてきわめて小さい。しかし、重水を減速材及び冷却材として大量に使用している核分裂炉では、その運転時間に比例して重水中のトリチウム濃度が高くなり、原子炉の重水中からのトリチウムの効率的な回収法が確立すれば、本核反応は有望である^[31]。また、(4)のウランの核分裂反応では $(1.25 \pm 0.15) \times 10^4$ 回の核分裂に対して1個のトリチウムが生成し^[32]、ウラン燃料の再処理過程でトリチウムを回収することが出来る。定常的にトリチウムを生産するという観点では、(1)の反応が最も可能性が高く、核分裂炉から出る熱中性子との核反応を利用して、現在アメリカやヨーロッパ諸国でトリチウムが生産されている。

5. トリチウムの利用

5.1. トレーサー利用

Lewis^[33]は、1933年に重水素あるいは重水が今後の有機化学の研究に水素同位体のトレーサーとして利用できることを初めて示唆した。実際、1934年にはHoriuti及びPolanyi^[34]らがオレフィンの水素化反応の反応機構を調べるために重水素をトレーサーとして用い、オレフィンの半水素化状態の存在を提案した。

トリチウムのトレーサーとしての利用は、1940年代初頭California大学

のグループによりいち早くなされ、Ruben⁽³⁵⁻³⁸⁾らによるフマリック酸やヨウ化メチルなどの合成反応機構への応用、Fontana⁽³⁹⁾らによるトリチウム水とアミン化合物との水素交換反応の研究、およびPowellとReid⁽⁴⁰⁾によるブタンの異性化反応機構の解明に対して応用された。

日本におけるトリチウムのトレーサーとしての利用は、1959年の竹内らによる報告⁽⁴¹⁾が最初である。竹内らは気体状トリチウムの計測法の開発に始まり⁽⁴²⁾、 β 線の測定法を確立した後、水素の吸着に対する金属触媒表面の不均一性へのトレーサー研究に応用した⁽⁴³⁻⁴⁵⁾。

重水素とは異なるトリチウムのトレーサー利用法として、オートラジオグラフィへの利用がある。オートラジオグラフィの方法は、トリチウムの存在場所を確認する研究には極めて有効であり、現在理学、工学、医学及び薬学などの各方面において多用されている。金属触媒に対する水素の吸着に関する研究への応用例としては、竹内らによる1975年の報告に見られる⁽⁴⁶⁾。彼らはNiへのトリチウムの吸着サイトを電顕オートラジオグラフィ法で調べ、図4に示すようにトリチウムが結晶のステップに吸着していることを見いだした。

5.2. 核融合炉燃料としての利用

1950年代の後半より、核融合反応の平和利用の観点から核融合炉研究が盛んとなってきた。最近では、特に化石燃料に対する代替エネルギー開発の観点から、D-T核融合反応の研究が盛んになり、トリチウムが核融合炉の燃料として大きな注目を浴びてきた。このことは表8⁽⁴⁷⁾及び図5⁽⁴⁸⁾の各種核融合反応に対する反応断面積及び反応率からも明らかのように、D-T核融合反応は種々の核融合反応の中で低温で最も反応断面積が大きく、第1世代の核融

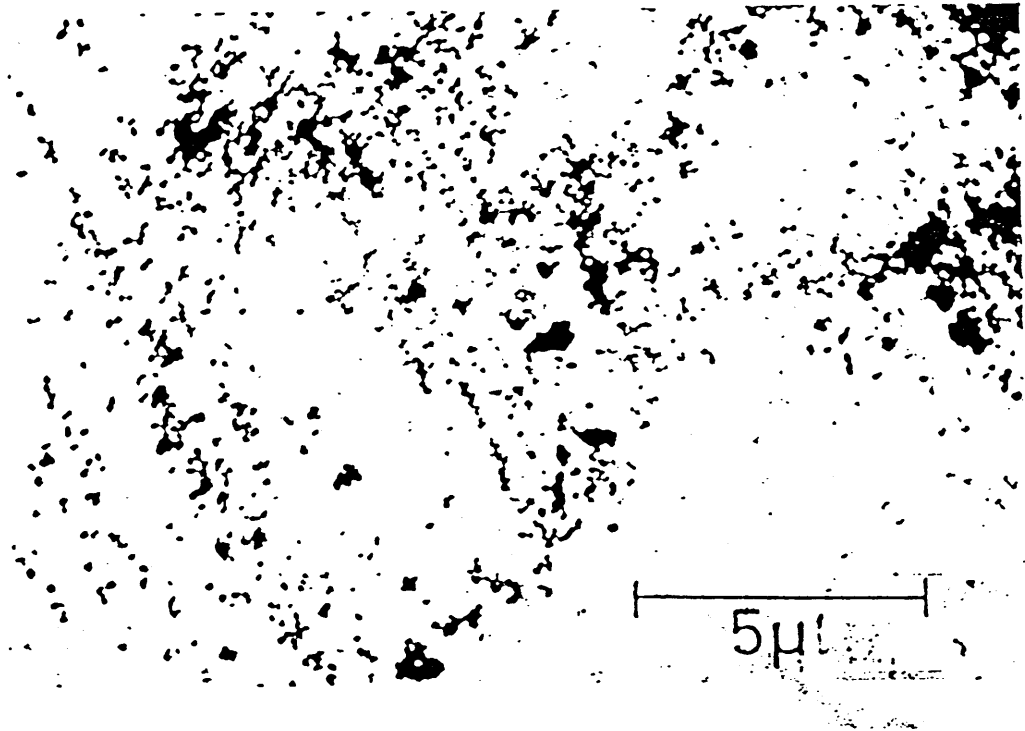


Fig. 4. Autoradiograph of tritium (showing the distribution of tritium adsorbed on nickel surface). (Ref.46)

Table 8. Cross sections for several thermonuclear fusion reactions. (Ref. 47)

Deuteron energy (kev)	D(d,p)T (millibarns)	D(d,n)He ³ (millibarns)	T(d,n)He ⁴ (barns)	He ³ (d,p)He ⁴ (millibarns)
7.5			0.000275 ^a	
9.0			0.000939 ^a	
13.0	0.0352	0.0329	0.00780 ^a	
19.0	0.213	0.200	0.0448 ^a	
22.0	0.391	0.367	0.0859	
25.0	0.629	0.592	0.144	
30.0	1.14	1.08	0.278	
33.0	1.54	1.46	0.394	
36.0	1.98	1.88	0.519	0.124
40.0	2.56	2.43	0.723	0.258
46.0	3.58	3.42	1.11	0.605
53.0	4.98	4.78	1.62	1.28
60.0	6.50	6.25	2.18	2.32
67.0	8.14	7.86	2.82	3.84
73.0	9.59	9.30	3.36	5.65
80.0	11.2	10.9	3.93	8.45
93.0	13.9	13.6	4.74	16.2
100.0	15.4	15.2	4.90	
107.0	16.5	16.6	4.95	
110.0	17.1	17.0	4.95	
113.0	17.5	17.4	4.94	
120.0			4.70	

^a Derived from extrapolated Gamow curve.

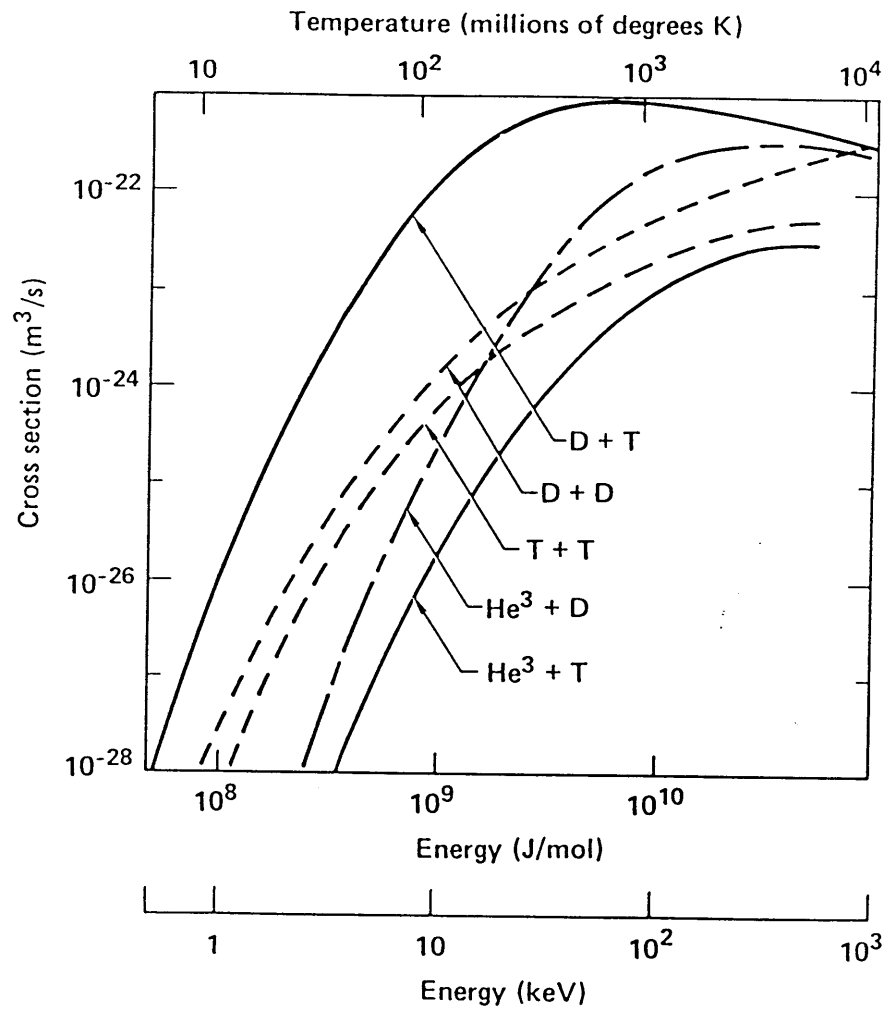
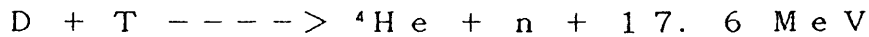


Fig. 5. Cross sections for several thermonuclear fusion reactions. (Ref.48)

合炉としての実現の可能性が大きいことによる。この核融合反応は次式のように重水素とトリチウムを核融合させて、その時に放出されるエネルギーを利用するものである。



但し、この核融合反応に際して使用される燃料としてのトリチウムの量は、前述のトレーサーレベルを遙かに越える $10^6 \sim 10^7 \text{ Ci}$ であり、これまでわが国では取り扱った経験のない膨大な量である。即ち、核分裂炉における放射性同位元素の取扱いに関する技術はこれまで着実に積み重ねられてきたが、このような膨大なトリチウム量の取扱いに関する技術開発はほとんどなされていなかった。従って、D-T核融合反応を達成するためには、大量トリチウムの安全取扱い技術を早急に確立する必要がある。そして、この目的を達成するためには、吸着-溶解-拡散に関連する水素同位体と材料の相互作用、水素同位体の貯蔵、供給、回収、精製、分離、計測、除染及び廃棄物処理などに関する多くの基礎的な諸問題に対して早急に検討を開始しなければならない。

一方、大量トリチウムの安全取扱い技術の確立は核融合反応の早期達成のみならず、水素同位体が関与する反応での同位体効果の研究あるいはトリチウム特有の放射線効果の影響などの基礎的な研究に対しても重要な役割をなすであろう。

6. まとめ

この半世紀の間、トリチウムに対する数多くの基礎的な物性が精力的に調べられてきたが、放射性同位元素であることによる取扱いの困難さのために、軽水素や重水素と同レベルの実験に基づいた信頼できるトリチウムの物性値はま

だ数少ない。しかし、トリチウムをトレーサーとして利用できる研究は、種々の領域において今後益々拡大して行くであろう。また、同位体効果、放射線効果、及びこれらの両者が影響する協力現象などの基礎的研究にも、トリチウムは重要な役割をなすであろう。これらの基礎的研究に加え、トリチウムを核融合反応における燃料として安定かつ安全に供給するためには、今後更に大量トリチウムの生産および安全取扱い技術に関する種々のデータを蓄積する必要がある。

参 考 文 献

- 1) H. C. Urey, F. G. Brickwedde, and G. M. Murphy, *Phys. Rev.*,
39(1932)164.
- 2) G. N. Lewis and F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 43(1933)964.
- 3) M. L. Oliphant, P. Harteck, and L. Rutherford,
Nature, 133(1934)413.
- 4) M. L. Oliphant, P. Harteck, and L. Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*,
144A(1934)692.
- 5) W. Bleakney, A. J. Gould, *Phys. Rev.*, 45(1934)281.
- 6) W. M. Latimer and H. A. Young, *Phys. Rev.*, 44(1933)690.
- 7) W. Bleakney, G. P. Harnwell, W. W. Lozier, P. T. Smith and
H. D. Smyth, *Phys. Rev.*, 46(1934)81.
- 8) T. W. Bonner, *Phys. Rev.*, 53(1938)711.
- 9) L. W. Alvarez and R. Cornog, *Phys. Rev.*, 56(1939)613.
- 10) K. C. Jordan, B. C. Blanke and W. A. Dudley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*,
29(1967)2129.
- 11) V. S. Shirley, "Table of Radioactive Isotopes", A Wiley-Inter-
science Publication, John Wiley & Sons, New York,
- 12) M. Mueller, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LAMS-2580,
(1961)
- 13) P. C. Sours, "Hydrogen Properties for Fusion Energy", University of
California Press, London, 1986, P. 209.

- 14) V. A. Lubimov, E. G. Novikov, V. Z. Nozik, E. F. Tretyakov and V. S. Kosik, Phys. Letters, 94B(1980)266.
- 15) J. J. Simpson, Phys. Rev. D, 23(1981)649.
- 16) H. W. Koch and J. W. Motz, Rev. Mod. Phys., 31(1959)920.
- 17) 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.
- 18) M. Matsuyama, H. Nakatani and K. Watanabe,
Fusion Engineering and Design, 10(1989)405.
- 19) P. C. Sours, "Hydrogen Properties for Fusion Energy", University of California Press, London, 1986, P. 3.
- 20) A. S. Friedman, D. White and H. L. Johnston, J. Chem. Phys.,
19(1951)126.
- 21) P. C. Sours, "Hydrogen Properties for Fusion Energy", University of California Press, London, 1986, P. 257.
- 22) 工藤博司, "トリチウムの化学－基礎から応用まで", (日本原子力学会)
1982, P. 26.
- 23) W. M. Jones, J. Chem. Phys., 16(1948)1077.
- 24) 工藤博司, "トリチウムの化学－基礎から応用まで", (日本原子力学会)
1982, p. 31.
- 25) W. F. Libby, J. Chem. Phys., 11(1943)101.
- 26) W. F. Libby, J. Chem. Phys., 15(1947)339.
- 27) J. F. Black and H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 11(1943)395.

- 28) M.L. Eidinoff, J. Chem. Phys., 15(1947)416.
- 29) S. Kaufman and W.F. Libby, Phys. Rev., 93(1954)1337.
- 30) H. Craig, Phys. Rev., 105(1957)1125.
- 31) H.K. Rae, Canadian Report, AECL-2555, (1966).
- 32) E.N. Sloth, J. Inorg. Nucl. Chem., 24(1962)337.
- 33) G.N. Lewis, J. Am. Soc. Soc., 55(1933)1297.
- 34) M. Polanyi and J. Horiuti, Trans. Faraday Soc., 30(1934)1164.
- 35) M.B. Allen and S. Ruben, J. Amer. Chem. Soc., 64(1942)948.
- 36) D. Harman, T.D. Stewart, and S. Ruben, J. Amer. Chem. Soc.,
64(1942)2293
- 37) D. Harman, T.D. Stewart, and S. Ruben, J. Amer. Chem. Soc.,
64(1942)2294.
- 38) T.H. Norris, S. Ruben, and M.B. Allen, J. Amer. Chem. Soc.,
64(1942)3037.
- 39) B.J. Fontana, J. Amer. Chem. Soc., 64(1942)2503.
- 40) T.M. Powell and E.B. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 67(1945)1020.
- 41) 坂口雅一、元起 巖、竹内豊三郎, 第3回日本アイソトープ会議報文集,
(1959) p. 456.
- 42) T. Takeuchi, M. Sakaguchi, and M. Tatsushima, Radioisotopes,
10(1961)106.
- 43) 坂口雅一、竹内豊三郎, 第4回日本アイソトープ会議報文集,
(1961) p. 628.
- 44) T. Takeuchi and T. Asano, Z. Phys. Chem. N. F., 36(1962)118.

- 45) T. Takeuchi and D. Miyatani., Intern. J. Appl. Radiation Isotopes,
24(1973)553.
- 46) T. Takeuchi, O. Takayasu and Y. Nakano, J. Catal., 39(1975)456.
- 47) W.R. Arnold, J.A. Phillips, G.A. Sawyer, E.J. Stovall, Jr., and
J.L. Tuck, Phys. Rev., 93(1954)483.
- 48) P.C. Sours, "Hydrogen Properties for Fusion Energy", University of
California Press, London, 1986, p. 2.

第3章 トリチウム取扱い装置

1. 緒言

トリチウムは、前章で述べたように水素の放射性同位元素である。放射性同位元素の取扱いは、その取扱いによる作業者の被曝を最小限にとどめること及び一般公衆の被曝を防止する観点から、「放射性同位元素などによる放射線障害の防止に関する法律」によって厳しく規制されている。本法律の中の告示別表に示されているトリチウム濃度の規制に関する数値として、空気中における濃度は 2×10^{-12} Ci/cm³ (分圧に換算すると約 6×10^{-10} Torr)、水中では 3×10^{-8} Ci/cm³ となっている。但し、作業者の作業時間を考慮して放射性同位元素を取扱う管理区域内に対するこれらの規制値は、8時間当りの平均濃度が上記濃度の2.5倍以下までとなっている。一方、管理区域外にトリチウムを排出する場合には上記濃度の1/10以下にするように義務づけられている。

また、上記の法律は、各放射線施設の防護設備の状況に応じて、各施設ごとに1日および1年間で実験に使用できる放射性同位元素の量(使用許可量)を規制している。例えば、1日当たり1 Ciの無担体のトリチウムガスの使用が許可されている施設では、気体の体積に換算して0.39 cm³·STPまでのトリチウムガスを取扱うことができる。しかしながら、このようなトリチウム量は、ガラス製のシリンダーや金属製の加圧容器に充填された軽水素または重水素を用いて実験を行う場合に比べると極めて少なく、かつ上述の厳しい規制を確実に守らなければならない。即ち、1日の実験の終了までに必要となるトリチウム量と使用許可量との関係を考慮し、実験計画および実験方法を予め十分に検討する必要がある。

これらの観点より、無担体もしくは高濃度のトリチウムガスを取扱う真空装置の製作には、通常の真空装置とは異なり特別な配慮が必要となる。本章では、このようなトリチウムガスを用いる実験装置の製作に対する設計概念を述べる。

2. トリチウム取扱い装置の構成

トリチウムガスを使用するための実験装置は、次のようなサブシステムから構成される。

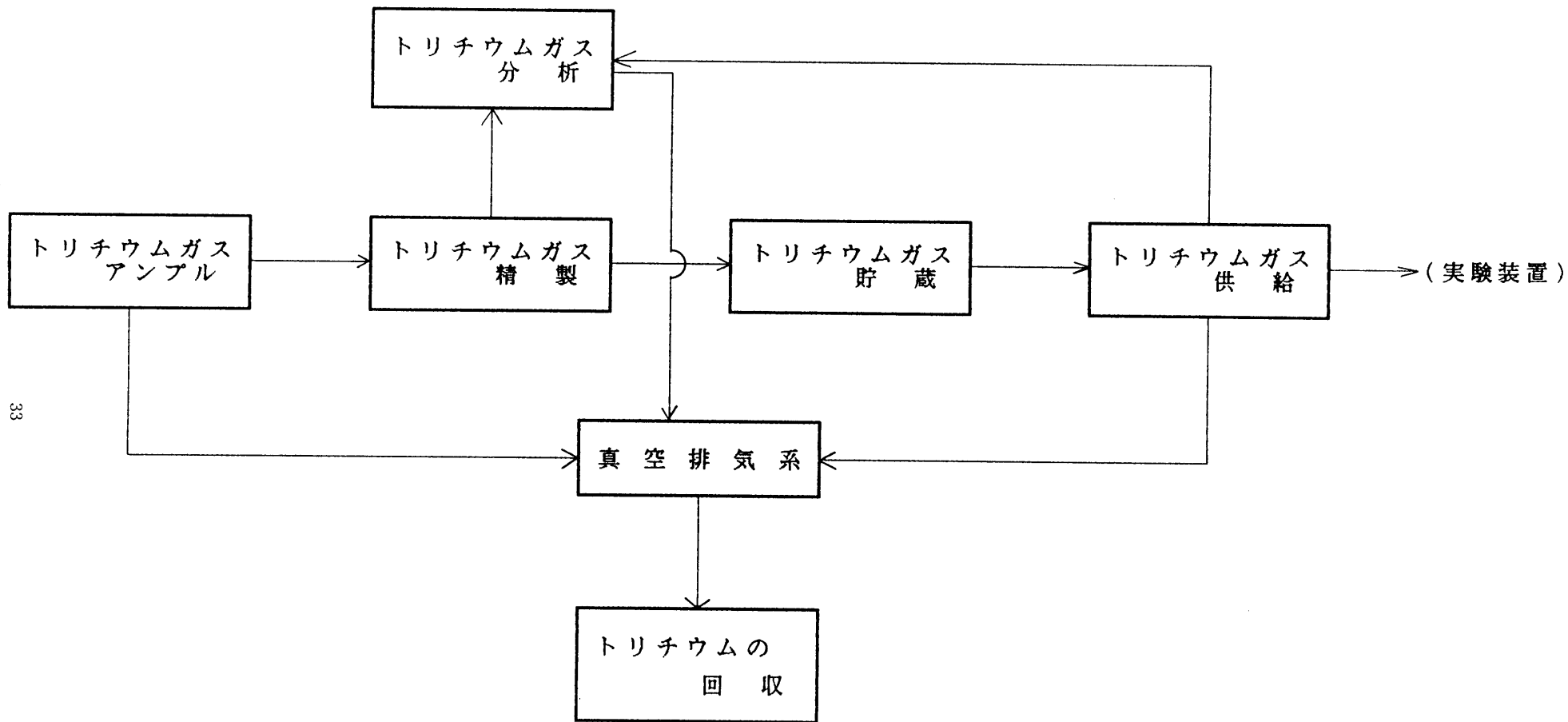
- (1) 真空排気系
- (2) トリチウムガスの圧力測定系
- (3) トリチウムガスの貯蔵－供給系
- (4) トリチウムガスの分析系
- (5) トリチウムアンプルの接続系

これらの各サブシステムを結合したブロック図を図1に示す。トリチウムガスの流れとしては左から右へ移動するものとする。この図には上記のサブシステムに含まれていないトリチウムの回収系が付け加えられている。これは真空排気系からトリチウムが実験室内あるいは環境中に放出されないようにするために付加された放射線管理上のシステムである。なお、この回収系の能力が全体の実験装置の運転能力を左右することがあるので、この回収系の設計には十分な配慮が必要である¹¹⁾。

3. サブシステムの概要

3.1. 真空排気系

現在、市販されている種々の真空ポンプの排気速度、到達真空度、動作圧力



33

Fig. 1. Block diagram of the tritium handling system.

の上限およびそれぞれのポンプの長所および短所を表1に示した。これらのポンプを幾つか組み合わせて、目的の真空度をえることが出来る。なお、トリチウムガスの化学的純度をできる限り最良に保つ為に、到達真空度としてはできる限り低くなるように組合せを考える必要がある。ポンプ類の作動範囲を示したのが図2である⁽²⁾。真空ポンプ類の構成を設計する際に排気系の最後を閉鎖系とするか、あるいは開放系とするかによって組合せが異なる。特に、これを開放系とした場合には、組合せを考える際に放射性ガスの排気である点を十分に考慮する必要がある。例えば、油類やグリースなどの有機物を使用しているポンプ類は出来るだけ避けるべきである。また、最後のポンプからトリチウムを含む気体が放出された場合でも対応できるような配慮が必要である。

3.2. 圧力測定系

気体の圧力を測定する為の真空計としては、表2に示したような装置が市販されている⁽³⁾。1気圧から約 10^{-5} Torrまでの領域はコンデンサー型のダイアフラム真空計がよいであろう。このダイアフラム真空計は高真空あるいは超高真空を測定する為の電離真空計や質量分析計の感度校正の標準としても有用である。質量分析計は水素同位体の分圧を測定する場合には特に有効である。

表4に示されていない圧力計として、トリチウムガスの圧力測定には二次電子増倍管を用いることも可能である⁽⁴⁾。その一例を示したのが図3である。○印で示したように $10^{-8} \sim 10^{-5}$ Torrの圧力範囲で計数率と圧力との間には直線関係が有り、トリチウムガスの圧力を計ることが出来る。

3.3. トリチウムガスの貯蔵-供給系

トリチウムガスの貯蔵はその安全性を考慮すると気体状態で貯蔵することは望ましくない。水素貯蔵合金等により固化して貯蔵すべきである。水素貯蔵合

Table 1. Characteristics of various vacuum pumps for pumping speed, reaching pressure and working pressure.

真 空 ポ ン プ	排 気 速 度 (L/SEC)	到達真空度 Log Pa	動作圧力 Log Pa
ロータリーポンプ	1~100	~-2	5
メカニカルブースターポンプ	30~1000	~-4	<3
油拡散ポンプ	150~3700	~-6	<-1
水銀拡散ポンプ	2~10000	~-7	<-1
ターボモレキュラーポンプ	100~15000	~-8	<-1
ソープションポンプ		~-1	5
クライオポンプ	2000~3000	~-8	<-3
バルクゲッターポンプ	30~2000 (H)		<1
イオンポンプ	1~1000	~-9	<-1
ノーブルポンプ	20~800	~-9	<0
チタンサブリメーションポンプ	~3 (H)	~-8	<-2

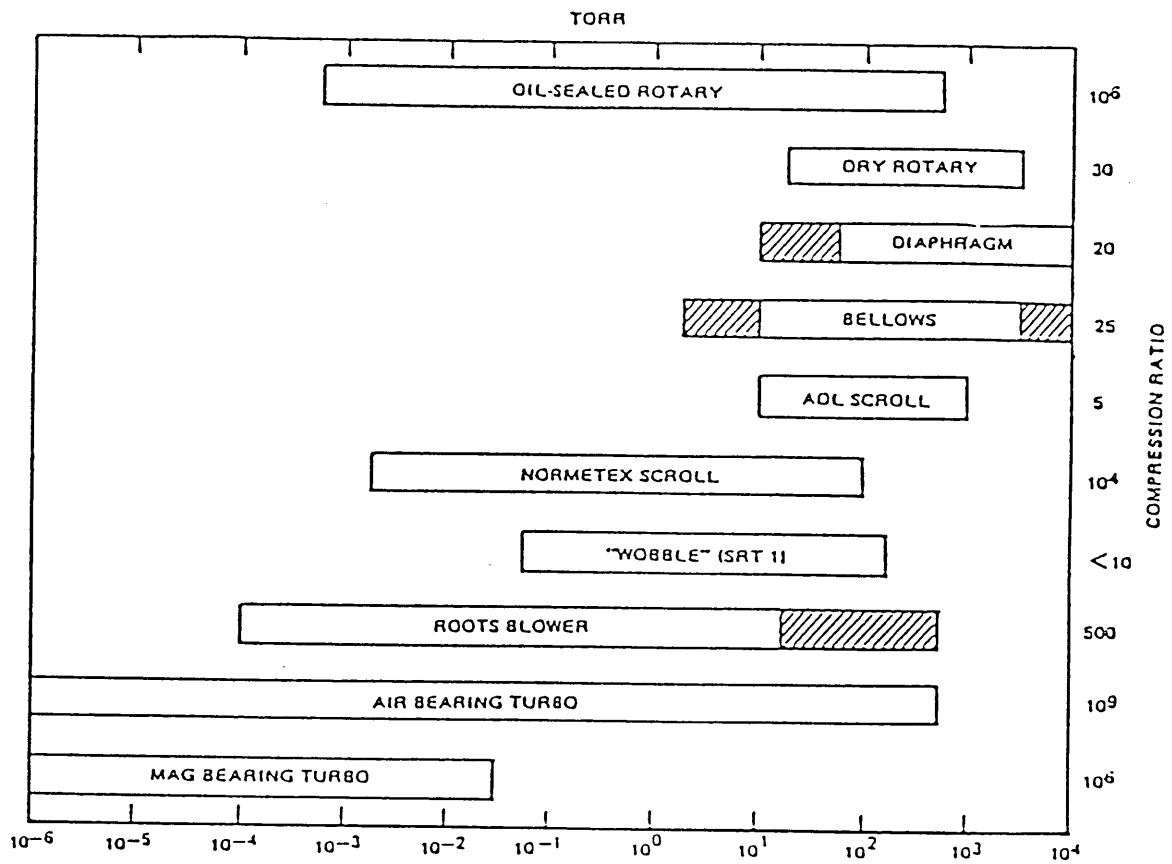


Fig. 2. Working range of vacuum pumps. (Ref. 2)

Table 2. Working range of vacuum gauges. (Ref. 3)

各真空計	圧力 (Pa)								
	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1	10^2	10^4	10^6
液柱差真空計							水銀型		
液柱差真空計						油型			
マクレオド真空計									
ブルドン管真空計									
ダイヤフラム真空計							ストレンゲージ型		
ダイヤフラム真空計						コンデンサ型			
ピラニ真空計									
熱電対真空計									
サーミスタ真空計									
電離真空計									シュルツ型
電離真空計									三極管型
電離真空計									簡易B-A型
電離真空計									モジュレーター付B-A型
電離真空計									ノッチンガム型(改良B-A型)
電離真空計									エクストラクター型
ペニング真空計									
超高真空用マグ									
ネトロン真空計									
クヌーセン真空計									
粘性真空計									

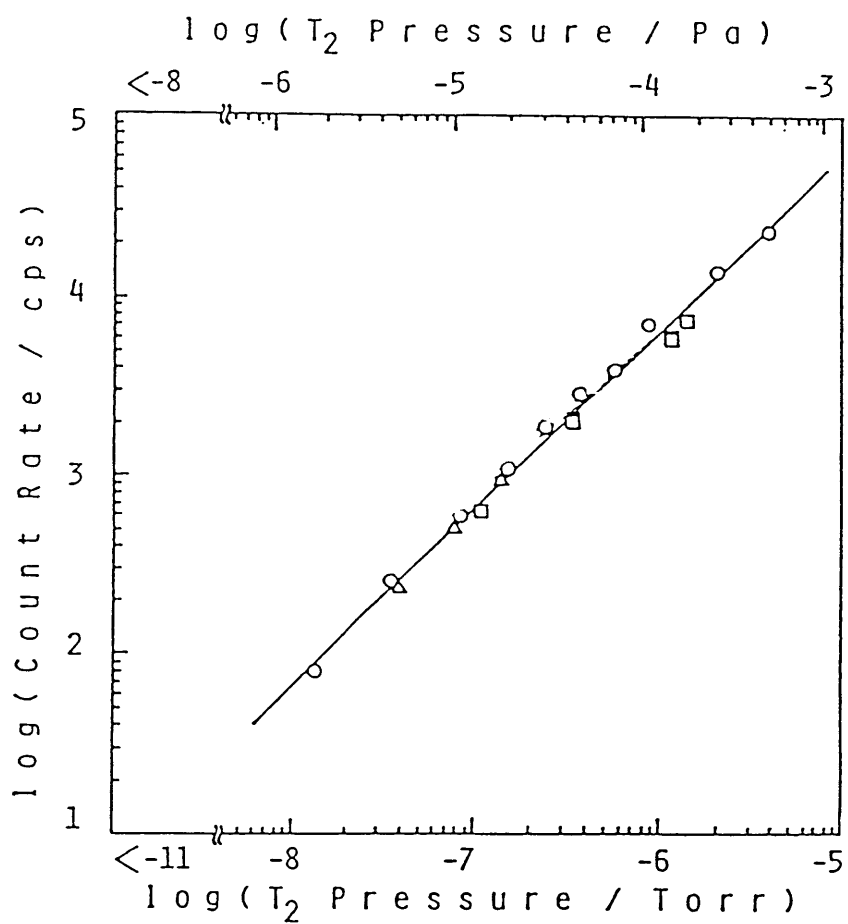


Fig. 3. Measurement of tritium pressure by means of a secondary electron multiplier(Ceratron). (Ref. 4)

金には種々の材料が知られているが¹⁶⁾、その一例としてウランを用いる方法がある。ただし、本金属をトリチウムガスの貯蔵－供給材料として使用する際には、十分な吸蔵活性を得るために、予め軽水素を用いて吸着－脱離のサイクルを繰り返す、これを微粉化するまでの活性化過程が必要である。更に、ウランは核燃料物質であり、取扱いに一定の制限を受ける。また、この微粉末は空気に触れると発火する危険性があり、取り扱いに注意を要する。

ウランに対する水素の溶解度は表3に示されている¹⁶⁾。この表より明らかのように α 相における水素の溶解度は、他の金属における水素の溶解度と同様に小さい(ppmのオーダー)。但し、高温変態の β 、 γ 相ではパーセントオーダーの溶解度となる。なお、水素が溶解した各相におけるウランと水素との原子比(r)に対する温度(T)および圧力(P)依存性は次の式で表されている。

$$\alpha \text{ 相: } \log r = 1/2 (\log P - 4.315 - 388/T) \text{ ---- (1)}$$

$$\beta \text{ 相: } \log r = 1/2 (\log P - 3.219 - 892/T) \text{ ---- (2)}$$

$$\gamma \text{ 相: } \log r = 1/2 (\log P - 3.679 - 227/T) \text{ ---- (3)}$$

一方、水素圧が高くなると水素化物が形成されるが、種々の温度における水素化ウラン、重水素化ウラン及びトリチウム化ウランのそれぞれの解離圧は次式で示される¹⁶⁾。

$$\log P_H = -4500/T + 9.28 \text{ --- (4)}$$

$$\log P_D = -4500/T + 9.43 \text{ --- (5)}$$

$$\log P_T = -4471/T + 9.46 \text{ --- (6)}$$

トリチウムガスの貯蔵材としてウランを用いようとする場合、室温での解離圧が判断する上での重要な因子となる。(6)式より、常温でのトリチウムの解離圧を試算してみると、圧力は 2.8×10^{-6} Torrとなる。この圧力のトリチ

Table 3. Solubility of hydrogen in uranium. (Ref. 6)

Temperature (°C)	Solubility (H/U × 10 ⁴)	Hydrogen pressure (torrs)	Temperature (°C)	Solubility (H/U × 10 ⁴)	Hydrogen pressure (torrs)
<i>Alpha phase</i>			<i>Gamma phase</i>		
100	0.0014	1.0 × 10 ⁻³	769	397	9.7 × 10 ⁴
200	0.05	4.5 × 10 ⁻¹	800	460	1.3 × 10 ⁵
300	0.5	2.5	850	588	2.0 × 10 ⁵
400	2.6	4.1 × 10 ²	900	737	3.0 × 10 ⁵
500	8.3	3.0 × 10 ³	1000	1080	6.0 × 10 ⁵
550	13.2	6.5 × 10 ³	1100	1520	1.1 × 10 ⁶
600	20	1.3 × 10 ⁴	1129	1660	1.3 × 10 ⁶
662	32	3.0 × 10 ⁴			
<i>Beta phase</i>			<i>Liquid phase</i>		
662	116	3.0 × 10 ⁴	1129	2760	1.3 × 10 ⁶
700	160	4.8 × 10 ⁴	1200	3420	1.9 × 10 ⁶
725	191	6.1 × 10 ⁴	1300	4580	3.0 × 10 ⁶
750	229	8.0 × 10 ⁴	1400	5950	4.5 × 10 ⁶
769	262	9.7 × 10 ⁴			

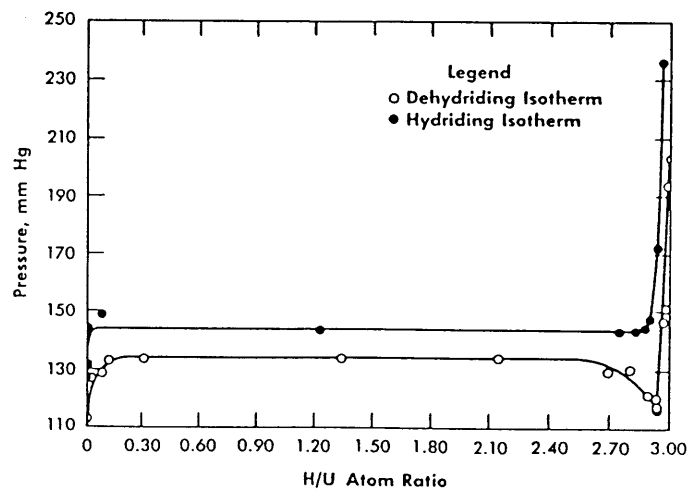


Fig. 4. Pressure-composition isotherm of uranium hydride. (Ref. 6)

ウムが空気中に放出されたとすると、その時の濃度は約 $10^{-8} \text{Ci} / \text{cm}^3$ (実験室内の最大許容空気中濃度は $5 \times 10^{-12} \text{Ci} / \text{cm}^3$) となり、この点からもこの化合物の取り扱いには十分な注意が必要である。

375℃におけるウランに対する水素の圧力-原子比等温線の一例を図4に示す¹⁶⁾。他の水素貯蔵合金系においてもよく観察されているように、吸収の等温線と脱離の等温線とは一致せずヒステリシスが観測されるが、原子比の広い範囲に渡ってプラトーがみられ、プラトーの圧力としては約130 Torrとなっている。即ち、一定圧力のトリチウムガスの供給が要求される場合には、このプラトーが長い材料ほど有利である。

水素化ウランよりも水素の解離圧が高い合金としてはLaNi₅がある¹⁷⁾。この合金の圧力に対する水素濃度の等温線を図5に示す。得られる解離圧は常温で約2気圧である。即ち、高い圧力のトリチウムガスが必要な場合には有望な材料となるであろう。

水素貯蔵合金の中でZr-V-Fe (57:36:7)合金は、筆者らによって水素同位体に対する吸蔵、脱離および合金の活性化の各過程が昇温脱離法および表面分析装置によって詳細に調べられた材料である。ウランとの比較において、この合金の長所は、

- (1) 活性化が非常に容易である、
- (2) 常温では解離圧がきわめて低い、
- (3) 微粉化しにくい、

などである。一方、短所としてはウランに比べ操作温度が高いことである。なお、本合金に関する詳細は第5章でのべる。

この合金の活性化過程をX線光電子分光法(XPS)で調べた結果の一例を図

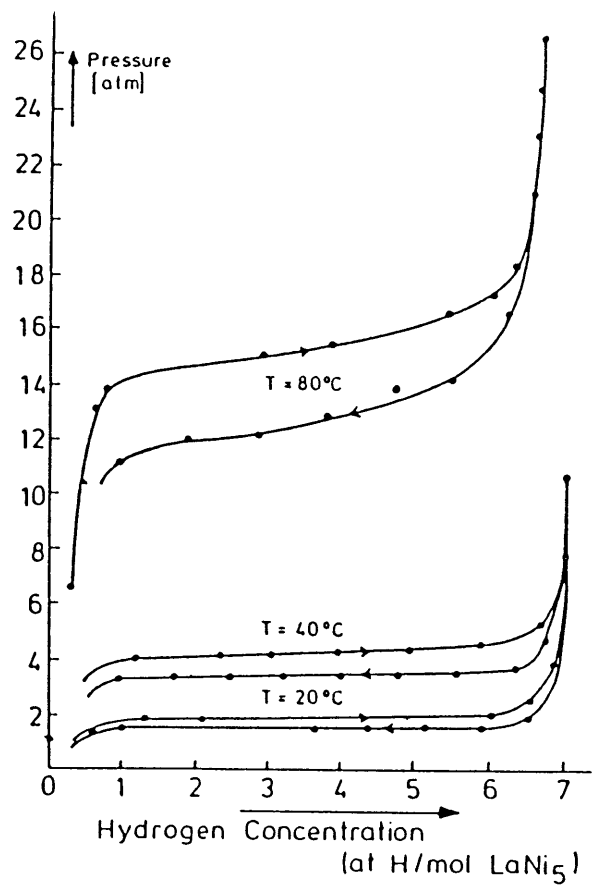


Fig. 5. Pressure-composition isotherms of LaNi₅ hydride. (Ref. 7)

6に示す^(8,9)。合金の加熱温度が高くなるにつれて表面には金属状態のジルコニウムが露出し、表面におけるその割合は400℃以上ではほぼ一定となる。また、表面の炭素や酸素は昇温とともに減少する。このような表面状態の変化にともない水素吸蔵に対する活性が発現する。即ち、400℃での加熱排気の手続きのみで、水素を容易に吸蔵する性質が現れてくる。このような簡便な活性化手順は、ウランでの煩雑な活性化処理プロセスに比べ大きな利点である。

図7に示したように、水素の吸蔵速度は接触圧に対して1次反応となる⁽¹⁰⁾。水素同位体及び同位体水に対する吸蔵速度定数の温度依存性を図8に示す⁽¹¹⁾。図より明らかなように、水素同位体の吸蔵に対する活性化エネルギーは極めて小さく(数十cal/mol)、室温においても吸蔵速度は極めて大きい。又、この合金の使用温度を高くすることによって同位体水の排気も出来ることが分かる。一方、脱離は表面での会合反応が律速となり、2次の脱離挙動を示す。この際の脱離の活性化エネルギーは、H₂、D₂、T₂の順に大きくなり、それぞれの値は、28.0、28.6、28.9 kcal/molである。なお、再放出時の圧力は吸蔵量にも依存するが、加熱温度の制御により任意に調節できる。本合金におけるトリチウム圧の温度依存性を図9に示す⁽¹²⁾。これは室温で約40 Torr·cm³/mgのトリチウムを吸蔵させた状態での試料を用いたものである。

以上述べたように、トリチウムの貯蔵および供給等の取扱いは種々の水素貯蔵合金を用いることによって気体状態での保持時間を短くでき、安全性が大きく向上する。但し、合金を選択する際には必要とする貯蔵圧力や供給圧力などの使用条件を考慮する必要がある。

3.4. トリチウムガスの分析系

トリチウムガスの化学形および分圧は質量分析計を用いてin-situに分析でき

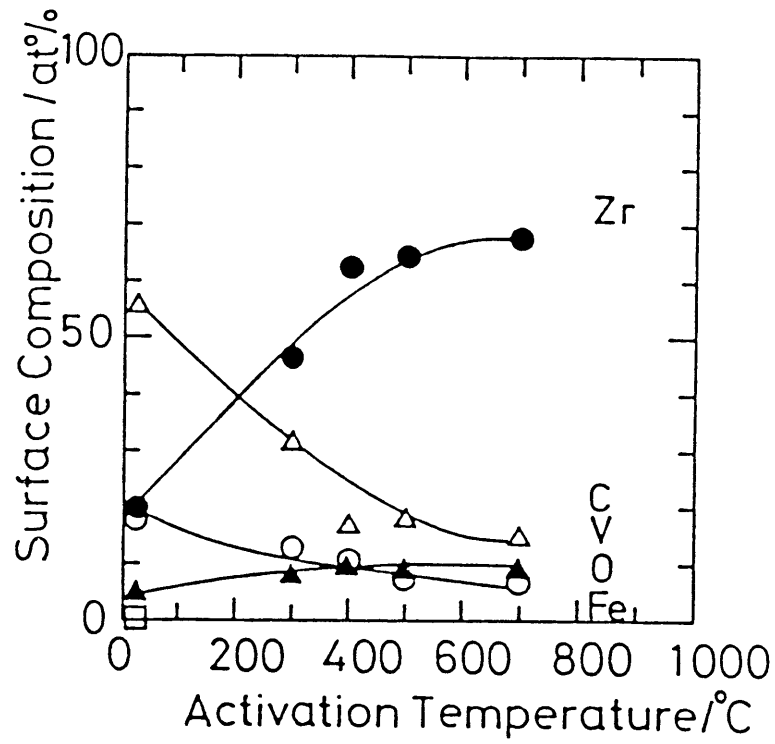


Fig. 6. Variation of surface composition of Zr-V-Fe alloy with vacuum heating. (Ref. 9)

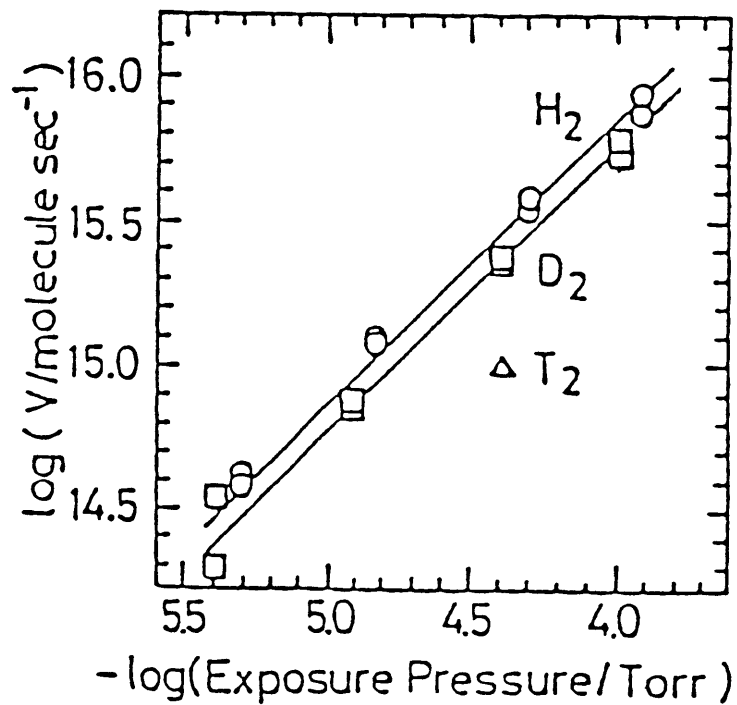


Fig. 7. Pressure dependence of absorption rate for hydrogen isotopes for Zr-V-Fe alloy. (Ref. 19)

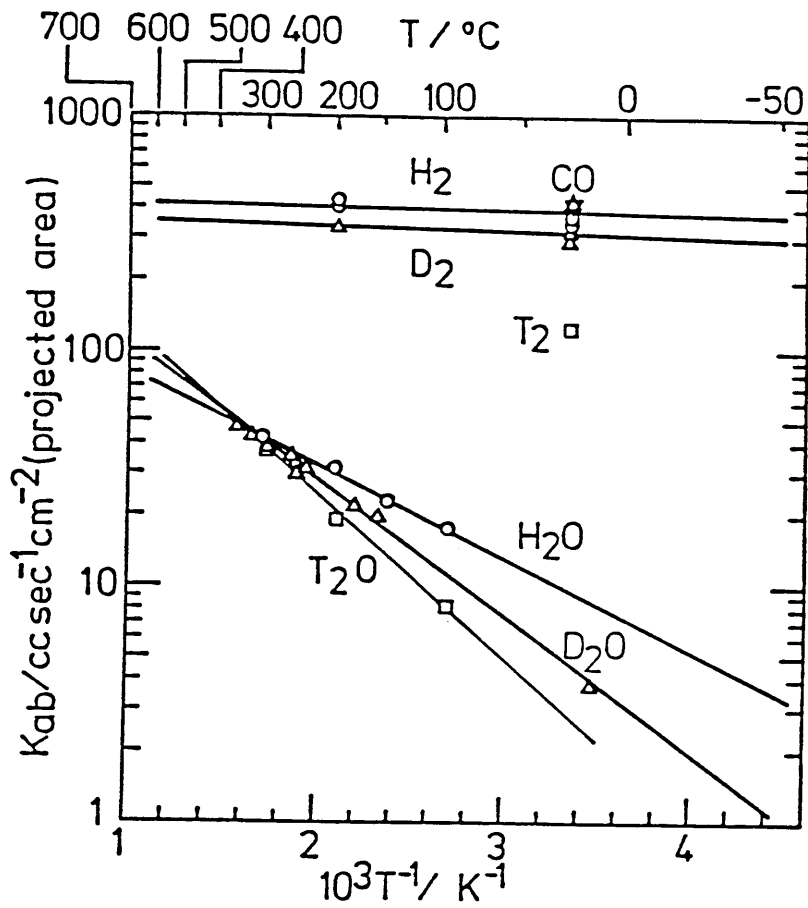


Fig. 8. Temperature dependence of absorption rate constants for hydrogen isotope and isotopic water for Zr-V-Fe alloy. (Ref. 11)

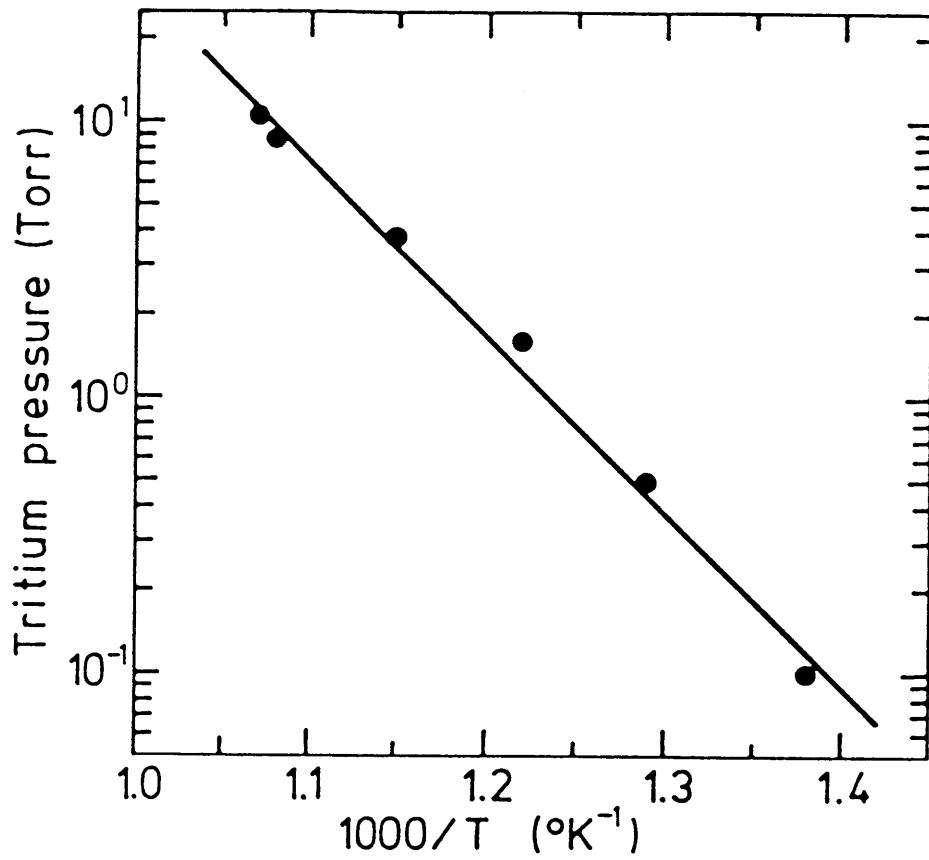


Fig. 9. Temperature dependence of decomposition pressure of tritium for Zr-V-Fe alloy.

る。質量分析装置をその作動原理で大きく分けるとセクター型、四重極型及び飛行時間型質量分析計の3種類があるが、いずれを用いるにしても、全ての水素同位体及びヘリウムを完全に分離するには分解能 ($M/\Delta M$) が1000以上必要となる^{〔13〕}。

図10は、市販のガラスアンプル入りのトリチウムガスを四重極質量分析計で分析した一例である^{〔12〕}。水素同位体の質量範囲 ($m/e = 1 \sim 6$) 以外に同位体水、トリチウム化メタン及び一酸化炭素に帰属されるピークが観察される。図11は、これらの不純物を含むトリチウムガスを、3.3.で述べたZr-V-Fe合金に吸収させ、その時の残留ガスおよび合金に吸蔵されたガスの両方を質量分析計で調べた結果である^{〔12〕}。残留ガスの主成分は $m/e = 3$ であり、これはトリチウムの壊変生成物である ^3He に帰属される。一方、吸蔵されたガスを再放出させてみると、主成分は $m/e = 6$ と4である。これらのピークは室温での水素同位体の平衡を考慮すると、 T_2 とHTに帰属される。このように、通常の残留ガス分析計として用いられている四重極型質量分析計で水素同位体をin-situに分析出来る。

3.5. トリチウムアンプルの接続系

市販のキューリーオーダーのトリチウムガスはブレイクシール付きのガラスアンプルに封入されている。このトリチウムガスを貯蔵系に移すためには、ガラスアンプルを真空系に接続する前にアンプル内に予めガラスで封入した鉄心をいれるか、あるいは直線導入機のような装置を接続しなければならない。安全性の観点から考えると、後者のほうが良いであろう。

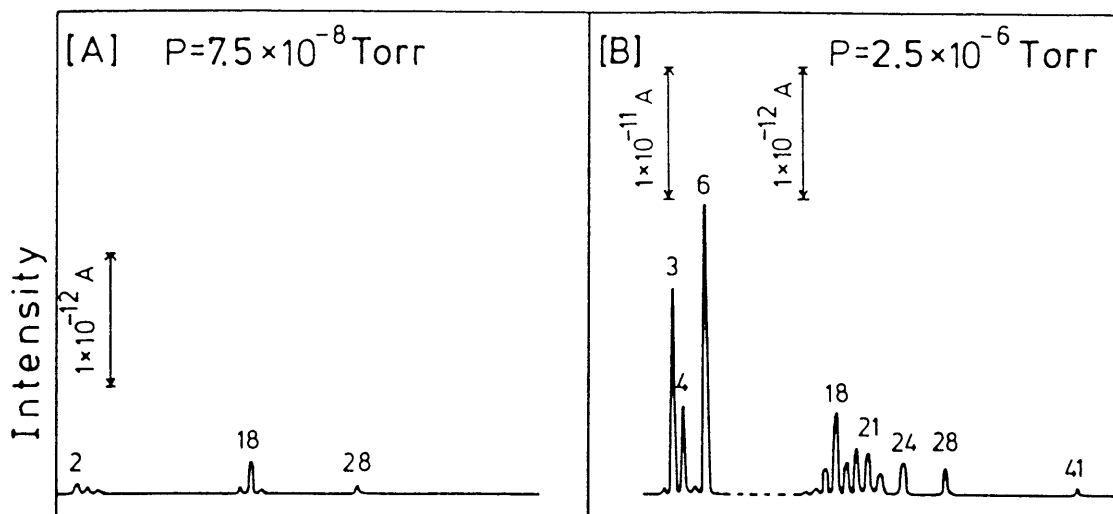


Fig. 10. Mass spectra of commercial tritium gas. Residual gas in vacuum chamber (A) and the as-received tritium gas (B).

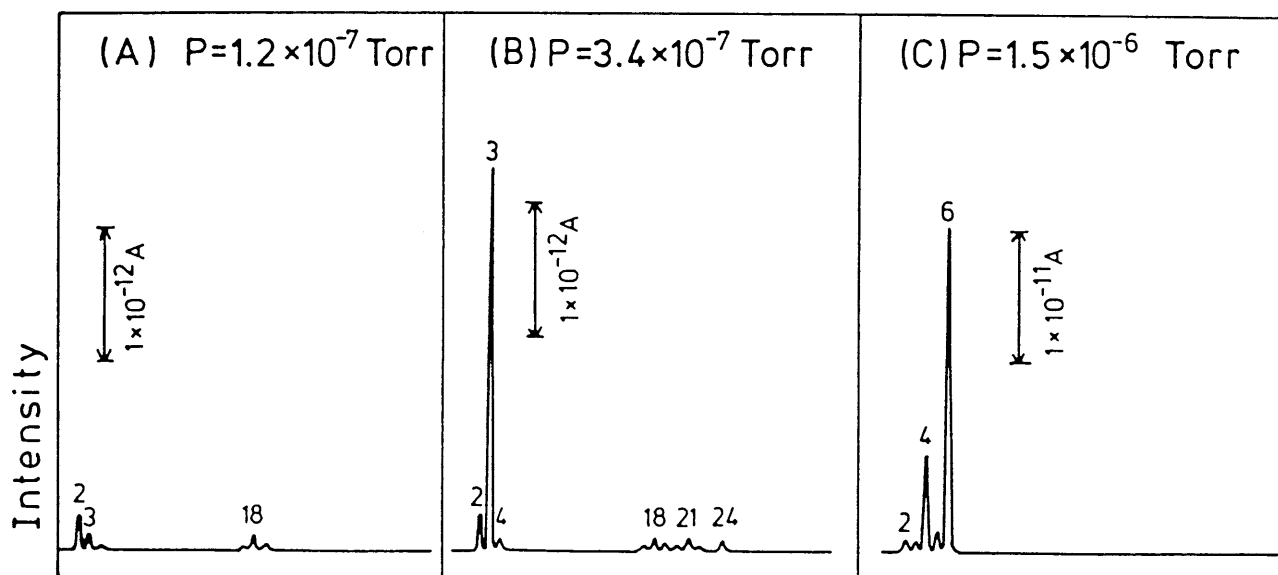


Fig. 11. Purification of tritium gas with use of Zr-V-Fe alloy: A, residual gas in vacuum chamber; B, impurity gas contained in the as-received tritium gas; C, tritium gas released from Zr-V-Fe getter by heating.

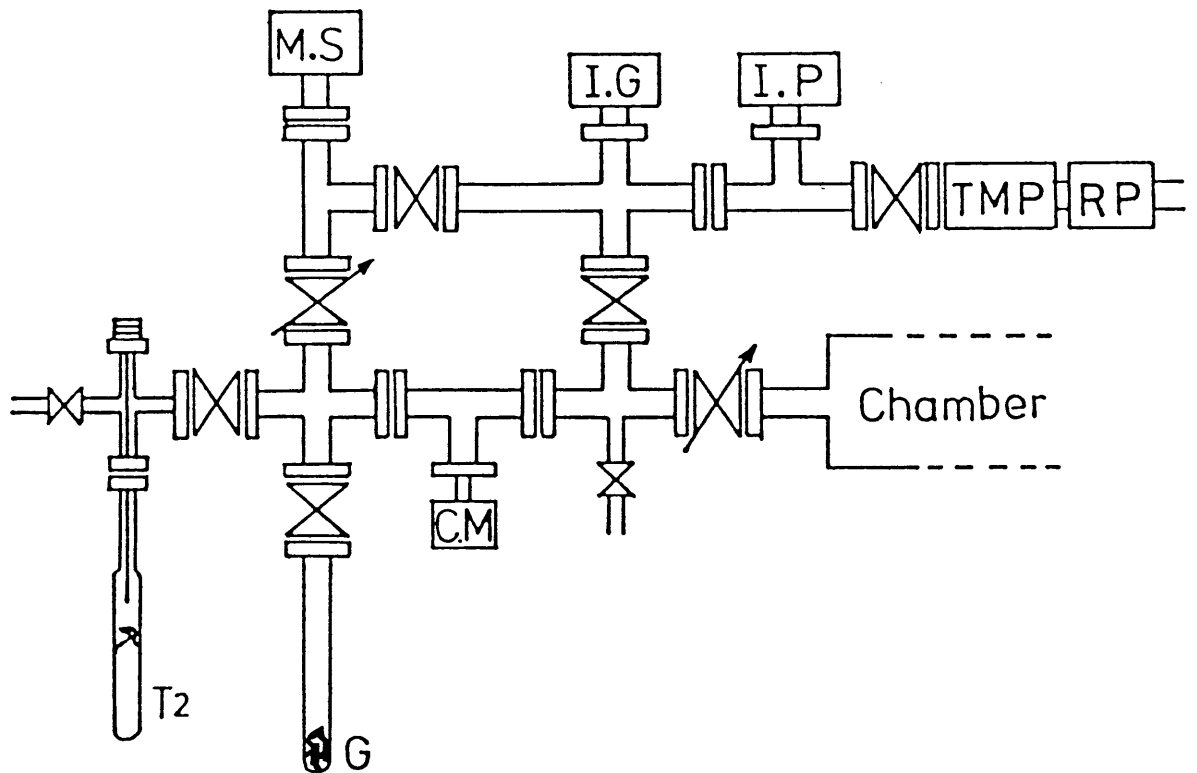


Fig. 12. Schematic diagram of a example of tritium handling system: R.P, rotary pump; TMP, turbo molecular pump; I.P, sputter ion pump; I.G, ionization gauge; M.S, mass spectrometer; C.M, capacitance manometer; G, getter.

4. トリチウム取扱い装置の設計例

図12は、前節で述べた各サブシステムを結合して、トリチウムを取扱うための実験装置を組み上げたときの一例を示したものである。なお、本装置の到達真空度は 10^{-9} Torrに設定した。また、定常的に5 Ciのトリチウムガスが使用できるように各サブシステムを選んだ。真空装置内に残留するトリチウムガスの排気としては、開放系および閉鎖系の何れでもできるように、イオンポンプおよびターボモレキュラーポンプを接続した。なお、ロータリーポンプは使用後、保管廃棄するものとする。

5. まとめ

これまで、無担体もしくはそれに近い濃度のトリチウムガスを取扱う作業に焦点をしばって話を進めてきたが、前節で示したような装置を安全で確実に運転するためには、これまでに述べた以外にも問題は多々ある。例えば、各計測装置や真空装置の金属やセラミックス材料の表面に吸着・溶解したトリチウムによる汚染の問題がある^{〔14〕}。これは装置の解体、修理、あるいは反応装置内の試料を入れ換える際に非常に深刻な問題となる。更に、測定装置に接続された種々の検出器に対する吸着トリチウムの影響も重大な問題である^{〔15〕}。即ち、このような無担体のトリチウムを取り扱う装置を定常的に運転する場合には、予めトリチウムによる汚染の除染対策も十分に検討しておく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 松山政夫、三宅 均、芦田 完、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、 1(1981)15.
- 2) P.A. Finn, "Tritium System Design For Fusion Reactions",
Canadian Fusion Fuels Technology Project, Tritium Safe Handling
Course, (1984).
- 3) 「真空ハンドブック」、日本真空技術(株)、(1978) P. 18
- 4) 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.
- 5) 大角泰章、「金属水素化物－その物性と応用」、化学工業社、(1983)
- 6) W.M. Mueller, J.P. Blackledge and G.C. Libowitz, "Metal Hydride"
Academic Press, (1968), p. 495.
- 7) G. Alefeld and J. Volkl, "Topics in Applied Physics", Springer-
Verlag, vol. 29 (1978), p. 201.
- 8) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, K. Watanabe and T. Takeuchi,
J. Nucl. Mater., 128 & 129(1984)876.
- 9) K. Ichimura, K. Ashida, and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol.,
A3(1985)346.
- 10) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe, and T. Takeuchi, J. Vac.
Sci. Technol., A2(1984)1341.
- 11) K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Takeuchi, Fusion
Technology, 8(1985)2407.

- 12) 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.
- 13) R. E. Ellefson and W. E. Moddeman, J. Vac. Sci. Technol., 18(1981)1062.
- 14) M. Matsuyama, K. Ichimura, K. Ashida, K. Watanabe and H. Sato, Fusion Technology, 8(1985)2461.
- 15) 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.

第4章 水素同位体分子に対する質量分析計及び電離真空計の感度

1. 緒言

6種類の水素同位体分子 (H_2 , HD , D_2 , HT , DT , T_2) が混合された試料気体を定量分析する場合、ガスクロマトグラフィー^{〔1〕}あるいは質量分析計^{〔2〕}等は有効な分析計の一つとなる。これらの分析装置を用いて被検気体中の水素同位体分子のそれぞれの分圧を *real-time* に分析しなければならない場合、ガスクロマトグラフィーよりも質量分析計の方が優れている。また、高真空から超高真空領域における全圧計としては電離真空計の利用が一般的である^{〔3〕}。しかし、これらの分圧計及び全圧計の感度は水素同位体分子の種類によってそれぞれ異なる。このために、これらの測定装置を用いる場合には、それぞれの水素同位体分子に対する感度を予め求めておく必要がある。

これまで重水素に対する電離真空計の相対感度^{〔4〕}および数種の水素同位体分子に対する磁場偏向型質量分析計の相対感度^{〔5〕}が報告されている。しかし、トリチウムも含む6種類全ての水素同位体分子に対する電離真空計の相対感度は報告されていない。また、汎用型の質量分析計である四重極質量分析計に関してはE l l e f s o nらの報告があるが、その精度に問題がある^{〔2〕}。

このような観点より、本実験では、6種類の水素同位体分子に対する四重極質量分析計及び電離真空計の感度を調べた。この際、質量分析計や電離真空計の絶対感度は、それぞれの装置の検出器の幾何学的構造や動作条件などが異なった場合、大きく変化する。しかしながら、ある種の気体に対する感度を基準とした相対感度は、装置の違いや操作条件の差異などの影響を受けない可能性

がる。従って、本実験では軽水素に対する感度を基準とした各同位体の相対感度を測定した。

2. 実験装置及び試料気体

2.1. 装置

使用した装置は図1に示されるような超高真空装置である。本装置の排気系はスパッターイオンポンプ、水銀拡散ポンプ及びロータリーポンプから構成されている。本装置の残留圧力は通常 8×10^{-8} Torr以下であった。標準の全圧計としては隔膜型真空計（バラトロン：MKS社製315型）を用いた。この真空計の水素同位体分子に対する感度は一定であり、測定可能圧力範囲は $1.0 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Torrである。質量分析計としてはULVAC社製（MSQ-150A型）の四重極質量分析計、電離真空計としてはANELVA社製のBayerd-Alpert型（以下B-Aと略記）電離真空計を用い、その測定球としてはUGS-1A型及びUGD-1S型（以下それぞれをB-A1及びB-A2と略記）の2種類を使用した。この2つの測定球の主な相違はガス出し法にある。なお、四重極質量分析計のイオン検出器には、トリチウムによる汚染の影響がきわめて大きい二次電子増倍管を使用せず⁽⁶⁾、比較的影響の小さいファラデーカップを用いた。表1は本実験における四重極質量分析計及び電離真空計の動作条件をそれぞれ示したものである。

2.2. 試料気体

使用した軽水素及び重水素は日本酸素（株）社製で、それらの純度はそれぞれ99.999%及び99.8%であった。一方、トリチウムガスはNEN (New England Nuclear)社製の5 Ci入りのガラスアンプルを使用した。但し、この

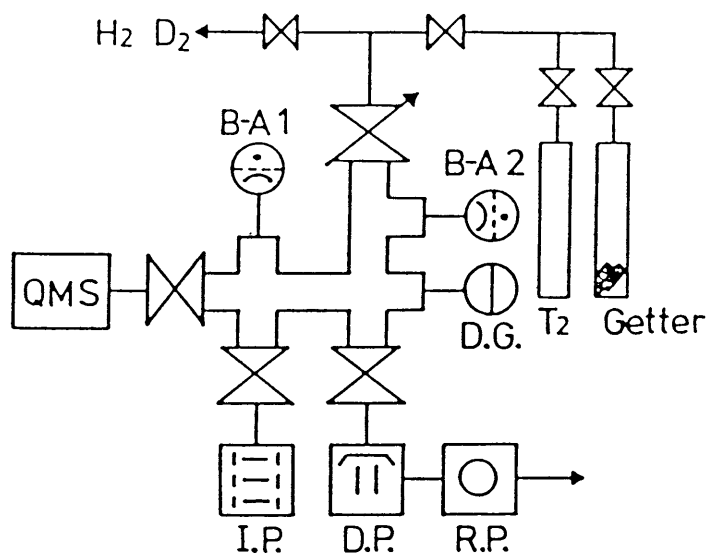


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus: QMS, quadrupole mass spectrometer; B-A, Bayard-Alpert gauge; DG, diaphragm gauge; IP, sputter ion pump; DP, mercury diffusion pump; RP, oil-sealed rotary pump.

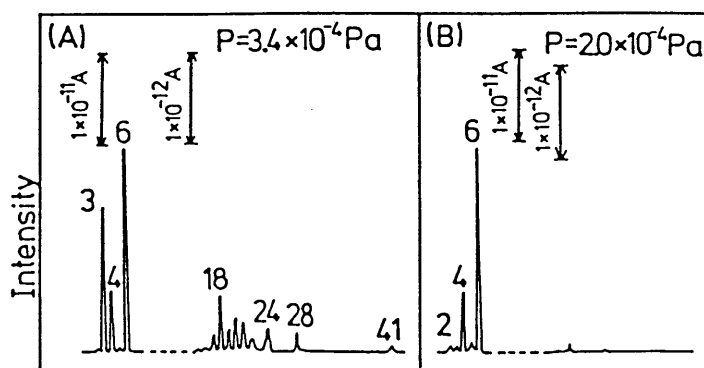


Fig. 2. Mass spectra of the as-received tritium gas in a glass ampule (A) and tritium gas purified with use of Zr-V-Fe getter, (B).

トリチウムガスには、図2(a)に示されているような ^3He 、トリチウム化メタンおよびトリチウム水蒸気などの不純物が含まれていた。そこで、このトリチウムガスをZr-V-Fe合金ゲッターに一旦吸着させ、その際に気相に残留した気体を排気して精製した後に用いた¹⁷⁾。なお、図2(B)は、トリチウムを吸収させたゲッターを加熱し、トリチウムを再放出させた時の気体の質量スペクトルである。水素同位体以外の不純物は完全に除去されている。このようにして精製したトリチウムガスを測定に用いた。

3. 水素同位体分子に対する四重極質量分析計及びB-A型電離真空計の相対感度測定法

3.1. 水素同位体分子に対する四重極質量分析計(QMS)の相対感度の求め方

3.1.1. H_2 及び D_2 に対する感度

単一成分に対するQMSの感度は一般に次の式のように表すことができる。

$$S_x = I_x / I_0 \cdot P_x \quad (1)$$

ここで、 S_x は成分xに対するQMSの感度、 I_x および I_0 はそれぞれの成分xのイオン電流およびエミッション電流を表す。なお、QMSのエミッション電流は測定中表1に示した値に固定した。また、 P_x は成分xの圧力である。 H_2 および D_2 のように容易に高純度気体を得ることができる気体については、 I_x および隔膜型真空計によって測定された P_x より、(1)式からそれぞれの気体に対する感度(S_{H_2} 及び S_{D_2})を容易に求めることができる。

3.1.2. HDに対する感度

HDは、 H_2 や D_2 の場合のように純粋な気体を得ることができない。しかし、

H₂とD₂とを適当に混合した気体を用いることによって、HDに対する感度を求めることが出来る。即ち、隔膜真空計で測定されたH₂-HD-D₂の混合気体の全圧をP_{total}、軽水素及び重水素の分圧をそれぞれP_{H₂}及びP_{D₂}とすると、HDの分圧P_{HD}は次のように書ける。

$$P_{HD} = P_{total} - (P_{H_2} + P_{D_2}) \quad (2)$$

(1)式より、P_{H₂}及びP_{D₂}は次のように書き換えることが出来る。即ち、

$$P_{HD} = P_{total} - [(I_{H_2} / S_{H_2}) + (I_{D_2} / S_{D_2})] / I_e \quad (3)$$

ここで、S_{H₂}およびS_{D₂}は先に求められているので、P_{HD}は測定されたP_{total}、I_{H₂}及びI_{D₂}を(3)式に代入して求めることが出来る。このようにして得られたP_{HD}を(1)式に代入してS_{HD}を求めることが出来る。

3.1.3. HT、DT及びT₂に対する感度

HTおよびDTは、HDと同様に純粋気体としては得ることが出来ない。そこで前述のHDの場合と同様に、H₂とT₂またはD₂とT₂との混合気体を使用した。但し、T₂については図2(B)に示したようにH₂やD₂のような高純度の気体を得ることが出来なかった。また、測定の際イオンポンプからの逆拡散によりこれらの混合気体中には、微量の目的成分以外の水素同位体が含まれていた。このため次のような手順により、それぞれの気体に対する感度を求めた。

(i) P_{H₂} > P_{HT} >> P_{T₂}の条件の混合気体を使用した場合:

本条件の質量スペクトルの1例を図3の(a)に示す。このような混合条件下では、HTの分圧P_{HT}は次式で表される。

$$P_{HT} = P_{total} - (P_{H_2} + P_{HD} + P_{DT} + P_{T_2}) \quad (4)$$

図3のスペクトルから明らかなように、DT及びT₂の分圧は他の成分の圧力に比べて極めて小さい。従って、微量成分のP_{DT}及びP_{T₂}を無視すると、第1近

(a)

(b)

(c)

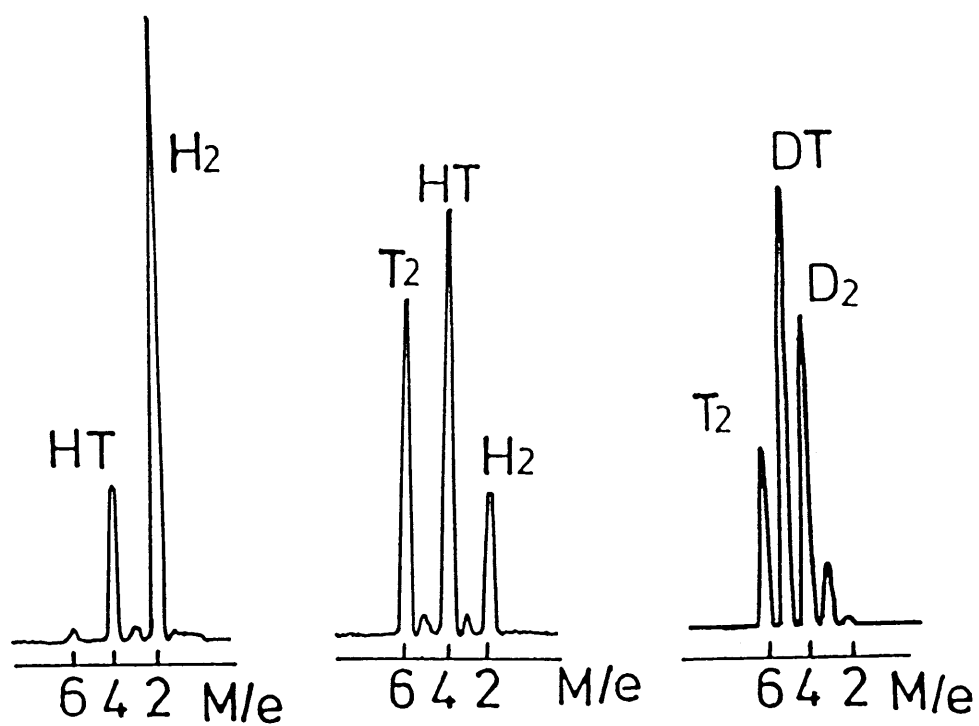


Fig. 3. Mass spectra of the mixture gases of hydrogen isotopes. (a) and (b) are H_2 - T_2 mixtures, and (c) is D_2 - T_2 mixture.

似としてのHTの分圧 $P_{HT(1)}$ は次のように書き表される。

$$P_{HT(1)} = P_{total} - (P_{H_2} + P_{HD}) \quad (5)$$

(5)式は先に求めた S_{H_2} 及び S_{HD} を用いて次式のように書ける。

$$P_{HT(1)} = P_{total} - [(I_{H_2}/S_{H_2}) + (I_{HD}/S_{HD})] / I_e \quad (6)$$

即ち、(6)式より $P_{HT(1)}$ を求めることができ、これを(1)式に代入して、

第1近似のHTの感度 $S_{HT(1)}$ を求めることが出来る。

(ii) $P_{H_2} \cong P_{HT} \cong P_{T_2}$ の条件の混合気体を使用した場合:

本条件の質量スペクトルの1例を図3の(b)に示す。このような混合条件下では、 T_2 の分圧 P_{T_2} は次式のように表される。

$$P_{T_2} = P_{total} - (P_{H_2} + P_{HD} + P_{HT} + P_{DT}) \quad (7)$$

第1近似としての T_2 の分圧 $P_{T_2(1)}$ は、(i)の条件の場合と同様に、感度がまだ求められていない微量成分のDTを無視すると、(7)式より次のように書き表される。

$$\begin{aligned} P_{T_2(1)} &= P_{total} - (P_{H_2} + P_{HD} + P_{HT}) \\ &= P_{total} - [(I_{H_2}/S_{H_2}) + (I_{HD}/S_{HD}) + \\ &\quad (I_{HT}/S_{HT})] / I_e \end{aligned} \quad (8)$$

ここで(6)式の場合と同様に、既に求められた H_2 、 HD の感度及びHTの第1近似の感度を(8)式に代入すれば $P_{T_2(1)}$ が得られ、これを(1)式に代入して T_2 の第1近似の感度 $S_{T_2(1)}$ を求めることが出来る。

(iii) $D_2 \cong DT \cong T_2$ の条件の混合気体を使用した場合:

本条件の質量スペクトルの1例を図3の(c)に示す。このような混合条件下では、DTの分圧 P_{DT} は次式のように表される。

$$P_{DT} = P_{total} - (P_{H_2} + P_{HD} + P_{D_2} + P_{T_2})$$

$$= P_{\text{total}} - \left[\left(I_{H_2} / S_{H_2} \right) + \left(I_{HD} / S_{HD} \right) + \left(I_{D_2} / S_{D_2} \right) + \left(I_{T_2} / S_{T_2} \right) \right] / I. \quad (9)$$

(8) 式の場合と同様に、先に求められた H_2 、 HD 及び D_2 の感度並びに第 1 近似の T_2 の感度を用いて、(9) 式より第 1 近似の $P_{DT(1)}$ を求めることが出来る。更に、これを (1) 式に代入して $S_{DT(1)}$ を得る。

次に、より真の感度に近い値を求めるために、(4) 式で P_{HT} を求める際に無視した微量成分 (P_{DT} 及び P_{T_2}) を考慮して感度の再計算を行う。即ち、(4) 式は、第 1 近似の感度 ($S_{DT(1)}$ および $S_{T_2(1)}$) を用いて次のように表すことが出来る。

$$P_{HT} = P_{\text{total}} - \left[\left(I_{H_2} / S_{H_2} \right) + \left(I_{HD} / S_{HD} \right) + \left(I_{DT} / S_{DT(1)} \right) + \left(I_{T_2} / S_{T_2(1)} \right) \right] / I. \quad (10)$$

(10) 式より得られる P_{HT} を第 2 近似の $P_{HT(2)}$ とする。これを (1) 式に代入して第 2 近似の感度 $S_{HT(2)}$ を得ることが出来る。同様の方法により、(7) 式および (9) 式より、第 2 近似の $S_{T_2(2)}$ 及び $S_{DT(2)}$ を求めることが出来る。更に、 HT 、 DT 及び T_2 に対する感度の値がほぼ一定になるまでこのような近似計算を繰り返し行って、より正確な感度を求めた。

なお、図 3 の質量スペクトルの解析に際して、三原子イオンの寄与は無視した。これは本実験における質量分析計の動作条件下では、三原子イオンのピークは二原子イオンのピーク強度の $1 / 10^3$ 以下であるためである。また、単原子イオンに由来するピークは二原子イオンのピーク強度の $7 / 10^3$ 以下であった (例えば D^+ / D_2^+)。Shaeffer らによれば H^+ / H_2^+ は D^+ / D_2^+ よりも幾分大きく、 T^+ / T_2^+ は幾分小さい¹⁸⁾。これらより、質量スペクトルの解析に際しては、二原子イオンのみを考慮すれば良いと言える。

更に、本実験における全圧の測定は隔膜型真空計の圧力センサー部を46℃に保持してなされた。このために、隔膜型真空計の内部と他の系(室温)のところでは、熱遷移($P_1/P_2 = \sqrt{T_2/T_1}$)により圧力が僅かに異なってくる。従って、先の感度計算に際しては、この温度差による測定圧への熱遷移の影響(約4%)を補正して計算した。

3.2. 水素同位体分子に対するB-A型電離真空計の相対感度の求め方

3.2.1. H₂及びD₂に対する感度

水素同位体分子に対するB-A型電離真空計の感度は、四重極質量分析計の場合と同様に次のように表される。

$$S_x = I_x / I_0 \cdot P_x \quad (11)$$

なお、 S_x および I_x は成分xに対する電離真空計の感度及びイオン電流、 I_0 はエミッション電流を表す。高純度気体のH₂やD₂に対する感度(S_{H_2} , S_{D_2})は、隔膜型真空計による全圧の測定値とその時のイオン電流値を(11)式に代入して容易に求めることが出来る。なお、 I_0 は表1に示したように一定値に設定されている。更に、QMSの校正の場合と同様にHD, HTおよびDTに関しては純粋気体が得られないので、電離真空計と質量分析計との併用により、次のような手順によってこれらの気体に対する感度を求めた。

3.2.2. HDに対する感度

一定割合のH₂とD₂との混合気体から生成したHDのイオン電流は、混合気体の全体のイオン電流を I_B とすると、HDのイオン電流は次式のように書き表すことが出来る。

$$I_{HD} = I_B - (I_{H_2} + I_{D_2})$$

$$= I_B - (S_{H_2} \cdot P_{H_2} + S_{D_2} \cdot P_{D_2}) I_e \quad (12)$$

ここで、 P_{H_2} 及び P_{D_2} はQMSより得られ、 S_{H_2} 及び S_{D_2} は先に求められているので、(12)式より I_{HD} を求めることが出来る。得られた I_{HD} を(11)式に代入し S_{HD} を求める。この際、 P_{HD} はQMSによる測定から求める。

3.2.3. HT、DT及びT₂に対する感度

QMSの感度校正に際して用いた3.1.3.の(i),(ii)及び(iii)の条件の混合気体に対して、電離真空計におけるHT、DT及びT₂のイオン電流は、各々次のように示される。

$$I_{HT} = I_B - (I_{H_2} + I_{HD} + I_{DT} + I_{T_2})$$

$$= I_B - (S_{H_2} \cdot P_{H_2} + S_{HD} \cdot P_{HD} + S_{DT} \cdot P_{DT} + S_{T_2} \cdot P_{T_2}) I_e \quad (13)$$

$$I_{DT} = I_B - (I_{H_2} + I_{HD} + I_{D_2} + I_{T_2})$$

$$= I_B - (S_{H_2} \cdot P_{H_2} + S_{HD} \cdot P_{HD} + S_{D_2} \cdot P_{D_2} + S_{T_2} \cdot P_{T_2}) I_e \quad (14)$$

$$I_{T_2} = I_B - (I_{H_2} + I_{HD} + I_{HT} + I_{DT})$$

$$= I_B - (S_{H_2} \cdot P_{H_2} + S_{HD} \cdot P_{HD} + S_{HT} \cdot P_{HT} + S_{DT} \cdot P_{DT}) I_e \quad (15)$$

これらの式はQMSの感度校正における(6)、(8)及び(9)式の関係と基本的に同じである。即ち、QMSの場合と同様の手順による繰り返し計算によって、 S_{HD} 、 S_{DT} 及び S_{T_2} を得ることが出来る。

なお、一連の電離真空計の感度測定に際して、H₂およびD₂に対する測定球の排気速度はともに約1ℓ/sであった。このため測定球内の圧力は他の系よりも低くなるが、感度計算に際してはこの排気作用の補正を行った。

4. 結果

図4は、種々の組成のH₂-T₂混合気体で得られたB-A型電離真空計およ

び四重極質量分析計のHTに対する感度を測定した1例である。なお、縦軸の S_0 及び S_n は、それぞれB-A型電離真空計及び四重極質量分析計に対する感度を表す。図より明らかなように、B-A1、B-A2及びQMSのHTに対する感度は、いずれも $7.5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ($1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)の圧力範囲内で一定である。なお、一定値が得られた圧力範囲は、標準圧力計として用いた隔膜型真空計の測定下限($\sim 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$)およびB-A型電離真空計ならびにQMSの直線性がそこなわれる圧力上限($\sim 2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$)などによって決められたものである。このように感度が一定となる結果は他の水素同位体についても同様に見いだされた。

表2は、6種類の水素同位体分子に対するQMSの感度を表す。なお、この表では軽水素(H_2)に対する感度を1とした相対感度($R_x = S_x / S_{\text{H}_2}$)を示した。HDおよび T_2 を除く他の水素同位体の感度はいずれも実験誤差内でほぼ等しい。なお、本表には比較のために、Dibelerらによる磁場偏向型質量分析計の結果を示した⁽⁵⁾。この結果は、本実験で使用した質量分析計とは測定原理及び幾何学的構造が異なる質量分析計によって測定されたものであるが、本測定結果と極めて良く一致することが知られた。

QMSでは同一原理に基づくものでも、その装置の設計条件や動作条件の違いによって分解能が異なる可能性がある。この様な観点より、QMSの分解能の変化に対する感度依存性を調べた結果が図5である。図より明らかなように、 H_2 を基準としたHDおよび N_2 の相対感度は測定誤差範囲内で一定であることが知られた。即ち、分解能の変化による相対感度への影響はほとんどなく、同種の質量分析計であれば本測定で得られた6種類の水素同位体分子に対する相対感度は有効であることが知られた。

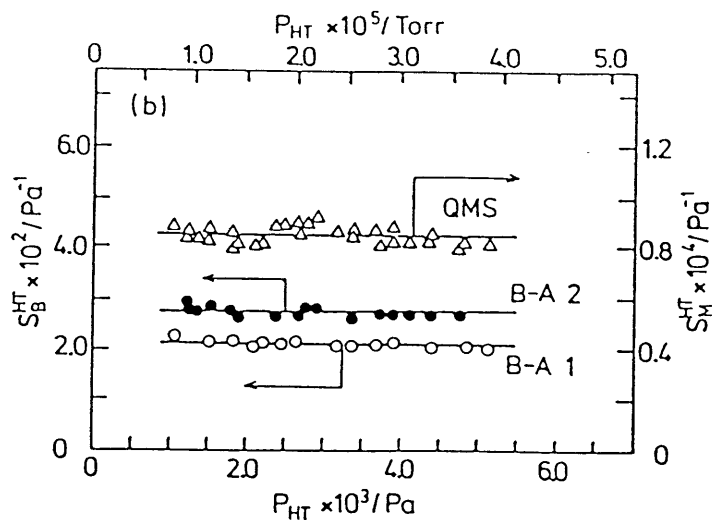


Fig. 4. Calibration curves of the mass spectrometer and B-A gauges for HT.

Table 2. Relative sensitivities of the mass spectrometer for hydrogen isotopes.

Gas	This work	Dibeler et al.
H ₂	1.00	1.00
HD	1.09 ± 0.06	1.06
D ₂	0.99 ± 0.03	0.98
HT	1.06 ± 0.06	1.04
DT	0.96 ± 0.04	—
T ₂	0.88 ± 0.03	0.89
N ₂	0.67 ± 0.02	—

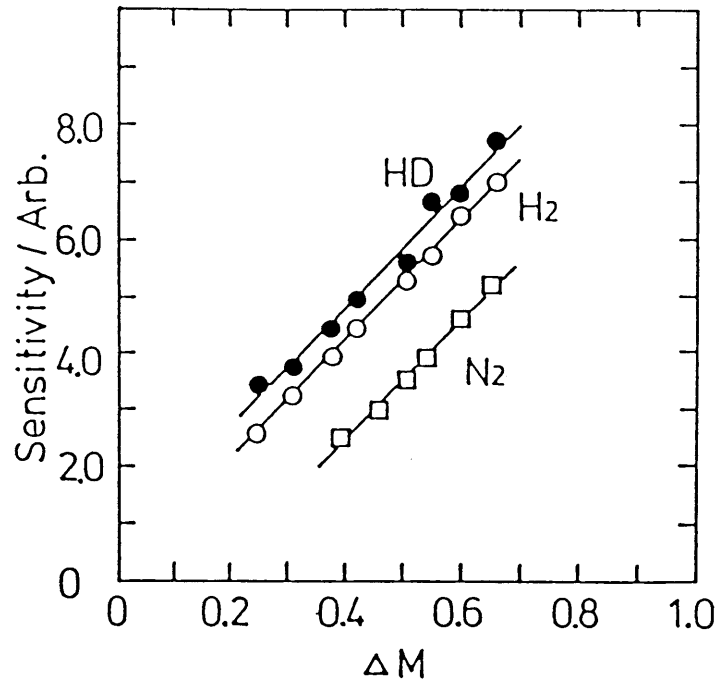


Fig. 5. Changes in the sensitivities of the mass spectrometer with resolution.

Table 3. Relative sensitivities of the B-A gauges for hydrogen isotopes and nitrogen.

Gas	B-A 1	B-A 2	Average	R_M/R_B
H ₂	1.00	1.00	1.00	1.00
HD	1.06 ± 0.08	1.10 ± 0.06	1.08 ± 0.05	1.01 ± 0.01
D ₂	0.99 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.99 ± 0.01	1.00 ± 0.02
HT	1.04 ± 0.04	1.02 ± 0.06	1.03 ± 0.04	1.03 ± 0.02
DT	0.97 ± 0.04	0.97 ± 0.04	0.97 ± 0.03	0.99 ± 0.01
T ₂	0.95 ± 0.02	0.95 ± 0.03	0.95 ± 0.02	0.92 ± 0.01
N ₂	2.50 ± 0.02	2.13 ± 0.014	(2.3 ± 0.2)	(0.29 ± 0.05)

表3は2種類のB-A型電離真空計に対する水素同位体及び窒素の相対感度を表す。表より明らかなように、相対感度はB-A1とB-A2では約20%異なるが、水素同位体に対する両者の相対感度はよく一致した。表2に示したQMSの結果と同様に、HDおよびT₂を除く他の水素同位体の感度はほぼ等しくなった。即ち、Nakaoの報告にあるような、H₂とD₂との間の大きな相対感度の差 ($S_{D_2}/S_{H_2} = 0.83 \sim 0.91$) は認められなかった⁽⁴⁾。

5. 考 察

純粋気体または混合気体を用いて、6種類の水素同位体分子に対するQMSおよびB-A型電離真空計の相対感度を測定した。QMSおよびB-A型電離真空計のいずれの場合も、HDとT₂の感度のみが他の水素同位体分子に対する感度とは異なっていた。特に、QMSに対するT₂の相対感度は1より小さかった。このような感度の差は、それぞれの水素同位体に対する感度がイオン化断面積に大きく依存することを考慮すると、HDとT₂のイオン化断面積が他の水素同位体のイオン化断面積と大きく異なるためであろう。

QMSとB-A型電離真空計に対する相対感度の比率 (R_n/R_B) を比較すると、表3に示したようにH₂~DTまでは実験誤差内でほぼ1に等しく、T₂のみが1より明らかに小さくなった。即ち、T₂に対するQMSの低い相対感度は、T₂のイオン化過程以外の影響によるものと考えられる。Dibelerらは⁽⁵⁾、表2に示したようなT₂の低い感度に対して、質量差別の効果が主たる原因であるとした。本実験における窒素の結果 ($R_n/R_B \cong 0.3$) をも考慮すると、T₂に対する R_n/R_B の比率が1より小さくなったのは質量差別、すなわちT₂⁺イオンの透過率の低下に起因するものと考えられる。従って、T₂に対す

る Q M S の低い相対感度は、イオン化断面積の相違及び質量差別の効果に起因するものであるといえる。なお、本実験では Q M S のイオン検出器としてファラデーカップを使用した。検出感度を増大させるために二次電子増倍管を用いる場合には、質量差別効果の増大のみならず動作条件によって複雑な影響がでてくる。

6. まとめ

6種類の水素同位体分子に対する四重極質量分析計及び B - A 型電離真空計の相対感度（軽水素に対する感度を基準）を測定し、以下の様なことが明らかとなった。

- (1) 四重極質量分析計の感度は H_2 , D_2 , HT 及び DT では実験誤差の範囲内で一致することが知られた。しかし、 HD に対する感度は H_2 のそれよりも約 10% 大きく、逆に T_2 に対する感度は約 10% 小さくなった。この T_2 に対する低い感度は原理の異なる質量分析計でも見いだされており、質量差別の効果に基づくものである。
- (2) 同様な感度の傾向は B - A 型電離真空計についても見いだされた。即ち、 HD に対する感度は H_2 のそれよりも約 10% 大きく、 T_2 に対する感度は約 5% 程小さくなることが知られた。このような感度の相違はイオン化断面積の相違によるものである。
- (3) 四重極質量分析計の相対感度は分解能が数倍変化しても影響を受けない。即ち、同種の装置であれば本実験で得られた相対感度が適用できる。

参 考 文 献

- 1) C. Genty and R. Schott, *Anal. Chem.*, 42(1970)7.
- 2) R.E. Ellefson, E. Moddeman and H.F. Dylla,
J. Vac. Sci. Technol., 18(1981)1062.
- 3) H.F. Dylla, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(1982)119.
- 4) F. Nakano, *Vacuum*, 25(1975)431.
- 5) V.H. Dibeler, F.L. Mohler, E.J. Wells, Jr. and R.M. Reese,
J. Res. Natl. Bur. Standards, 45(1950)288.
- 6) K. Ichimura, N. Inoue, K. Ashida, M. Matsuyama, H. Miyake and
K. Watanabe, *Radioisotopes*, 34(1985)83.
- 7) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi,
J. Vac. Sci. Technol., A2(1984)1341.
- 8) O.A. Schaeffer and J.M. Hastings, *J. Chem. Phys.*, 18(1950)1048.

第5章 水素貯蔵合金による水素同位体の吸蔵－脱離

1. 緒言

多くの金属は適当な温度で水素ガスと反応して水素化物を生成する。特に水素を室温で多量に吸蔵し、安定な水素化物を形成する水素貯蔵材としてはZr、Ti、La、Pd及びUなどの金属単体及びこれらの合金がある¹⁾。これらの金属単体または合金が水素化物を生成する際には相当量の発熱を伴う。また、逆に水素化物が分解する際には熱を吸収する。このような水素ガスの吸収－放出サイクルに伴う熱変化を利用すると、水素化物として蓄積された化学結合エネルギーを必要なときにいつでも熱エネルギーに変換して使用することが可能となる。また、各種の水素貯蔵合金の中で、水素を多量に吸蔵し、かつ平衡解離圧がきわめて低い材料は、水素を排気するための真空ポンプにもなりうる。今日、いくつかの材料が、この種のポンプ材料として実用化されている²⁾。

一方、水素貯蔵合金による水素同位体の吸収－放出サイクルが、トリチウムガスの取扱いにおいても利用できるならば、トリチウムガスの安全取扱い技術の確立に寄与するところ大である。例えば、大量のトリチウムガスを気体状態で貯蔵した場合、容器の破損あるいは容器からの漏れなどの危険性が常に問題となる。このような貯蔵時の危険性は、トリチウムの解離圧が低い水素貯蔵合金を貯蔵材として適用することによって解消されるであろう。ただし、トリチウムガスの貯蔵、供給、回収及び分離などの種々のトリチウムプロセスに水素貯蔵合金を適用するためには、次のような特長の幾つかを有していることが要求される。

- 1) 合金の活性化（水素吸蔵作用の発現）手順が容易であること、
- 2) トリチウムの吸蔵量が多く、常温での平衡解離圧が低いこと、
- 3) 水素同位体の吸収速度が早いこと、
- 4) 再放出の際、放出されるトリチウム圧が高いこと、
- 5) 速度論的または平衡論的同位体効果が大きいこと、
- 6) 水素同位体以外の不純物（CO, O₂, H₂Oなど）の吸着及び吸収による性能変化が小さいこと、
- 7) 吸収－放出サイクルの動作温度が低いこと、
- 8) 吸収－放出サイクルを繰り返しても、性能が劣化せずかつ微粉化しないこと、
- 9) 空気に触れても発火しないこと、

などである。

これらの要求のうち、合金の活性化過程及び吸蔵－脱離過程に関する特徴は、水素貯蔵合金を種々のプロセスに使用する際に、最適の合金を設計するための最も必要な基礎的かつ重要な性質に関連するものである。

一方、真空容器などへトリチウムガスを導入すると、その一部は必ずトリチウム水となる。このようなトリチウム水は比放射能が極めて高くなる可能性があり、トリチウムの回収・除去という観点からも大きな問題となる。即ち、水素貯蔵合金に対する水素同位体の挙動のみならず、同位体水の挙動も重要となる。

このような観点より、本章では現在真空ポンプ用材料としても利用されているZr系合金に着目し、水素貯蔵合金に対する水素同位体および同位体水の吸蔵－脱離過程とそれらの同位体効果に関する基礎的知見を得るために調べた結

果について述べる。

2. Zr-V-Fe及びZr-Ni合金による水素同位体の吸蔵-脱離

2.1. 実験装置及び実験方法

(1) 装置:

図1は水素同位体の吸蔵-脱離実験に際して使用した超高真空装置の概略図であり、排気系は水銀拡散ポンプ及びスパッターイオンポンプから構成されたオイルフリーの真空排気装置である。なお、トリチウムガスを測定する場合には、真空ポンプからトリチウムガスが排出されるのを防ぐためにスパッターイオンポンプのみで排気した。本装置には、全圧測定用として2種類の電離真空計(Bayard-Alpert型: 10^{-4} Torr以下およびSchulz型: 10^{-4} Torr以上)及び分圧測定用として四重極質量分析計が取り付けられている。なお、本装置の残留圧は通常 5×10^{-8} Torr以下であった。

図2は水素貯蔵合金の表面状態及び同位体水の吸蔵と脱離速度を測定するために使用したステンレス製超高真空装置の概略図である。本装置の排気系はターボ分子ポンプ及びスパッターイオンポンプから構成されている。また、表面状態の分析用として軟X線光電子分光装置(XPS)及び分圧測定用として四重極の二次イオン質量分析計(SIMS)が装備されている。この超高真空装置の残留圧は通常 5×10^{-10} Torr以下であった。同位体水のうち、トリチウム水の吸蔵-脱離実験はトリチウム実験専用で四重極質量分析計を装備した他の超高真空装置を用いた。この装置の残留圧は通常 1×10^{-8} Torr以下であった。

(2) 合金試料:

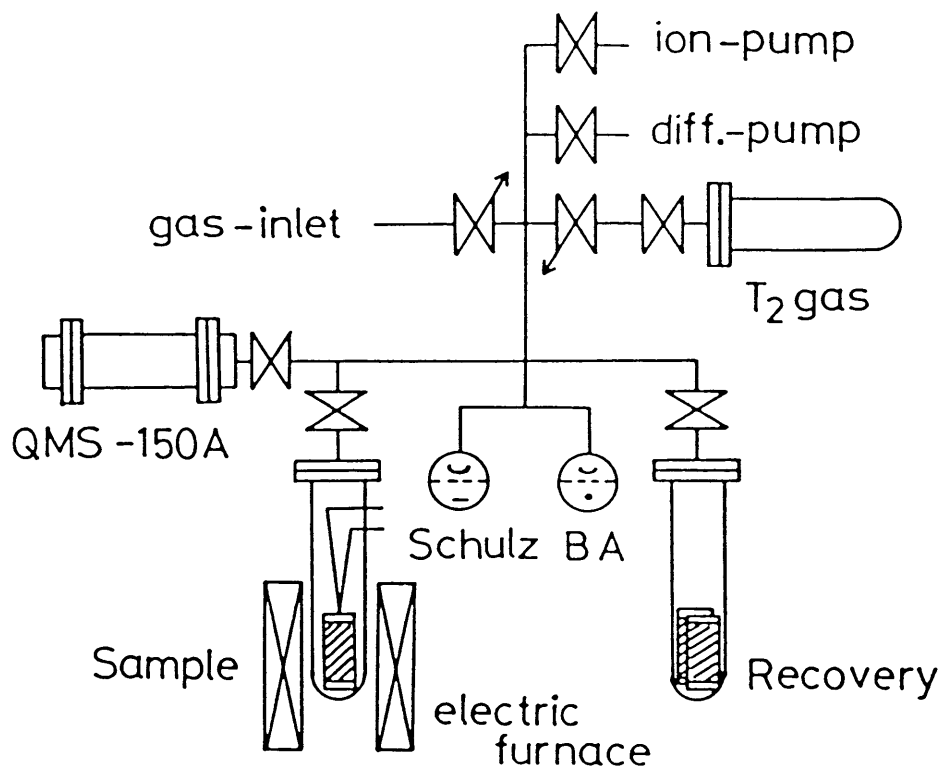


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for absorption-desorption measurement.

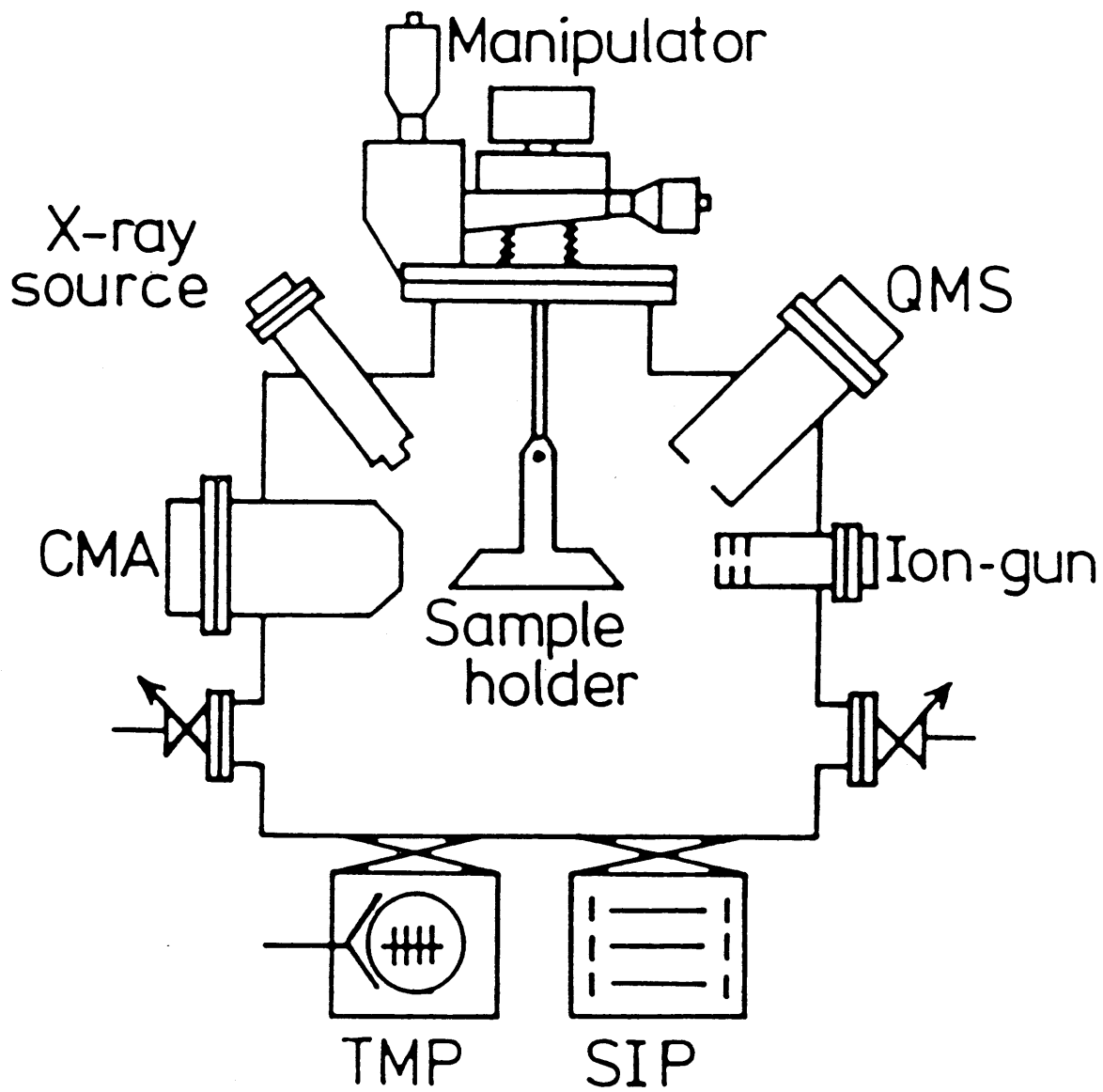


Fig. 2. Schematic diagram of UHV apparatus for kinetic measurement and surface analysis.

使用した Z r 系合金は Z r - V - F e 及び Z r - N i の 2 種類である。これらは S A E S G e t t e r 社製で、それぞれの原子組成は 5 7 . 3 : 3 6 . 1 : 6 . 6 及び 6 7 : 3 3 である。なお、前者はコンスタンタン基板 (C u : N i = 1 : 1) のシートに合金を圧着したものであり、 5 x 3 0 m m の大きさに切断して用いた。この大きさのシートには、約 4 5 m g の合金が圧着されていた。一方、後者は円柱状に焼結したものであり、その大きさは 6 m m φ x 5 m m である。

(3) 試料気体:

水素同位体としては高純度の軽水素 (H ₂)、重水素 (D ₂) および N e w E n g l a n d N u c l e a r 社製のトリチウム (T ₂)、同位体水としては軽水 (H ₂O)、重水 (D ₂O)、及びトリチウム水 (T ₂O) を用いた。なお、D ₂O は M e r k 社製の N M R 用試薬を用いた。また、T ₂O は上記のトリチウムガスを通常の真空装置に取り付けられた酸化銅上で酸化させて調製したものをを用いた。

(4) 活性化過程の測定:

超高真空装置内に取り付けられたステンレス製の試料支持台に、それぞれの測定試料を取り付け、通電加熱法により試料を室温から 1 0 0 ° C ずつ段階的に 7 0 0 ° C まで昇温し、各温度で 1 0 分間保持した。それぞれの真空加熱温度から室温まで冷却した後、試料の表面組成の分析を行った。なお、試料温度は試料の近くに取り付けられた P t - P t / R h 熱電対で測定した。また、入手状態の試料の加熱時に脱離してくる気体は四重極質量分析計で調べ、その際の昇温速度は 5 ° C / m i n とした。

(5) 吸蔵および脱離速度の測定: 水素同位体の吸蔵速度の測定は、予め合

金試料を700℃で10分間加熱排気した後、それぞれの気体をリークバルブから一定圧の状態ですり流して、一定時間接触させ、その際の吸蔵量を昇温脱離法から求めた。即ち、一定条件で接触した後、一定の昇温速度で加熱して昇温脱離スペクトルを測定する。スペクトルより得られる各水素同位体(i)の脱離速度(R_i)は次式のように示される。

$$R_i = S_i \cdot P_i + V (dP_i / dt) \text{ --- (1)}$$

ただし、 S_i は排気速度、 V は真空装置の容積、 P_i は真空装置の残留圧を差し引いた水素同位体の圧力を表す。脱離量は(1)式を積分することによって得ることが出来る。即ち、時間に対してプロットされた圧力変化の脱離スペクトルの面積から吸蔵量を求めることが出来る。なお、脱離スペクトル測定の際の昇温速度は1~20℃/minの範囲で変化させた。また、吸蔵条件として接触圧は $10^{-8} \sim 10^{-4}$ Torr、接触時間は10~180分、接触温度は15~400℃の範囲で変化させた。

2.2. 結果

2.2.1. 水素同位体及び同位体水の吸蔵に対する合金の活性化過程

図3は、入手状態のZr-V-Fe合金を真空中で室温から800℃まで、5℃/minの速度で加熱した時に脱離した気体を質量分析計で測定した結果である。脱離気体としては、 H_2 ($M/e = 2$)、 H_2O (18)、CO (28)、 CO_2 (44)及び炭化水素(14~16、26~31及び41~47)が観測された。これらの気体の脱離成分は300~350℃を境にして大きく異なった。すなわち、350℃の境界温度以下では H_2O (100℃付近)及びCO (200℃付近)の脱離が主であるのに対して、この温度以上では H_2 (500

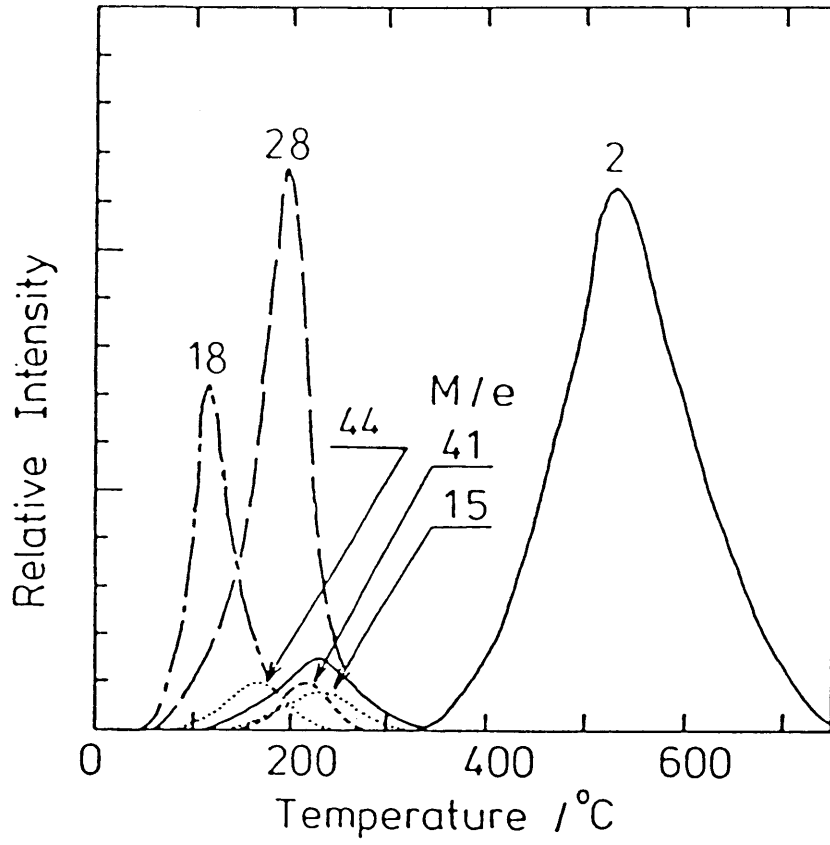


Fig. 3. Desorption spectra of several gases from the as-received surface of Zr-V-Fe getter.

℃付近)のみが脱離した。

図4及び図5は、入手状態のZr-V-Fe及びZr-Ni合金の表面、更にこれらを300～700℃で各々10分間真空加熱を行った後、それぞれの表面をXPSで調べた結果である。いずれの合金でも加熱排気の温度(活性化温度)が低い場合には合金の構成元素の外に炭素や酸素に起因するピークが観測された。そして、これらの不純物ピークは活性化温度の上昇と共に減少した。

図6は、Zr-V-Fe合金の各構成元素に注目して、詳細なXPSスペクトルを調べた結果の一例である。この図より明らかのように入手状態の試料では182eV(Zr 3d_{5/2})付近にピークがみられ、表面のZrは酸化物³⁾として存在することが分かった。しかし、400℃で加熱排気した後には酸化物に相当するピークが減少し、Zr金属に相当するピーク(178.7eV)が新たに出現した。更に、活性化温度をあげるとこのピークは低エネルギー側に移動し、700℃では酸化物状態のZrはほとんど見られなくなり、金属状態のZrだけとなった。このような活性化過程における合金の構成元素のピーク位置の変化はZr-Ni合金においても同様に見られた。

図7及び図8は、2種類の合金に対する活性化温度の変化に伴う各元素のピーク移動の変化及び表面組成の変化を示したものである。入手状態のZr-V-Fe合金の表面組成(図7)は、Zr(20%)、V(5%)及びFe(1%)であり、活性化温度の上昇とともにZr及びVの表面組成は増加したが、Feは逆に表面から消失した。400℃以上ではZr及びVの組成がそれぞれ70及び10%とほぼ一定になった。一方、表面の不純物としてはC(56%)及びO(18%)が見いだされ、これらは400℃までの加熱排気で初期の表面組成の約1/3に減少した。そして、500℃以上では、C及びOの量はそ

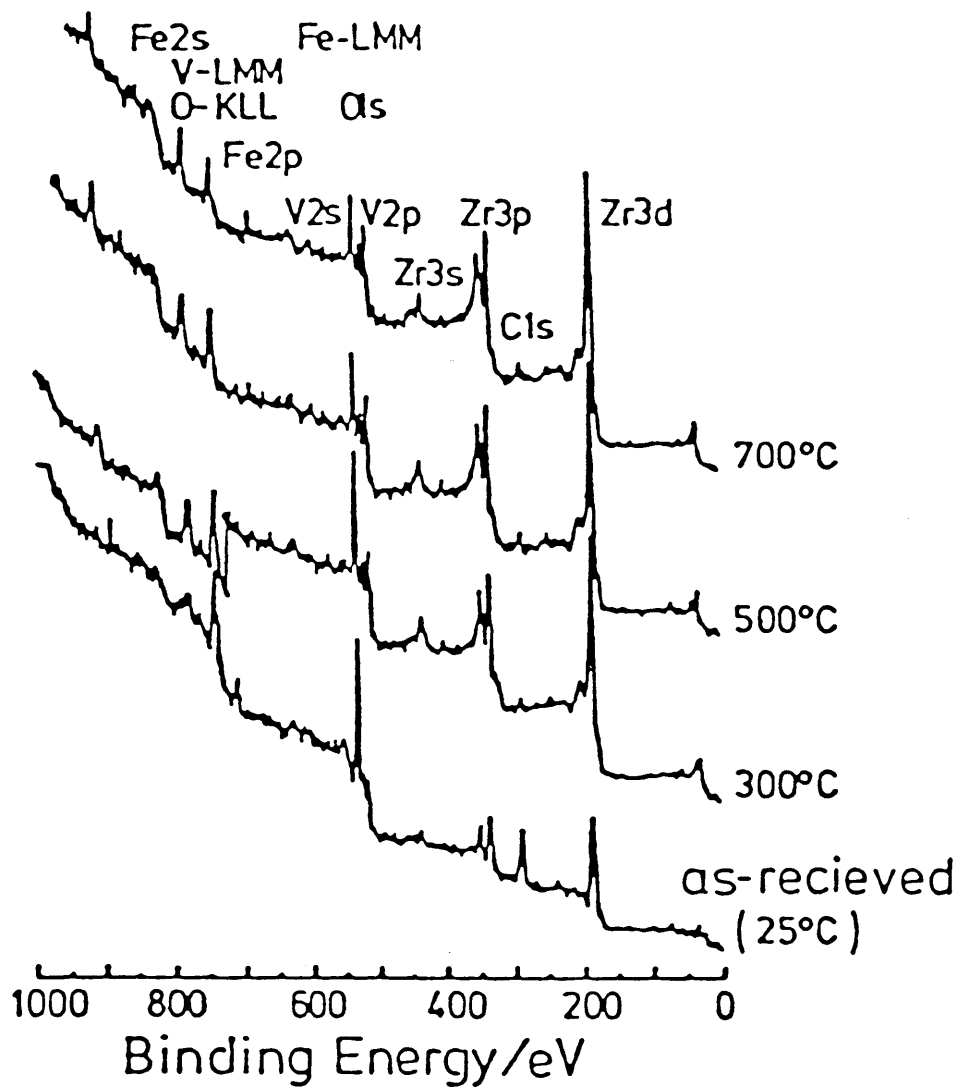


Fig. 4. XPS spectra for the as-received Zr-V-Fe getter and those after vacuum heating.

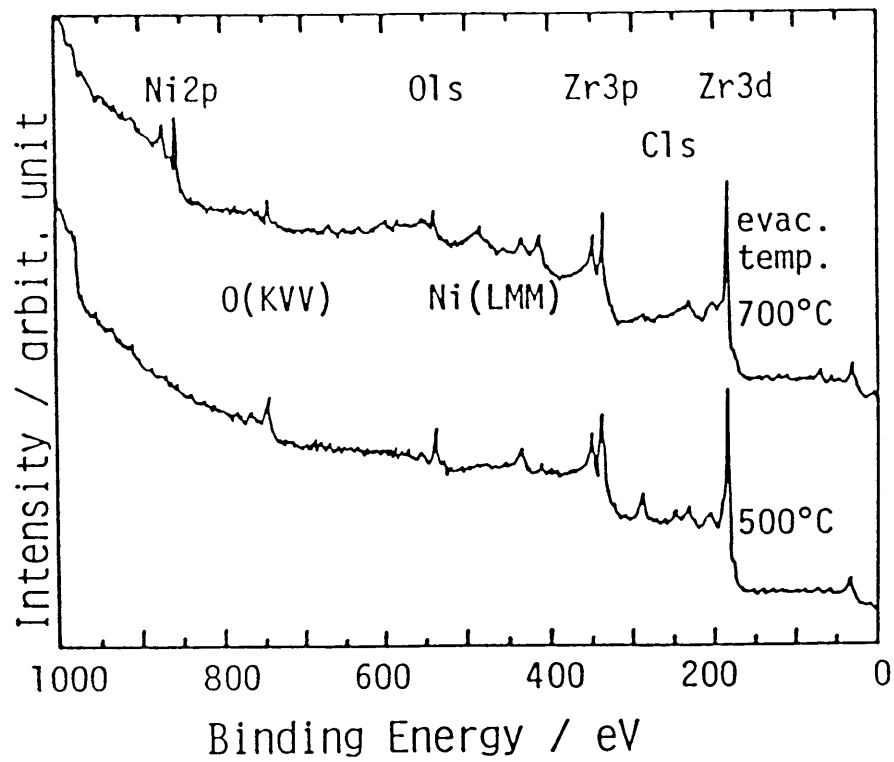


Fig. 5. Changes in XPS spectra and peak shifts for Zr-Ni getter.

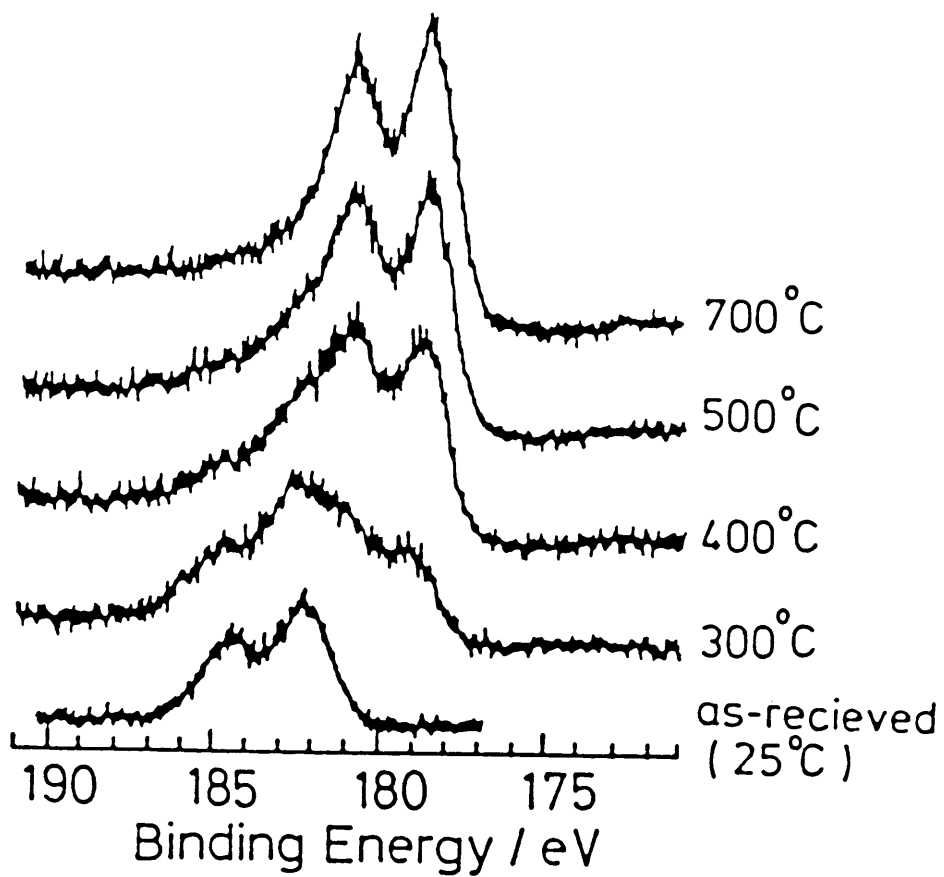


Fig. 6. Zr3d spectra for the as-received Zr-V-Fe getter and those after vacuum heating.

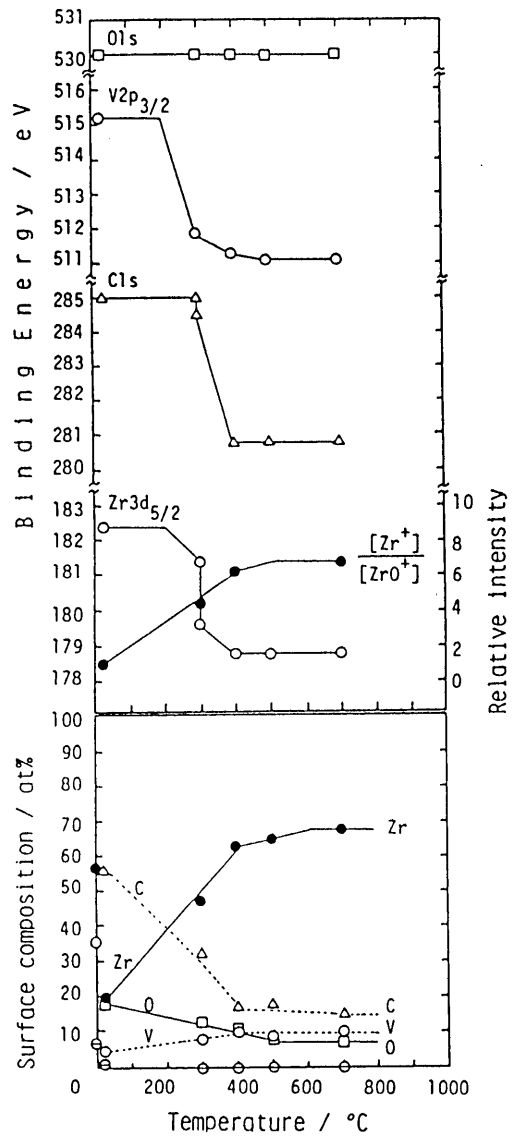


Fig. 7. Changes in surface compositions and chemical shift for Zr-V-Fe with vacuum heating. Circles on the ordinate indicate nominal bulk compositions.

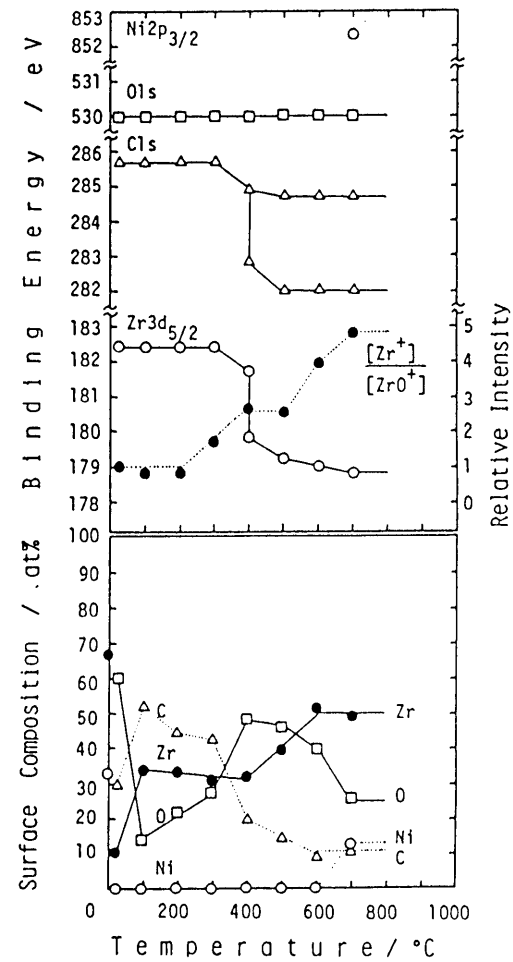


Fig. 8. Changes in surface compositions and chemical shift for Zr-Ni with vacuum heating. Circles on the ordinate indicate nominal bulk compositions.

れぞれ 17 及び 7% と一定になった。

200℃以下における $Zr 3d_{5/2}$ 及び $V 2p_{3/2}$ に相当するピークの結合エネルギーは、それぞれ 182.4 及び 515.2 eV であった。これらのピークは 300℃以上の加熱排気によって低エネルギー側に移動し、それぞれのピークは 178.7 及び 511.1 eV に観測された。更に、SIMS によって測定された $[Zr^+]/[ZrO^+]$ の比率は活性化温度の上昇と共に増大した。

一方、入手状態の Zr-Ni 合金の表面組成 (図 8) を測定した結果では、Zr (10%) のみが観測され、Ni は見いだされなかった。本合金における表面の Zr の割合は、Zr-V-Fe 合金の場合と同様に、活性化温度の上昇に伴い増大した。但し、その昇温に伴う Zr の増加傾向は Zr-V-Fe 合金の場合のように単調な増加ではなく、Zr の割合が 100℃と 600℃付近で段階的に増加した。また、700℃で Ni が初めて見いだされた。更に、 $Zr 3d_{5/2}$ の結合エネルギーの変化は 400℃以上で観測され、このような大きな変化が起こる温度は Zr-V-Fe 合金の場合に比べ、約 100℃高いことが知られた。また、400℃以上では C 1s のピークが図 7 の結果とは異なり、284.7 及び 282.0 eV の 2 本観測された。

2.2.2. 水素同位体および同位体水の吸蔵過程

図 9 は、Zr-Ni に重水素を 10 分間接触させた後、昇温脱離スペクトルを測定した結果の一例である。この場合の脱離種は重水素のみであった。また、脱離量の増加と共に脱離ピークの温度は低温側に移動した。脱離量は先に述べたように、排気速度を実測して各脱離りピークを積分することによって求められる。なお、このようにして求めた脱離量は、閉鎖法で求めた吸蔵量とよく一致した。

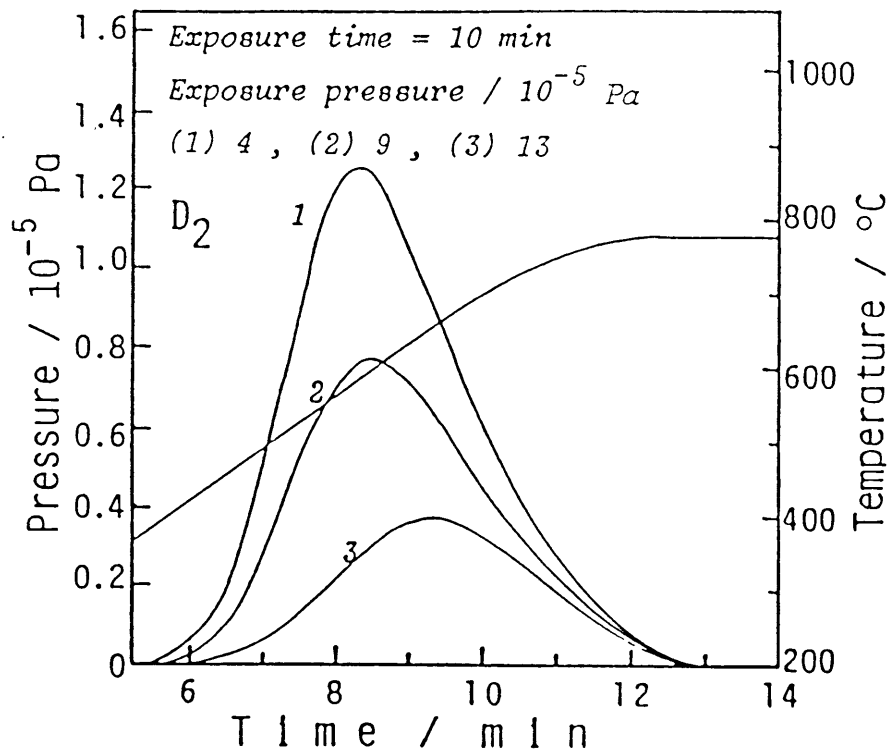


Fig. 9. Thermal desorption spectra of D_2 for Zr-Ni getter.

図10は図9より得られる吸蔵量の接触時間依存性及び圧力依存性を重水素について調べた結果の一例である。なお、接触時間依存性を調べる際には接触圧を常に 1×10^{-7} Torr とした。図より明らかなように、吸蔵量は接触時間に比例して増加することが知られる。従って、この直線の傾きより吸蔵速度が求められる。また、吸蔵速度の圧力依存性は、図より接触圧に対して1次であることが知られた。このような接触時間依存性及び接触圧依存性は他の水素同位体においても同様の結果が得られた。また、Zr-V-Fe合金においても同様の結果が得られた。

即ち、水素同位体 (i) の吸蔵量 (σ) 及び吸蔵速度 (Q) は、吸蔵の速度定数を k とすると、次式のように表される。

$$\sigma_i = Q_i \cdot t \quad \text{----- (2)}$$

$$Q_i = k_i \cdot P_i^{1.0} \quad \text{----- (3)}$$

図11は、Zr-V-Fe合金を用いて、図10と同様の測定を同位体水について行った結果の一例である。同位体水を接触-吸蔵させた後の放出気体は、 H_2O では H_2 、 D_2O では D_2 、及び T_2O では T_2 のみであった。図より明らかなように、水素同位体の吸蔵の場合と同様に吸蔵量は接触時間に比例し、接触圧に対しては1次に依存することが知られた。このような結果はZr-Ni合金においても得られた。即ち、同位体水についても上記の(2)及び(3)式が適用できることが知られた。

図12(a)および(b)は、それぞれZr-V-FeおよびZr-Niに対する水素同位体および同位体水に対する吸蔵速度定数の温度依存性を調べた結果である。各々の直線の傾きは、吸蔵過程における活性化エネルギーを表している。この図において注目すべき点は、

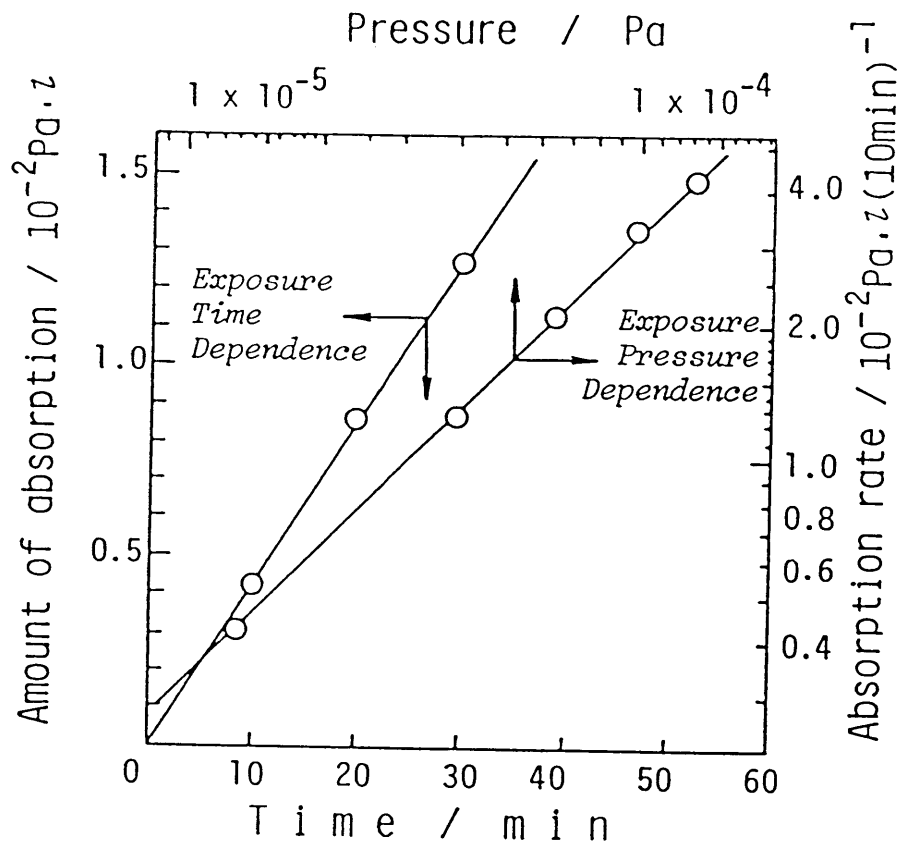


Fig. 10. Time-course of amount of absorption and pressure dependence of absorption rate of D_2 for Zr-Ni getter.

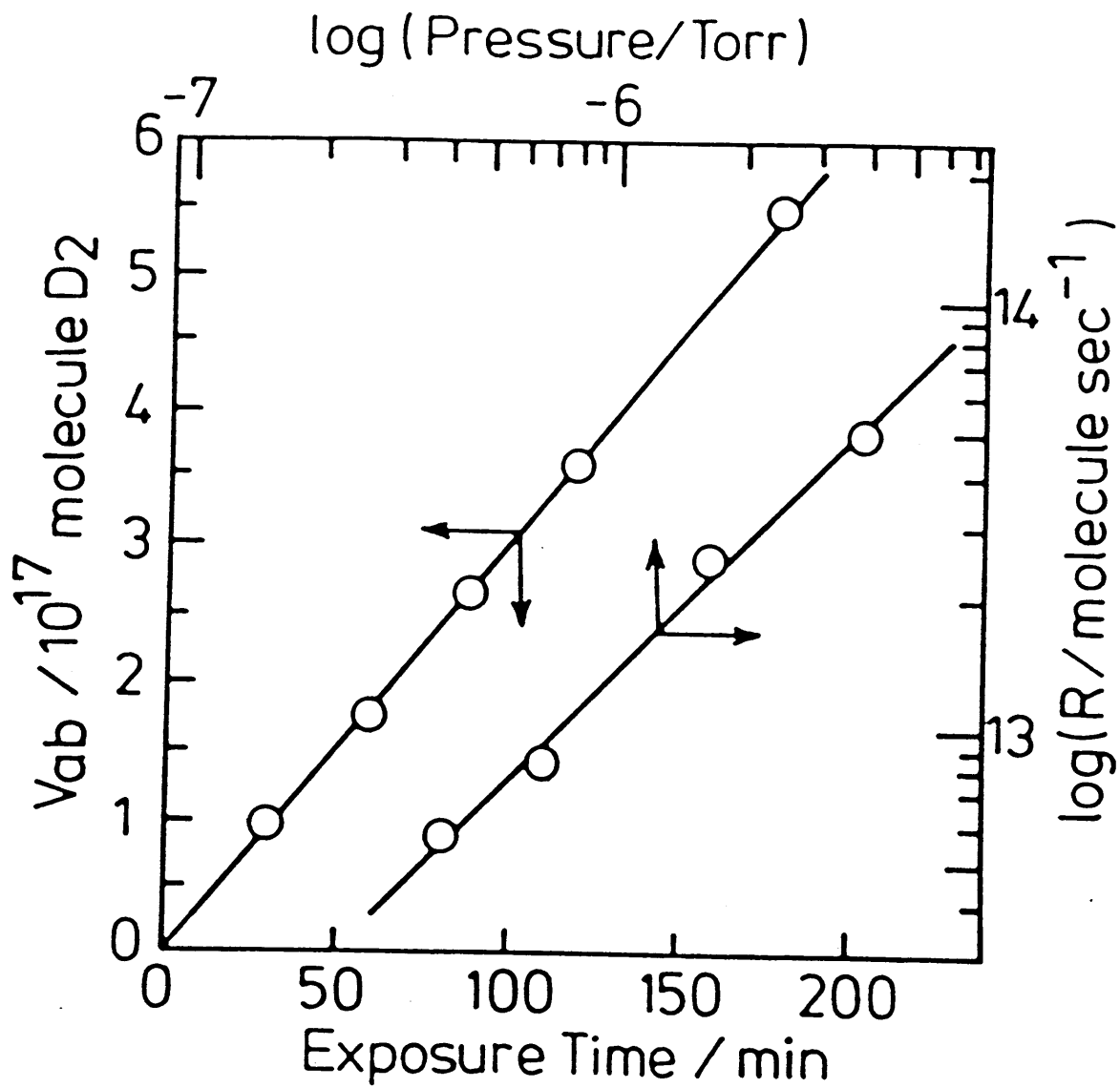


Fig. 11. Changes in the amount of absorption with exposure time, and pressure dependence of absorption rate of D₂/D₂O for Zr-V-Fe getter.

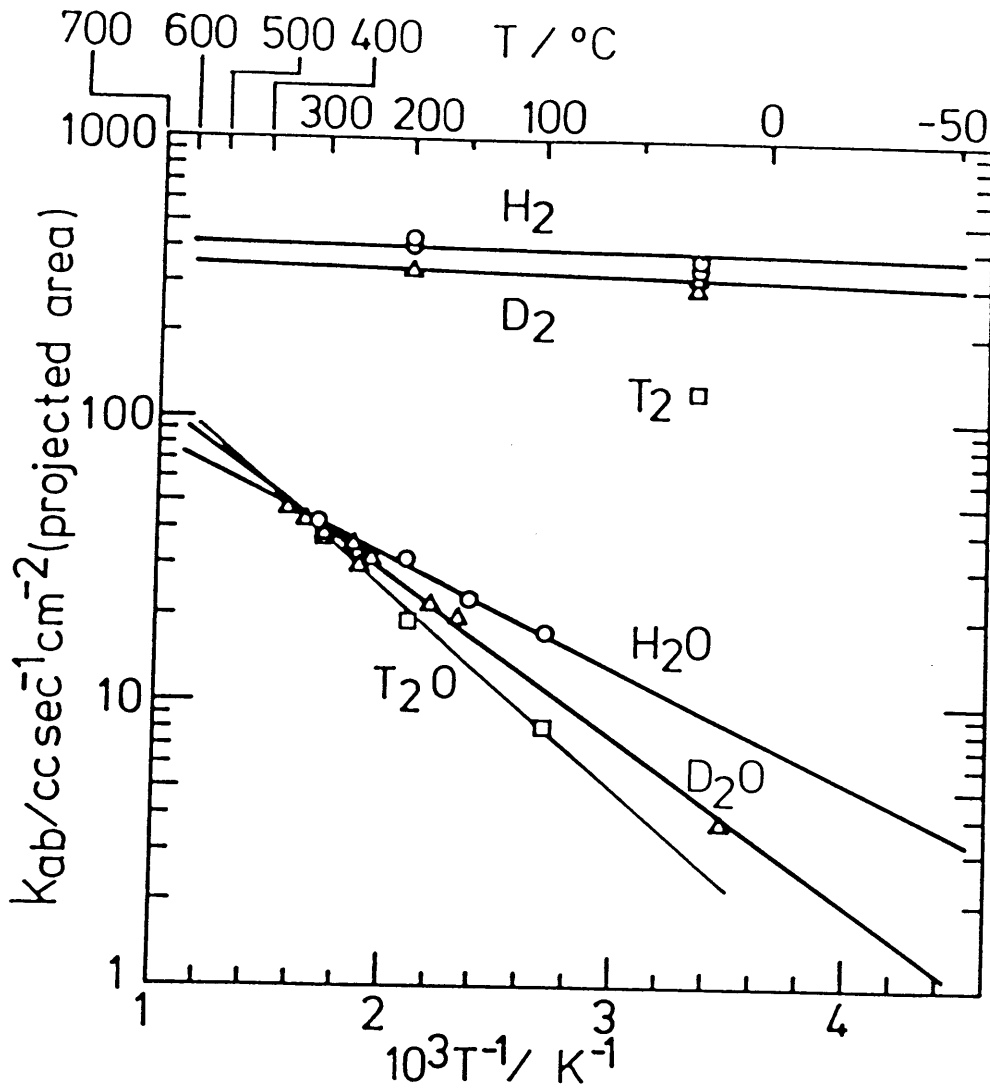


Fig. 12(a). Temperature dependence of absorption rate constants (pumping speeds) of hydrogen isotopes and isotope waters for Zr-V-Fe getter

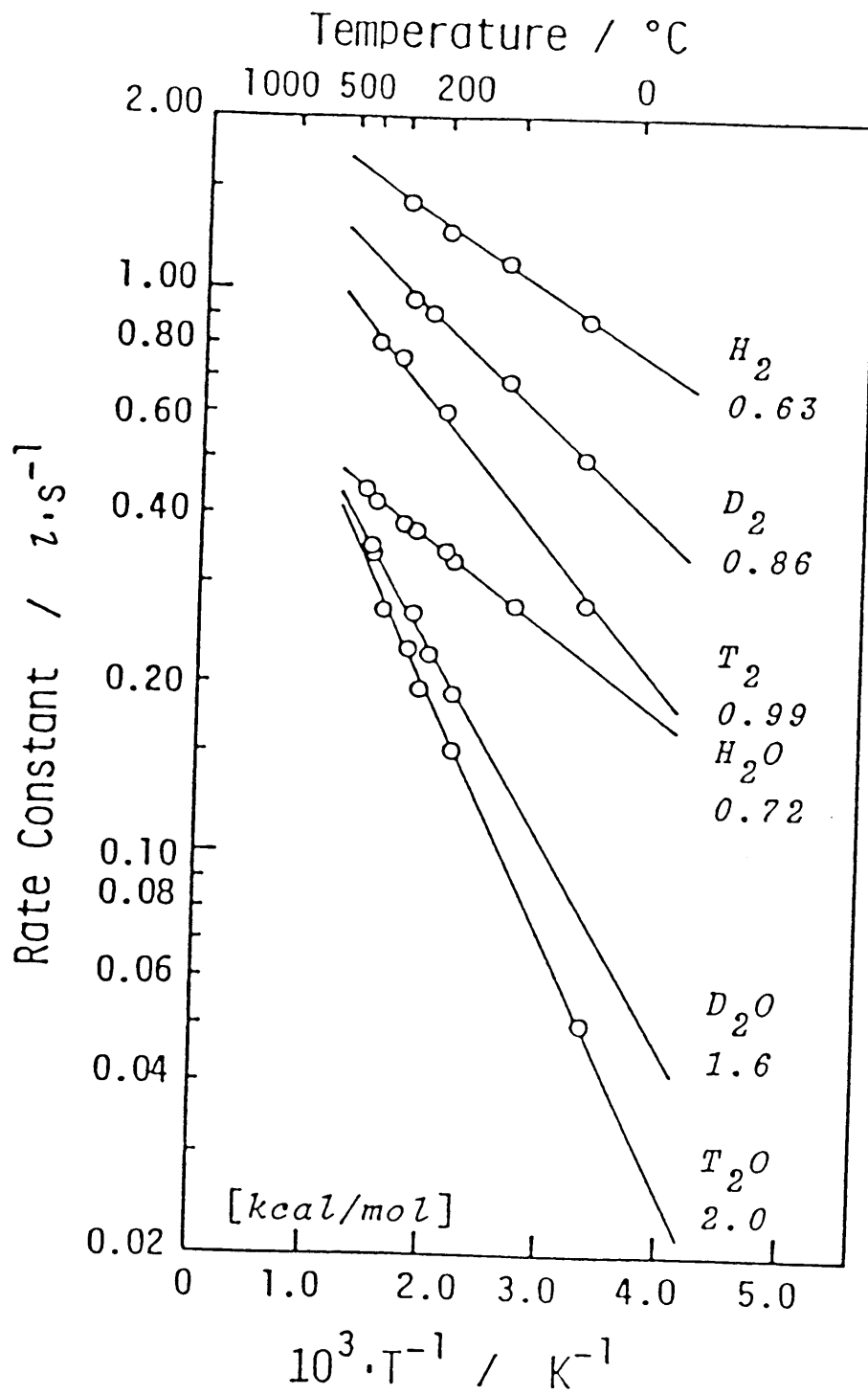


Fig. 12(b). Temperature dependence of absorption rate constants of hydrogen isotopes and isotopic waters for Zr-Ni getter.

- (1) Zr-V-Fe合金に対する水素同位体の吸蔵の活性化エネルギーがきわめて小さいこと、
- (2) 同位体水の吸蔵の活性化エネルギーは水素同位体に対する活性化エネルギーよりも大きく、Zr-V-Fe合金では特に著しい、
- (3) 水素同位体及び同位体水に対する室温付近における吸蔵速度定数の同位体効果はZr-V-Fe合金よりもZr-Ni合金の方がいずれも大きいことなどである。

図13は、D₂O蒸気を4 x 10⁻⁷ Torrの接触圧で、25℃-1時間あるいは300℃-3時間接触させた後、試料を室温にもどしてSIMSスペクトルを測定した結果である。正イオンスペクトルではD₂Oの接触によりVD⁺、VOD⁺、ZrD⁺、及びZrOD⁺ピークが新たに見いだされた。一方、負イオンスペクトルではD⁻、OD⁻、O⁻及びO₂⁻ピークの強度が増大した。ただし、25℃と300℃で接触後のスペクトルを比較すると、前者での負イオンピークの強度は後者の場合よりも非常に小さくなった。一方、D₂Oを接触させた後のXPSスペクトルからは、ZrやVのほとんどは金属状態で存在しているが、一部は酸化物の状態となっていることが知られた。また、O1sのピーク強度は25℃接触、300℃接触、D₂O接触前、の順に低下する傾向となった。

2.2.3. 水素同位体の脱離過程

図9に示したように脱離量の増加と共に水素同位体の脱離ピークの温度は低温側に移動した。流通系における昇温脱離スペクトルでは時刻tにおける脱離速度は、先に示した(1)式のように書かれる。ここで、脱離速度に対して表面からの脱離が律速となる場合、R_iは次のように表される⁴⁾。

$$R_i = \nu \cdot \sigma^n \cdot \exp(-E_a/RT) \text{ --- (4)}$$

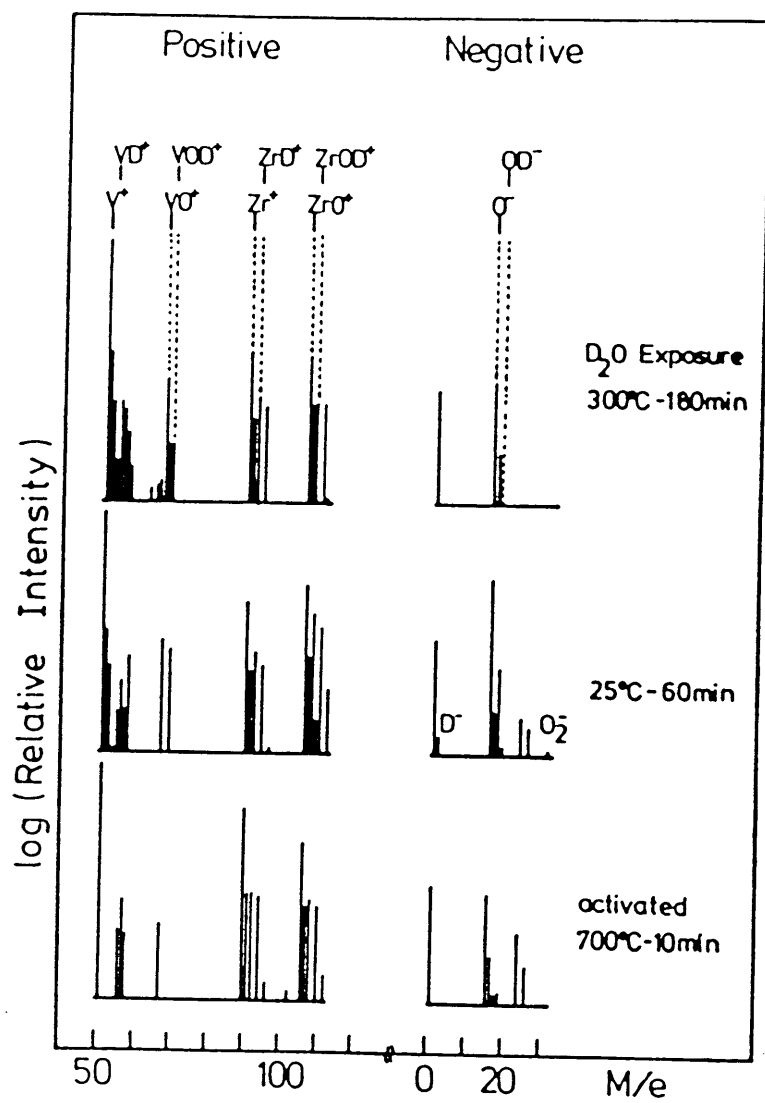


Fig. 13. SIMS analysis of Zr-V-Fe getter surface before and after D₂O exposures at 25 or 300°C.

ただし、 ν は脱離の頻度因子、 σ は吸蔵量、 n は反応次数、 E_d は脱離の活性化エネルギー、 T は絶対温度を示す。また、本実験で温度 T は時間と共に次式のように変化している。

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{--- (5)}$$

ここで、 T_0 は室温、 β は昇温速度を表す。更に、ピーク温度(T_m)では、

$$(dR/dT)_{T=T_m} = 0 \quad \text{--- (6)}$$

となるから、表面からの脱離が律速で2次反応の場合には、(4)式は次のようになる。

$$E_d/R T_m^2 = (2\nu\sigma_m/\beta) \cdot \exp(-E_d/R T_m) \quad \text{--- (7)}$$

ただし、 σ_m はピーク温度における吸蔵量を表す。(7)式の両辺の対数をとると、次式のように整理できる。

$$\ln T_m^2 \sigma_m - \ln \beta = \ln(E_d/2R\nu) + E_d/R T_m \quad \text{--- (8)}$$

即ち、もし脱離反応が2次の表面律速の反応であるならば、(8)式の左辺に対して $1/T_m$ をプロットした場合、直線関係が得られるはずである。

図14は、この(8)式に基づいてZr-V-Fe合金に対する水素同位体の脱離挙動を調べた結果の一例である。軽水素、重水素及びトリチウム共に直線関係が得られた。即ち、2次の表面脱離律速であることが明かとなった。また、同位体水の吸蔵後の昇温では水素同位体のみが脱離し、同位体水や酸素の脱離はみられず、この際の水素同位体の脱離挙動は2次の表面脱離律速であることが知られた。更に、Zr-Ni合金に対しても、水素同位体の脱離挙動は同様の結果であった。

(8)式に従って、これらの直線の傾きから水素同位体の脱離の活性化エネルギーを求めることが出来る。得られた活性化エネルギーは、軽水素で28.0、

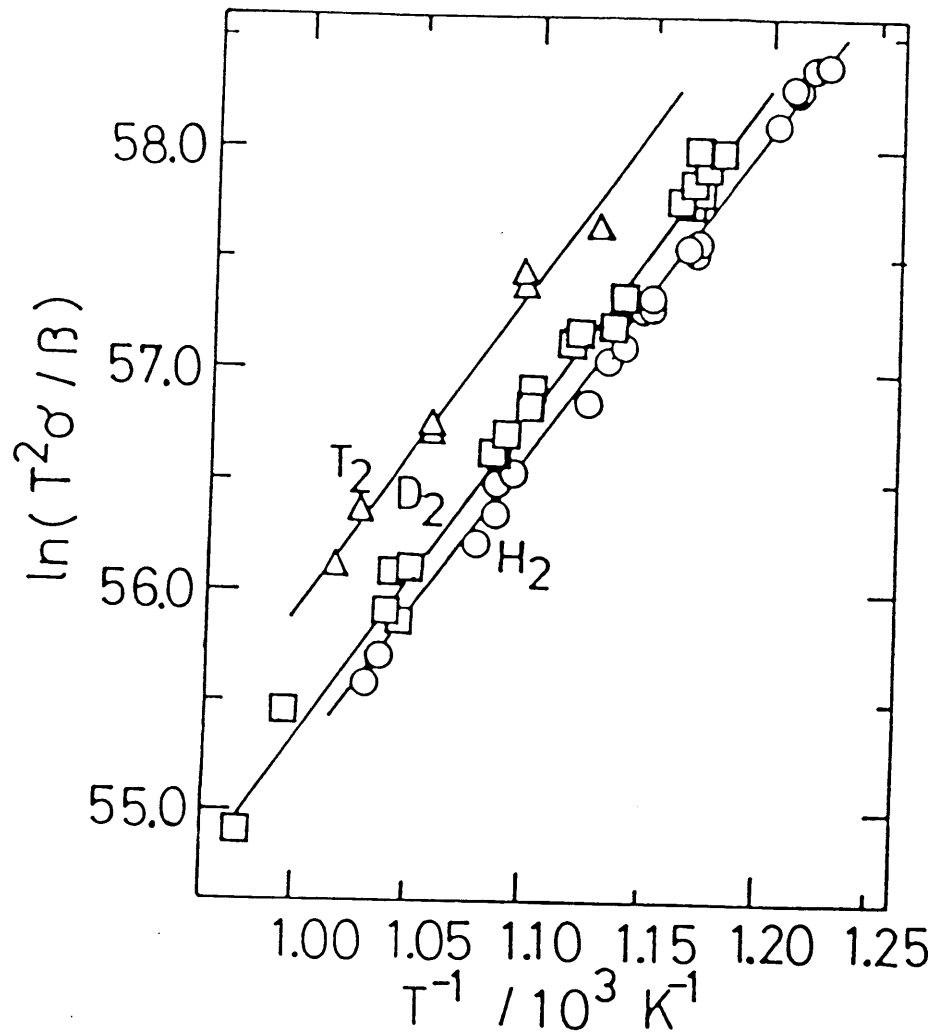


Fig. 14. Second order plots for the peak temperature for Zr-V-Fe.

重水素で28.6、トリチウムで29.3 Kcal/molとなり、水素同位体の脱離の活性化エネルギーに僅かな差、即ち同位体効果が見いだされた。これらの活性化エネルギーの値は、Boffittoら⁵⁾が報告しているZr-V-Fe合金に対する水素同位体の吸蔵熱の値(H₂: 27.8 Kcal/mol, D₂: 28.8 Kcal/mol)とよく一致している。頻度因子は軽水素、重水素及びトリチウムに対して、それぞれ 2.1×10^{-17} , 2.0×10^{-17} 及び $2.0 \times 10^{-17} \text{ sec}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ となり、頻度因子にはほとんど同位体効果がみられなかった。

2.3. 考察

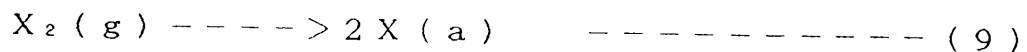
入手状態のZr-V-Fe試料の昇温時における放出ガスの変化が図1に示された。図より明らかのように、300℃付近を境にして脱離成分の変化がみられ、この温度より高温側では軽水素の脱離が主であったが、低温側でも軽水素の小さな脱離ピークが観察された。ただし、活性化後に水素同位体を接触させた場合には、脱離ピークは図9に示したように500℃付近にのみ見いだされた。一方、この軽水素のピークよりも約100℃低い温度で軽水の脱離ピークが観察された。即ち、この低温側のピークは試料の活性化時に吸着水の分解によって生じたものと考えられる。このことは、図4、図6及び図7のXPSスペクトルの結果で示されたように、試料温度の上昇と共に酸素のピークが減少していることから支持される。更に、300℃以下の低温側では、CO、CO₂及び炭化水素種の脱離がみられた。このことは図4に示した300℃加熱時における炭素のピークの大きな減少とよく一致する。

一方、図6ではZr 3d_{5/2}に相当するピークの変化が示された。入手状態の

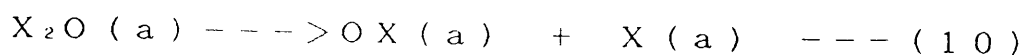
試料では182 eV付近にピークがみられるが、これはZrO₂の酸化物状態に相当するものである。このピークは400℃以上の加熱によって著しく変化し、図7に示したように金属状態のZr(178.7 eV)が主となり、その割合はほぼ一定となった。また、Zr 3d_{5/2}ピークの化学シフトも300℃を境にして急激に低エネルギー側にシフトし、この温度以上では結合エネルギーが一定となった。また、Vに関しても図7に示したように300℃付近を境にして結合エネルギーの大きな変化がみられた。

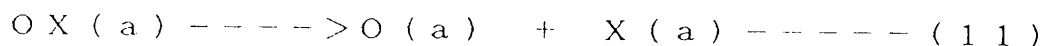
Zr-Ni試料での加熱によるXPSスペクトルの変化は図8に示したように、400℃を境にしてZr 3d_{5/2}の結合エネルギーが大きく変化した。即ち、このような加熱に伴う構成元素のXPSスペクトルの変化はZr-V-Feの場合と同様であるが、結合エネルギーが変化する温度はZr-V-Fe合金の場合よりも約100℃高くなった。これらの事より、真空中での加熱による活性化にともない金属状態のZr及びVが表面に現れることによって、水素同位体及び同位体水の吸蔵に対する活性を示すことが明かとなった。

水素同位体の吸蔵速度は、図10に示したように、接触圧に対して1次となった。このことから、水素同位体の吸蔵過程は次式に示すように合金表面での解離吸着が律速となると考えられる。



ここでXは水素同位体を表す。一方、同位体水の吸蔵速度も図11に示したように、同位体水蒸気の接触圧に対して1次となった。このことより、同位体水の吸蔵過程の律速段階は、次式で示すような合金表面での吸着水分子の解離または吸着水酸基の解離にあると考えられる。





清浄な金属表面では水分子は一般に解離吸着する⁶⁾。また、本実験で使用した試料の表面には金属状態のZrやVが露出していることは先に示した通りである。更に、図13に示したように、同位体水を接触させた表面には、ZrOXやVOXの存在が認められた。これらの事実及び本実験で得られた結果より、上記の律速段階が支持される。

同位体水を試料に接触させた後、これを加熱すると水素同位体のみが脱離した。この原因は、同位体水が解離して生成した吸着酸素の吸蔵熱が水素同位体の吸蔵熱よりも極めて大きいことによるものと考えられる。即ち、本実験で使用した試料に対する酸素の吸蔵熱は明かではないが、図13で示したように表面にZrOやVOが生成していることを考慮すると、酸素の吸蔵熱はZrO₂の生成熱の約1/2程度の80Kcal/molとなる。このような大きな吸蔵熱を示す場合には、本実験でなされた800℃付近までの昇温では酸素の脱離は起こらず、水素同位体のみが脱離するものと考えられる。

水素同位体の脱離は、吸蔵量の増加と共に脱離ピークが低温側に移動したと(図9)及び図13に示したように2次反応の仮定に基づいた脱離速度式によく一致することより、次式に示すような合金表面での吸着水素の会合反応が律速であると言える。

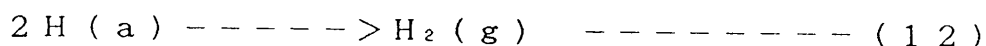
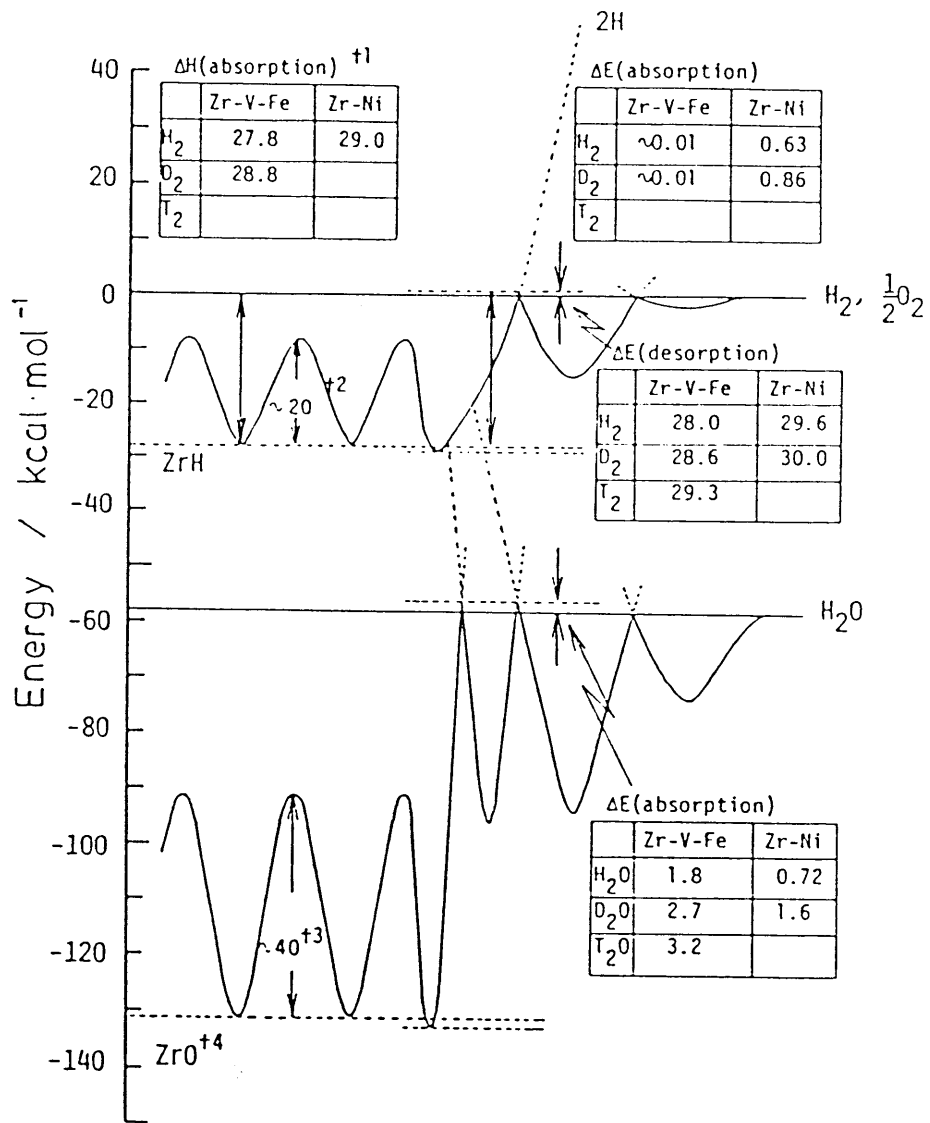


図15は、本研究で求められた吸蔵及び脱離の活性化エネルギーに基づき、水素同位体及び同位体水の吸蔵-脱離挙動をエネルギーダイアグラムにまとめて示したものである。また、図中にはZr-V-Fe合金及びZr-Ni合金に対する吸蔵及び脱離の活性化エネルギーが示されている。



- †1 C.Boffito, et al., J.Vac.Sci.Technol., A1(1983)1279.
 †2 G.U.Greger, et al., J.Nucl.Mater., 88(1980)15.
 †3 Diffusion Data, Difusion Information Center, Solothurn, Switzerland & Cleaveland, Ohio.
 †4 J.C.Bailar, Jr., et al., Comprehensive Inorganic Chemistry, vol.3, Pergamon Press (1973), p.419.

Fig. 15. Energy diagram of absorption/desorption of hydrogen isotopes and isotope waters for Zr-Ni and Zr-V-Fe getters.

3. まとめ

Zr-V-Fe合金及びZr-Ni合金の活性化過程及び両合金に対する水素同位体や同位体水の吸蔵-脱離過程を調べ以下のことが明かとなった。

- (1) 入手状態の合金表面は H_2O 、 CO 及び微量の炭化水素で覆われており、合金の構成元素はそれぞれの金属の酸化物状態にある。
- (2) 水素吸蔵作用の発現をもたらす合金の活性化過程は、入手状態の合金を真空中で加熱することによって容易に得られ、この操作によって金属状態のZrやVが表面に現れることで達成される。但し、合金の構成元素によってこの活性化温度は異なる。
- (3) 水素同位体及び同位体水の吸蔵速度はいずれも各々の圧力に対して1次であった。即ち、水素同位体の吸蔵では表面での解離吸着が律速である。一方、同位体水の吸蔵では吸着水分子の解離または吸着水酸基の解離が律速である。
- (4) 同位体水吸蔵後の昇温により水素同位体のみが脱離した。脱離は表面での水素同位体の会合反応が律速となる2次の速度式で表された。
- (5) 両合金に対する水素同位体及び同位体水の吸蔵や脱離の活性化エネルギーが昇温脱離法によって求められた。Zr-V-Fe合金に対する水素同位体吸蔵の活性化エネルギーは極めて小さく、数十 cal/mol 以下であった。Zrに添加する合金化元素をV-FeからNiに変わると、水素同位体の吸蔵及び脱離の活性化エネルギーは増加するが、同位体水の吸蔵の活性化エネルギーは低下する。
- (6) 同位体水吸蔵の活性化エネルギーに対する同位体効果は水素同位体に対するそれよりも大きくなった。また、同位体効果の大きさは合金化元素

の違いによって大きく異なり、吸蔵過程では $Zr-Ni$ 合金の方が $Zr-V-Fe$ 合金よりも大きな同位体効果を示した。

参考文献

- 1) W.M. Mueller, J.P. Blackledge and G.G. Libowitz, "Metal Hydrides", Academic Press, New York, 1968.
- 2) T.A. Giorgi, B. Ferrario and B. Storey, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985)417.
- 3) K. Ichimura, K. Ashida and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985)346.
- 4) P.A. Redhead, Vacuum, 12(1975)201.
- 5) C. Boffito, B. Ferrario and D. Marteri, J. Vac. Sci. Technol., A1(1983)1279.
- 6) J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, New York, 1975.

第6章 VIII族およびIB族の金属に対する水素同位体の吸着—脱離

1. 緒言

種々の金属に対する気体の吸着能による金属の分類例としては、表1に示したようなTrappnellによる周期律表にしたがった分類がある¹⁾。水素の吸着に対して活性な金属としては、前章で述べたような水素化物を形成し易い金属グループの外に、VIII族に属するFe, Ni, Coなどがある。一方、水素を吸着し難い金属としてはCu, AuなどのIB族がある。このような各種の金属に対する水素の吸着能の分類はトリチウムについても適用できるであろう。但し、この分類表は水素の接触条件や金属の表面状態によって変わる可能性がある。

金属材料に対するトリチウムの吸着で特に問題となることは、トリチウムによる材料汚染^{2, 3)}や材料透過⁴⁾である。トリチウムを取扱う装置の構造材には、主として上記のVIII族系の金属やこれを主成分とした合金が用いられている。また、トリチウムが接触する金属の表面状態が必ずしも清浄表面であるとは限らず、大気圧下などの場合もある。

このような観点より、本章では水素の吸着に活性な金属としてFe, Ni、また不活性な金属としてはCu及びAuを取り上げ、これらの材料に対する真空条件下及び大気圧下でのトリチウムの吸着挙動を調べた結果について述べる。なお、前章でも示したように、トリチウムの取扱いにおいてはトリチウム水の生成が必ず起こる。従って、これらの金属に対するトリチウム水を含めたトリチウムの吸着の挙動についても述べる。

Table 1. Classification of metals based on adsorption characteristics. (Ref. 1)

	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A {Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, (Re)	+	+	+	+	+	+	+
B ₁ Ni(Co)	+	+	+	+	+	+	-
B ₂ Rh, Pd, Pt, (Ir)	+	+	+	+	+	-	-
C Al, Mn, Cu, Au	+	+	+	+	-	-	-
D K	+	+	-	-	-	-	-
E {Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-
F Se, Te	-	-	-	-	-	-	-

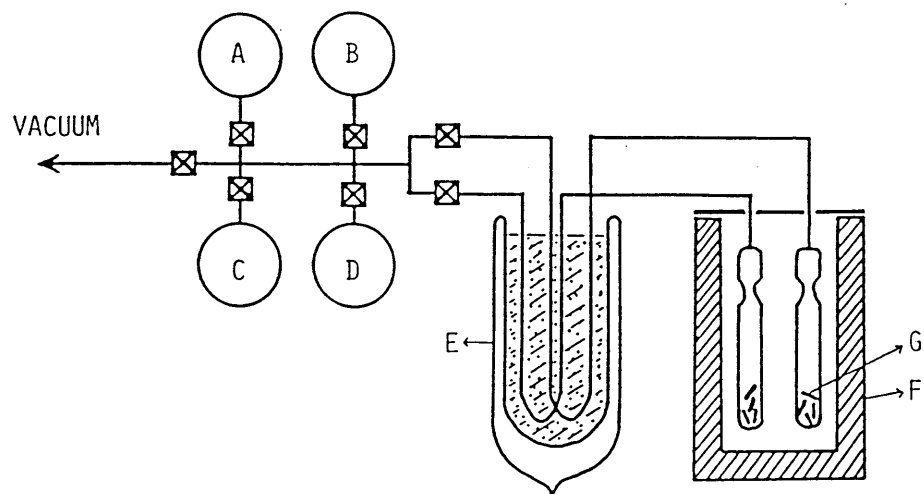


Fig. 1. Main part of the reaction vessel: A, hydrogen; B, carbon monoxide; C, T-hydrogen; D, ¹⁴C-carbon monoxide; E, cold trap; F, furnace; G, metal sheet.

2. Fe, Cu及びFe-Cu合金における吸着水素の挙動

Fe, Cu及びこれらの合金に対する水素の吸着及び一酸化炭素共存下での吸着挙動を、トリチウムをトレーサーとして調べた。

2.1. 実験装置及び実験方法

(A) 試料:

試料は、Fe, Fe-Cu (99:1), Fe-Cu (1:1)及びCuの板状試料並びにこれらの金属表面にアルミナを担持したものをを用いた。それぞれの試料の大きさは、 $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。また、使用したFe及びCuの純度は99.9%であった。尚、アルミナの担持は、各板状試料を硝酸アルミニウム水溶液に浸し、空气中で乾燥させた後、酸素雰囲気中600℃で2時間処理し、使用前に350℃で7時間水素処理を行った。同様の酸素及び水素処理がアルミナの担持されていない試料についても行われた。各試料のアルミナ担持量はいずれの試料でも約 0.9 mg/cm^2 であった。

(B) 気体:

使用した水素はパラジウム-銀合金管に市販の水素を通して精製したものである。なお、水素のトレーサーとしてトリチウムガスが加えられた。この場合水素とトリチウムとの比率は約 $5 \times 10^5:1$ とした。本節では、今後このトリチウムガスをHTと書く。一酸化炭素は市販のガラスシリンダー入りのものをそのまま使用した。

(C) 装置及び方法:

図1は吸着実験に使用した装置の主たる部分の概略図である。本装置は通常

のガラス製真空装置に接続されており 10^{-6} Torr 台まで排気可能である。

図1の2本の試料管のそれぞれに4枚の試料を入れ、酸素 (600°C 、2 hrs) 及び水素処理 (350°C 、7 hrs) を施した後、 250°C で3時間加熱排気した。この時の残留圧は約 5×10^{-6} Torr であった。真空排気後、先と同じ温度で 15 Torr のHTを導入し、8時間保持した。その後 10^{-3} Torr まで排気し、2本の試料管の一方を溶封し、切り取った。引き続きもう一方の試料管には 15 Torr の一酸化炭素を加え、更に8時間保持した。この後、先と同様に 10^{-3} Torr まで真空排気してから溶封した。このようにして切り取った2本の試料管を空气中で開封し、速やかに試料表面のトリチウム量を 2π ガスフローカウンターで測定した。

一方、トリチウムを8時間接触し、その後 10^{-3} Torr まで排気した後、試料表面のトリチウム量の経時変化を調べるために、7本の試料管を図1の同一場所に接続して、先と同様の条件でトリチウムを接触し、一定時間毎に1本づつきりとった。また、この際の気相中のトリチウム量の変化も調べるために、各試料管に約 0.5 cm^3 の気体採取管を取り付け、一定時間毎に採取して、気相のトリチウム量をラジオガスクロマトグラフィで測定した。

(D) 吸着量の定義

トリチウムから放出される β 線の平均エネルギーは 5.7 KeV であり、材料の種類によって異なるが、一定の厚みの原子層を透過することが出来る。即ち、トリチウムを吸着-吸蔵した試料の吸着量を β 線測定法から求めた場合、測定される吸着量の値には表面から一定の深さまでに存在するトリチウム原子数が含まれることになる。

2.2. 結 果

表2は各試料に対するトリチウム吸着量の測定結果を示す。吸着量は幾何学的表面積当りの計数率 ($\text{d p m} / \text{c m}^2$) で表されている。d p mは毎分ごとのトリチウムの崩壊数を表し、崩壊数はトリチウムの原子数に比例する。また、第2列の(C)は気体の導入順序を(B)の場合と逆にした時の結果を表す。H Tのみを接触させた場合、C uの割合が多くなるとトリチウムの吸着量は増加した。一方、H Tを接触させた後に一酸化炭素を加えた場合にはF eやF e - C u (99: 1)では約10倍トリチウム量が増大したが、F e - C u (1: 1)及びC uでは逆に減少した。このような傾向は(C)の接触条件でも同様であった。更に、アルミナを担持した試料では、いずれの試料でも金属単体の場合よりもトリチウム量が増大した。

F e試料にH Tのみを接触させた際、試料中へ溶解するトリチウム量を調べるために、吸着量測定実験と同様の条件でH Tを接触した後に 10^{-3}T o r r まで排気して、通常の水素を 100T o r r 加えて気相中のトリチウム量を調べた。この際の接触温度及び時間はそれぞれ 350°C 及び24時間とした。その結果、 100T o r r の水素を加える前のトリチウム吸着量 ($4.8 \times 10^4 \text{d p m}$) の約12倍のトリチウム量が気相中に放出された。軽水素を接触させた後、F e表面のトリチウムの吸着量は初期の約 $1/60$ に減少した。

図2、図3及び図4は、一連のトリチウムの接触操作を行い、それぞれの金属における表面及び気相中のトリチウム量の経時変化を調べた結果である。図より明らかなように、F eでは真空排気後数時間で表面のトリチウム量の最大値がみられ、気相中のトリチウム量は時間と共に単調に減少した。F e - C u (1: 1)では、F eに比べ表面のトリチウム量の増加傾向は小さくなったが、

Table 2. Amount of tritium on the surface of each sheet.

Sheet	Adsorbed species	Counting rate (cpm)
Fe	A) T	4 2 0 0
	B) T, CO	3 5 5 0 0
	C) CO, T	1 4 1 0 0
Al ₂ O ₃ /Fe	A) T	2 2 9 0 0
	B) T, CO	2 0 9 0 0
Fe-Cu (99:1)	A) T	3 6 0 0
	B) T, CO	3 2 4 0 0
	C) CO, T	1 0 5 0 0
Al ₂ O ₃ /Fe-Cu	A) T	7 1 0 0
	B) T, CO	3 3 9 0 0
Fe-Cu (1:1)	A) T	2 2 4 0 0
	B) T, CO	1 5 1 0 0
	C) CO, T	1 2 3 0 0
Al ₂ O ₃ /Fe-Cu	A) T	1 6 9 8 0 0
	B) T, CO	9 5 5 0 0
Cu	A) T	6 3 1 0 0
	B) T, CO	9 5 0 0
	C) CO, T	9 5 0 0
Al ₂ O ₃ /Cu	A) T	7 4 1 0 0
	B) T, CO	7 4 1 0 0

(A) T-hydrogen only was adsorbed.

(B) CO was adsorbed after T-hydrogen was adsorbed.

(C) T-hydrogen was adsorbed after CO was adsorbed.

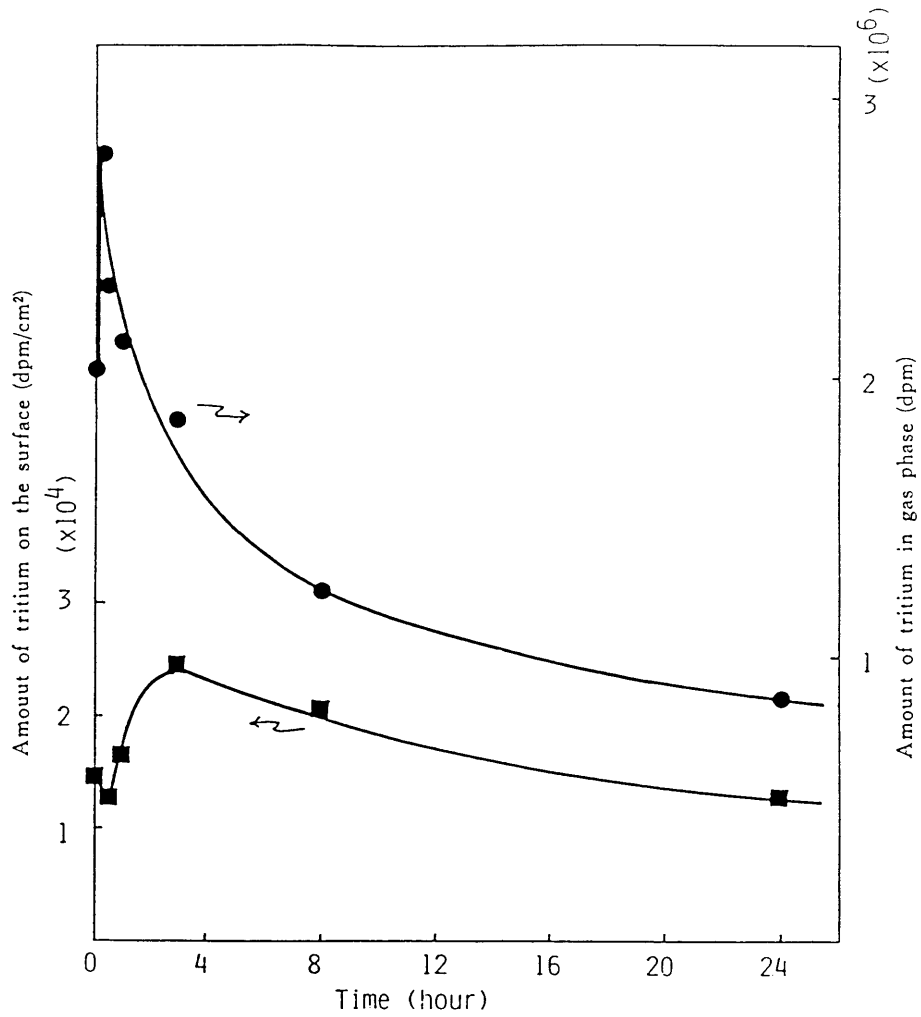


Fig. 2. The change in the amounts of tritium on the surface and that in the gas phase. Sample was Fe plate.

気相中のトリチウム量の変化はFeとほぼ同様の傾向であった。一方、CuではFe系とは逆に、表面のトリチウム量は時間と共に単調に減少し、気相中のトリチウム量は増加傾向を示した。

表2の(B)及び(C)の接触条件では、水素と一酸化炭素との反応による生成物は検出されなかった。しかし、HTと一酸化炭素の混合気体(2:1)を25 Torr導入し、250℃で140時間放置した後には、数種の炭化水素(メタン、エチレン、エタンおよびプロピレンなど)の生成が確認された。その際の生成量は、Feの割合の増加と共に増大し、アルミナを担持した試料では更に2~3倍増加した。生成した炭化水素はC₁~C₃の範囲であったが、エチレンの生成量が最も多かった。

2.3. 考察

本実験におけるトリチウムの吸着量の測定結果は、表面から一定の深さまでに存在するトリチウム量であると定義したが、その深さはβ線の透過能より推定できる。トリチウムから放出されるβ線が透過する原子層数は次式で近似できる。

$$L = A / d \cdot \ell$$

ここで、Aはβ線の透過能、dは密度、ℓは格子定数を表す。ただし、上式のAはパルミチン酸の積層膜を用いた実験結果より得られたものである。その結果、Lの値は約50層となった。即ち、本実験で得られた吸着量の値は50層の平均値であることになる。

表2において、Fe及びFe-Cu(99:1)ではHT単独の場合よりもCOを追加した場合には、約10倍のトリチウム量の増加がみられた。このこ

とは、Feの多い試料ではトリチウムが内部に多量に溶解しており、COの追加によって表面に逆拡散したことを示唆する。しかし、Fe-Cu(1:1)及びCuではCOの追加により、逆に表面のトリチウム量は減少したが、Fe-Cu(1:1)に比べCuの方が減少割合は大きかった。即ち、Cuの混合割合が多くなるとトリチウムの溶解度が減少し、トリチウムの吸着サイトにCOが吸着するためと考えられる。また、このことはCOを先に吸着させた(C)の条件では、いずれの試料でも逆の吸着操作を行った(B)の時よりもわずかに小さくなったことから支持される。

一方、アルミナを担持したFe系試料ではいずれもトリチウムの吸着量が大きく増加したが、Cuではアルミナを担持してもトリチウムの吸着量には大きな増加は見いだされなかった。このような差異は、水素を解離吸着する金属がアルミナと共存すると、金属表面からアルミナ表面に水素原子が流れ出し、アルミナ表面も水素の吸着サイトとして作用していることに起因しているものと考えられる⁵⁾。即ち銅表面では水素の解離がほとんど起こらないが、Al₂O₃/Fe試料では、Fe表面で水素の解離が起こり、解離した水素はアルミナ表面に拡散し、アルミナ表面が吸着・貯蔵サイトとして作用しているためであろう。このことは、アルミナを担持した試料では、多量の吸着水素を必要とする炭化水素の生成量が2倍以上に増加したことからも示唆される。

α -Feに対する水素の平衡溶解度の圧力及び温度依存性は、次式で表されることが知られている⁶⁾。

$$C = 3.7 P^{1/2} \cdot \exp(-6500/RT)$$

ここで、Cは溶解度($\text{cm}^3\text{-H}_2(\text{STP})/\text{cm}^3\text{Fe}$)、Pは水素圧(atm)、Tは温度である。本実験条件の値をこの式に代入すると、 $C = 2.52 \text{ ppm}$ となる。ここ

で α -Feに対する水素およびトリチウムの溶解度に大きな同位体効果がないとして、2.52 ppmをトリチウムに換算すると 5.6×10^5 dpmとなる。この値は4枚のFe試料にトリチウムを接触させた後に軽水素を加えて放出されたトリチウム量(5.8×10^5 dpm)によく一致する。このことは、本実験条件でトリチウムの溶解がほぼ平衡に達していたことを示し、内部溶解したトリチウムを容易に同位体置換できることが知られた。

トリチウムの接触後、排気に伴う試料表面及び気相のトリチウム量の変化はFeとCuでは大きく異なっていた。Cuでは気相の量が時間と共に増大し、表面のトリチウム量が単調に減少した。これは、気相の圧力減少にともなう表面からの脱離によるものと考えられる。一方、Fe試料では、気相中のトリチウム量が時間と共に減少し、表面のトリチウム量が一時的に増加するような傾向がみられた。即ち、Cuの場合とは全く異なる挙動を示した。このような挙動の相違は、主として金属に対する水素の吸着能および溶解度等の差に起因するものと考えられる。

3. Fe中に捕獲されたトリチウムの昇温脱離挙動

吸着過程を経てFe内部に吸蔵されたトリチウムの捕獲状態及び脱離挙動を昇温脱離法によって調べた。

3.1. 実験装置及び実験方法

3.1.1 トリチウムの吸蔵

(A) 試料:

試料として用いた純鉄の不純物成分は表3に示した通りである。純鉄は85

Table 3. Chemical composition of specimen (mass %).

C	Si	Mn	P	S	N
0.002	0.006	< 0.01	0.003	0.0026	0.0064

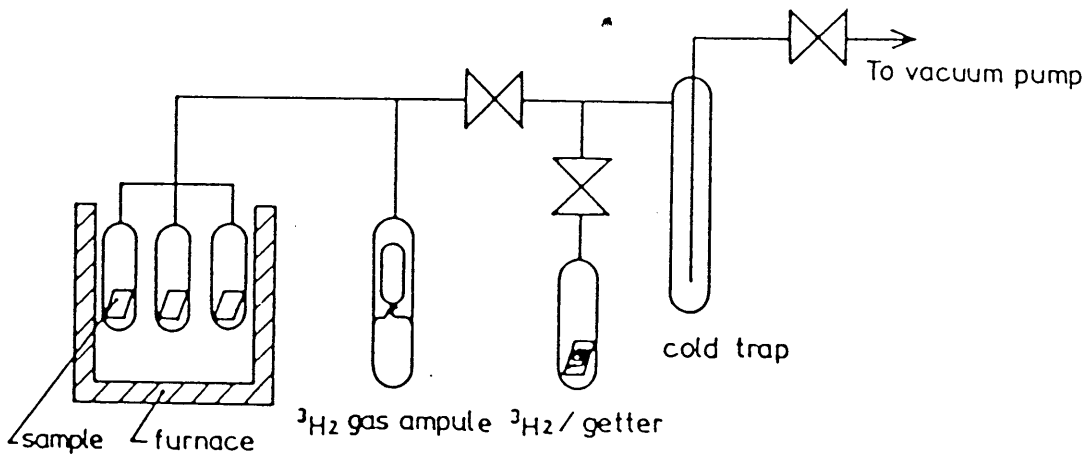


Fig. 5. Schematic diagram of the apparatus used to impregnate specimens with tritium.

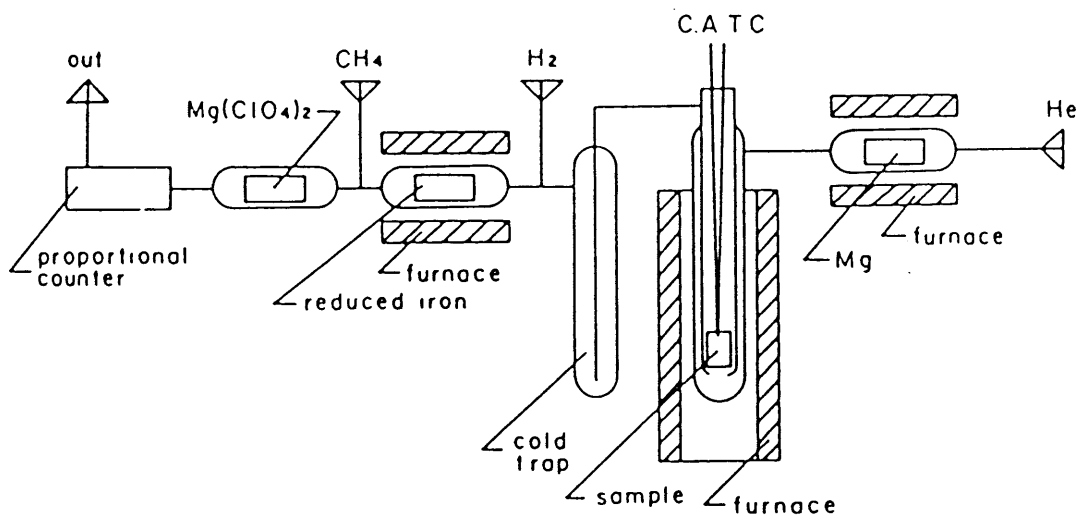


Fig. 6. Schematic diagram of the apparatus used in temperature programmed desorption analysis.

%冷間圧延及び焼きなまし処理を施したものをを用いた。焼きなましは試料を石英管にいれ、Ar気流中で850℃、30分間加熱する方法で行った。なお、試料の大きさはいづれも10×10×0.7mm³である。トリチウムに接触させる前に試料は、エメリー研磨およびバフ研磨を施して表面を鏡面に仕上げ、最後にアセトンで洗浄した。

(B) 装置及び方法:

トリチウム接触装置の概略図を図5に示す。本装置は10⁻⁶Torrまで排気できるパイレックスガラス製真空装置に接続されている。内径12mmの試料管内には、試料が6個ずつ入れられている。試料に接触させるトリチウムガスは、1Ci入りトリチウムアンプルから直接供給された。また、接触後、気相に残留するトリチウムを回収するためにゲッター(Zr-V-Fe合金)が取り付けられている。ゲッターの詳細な特性は第5章で述べた通りである。

試料のアセトン洗浄が終了した後、図5の試料管にこれを入れて、300℃で3時間加熱排気し、次いで200℃まで下げる。この温度を保持しながら、トリチウムアンプルのブレークシールを鉄心で破壊し、無担体のトリチウムガスを2時間接触させた。この際のトリチウム圧は約3.5Torrである。2時間の接触が終了した後、系内に残留するトリチウムガスはゲッターで回収した。気相のトリチウムガスを回収した後、試料管を封じきり、昇温実験まで室温で保管した。

3.1.2 昇温脱離

使用した昇温脱離装置の概略図を図6に示す。本装置は、脱酸素炉、昇温脱離炉、還元炉、乾燥剤及びトリチウム検出用比例計数管から構成されている。これらは内径1mmのステンレスパイプで接続されている。昇温に伴って脱離

してくるトリチウムを検出器に運ぶために脱酸素炉を通したHeを $40\text{ cm}^3/\text{min}$ の速度で流した。脱離したトリチウムの酸化を防ぐために脱酸素炉にはMgチップが充填されており、 500°C に保持された。比例計数管の計数ガスとしてはメタンを用い、その流速は $160\text{ cm}^3/\text{min}$ とした。

トリチウムを吸蔵させ、室温で一定時間放置した試料を脱離炉に入れて、所定量のHeを流しながら比例計数管のバックグラウンド計数値が安定するまで放置し、定常値になった時点で試料の昇温実験を開始した。この際、試料は $5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲の一定速度で 1000°C まで昇温した。

3.2. 結果

図7の(a)は冷間圧延材を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した時に得られたトリチウムの脱離スペクトルである。尚、試料は試料管から取り出して、昇温するまでに約2日間シリカゲルの乾燥材と共にガラス瓶に入れて放置し、その後これを取り出して、昇温実験に用いた。これは室温でも拡散しやすいトリチウムを予め除去し、脱離スペクトルの分解能をよくするためである。試料管を開封して試料を取り出した後の室温でのトリチウムの脱離速度は、時間と共に急速に減少し、冷間圧延材での脱離速度は焼きなまし材の約1.5倍であった。

図7(a)では4本の脱離ピークが観測され、低温側の 230 及び 360°C 付近に2本の大きなピークが観測された。昇温速度を増加した(b)及び(c)では、低温側のピークが昇温速度の増大にともなって高温側に移動することが知られた。この傾向は他のピークについても同様であった。一方、焼きなまし材について同様の測定を行った結果が図8(a), (b)及び(c)である。焼きなまし材では、冷間圧延材で観測された 230°C 付近のピークが完全に消

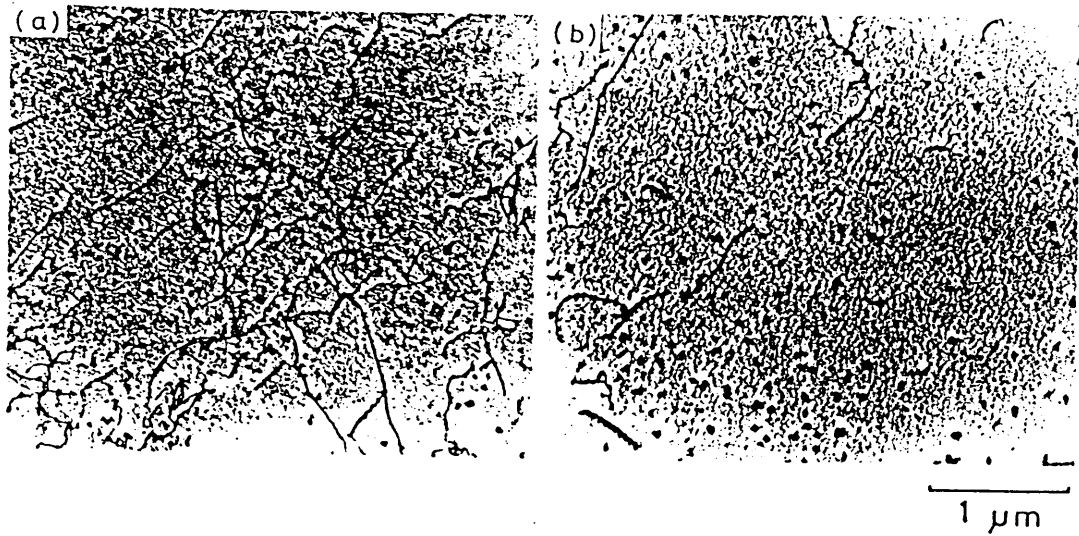


Fig. 11. Transmission electron micrographs of 7%-cold-rolled (a) and annealed (b) samples before temperature programmed desorption analysis. Fine precipitates are Fe_4N .

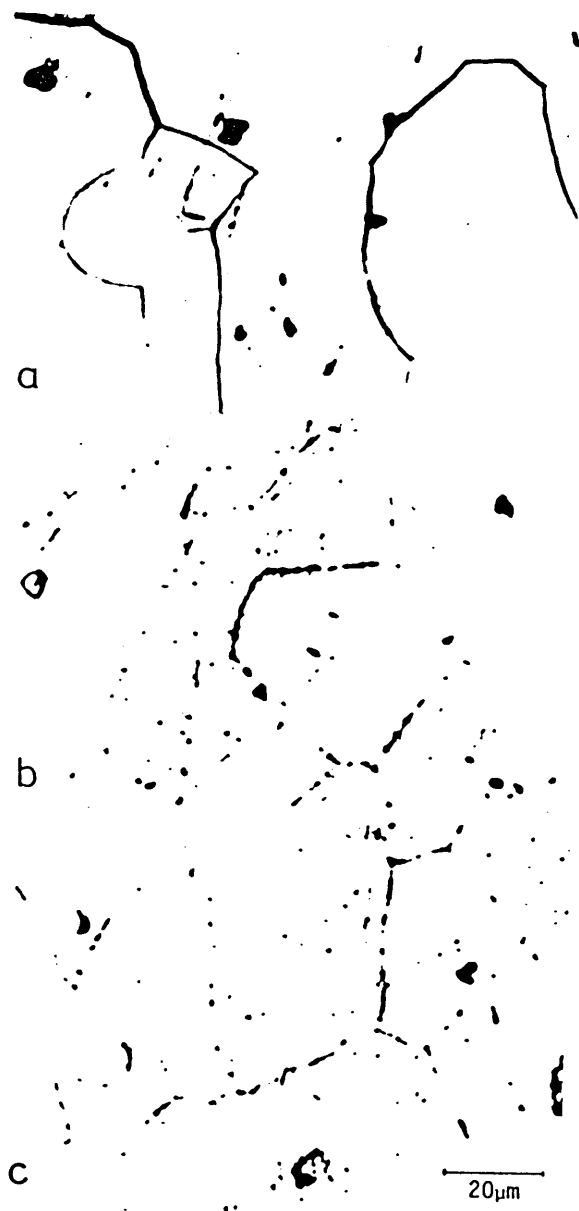


Fig. 12. Micrographs showing; (a) the microstructure after etching, (b) and (c) autoradiographs of the annealed specimen.

3.3. 考 察

一定量のトリチウムを吸蔵した鉄試料を加熱した結果、図7及び図8に示したような昇温脱離ピークが観察された。冷間圧延材では少なくとも3本のピーク、また焼きなまし材では2本のピークが観察された。即ち、これらの結果はトリチウムの捕獲サイトが1種類ではないことを示している。また、焼きなまし材では、冷間圧延材で観察された230℃付近のピークが消失していた。脱離ピークの消失は、トリチウムの捕獲サイトの大幅な減少を意味するものであり、これは熱処理に伴う組織変化が原因と考えられる。図10より明らかなように、450℃以下の熱処理で、冷間圧延処理後の回復は終了している。即ち、焼きなましによる転移ないし空孔密度の極端な減少が230℃付近のピークの消失をもたらした原因であると考えられる。Kumnickら⁷⁾は水素の透過速度の解析より、転移からの脱離エネルギーが14.3 Kcal/molであると報告しており、表4に示した値に近いものである。このこと及びオートラジオグラフの結果からも、最も低温側のピークは転移ないし空孔に捕獲されたトリチウムの脱離によるものであることが示唆される。

図11で観察されたFe₄Nの析出相は、約300℃以上で鉄中に再固溶する傾向がある。この温度は2番目のピークが出現する温度領域とほぼ一致する。また、この種の析出相と水素との関係に関する報告はないが、Hirthら⁸⁾の報告では、Al₃NやFe₃CなどのFe₄Nと類似の析出相に対して、14~23 Kcal/molの脱離の活性化エネルギーを得ており、2番目のピークで得られた値に比較的近い。これらの事より、2番目のピークはFe₄Nが関与したものであると考えられる。尚、このピークの脱離の活性化エネルギーは、冷間圧延材と焼きなまし材で大きく値が異なったが、これは析出相の界面に焼

きなましの熱処理によって相違が生じたためではないかと推察される。3番目及び4番目のピークについては、ピークの強度が弱くかつ幅広であることより、捕獲サイトの数が少なくかつ捕獲エネルギーが広く分布していることを示している。これは電子顕微鏡で観察された珪素やアルミニウムなどの化合物の介在物が原因となっている可能性はあるが、明確な結論を得るまでには至っていない。

4. Cu, Ni及びAuを壁材料とした電離箱におけるトリチウムの 吸着－脱離

真空条件下におかれたNiやFeは水素を容易に吸着するが、CuやAuでは吸着しがたいことは先に述べた通りである。しかしながら、これらの材料が大気圧下でしばしば使用され、微量の吸着水素が問題となることがある。このような実際に使用する条件下の場合でも、僅かに吸着した水素の吸着－脱離挙動をトリチウムを用いることによって容易に知ることが出来る。本節ではトリチウムの吸着量の変化を直接に測定可能である電離箱を用いて、トリチウムの吸着－脱離挙動を調べた結果について述べる。

4.1. 実験装置及び実験方法

図13は使用した装置の概略図である。本装置は電離箱、循環ポンプ、トリチウム導入部（図中のトリチウムアンプル部）、トリチウムガス燃焼部（CuO）及び空気導入部より構成されている。その配管の大部分は1/4インチの銅パイプであるが、一部にはシリコンチューブを用いた。使用した電離箱は通気式円筒型電離箱で、陰極と陽極との間に一定の高電圧を印加してβ線による

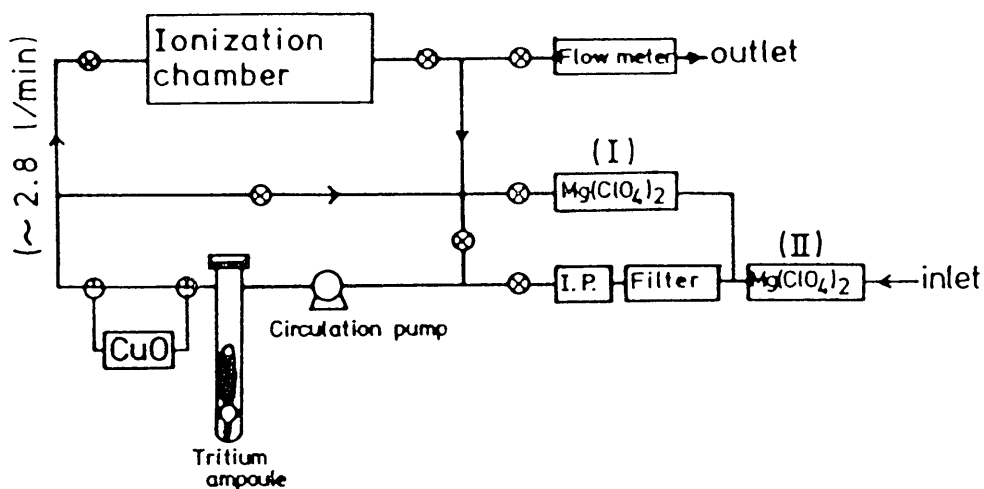
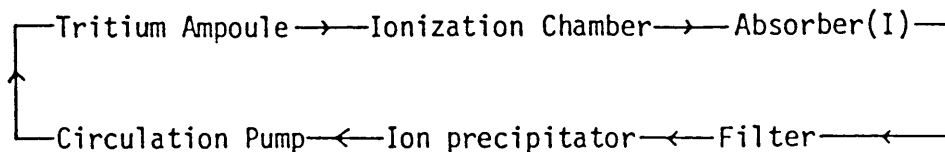
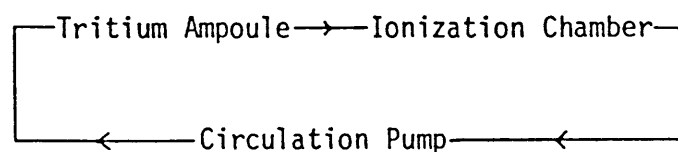


Fig. 13. Schematic diagram of the experimental apparatus used for exposure to tritium.

(Pass 1)



(Pass 2)



(Pass 3)

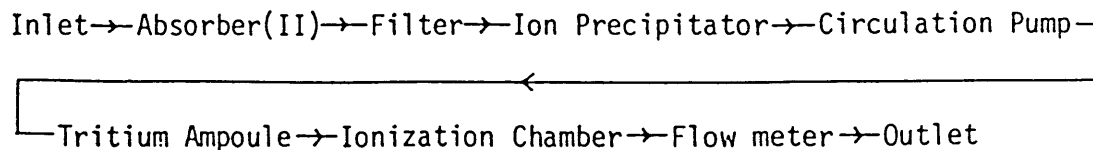


Fig. 14. Diagram of gas-flow: Pass 1 for drying air, Pass 2 for circulating tritium, and Pass 3 for purging with air.

電離電流を測定するものである。この電離箱の電極材料としては無酸素銅及びこれにニッケルあるいは金を数 μm の厚さに電着したもので、その容積はいずれも3 ℓ （幾何学的表面積は約1200 cm^2 ）である。尚、空気導入部の脱水剤として（I）及び（II）に無水の過塩素酸マグネシウムを約5g使用した。

使用したトリチウムガスは無担体のトリチウムをヘリウムで3500倍に希釈したものである。これを一定量ガラスアンプルに分取してトリチウム導入部に装着した。尚、トリチウム水はこのトリチウムガスを酸化銅炉（380 $^{\circ}\text{C}$ ）を含むバイパス系で、30分間循環して調製した。毎回のトリチウムガスの使用量は0.4～71 μCi の範囲で変化させた。

電離箱へのトリチウムの導入及びこれを空気パージする際には室内空気（湿度：約70%）または脱水剤（I）及び（II）を通して脱水した乾燥空気を用いた。両者とも室温で行うが、図14にその操作手順を示す。

（i）乾燥空気による循環：

一定量のトリチウムガスを封入したトリチウムアンプルをトリチウム導入部に入れた後、図14の経路1で空気を循環し（2 ℓ/min ）、電離箱内及び配管内の水分を除去した。次いで、この乾燥空気の経路を2に変え、鉄心でトリチウムアンプルを破壊してトリチウムを系内に導入した。電離箱内のトリチウム濃度が定常になった時点で空気の循環を停止し、電離箱の両端のバルブを閉じて1時間放置、接触させた。この接触時間中に配管部分に残ったトリチウムを脱水剤（II）を通した空気を用いて1時間パージした。その後、経路3のように乾燥空気を流しながら電離箱内のトリチウム濃度の変化を測定した。尚、トリチウム水の接触及び空気パージも予め経路1でトリチウム水を調製した以外は、上記と同様に行った。

(i i) 室内空気による循環:

(i) の場合と異なり、脱水剤 (I) 及び (II) を取り外して水分を含む室内空気を直接流した。他の操作及び条件は (i) と同じである。

4.2. 結果

図15はトリチウムガスの導入から空気パージまでの過程における電離箱内のトリチウム濃度の変化を示した1例である。横軸はトリチウムアンプルを破壊した時点を基準とした時間である。電離箱内のトリチウム濃度はトリチウムアンプルを破壊した後急速に増加し、約15分で一定になった。循環ポンプを停止すると濃度が約1%増加したが、これは循環ポンプと電離箱とを接続している配管の長さが、電離箱の上流と下流とでは異なるために、循環を停止すると電離箱内の圧力が僅かに高くなることによるものである。また、1時間の接触中で電離箱からのリークなどによる濃度減少はみられなかった。トリチウムを接触した後、図14の経路3により空気パージを開始するとトリチウム濃度は速やかに減少し、約5分で初濃度のほぼ1/100となった。

図16は無酸素銅電離箱にトリチウムを接触させた後、空気パージによる濃度変化を測定した結果である。尚、トリチウム濃度は観測された電離電流から計算によって求めた値である。同図には接触及びパージを室内空気 (r o o m a i r) の雰囲気で行ったときの結果と乾燥空気 (d r y a i r) の雰囲気で行ったときの結果が併記してある。乾燥空気を使用した場合には約5 p C i / c m³まで、また室内空気を用いた場合には約50 p C i / c m³付近まで、トリチウム濃度は指数関数的に減少したが、それ以後では急速に減少速度が小さくなった。

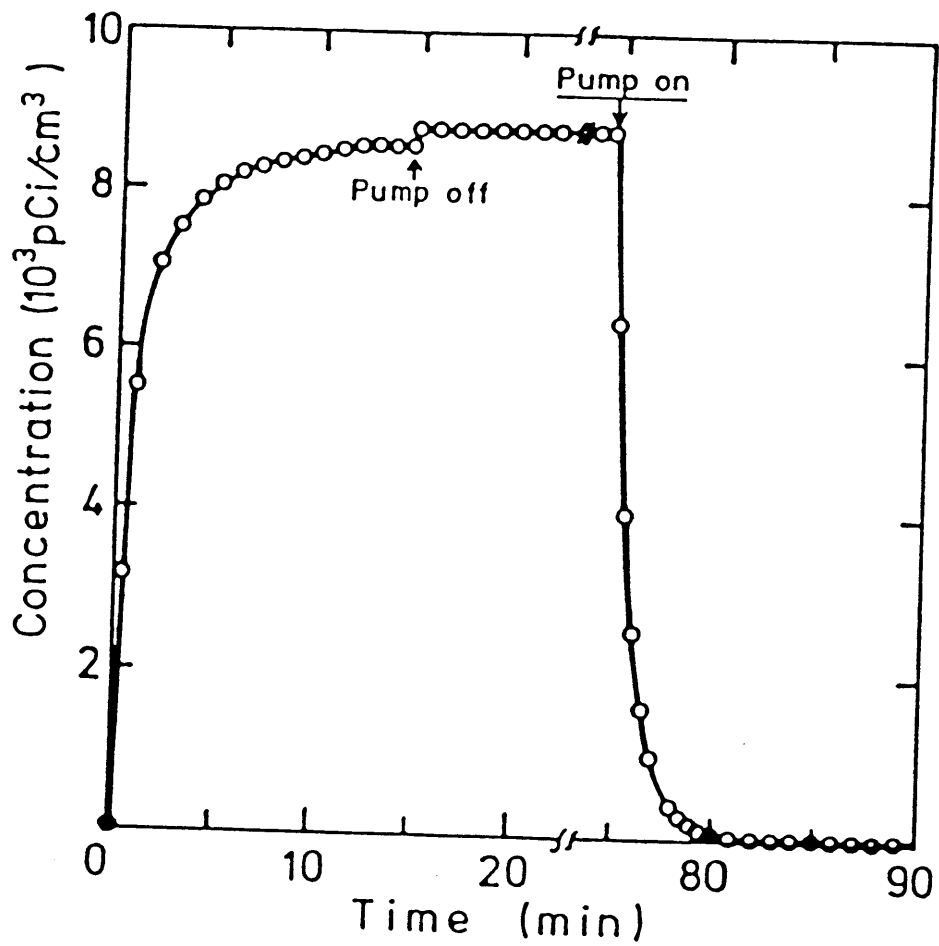


Fig. 15. Variation of the tritium concentration in the Au-plated chamber with introduction of tritium, exposure, and subsequent purging with air.

図17及び図18は無酸素銅電離箱と同様の実験をニッケル電着及び金電着電離箱について行った結果である。ニッケル電着電離箱では銅の場合とは逆に乾燥空気を用いたときに、より高い濃度で減少速度の低下が見いだされた。一方、金電着電離箱では接触及びパージの際の空気の種類に関係なく、トリチウム濃度はバックグラウンドレベル（ $\sim 1 \text{ pCi} / \text{cm}^3$ ）まで指数関数的に減少した。

図19は3種類の電離箱に室内空気の条件下で、 $6 \times 10^3 \text{ pCi} / \text{cm}^3$ のトリチウム水を1時間接触させた際の濃度変化である。トリチウムガスの場合とは異なり、いずれの材料を用いた電離箱でも初期の指数関数的な減少から著しく遅い減少速度が見いだされた。最初の急激な速度低下は、パージ開始後約10分でみられ（第1段の変化）、次ぎに約100分後に再び速度の低下が見いだされた（第2段の変化）。乾燥空気の条件下でも同様の結果が得られた。

図20は金電着電離箱に接触させるトリチウム水の初濃度を变化させ、第1段の変化がみられる濃度を調べた結果である。初濃度の低下と共に第1段の変化が出現する濃度は低くなることが明かとなった。

図21は、空気パージに加えて電離箱内に光照射が出来るように、図12の実験装置を改造して製作した装置の概略図である。本装置は2台の電離箱が直列に接続されており、上流側の電離箱がトリチウム水接触試験用で金電着電離箱、下流側の電離箱は上流側より流出してくるトリチウム水を測定するための無酸素銅電離箱である。なお、上流側電離箱の円筒部には光照射が出来るように約15mmφの石英製の窓を取り付け、光照射の際にはハロゲンランプ（50W）または重水素ランプ（30W）を光源として用いた。このような装置で上流側電離箱にのみトリチウム水を接触させ、1時間後に循環ポンプ（II）に

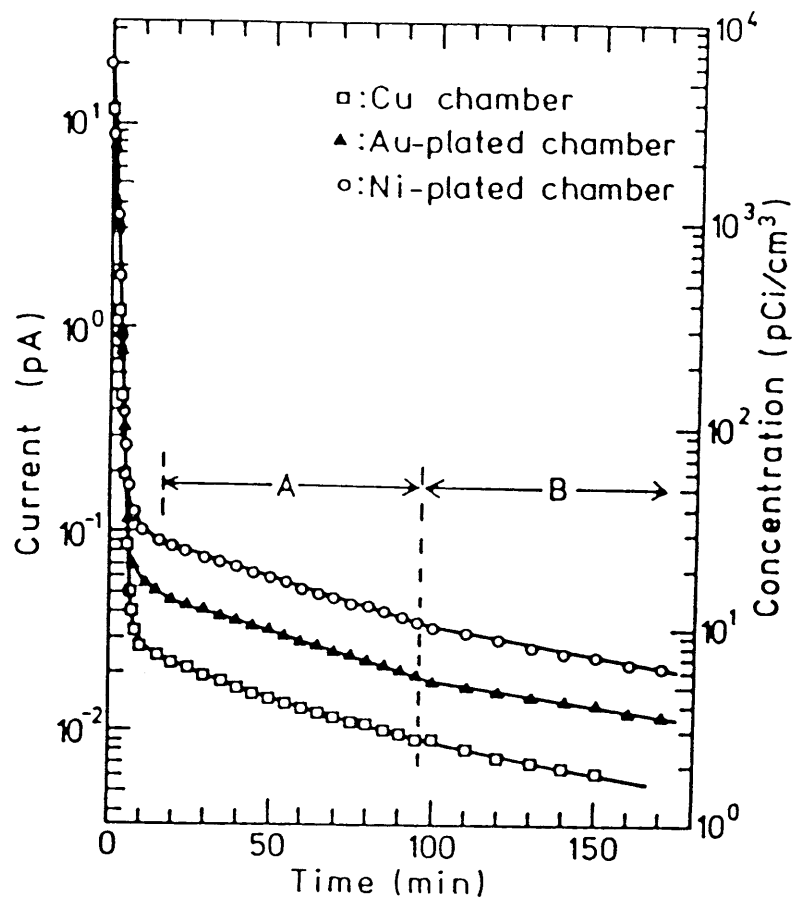


Fig. 19. Decrease in the current of the three chambers after exposure to tritiated water vapor.

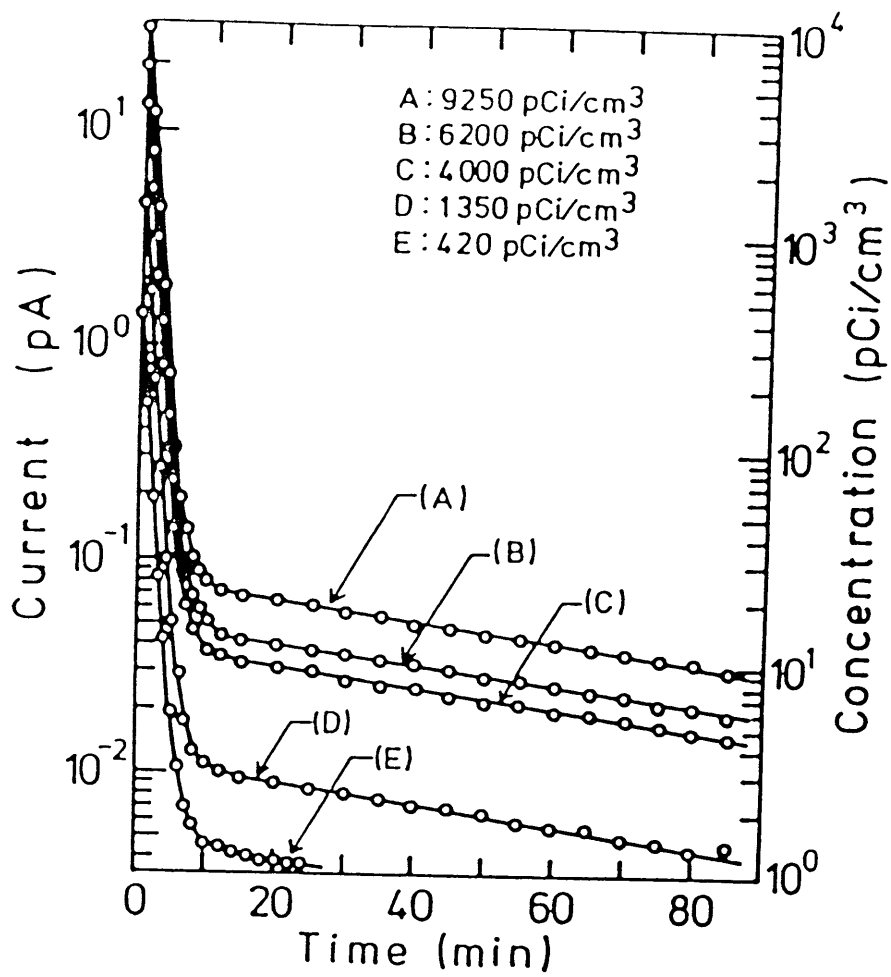


Fig. 20. Variation of the current of the Au-plated chamber with the concentration of tritiated water vapor.

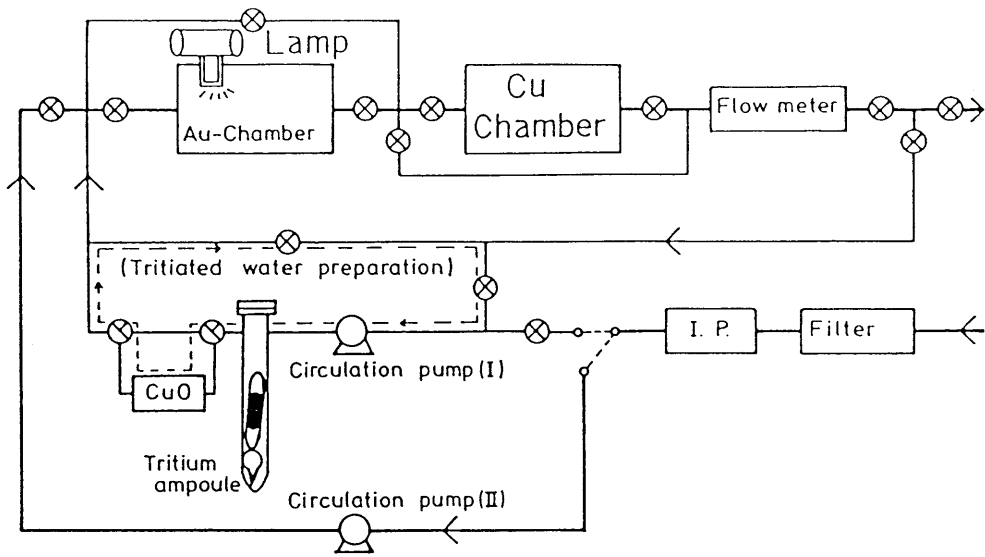


Fig. 21. Schematic diagram of the experimental apparatus used to examine the effect of photon irradiation for the decontamination of tritium.

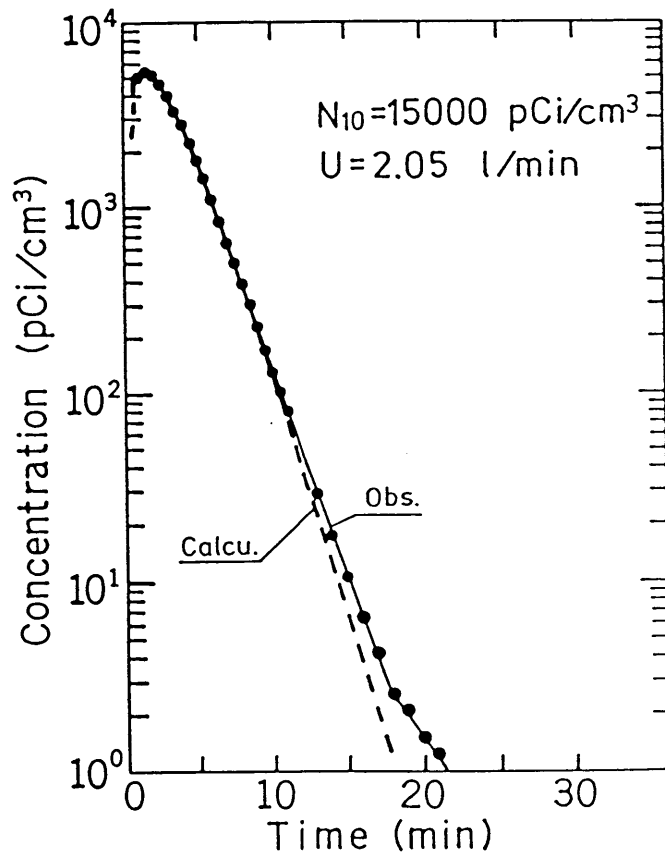


Fig. 22. Variation of the tritium concentration in the chamber at the downstream side by air purge.

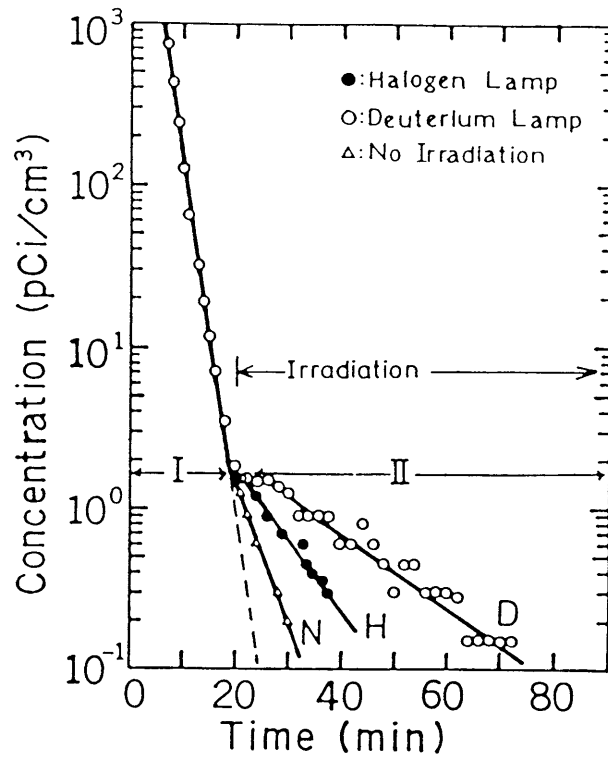


Fig. 23. Difference in the decontamination effect between deuterium lamp and halogen lamp illumination.

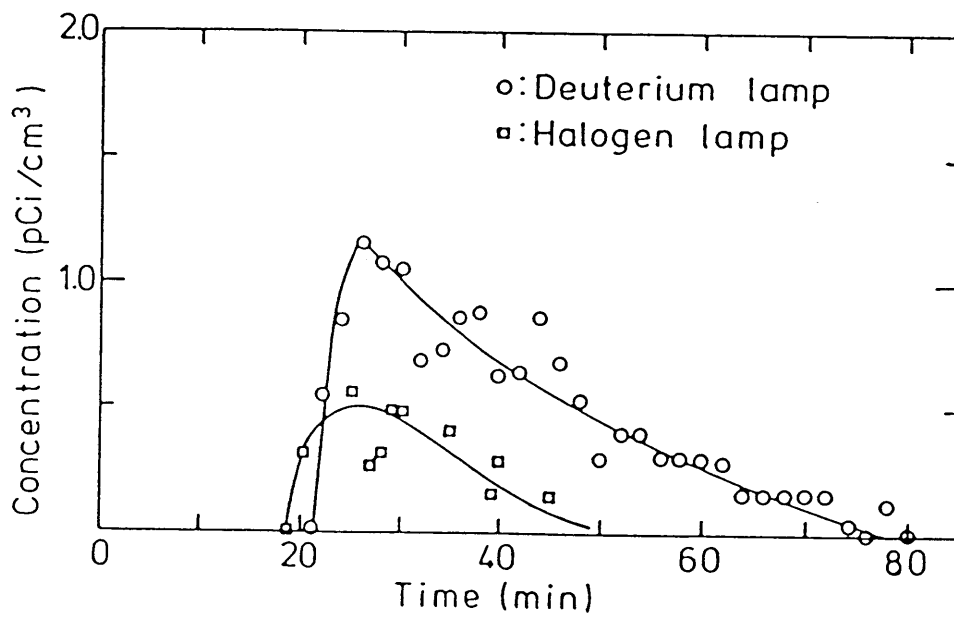


Fig. 24. Enhancement in the desorption of tritiated water vapor owing to photon irradiation.

より室内空気でパージした際、下流側電離箱で観測される濃度変化の1例を示したのが図22である。尚、この時の金電着電離箱に接触させたトリチウム水の初濃度は約 $1.5 \times 10^4 \text{ pCi} / \text{cm}^3$ である。パージ開始直後、下流側の電離箱内のトリチウム濃度は一時的に増加するが約5分後には指数関数的な減少傾向になる。尚、図中の破線は計算値である⁽⁹⁾。

一方、空気パージの途中で重水素ランプまたはハロゲンランプによる光照射を行ったときの下流側電離箱内の濃度変化を示したのが図23である。尚、この際の初濃度はいずれも $1.7 \times 10^4 \text{ pCi} / \text{cm}^3$ でパージ速度は $2.1 \ell / \text{min}$ とした。図より明らかなように、光照射の開始と共にトリチウム濃度の減少速度が著しく低下した。この傾向は重水素ランプによる光照射の方がハロゲンランプによる光照射よりも大きく見いだされた。このような減少速度の低下は上流側電離箱からのトリチウムの流入速度が光照射により増大したことを示すものである。

重水素及びハロゲンランプ光照射時、トリチウム濃度の減衰曲線（図23のⅡの領域）から非照射の場合での減衰曲線の濃度を差し引いた値を示したのが図24である。図のように重水素ランプ光照射時には、光照射開始後直ちに下流側電離箱への流入量が最大になり、その後単調に減少した。他方、ハロゲンランプ光照射時には流入量が最大になるのは約10分後であり、またこの際的全流入量も少なく、重水素ランプ光照射の場合とは差があるようである。

4.3. 考 察

電離箱内に一定量のトリチウムガスを導入し、1時間接触させた後引き続きこれを空気パージした場合、パージ時間と共に電離箱内のトリチウム濃度は減少

し、初期は指数関数的に変化した。この際の濃度の減衰曲線は電離箱の材料によって異なり、またトリチウムガスの接触及びパージの際の空気中の水分量の違いによっても異なった。トリチウムガスの接触において、電離箱材料へのトリチウムの吸着量がきわめて少ない（検出限界以下）かまたは空気パージによる流出速度に比べて吸着トリチウムの脱離速度が十分に早い場合には、観測される濃度変化は次式のようになる。

$$C = C_0 \exp(-Ft/V) \quad \text{----- (1)}$$

ここで、 C は時間 t における濃度、 C_0 は初濃度、 F は空気の流速及び V は電離箱の体積である。即ち(1)式にしたがって濃度が減少するならば、図16、17及び18で直線関係が得られることになり、直線の傾きが減少速度定数(F/V)を表す。トリチウムガスの接触雰囲気に関係なく直線関係が得られたのは金電着電離箱の場合のみであり、この材料へのトリチウムの吸着はきわめて少ないことが知られる。このことは金に対する他の水素同位体の吸着実験と矛盾しない⁽¹⁾。

他方、無酸素銅やニッケル電着電離箱では図16及び18に示したように直線関係はパージ開始後5～7分位までであり、その後は直線から外れた。特に、このような傾向は、図16では室内空気の条件下、図17では乾燥空気の条件下で起こった。即ち、このような変化は、(1)式で示される電離箱内の空気中に含まれているトリチウムの流出と電離箱の材料表面に吸着したトリチウムの脱離－流出との競合によって生ずると考えることができ、濃度変化は次式のように表すことが出来る。

$$C = (C_0 - K) \exp(-Ft/V) + K \exp(-kt) \quad \text{--- (2)}$$

$$K = k_s \sigma_0 / (F - V k) \quad \text{----- (3)}$$

ここで、 k は吸着トリチウムの脱離の速度定数、 σ_0 は単位面積当りのトリチウムの初期吸着量、及び s は表面積である。尚、上式の誘導過程において脱離は1次反応であると仮定した。(2)式の第1項が空気中に含まれているトリチウムの流出に相当し、第2項は吸着トリチウムの脱離-流出に対応する。即ち、パージの後半で計測されている電離箱からの出力は気相中のトリチウムによるものではなく、電離箱材料の表面に吸着したトリチウムによるものである。

先に述べたように、無酸素銅とニッケル電着電離箱における濃度変化は室内空気と乾燥空気との条件で大きく異なっていた。両者の実験条件の主要な差異はトリチウムの接触時及びパージの際に使用した空気中の水分量である。即ち、本実験で使用した室内空気中には、約 $1 \times 10^{-2} \text{ g} / \ell$ の水分が含まれているのに対し、過塩素酸マグネシウムにより脱水した乾燥空気中の水分量は約 $5 \times 10^{-7} \text{ g} / \ell$ と先の場合に比べきわめて少ない。このことより、空気中に含まれる水分が材料表面への吸着に大きな影響を与えるものと考えられる。

無酸素銅電離箱にたいするトリチウムガス(図16の室内空気条件)およびトリチウム水の接触の結果を図25に示した。トリチウム水の接触では約 $50 \text{ pCi} / \text{cm}^3$ 付近より減少速度が急速に低下したが、この場合も全体の濃度変化は先に述べた(2)式でよく表すことが出来る。明らかに第2段の遅い減少過程は材料表面に吸着したトリチウム水の脱離に対応するものである。更に同図より明らかなように、トリチウムガス及びトリチウム水における第2段の減衰曲線の傾きは実験誤差内で両者一致した。このことより、図16の室内空気の条件の後半部で認められた吸着トリチウムはトリチウム水であると考えられる。

トリチウムガスは適当な触媒の存在下で容易に次に示すような水との交換反

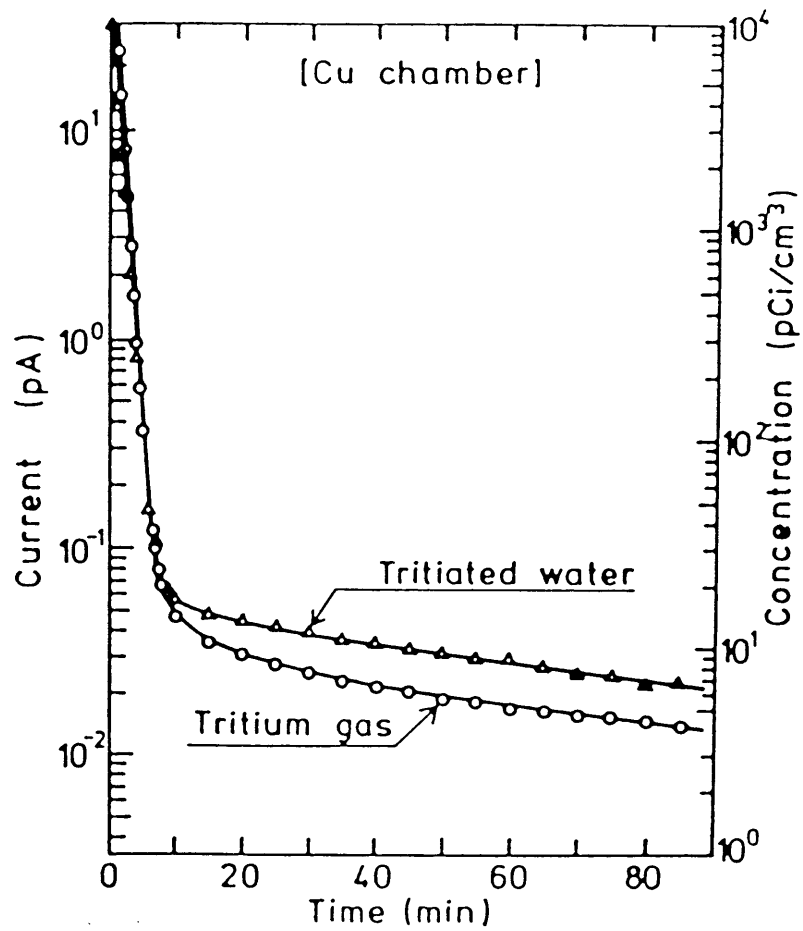


Fig. 25. Comparison between the desorption processes observed for the Cu-chamber after exposure to tritium gas and tritiated water.

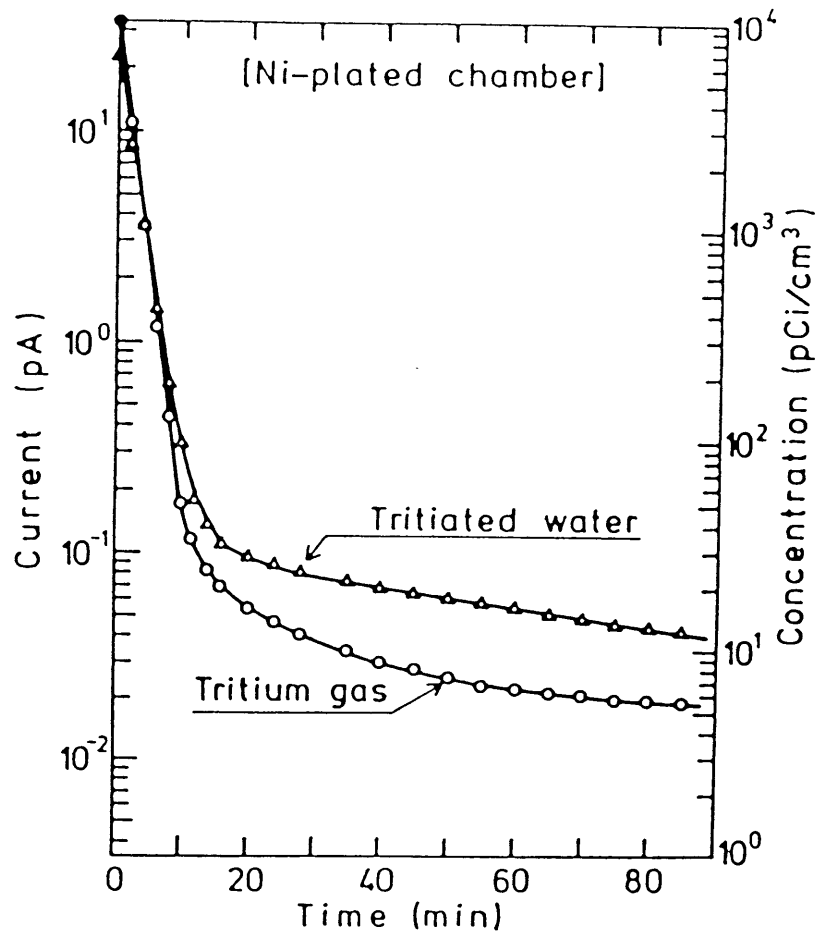
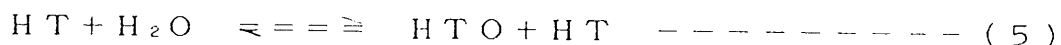
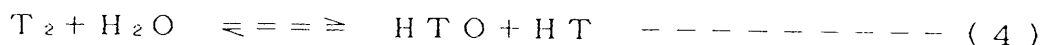


Fig. 26. Comparison between the desorption processes observed for the Ni-chamber after exposure to tritium gas and tritiated water.

応が進行する^(10, 11)。



一方、触媒が存在しない場合でも、 β 線によって生成したイオンあるいはラジカルによって交換反応を促進することが知られている⁽¹²⁾。また、トリチウムガスの酸化によるトリチウム水の生成反応も β 線によって促進することが知られている⁽¹³⁾。しかし、本実験の濃度範囲では、これらによって生成するトリチウム水は無視できる。従って、図16で認められた吸着トリチウム水は(4)式あるいは(5)式の機構で生成したものと考えられる。また、この機構により、乾燥空気条件下の方が吸着トリチウム水が少なかった現象を説明できる。

無酸素銅と同様の比較をニッケル電着電離箱について調べた結果が図26である。ニッケル電着電離箱では、図25の場合とは異なり、トリチウムガスの接触による第2段の減衰曲線はトリチウム水の減衰曲線と一致せず、(2)式では表せない。更に、無酸素銅の場合とは逆に乾燥空気を用いたときに、より大きな吸着トリチウムの影響がみられた(図17)。これらの事より、ニッケル電着電離箱で見いだされた減少速度の大きな低下は吸着トリチウム水によるものではなく、吸着トリチウム種(例えばT(a))によるものと考えられる。このことは、ニッケルが水素の吸着に対して活性であることが多くの実験により知られていることから示唆される⁽¹⁾。他方、室内空気の条件で減少速度の低下が小さかったのは、共存する水が水素の吸着サイトを減少させたためと考えられる。

図27は、図20の後半部の直線部分をたて軸に外挿して得たトリチウム水の初期吸着量と接触させたトリチウム水の初濃度との関係を示したものである。

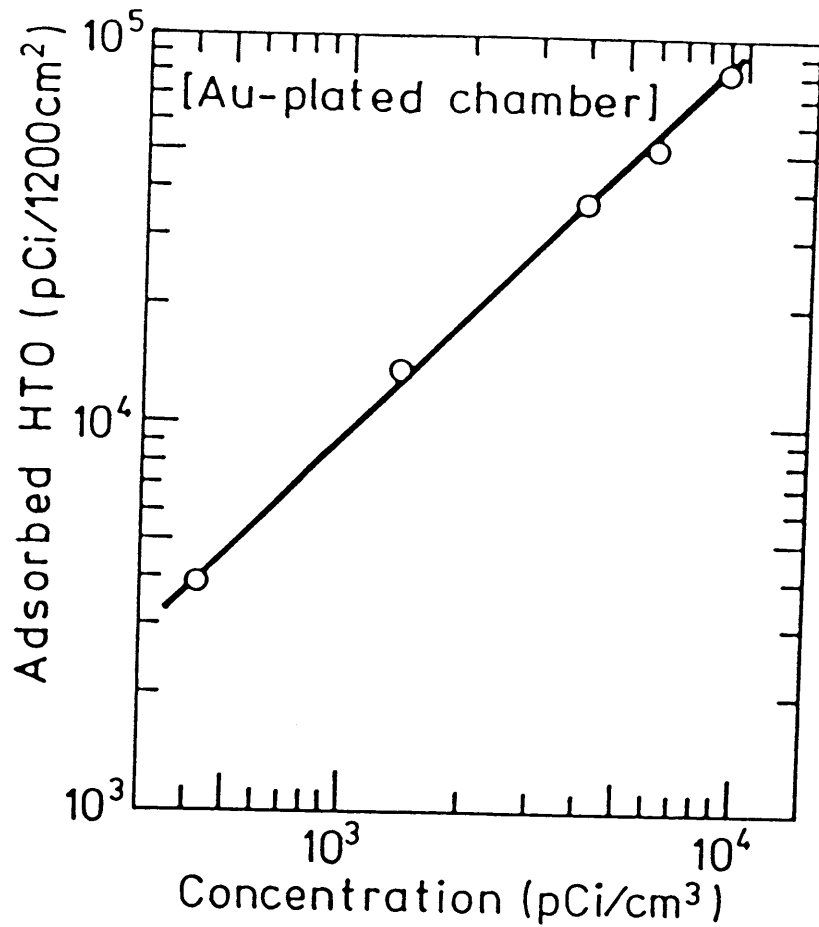


Fig. 27. Correlation between the initial concentration of tritiated water vapor and the amount of tritiated water adsorbed on the surface of the Au-chamber.

図より明らかなように傾きが1の直線が得られ、金の表面におけるトリチウム水の吸着がヘンリー型、即ち分子状吸着であることを示している。

図24に示したように、金表面に吸着したトリチウム水は光照射により脱離速度が促進された。このような光照射による脱離速度の促進効果は様々な系で認められている⁽¹⁴⁾。また、重水素ランプ照射時にみられたような急激な脱離量の変化は、光照射による電離箱内壁の昇温効果よりむしろ光による直接的な作用、つまり量子効果⁽¹⁵⁾による脱離であることを示している。

図24より、光照射により促進された脱離量を計算すると、重水素ランプの場合は約 $6 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}$ 、ハロゲンランプの場合は約 $2 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}$ となった。これらの値は図27から得られる初期吸着量の40及び13%となった。このような促進効果の差異は両ランプの光のスペクトルの相違に基づくものと考えられる。即ち、図28に示すように重水素ランプでは波長が200~300nmの紫外線領域に主ピークがあるのに対し、ハロゲンランプの場合には紫外光は少なく、約900nmの赤外領域にピークがある。このスペクトルの相違を考慮すると、重水素ランプ光照射の効果は他の系について認められていると同様⁽¹⁶⁾、紫外光による光励起脱離によるものと考えられる。他方、ハロゲンランプ光照射の場合には紫外領域の光の強度は弱く、他の効果が支配的であるとされる。即ち、電離箱自体の温度はほぼ室温であったが、内部では赤外光照射により温度が上昇しており、このための熱脱離によるものと考えられる。図24で光照射効果の様子が異なるのは、両ランプの出力の相違のみならず、このような両者の脱離機構の相違も影響しているものと考えられる。

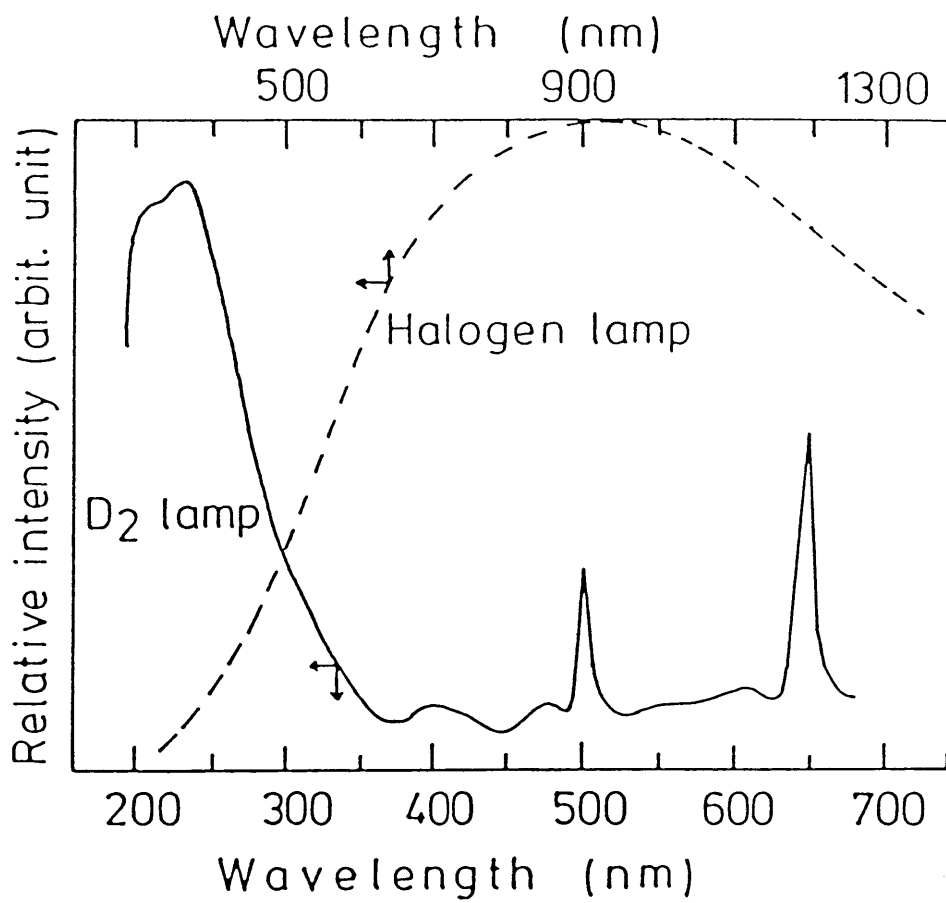


Fig. 28. Spectra of photons emitted from deuterium and halogen lamps.

5. まとめ

種々の測定装置の材料として用いられる Fe, Cu, Ni 及びこれらの合金などのⅧ族元素に対する真空条件下または大気圧下でのトリチウムの吸着挙動を調べ、以下の事が明かとなった。

1. Fe 単体よりも、Fe-Cu 合金の方がトリチウムの吸着量は増大した。
また、このようなトリチウムを吸着した試料に軽水素を添加すると、最初に表面に吸着していたトリチウム量の約 10 倍のトリチウムガスが気相中に見いだされた。更に、トリチウムを吸着させた後に一酸化炭素を添加すると表面のトリチウム量は著しく増大した。これらの事は、トリチウムガスの接触に際してトリチウムの溶解が容易に起こり、この溶解トリチウムは水素同位体との置換が可能であり、また反応性に富む気体との接触により、表面に拡散しうることが知られた。
2. アルミナを担持した Fe や Fe-Cu 合金にトリチウムを接触させた場合、アルミナの無い場合に比ベトリチウムの吸着量は増大した。即ち、Fe 上にアルミナが存在する場合には、アルミナ表面もトリチウムの吸着サイトとして作用することが知られた。
3. 純鉄に 200℃ でトリチウムガスを接触した後、室温から 1000℃ まで昇温した結果、冷間圧延材及び焼きなまし材共に、少なくとも 4 つの脱離ピークが観測され、鉄中には少なくとも 4 種類のトラッピングエネルギーの異なるトラップサイトが存在することが知られた。
4. トリチウムの脱離の活性化エネルギーは、冷間圧延材のピーク 1、2、3 については 13.5, 18.0, 4.2 kcal/mol、焼きなまし材のピーク 2、3 については 7.4, 3.4 kcal/mol の値を得た。

5. 冷間圧延材で観測された低温側の大きなピーク1は、焼きなまし材では完全に消失した。即ち、このピークは転移や空孔などの格子欠陥に捕獲されたトリチウムに由来するものと考えられる。このことは、トリチウムオートラジオグラフの結果からも示唆された。一方、ピーク2はFe₄Nの析出物、ピーク3は珪素及びアルミニウムなどの介在物に起因していると推定された。
7. 大気圧の条件下で無酸素銅電離箱、ニッケル電着電離箱及び金電着電離箱にトリチウムガスを接触させた場合、大気中の水分量の相違によって、トリチウムの吸着挙動が異なることが知られた。また、金電着電離箱ではトリチウムガスの吸着が殆ど見られなかった。
8. 一方、同様の条件下でトリチウム水を接触させた場合には、いずれの材料でも吸着が見いだされた。更に、金電着電離箱でのトリチウム水の吸着がヘンリー則に従ったので、吸着トリチウム水は物理吸着の状態であることが知られた。
9. このように物理吸着したトリチウム水は、その除去に対して通常用いられるような熱的方法ではなく、光照射法によっても除去できることが明らかとなった。この方法は、装置の内部に耐熱性の低い材料を含んでいる場合、簡便で有効な除去法になり得る。

参考文献

- 1) G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, New York, 1962, p. 66.
- 2) 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.
- 3) 松山政夫、新木祐一、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.
- 4) M. Matsuyama and J.D. Redman, Metall. Trans. A, 14A(1983)498.
- 5) G.E.E. Gardes, G.M. Pajonk and S.J. Teichner, J. Catal., 33(1974)145.
- 6) O.D. Gonzalez, Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967)929.
- 7) A.J. Kumnick and H.H. Johnson, Acta Meta., 28(1980)33.
- 8) J.P. Hirth, Met. Trans., 11A(1980)861.
- 9) 松山政夫、市村憲司、渡辺国昭、加藤一真、前川 寛、佐藤 博、富山大学トリチウム科学センター研究報告、5(1985)61.
- 10) D.J. Jacobs, "Sources of Tritium and Its Behavior upon Release to the Environment", U.S. Atomic Energy Commission, 1968, p.8.
- 11) N.H. Sagert and R.M.L. Pouteau, Can. J. Chem., 51(1973)4031.
- 12) J.Y. Yang and L.M. Gevantman, J. Phys. Chem., 62(1964)3115.
- 13) L.M. Dorfman and B.a. Hemmer, J. Chem. Phys. 22(1954)1555.
- 14) R. Gomer, "Interactions on Metal Surfaces", Springer-Verlag, New York, 1975, p.101.

15) G.W. Fabel, S.M. Cox and D. Lichtman, Surf. Sci., 40(1973)571.

16) J.W. McAllister and J.M. White, J. Chem Phys., 58(1973)496.

第7章 酸化物に対する水素同位体の吸着－脱離

1. 緒言

前章では金属と水素同位体との相互作用について触れたが、酸化物に対する水素同位体の挙動も重要な問題である。例えば、核融合炉でのトリチウム生産用材料として酸化リチウムとシリカまたはアルミナの化合物などが候補材の一つとなっている¹⁾。このような材料でのトリチウムの捕獲あるいは材料からのトリチウムの回収方法を検討する上で、トリチウムを含めた水素同位体の吸着－脱離挙動に関する基礎的な知見は、重要な役割をなすであろう。

一方、真空領域での計測機器の検出器には、ほとんど二次電子増倍管が用いられている。二次電子増倍管は核融合炉の燃料となるD₂-T₂混合ガス中のトリチウム分圧測定、不純物分析ならびに真空計測に必須の質量分析計の検出器として用いられるのみならず²⁾、それ自体でもトリチウムガス圧の測定³⁾あるいは固体表面に吸着したトリチウムの定量にも利用できる。このような測定に使用される二次電子増倍管の材料は通常酸化物である。この酸化物の材料表面にトリチウムが吸着した場合には、軽水素や重水素などの吸着では発生しなかったような深刻な問題が生ずる。即ち、材料表面に吸着したトリチウムが崩壊した場合には、高エネルギーの電子が放出され、高感度な検出器のノイズとなる。このノイズは測定に際して重大な障害をもたらす可能性がある。

金属酸化物に対する吸着実験の一例として、L a z i e r と A d k i n s による酸化亜鉛への水素の吸着に関する報告がある⁴⁾。酸化亜鉛は多量の水素を吸着し、吸着した水素は解離吸着していることが赤外線分光法によって明ら

かにされている⁵⁾。また、その吸着状態にも可逆吸着と不可逆吸着の2種類が存在することが報告されている。一方Malinowski⁶⁾は、二次電子増倍管の一種であるチャンネルトロンのノイズレベルがトリチウムガスの接触により増加し、この増加傾向は吸着したトリチウムからのβ線に起因するものであることを報告している。

このような観点より、本章ではシリカ、アルミナ及び二次電子増倍管などの酸化物材料に対するトリチウムの吸着-脱離挙動について述べる。

2. シリカ及びアルミナに捕獲されたトリチウムの脱離挙動

シリカやアルミナには多量の水酸基(OH基)が表面に存在し、古くからその性質が詳細に調べられている酸化物の代表的な材料である⁷⁾。また最近ではこれらの材料と酸化リチウムとの化合物が、核融合炉のブランケット材料としても注目を浴びている⁸⁾。このような観点より、本節ではシリカ及びアルミナに捕獲されたトリチウムの反応性及び脱離挙動について調べた結果を述べる。

2.1. 実験装置及び実験方法

(A) 試料

使用した試料は、シリカ(日揮化学(株)製: N608)及びアルミナ(日揮化学(株): N611)にリチウム(天然)を 7×10^{-3} wt%担持し、これに熱中性子を照射して、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応によってトリチウムを生成させたものである。尚、比較のためにこれらにニッケルを10wt%担持したのもを用いた。リチウムやニッケルの担持は含浸法によった。即ち、シリカまたはアルミナを一定量の硝酸リチウム(半井化学薬品(株): 特級)水溶液あ

るいは硝酸リチウムと硝酸ニッケル（関東化学（株）：特級）の混合水溶液に浸し、湯浴上で蒸発乾固した後、500℃で焼成した。焼成後の酸化物100mgを石英アンプルに詰めて350または500℃で24時間水素処理した。水素処理後、約 8×10^{-6} Torrまで真空排気して石英アンプルを溶封した。この溶封されたアンプルは日本原子力研究所東海研究所のJRR-2で中性子を照射された。この際の中性子束は 3×10^{13} nv t、照射時間は約270時間である。中性子によるトリチウムの生成量は次式によって概算した。尚、照射した試料の重量は微量であるので、試料内での中性子の遮蔽効果は無視した。

$$N = N_0 \cdot \delta \cdot f (1 - \exp(-\lambda t)) / \lambda \quad \text{----- (1)}$$

ここで、Nは生成するトリチウムの原子数、 N_0 は各試料に含まれる ${}^6\text{Li}$ の原子数、 δ は核反応断面積、fは中性子束、 λ はトリチウムの崩壊定数、tは照射時間を表す。試料の表面積はBET法によりクリプトンを用いて測定した。なお、表面積測定用試料は中性子測定用試料と同様の焼成及び水素処理条件で調製した。

(B) 装置

図1は反応装置の概略図である。反応容器はパイレックスガラス製で、その容積は約570cm³である。この反応容器は 5×10^{-6} Torrまで真空排気できる装置に接続されている。電気炉は反応容器に装填された試料を一定温度まで段階的に加熱するために使用した。尚、温度制御は電気炉内に挿入されたクロメル-アルメル熱電対によった。

(C) 実験手順

中性子を照射した試料が入っている石英アンプルを反応容器の上部に装填し、

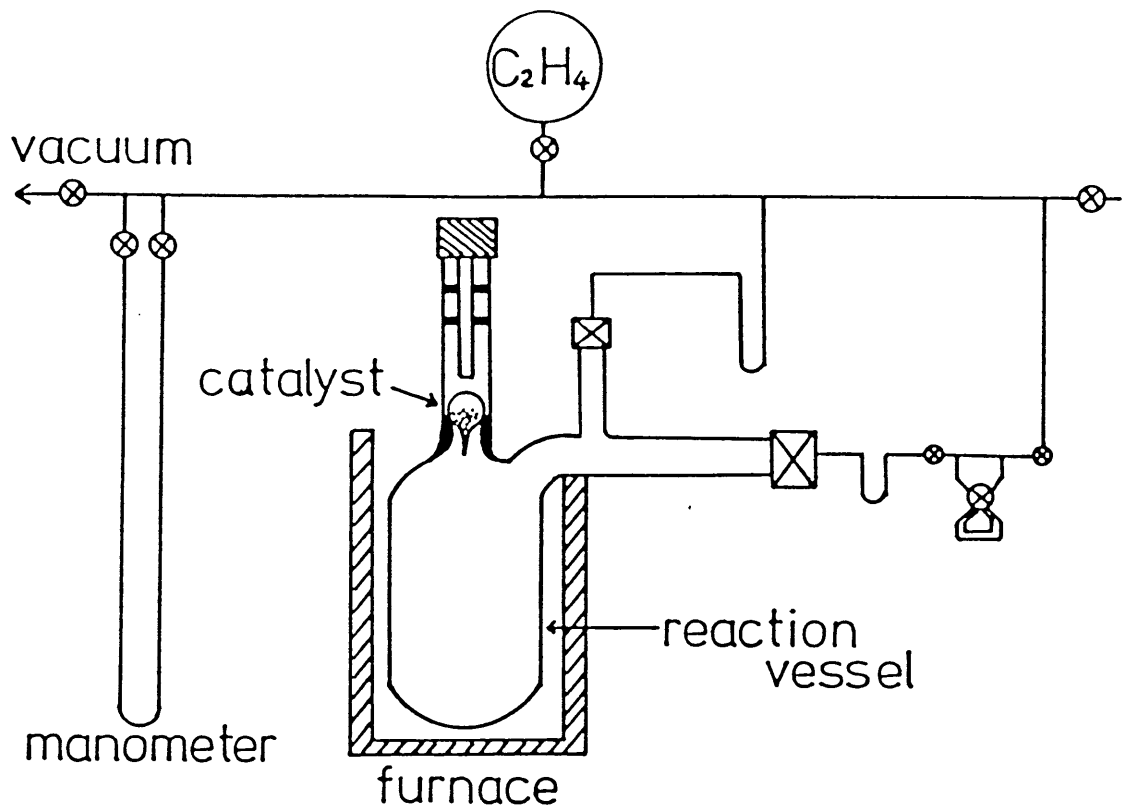


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used to examine the amount of tritium recovered from samples with exposure to ethylene.

真空排気した後、 1.6 Torr のエチレンを導入した。エチレンを導入した後、石英アンプルをガラス棒で破壊して反応容器内の下部に試料を分散させた。この後、室温から 100 、 200 、 300 、 330 、 360°C と段階的に昇温した。尚、エチレンを導入せずに試料を昇温してトリチウムの脱離を調べる際には、脱離トリチウムの分取を容易にするために予めクリプトンを 2 Torr 導入した。昇温時の各温度での保持時間は 24 時間とした。この昇温の際、気相中に脱離するトリチウムの量及びその化学形は、反応容器から気体の一部を分取し、これをラジオガスクロマトグラフィーで分析して求めた。尚、分析は各温度で 2 回行った。また本実験で使用したラジオガスクロマトグラフィーの検出感度は約 100 dpm ($= 1 \times 10^9 \text{ atoms}$)である。

2.2. 結果

表1は本実験で用いた試料の表面積を測定した結果をまとめたものである。いずれの試料も処理温度が高くなると僅かに表面積は減少した。また、アルミナの表面積はシリカの約 2 倍であった。更に、ニッケルを担持した場合、シリカでは表面積が大きくなったが、アルミナでは逆に小さくなった。

中性子の照射に伴う各試料中のトリチウムの生成量は、(1)式を用いて計算すると $1.2 \times 10^{15} \text{ atoms}$ ($\beta = 1.3 \times 10^8 \text{ dpm}$)となった。このような量のトリチウムを保持している試料をクリプトン中で昇温し、各温度で脱離してくるトリチウム量を測定した結果をまとめたものが表2である。尚、本測定に用いた試料は 350°C で水素処理したものである。シリカで非常に僅かのトリチウムガスが見いだされた以外、いずれの試料でも 360°C までの昇温ではトリチウムの脱離が観測されなかった。

Table 1. BET areas of the sample.

Sample	Area, M ² /g	
	Treatment temperature	
	350°	500°
SiO ₂	59	55
Ni/SiO ₂	67	58
Al ₂ O ₃	140	114
Ni/Al ₂ O ₃	94	90

Table 2. Evolution of tritium gas during run in gas phase (x10³ dpm).

Temp. (°C)	20	100	200	300	330	360
Silica	0	0	50	200	0	0
Ni/silica	0	0	0	0	0	0
Alumina	0	0	0	0	0	0
Ni/alumina	0	0	0	0	0	0

図2の(a)から(b)は、350℃で水素処理した試料をエチレン中で昇温した際に放出されたトリチウム量を調べた結果である。シリカでは300℃以上でトリチウムガス及びトリチウム化エチレン(T-エチレン)が見いだされた。放出されたトリチウムの全量はクリプトン中での脱離量の約2倍となった。ニッケルを担持したシリカ(Ni/シリカ)では300℃以上でトリチウムガス及びT-エチレンに加えてトリチウム化エタン(T-エタン)が見いだされた。但し、検出されたトリチウムガスやT-エチレンの量はシリカ単独の場合の約10倍となった。一方、アルミナ単独やアルミナに担持したニッケル(Ni/アルミナ)では、シリカやNi/シリカの場合よりも低い温度からT-エチレンが見いだされた。しかし、トリチウムガスはアルミナでは全く観測されなかったが、Ni/アルミナでは300℃で著しい脱離が見いだされた。

図3の(a)から(d)は、500℃で水素処理した試料をエチレン中で昇温した結果である。350℃の場合と大きく異なる点は、Ni/シリカやNi/アルミナ試料でT-エチレンの量が著しく減少し、トリチウム化メタン(T-メタン)が新たに出現したことである。また、アルミナ系試料では、低温でのエチレンの急激な減少が起こった。

表3は、図2及び図3における300℃までの昇温で脱離したトリチウム量をまとめたものである。脱離種としては、トリチウムガス、T-エチレン、T-エタンおよびT-メタンなどである。表中の α は脱離したトリチウムガス及びトリチウム化合物に含まれるトリチウム量の総計を表し、 β は中性子照射により生成したトリチウム量の計算値である。表より明らかなように、トリチウムの脱離量はニッケルの添加によりシリカやアルミナ単独の場合よりも約10倍増大した。しかし、その脱離量は全生成量の僅か数%であった。

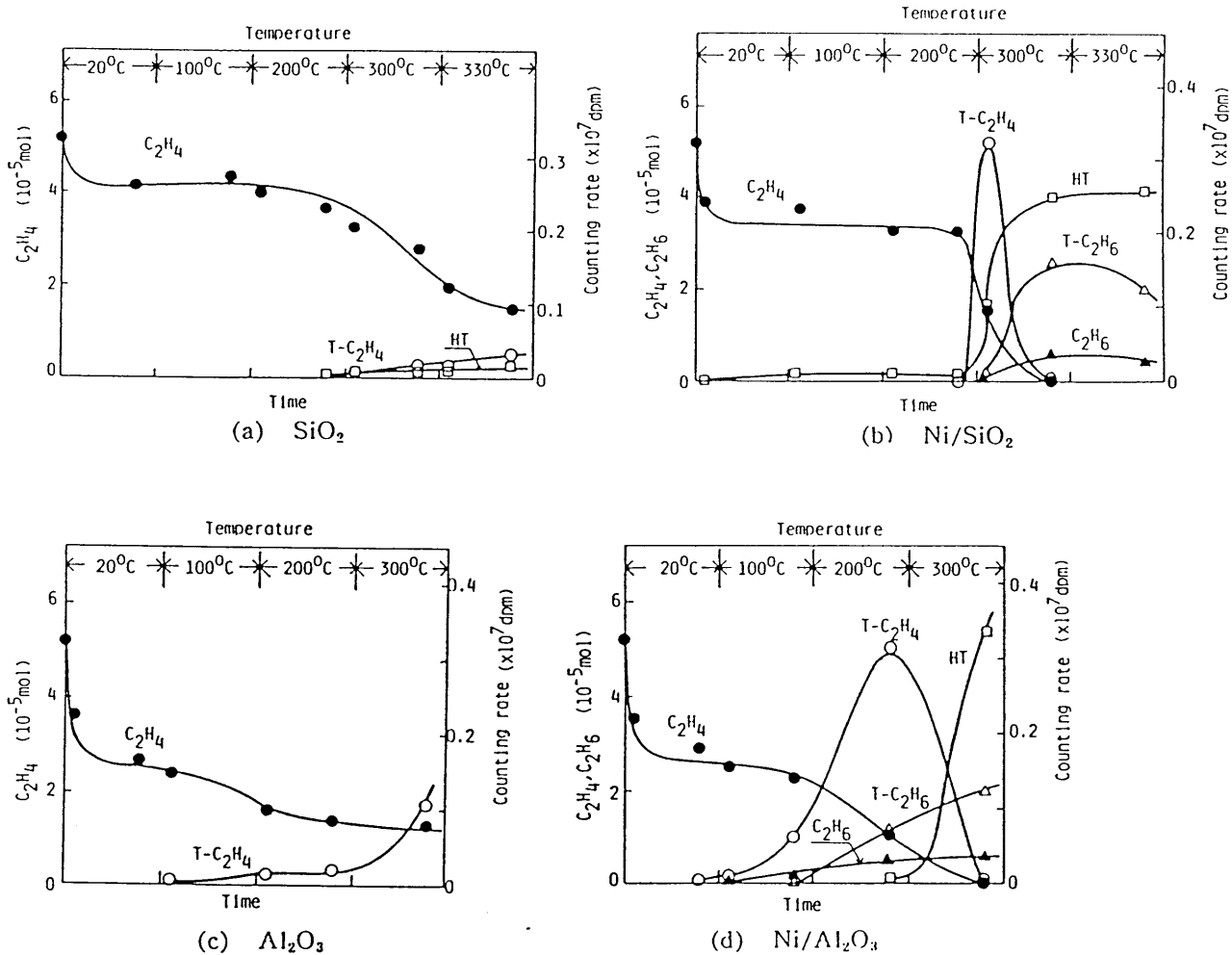


Fig. 2. Reaction products of ethylene on materials pre-treated at 350°C. The materials were irradiated with neutron after the heat treatment.

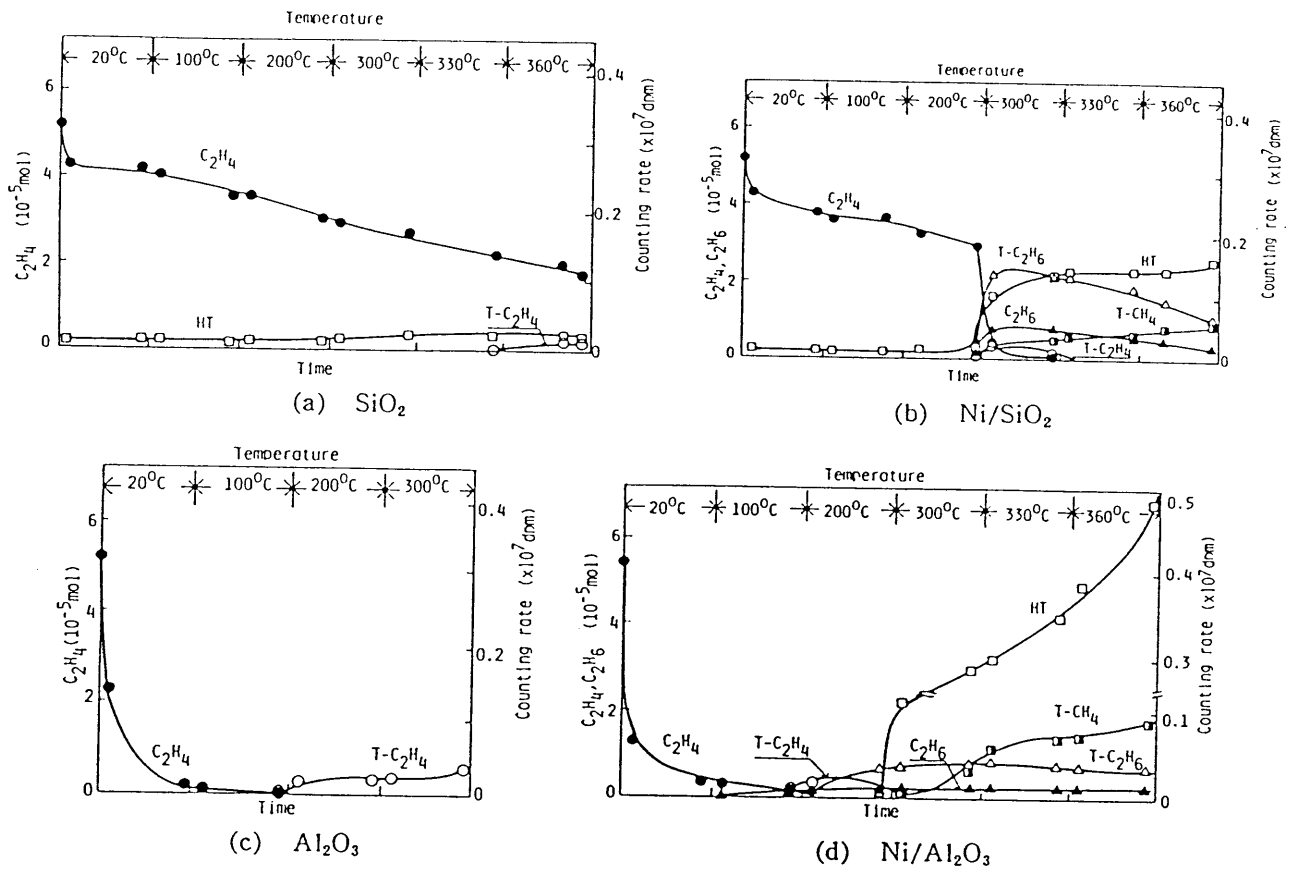


Fig. 3. Reaction products of ethylene on materials pre-treated at $500^\circ C$. The materials were irradiated with neutron after the heat treatment.

Table 3. Amount of products obtained from series of reaction at temperature range from 20 to 360°C.
($\beta = 1.3 \times 10^8$ dpm)

Sample	Treatment temperature (°C)	Amount of reaction products ($\times 10^6$ dpm)				Ratio (α/β) ($\times 10^{-2}$)
		T-H ₂	T-C ₂ H ₄ +T-C ₂ H ₆	T-CH ₄	Total (α)	
Silica	350	0.15	0.3	0	0.45	0.36
Ni/silica	350	2.5	1.6	0	4.1	3.3
Alumina	350	0	1.2	0	1.2	1.0
Ni/alumina	350	3.4	1.2	0	4.6	3.6
Silica	500	0.12	0	0	0.12	0.1
Ni/silica	500	1.3	1.3	0.3	2.9	2.3
Alumina	500	0	0.35	0	0.35	0.28
Ni/alumina	500	2.8	0.4	0.4	3.6	2.9

図4は、酸化物を350℃で処理した後、中性子照射せずに1.6 TorrのT-エチレンのみをNi/シリカ(a)またはNi/アルミナ(b)に接触させ、段階的に昇温して生成物を調べた結果である。尚、本実験で用いたT-エチレンはトリチウムガスとエチレンの混合ガスをアルミナに室温で一定時間接触させて調製したものである。この方法で生成したT-エチレンの比放射能は $2.3 \times 10^{-2} \text{ Ci/mol}$ であった。図より明らかなように、Ni/シリカでは導入したT-エチレンが200℃で急激に減少したが、Ni/アルミナでは300℃で大きく減少した。このようなT-エチレンの減少と共に、生成物としてはT-エタン及びトリチウムガスが両者の試料で見いだされた。また、生成し始める温度も両者同じであった。しかし、T-エタンの生成量はNi/シリカの方がNi/アルミナの場合よりも約5倍大きくなったが、トリチウムガスの生成量には両者で大きな差異がなかった。

図5の(a)及び(b)は、図4に示したT-エチレンとT-エタンのそれぞれの比放射能の経時変化を比較した結果である。T-エチレンの比放射能は、いずれの試料でも試料温度の上昇と共に減少傾向を示した。一方、Ni/シリカでは生成したT-エタンの比放射能が全ての温度領域でT-エチレンの比放射能よりも高く、その値はほぼ一定であった。これとは逆にNi/アルミナの場合には高比放射能のエタンの生成が200℃以下でのみ見いだされ、温度の上昇にともなってT-エタンの比放射能は減少した。

図6は、350℃で水素処理したアルミナ及びNi/アルミナでのT-エチレンの初期生成速度に対する温度依存性を調べた結果である。尚、導入したエチレンの初圧は1.6 Torrとした。図中の直線の傾きより、アルミナ及びNi/アルミナにおけるT-エチレンの生成の活性化エネルギーはそれぞれ13

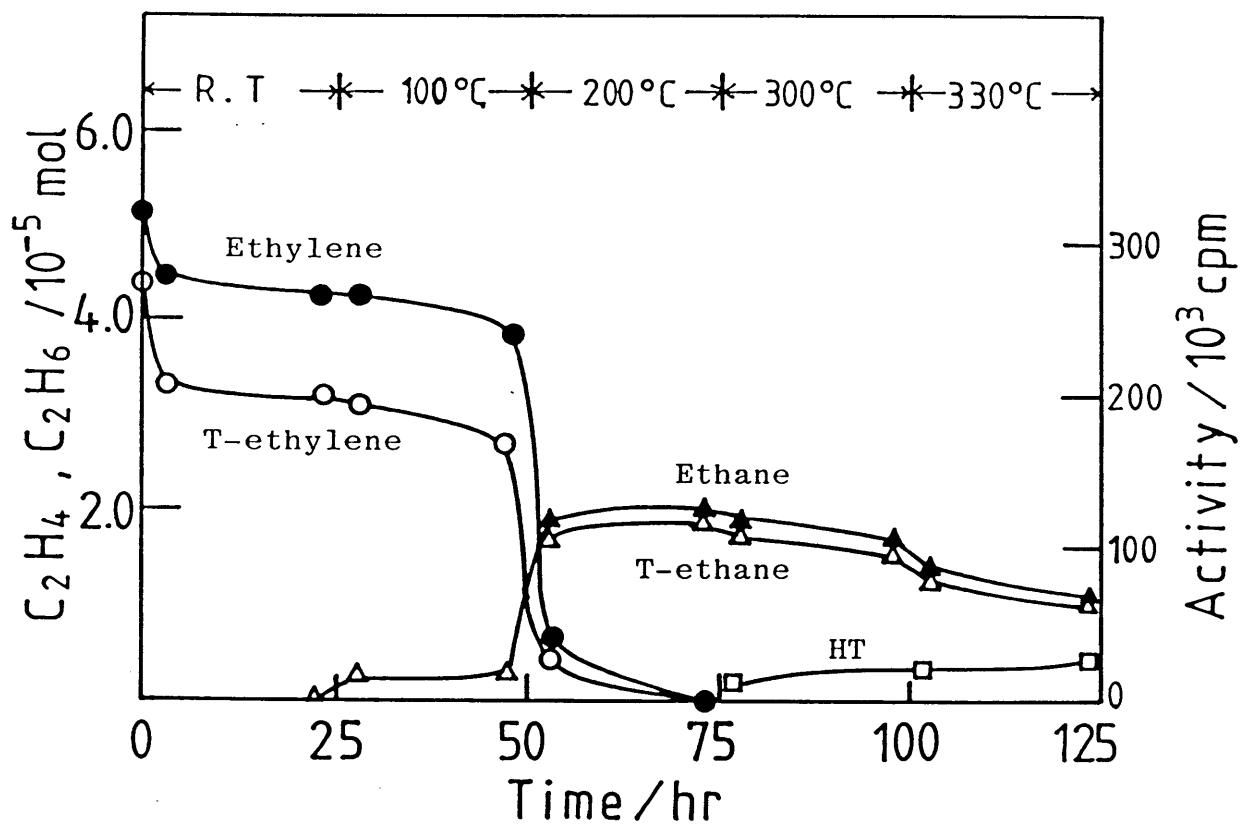


Fig. 4(a). Reaction products from T-ethylene on the non-irradiated Ni/SiO₂, which was pretreated at 350°C.

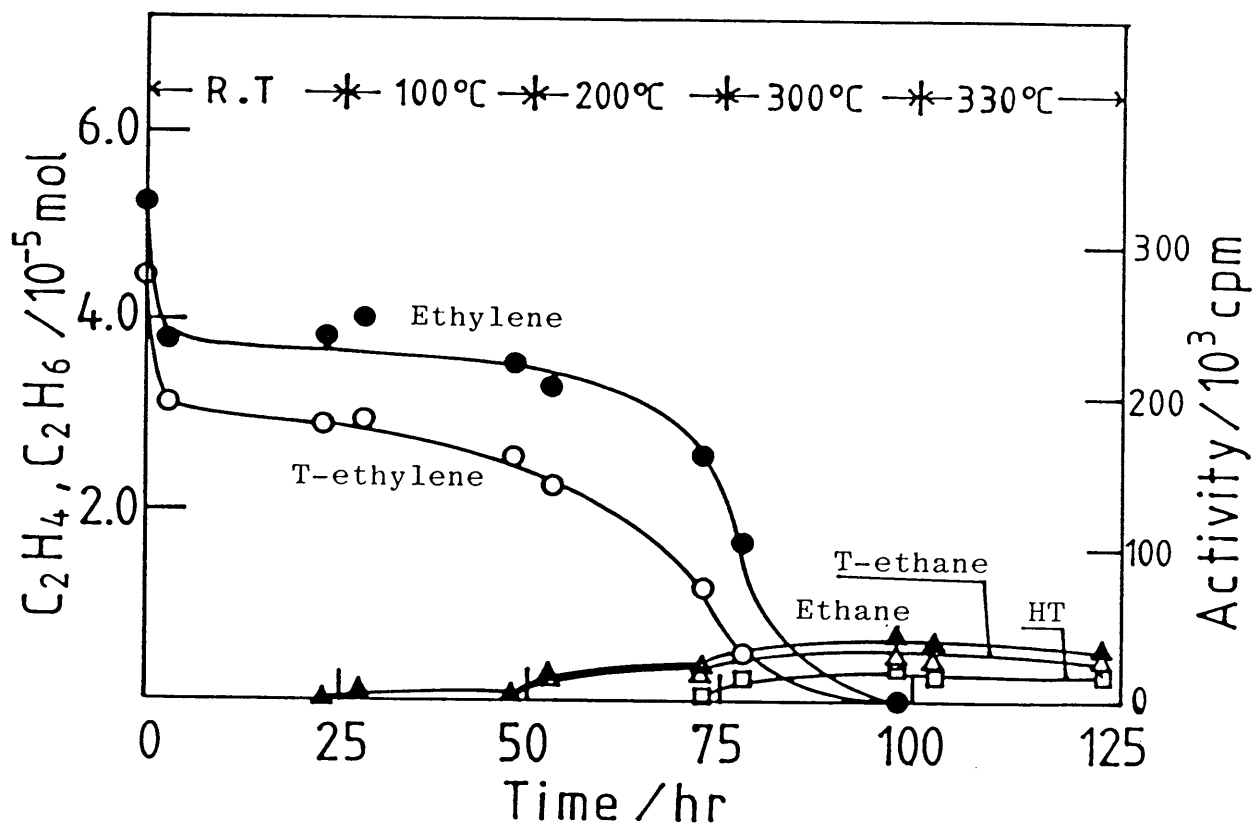


Fig. 4(b). Reaction products from T-ethylene on the non-irradiated Ni/Al₂O₃, which was pretreated at 350°C.

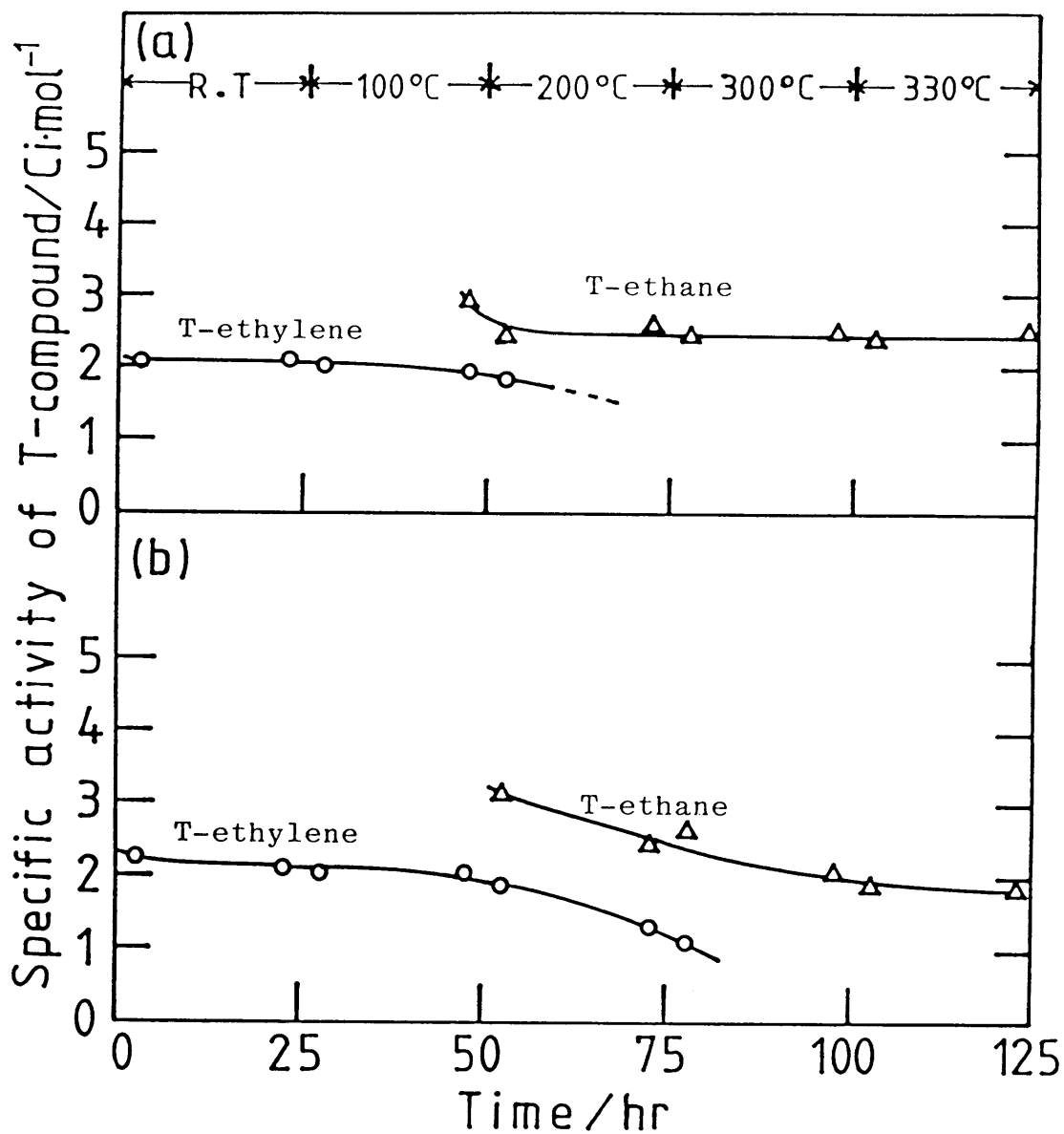


Fig. 5 Change in the specific activity of T-ethylene and T-ethane with time: (a), Ni/SiO₂; (b), Ni/Al₂O₃. Initial specific activity of T-ethylene was 2.3×10^{-2} Ci/mol.

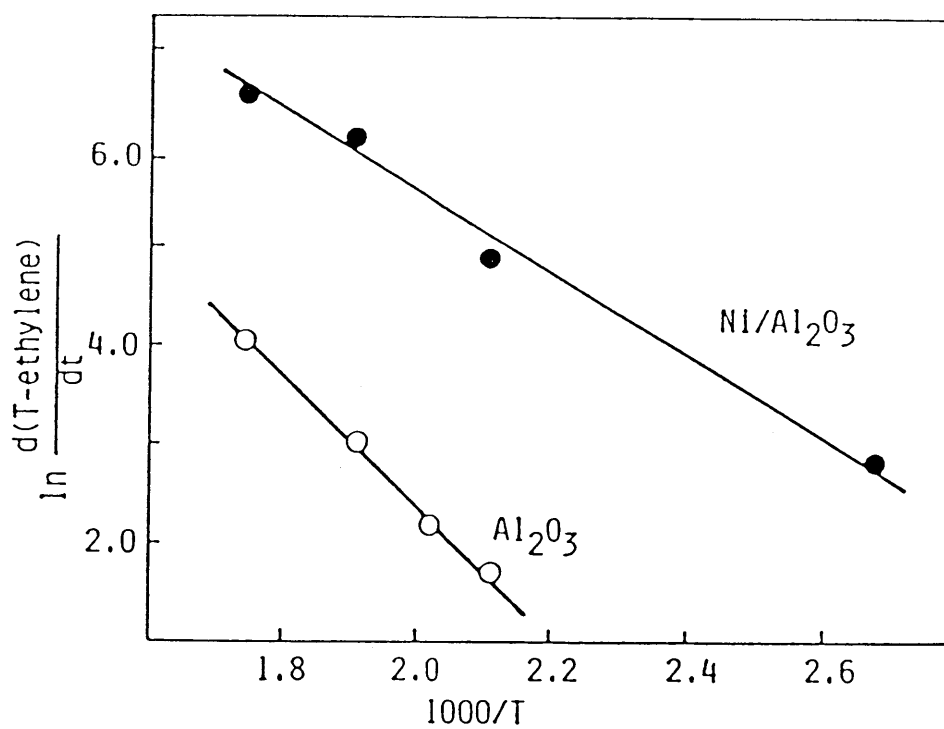
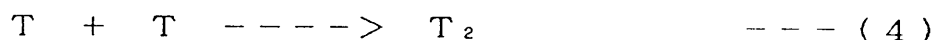
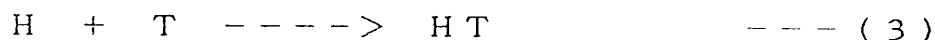
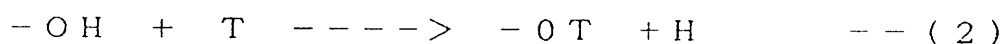


Fig. 6. Arrhenius plots for T-ethylene formation on Al_2O_3 and $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

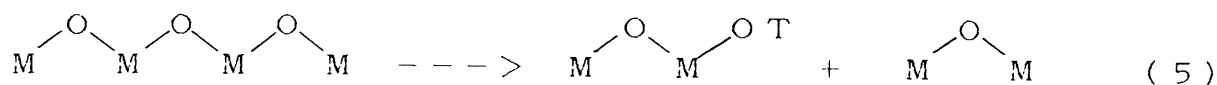
及び $9 \text{ kcal} / \text{mol}$ であることが知られた。

2.3. 考 察

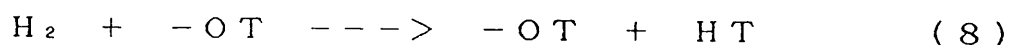
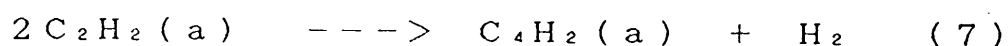
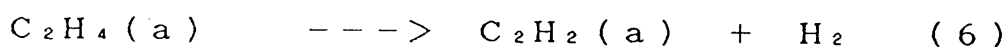
シリカやアルミナの表面に多量の水酸基が存在することは良く知られており、例えば、シリカでは $(2.6 \sim 4.5) \times 10^{14}$ 固/cm²の水酸基が存在するとされている⁹⁾。このような多量の水酸基と核反応によって生成したトリチウムとの水素交換反応によってのみトリチウムの捕獲が起こるならば、トリチウムガスの生成は次式のような交換反応の繰り返しによって起こると考えられる。



OHの結合エネルギー ($\sim 100 \text{ kcal} / \text{mol}$) に比べ、核反応によって生成するトリチウム原子は非常に大きなエネルギー ($2.7 \text{ MeV} : 1 \text{ eV} = 23 \text{ kcal} / \text{mol}$) を持っているので、(2)式のような交換反応は十分に起こり得る。しかし、表2に示したようにクリプトン中では、シリカでのみトリチウムガスの脱離が観測されたが、他の試料では全く見いだされなかった。このことは、トリチウムの捕獲サイトが水酸基以外に多量に生成したことを示唆している。このような新たな捕獲サイトの生成は、 ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$ 反応によって生成する高エネルギーの α 粒子やトリチウム原子によるシリカやアルミナの照射損傷が考えられる。例えば、次式に示すような珪素やアルミニウム(M)と酸素との結合が高エネルギー粒子によって切断され、活性な酸素が生成すれば、これがトリチウムの捕獲サイトになりうる。



エチレンを導入した場合には、いずれの試料でもトリチウムガスの脱離が観測された（図2及び図3）。特に、ニッケルが担持されている試料では、トリチウムガスの脱離量が著しく増大した。このようなトリチウムガスの脱離は、気相中のエチレンの急激な減少にともなって起こった。500℃処理のアルミナ系試料を除いてエチレンは2段階で減少している。100℃以下での第1段の減少は試料表面への吸着によるものである。これはシリカ系試料よりも表面積の大きいアルミナ系試料の方が約2倍大きく減少していることから支持される。第2段の減少は吸着エチレンの化学反応の開始に起因していると考えられる。例えば、エチレンの減少量に比べてエタンの生成量がきわめて少ないことから、化学反応としてはエチレンの重合反応が考えられる。このようなエチレンの重合反応が起こるならば、次式に示すような重合反応のプロセスで多量の水素が放出され、水酸基（OT）との交換反応によってトリチウムガスが脱離するであろう^{10,11)}。



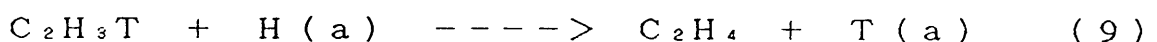
これらの反応機構は、核融合炉のブランケットで生成したトリチウムを回収する際に重水素を含む気体を循環した方が効率よく回収できることを示唆している。

赤外分光計を用いた測定によれば、シリカ表面の水酸基の約1/3は孤立型であり¹²⁾、この型の水酸基は架橋型水酸基の水素よりも容易に重水素と交換す

ることが知られている¹³⁾。また、ニッケルを担持した試料では(6)式及び(7)式で生成した水素がニッケル表面に解離吸着し、この吸着水素が担体表面に拡散して(8)式の反応を起こす機構も考えられる。ただし、この機構でトリチウムガスを生成するには、担体上のトリチウム原子がニッケル上へ拡散する必要がある。

T-エチレン及びT-エタンの生成はニッケルを担持することによって著しく促進され、T-エチレンの減少と共にT-エタンの量は増加した(図2及び図3)。更に、図6に示したようにニッケルを担持することによってT-エチレンの生成の活性化エネルギーは減少した。これらの事より、主たるT-エタンの生成はニッケル表面で進行していると言える。このようなT-エタンの生成は、図4に示したように、未照射の試料にT-エチレンを接触させた場合にも見いだされた。即ち、中性子照射した試料で観測されたT-エタンの生成は、ニッケル表面でのエチレンの自己水素化反応によるものであり¹⁴⁾、試料の照射効果よりもニッケルの添加効果が大きく作用していると言える。

未照射試料にT-エチレンのみを接触させた場合、昇温と共にT-エチレンやT-エタンの比放射能の低下が観測された。T-エチレンの比放射能の低下は、(6)式と次式との2つの反応が進行することによって起こり得る。



即ち、重合反応で生成した水素は、T-エチレンのトリチウム原子との交換反応を起こし、通常のエチレンを生成する。しかし、このような反応の進行と共にニッケル表面のトリチウム原子濃度は増大し、逆に(9)式の逆反応が促進されてT-エチレンの比放射能の低下は停止するであろう。

一方、Ni/アルミナ試料で観測されたT-エタンの比放射能の低下は先の

反応だけでは説明できない。即ち、この場合にはニッケル表面の水素原子数に対するトリチウム原子数の割合が小さくなる必要がある。このような減少は、先にも述べたように、ニッケル表面から担体側にトリチウム原子が拡散し¹⁵⁾、逆に水素原子がニッケル表面に拡散したことによると考えられる。即ち、図5の結果は水素の拡散がシリカ上よりもアルミナ上の方が優勢であることを示している。このことは図2及び、図3において、Ni/アルミナ試料でのT-エチレンやT-エタンの出現温度がNi/シリカの場合よりも低かったことから支持される。

核融合炉のブランケットにおけるトリチウム生産用材料の候補材としては、酸化物状態のLiAlO₂やLiSiO₃などが検討されているが、このような材料でのトリチウムの捕獲あるいはこれらの材料からの回収の際には、本実験で観測されたトリチウムの挙動と同様の現象が起こるのであろう。

3. 二次電子増倍管材料に対するトリチウムの吸着－脱離

市販の質量分析計のイオン検出器として取り付けられている二次電子増倍管の1つにセラトロンがある。質量分析計はトリチウムガスの分析に必要な不可欠な測定器である¹⁶⁾。このような観点より、本節ではまずセラトロンの原材料に対するトリチウムの吸着－脱離挙動について調べた結果を述べる。

3.1. 実験装置及び実験方法

A) 試料及びトリチウムガス

吸着－脱離実験に用いた試料は二次電子増倍管として利用されているセラト

ロン（村田製作所製）の原材料である。なお、この試料は、原材料をセラトロンの作成条件（大気中、1350℃）で焼成したものである。試料の大きさは10φ×2mmであった。これらは、実験に先立ち、走査型電子顕微鏡（堀場製作所製：EMAX-8700）により表面観察及び元素分析を行い、X線光電子分光装置（XPS）及び二次イオン質量分析装置（SIMS）により表面分析を行った¹⁷⁾。吸着実験に使用したトリチウムガス（NEN社製）は、ヘリウムで約3500倍に希釈したものである。

B) 吸着－脱離実験の手順

セラトロン原材料にトリチウムガスを接触させる際は、まず試料をパイレットガラス管に入れ、このガラス管を通常ガラス製真空装置に接続した。なお、この真空装置は油拡散ポンプにより通常 3×10^{-6} Torr以下まで排気できるものである。試料の入ったガラス管を室温で約8時間真空排気し、ヘリウムで希釈したトリチウムガスを47 Torr導入した。トリチウムガスを導入した後、試料管を封じ切り、一定時間室温で放置した。放置時間は10時間から20日間の間で変化させた。一定時間放置した後、試料管は窒素ガス雰囲気中に保持されたグローブボックス内で開封して昇温脱離実験に用いた。

図7は昇温脱離実験に使用した装置の概略図である。トリチウムガスに接触させた試料を昇温脱離装置の加熱部内に入れ、Heを $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流速で流しながら、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から900℃まで加熱して昇温脱離スペクトルを測定した。昇温の際、試料から脱離するトリチウムは、加熱部に直列に接続された比例計数管によって測定した。比例計数管の消滅ガスにはメタンを $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流速でHeに添加した。更に、昇温前後における試料表面のトリチウム吸着量の変化を2π-ガスフローカウンターで調

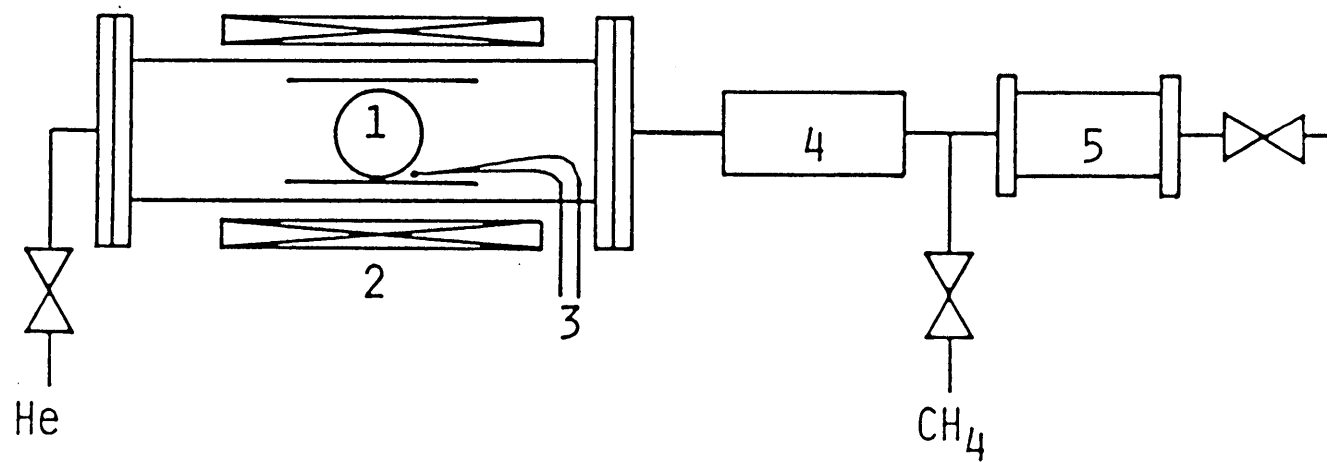


Fig. 7. Schematic diagram of the thermal desorption apparatus.

べた。

昇温の際の脱離トリチウムの化学形を調べるために、図7に示すように、加熱部と比例計数管との間には液体窒素トラップまたはモレキュラーシーブスを充填したカラムを挿入した。更に、真空条件下での昇温脱離スペクトルも測定した。この際には、磁場偏向型質量分析計（VG-MM6）を装備した超高真空装置を用いた。

3.2. 結果

走査型電子顕微鏡-EPM Aによって表面の状況を調べた結果、セラトロン原材料の表面は比較的平滑で緻密な構造であることが知られた。また、表面の成分はZnとTiが主成分であることが知られた。

図8は、XPSによりセラトロン原材料の表面分析を行って得られた広領域のスペクトルを示したものである。観測された金属元素としてはZn及びTiの2種類である。しかし、入手状態のセラトロン原材料表面にはこれらの金属以外に多量の炭素及び酸素が存在していることが明かとなった。酸素の状態分析を行うためにO1sの狭領域スペクトルを測定した。その結果が図9である。530eV付近に主ピークが存在し、532eV付近にはショルダーが観測された。

図10は、SIMSにより表面の吸着種を分析して得られた質量スペクトルである。本測定では 1×10^{-8} Torrで5kVに加速されたAr⁺をプローブとして、正負の両イオンを分析した。正イオンスペクトルではM/eが12~15、24~31、41~46、50~58及び65~70の領域に有機化合物に起因すると考えられるピークが見いだされた。一方、負イオンスペクトル

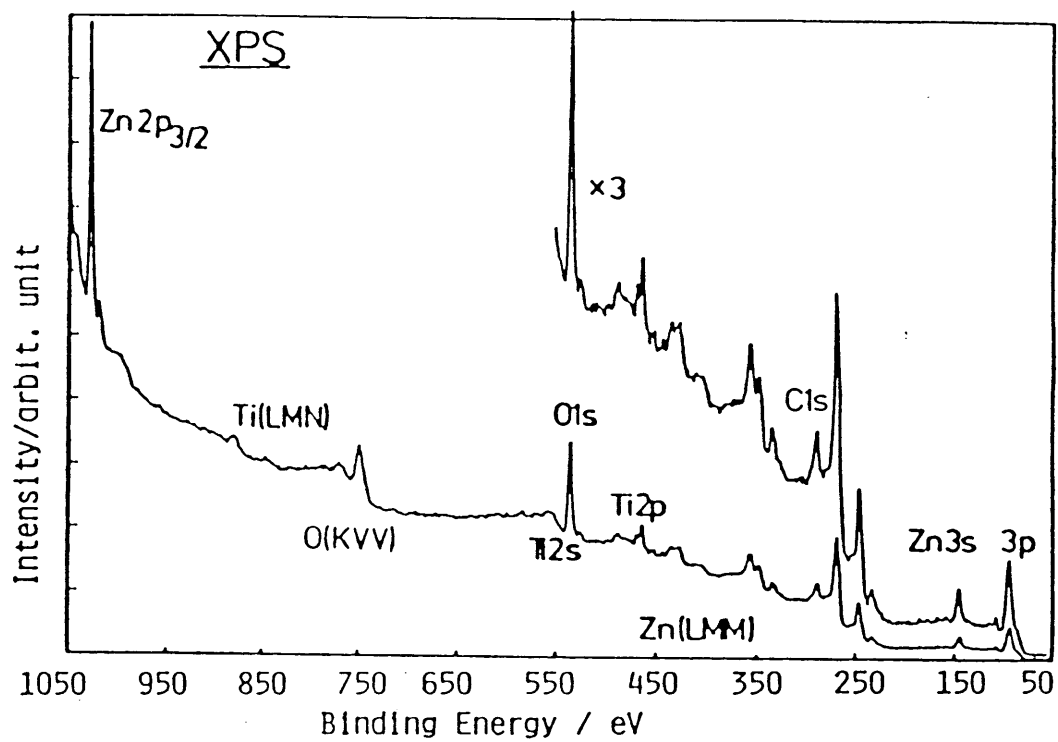


Fig. 8. XPS spectrum of the as-received Ceratron disc.

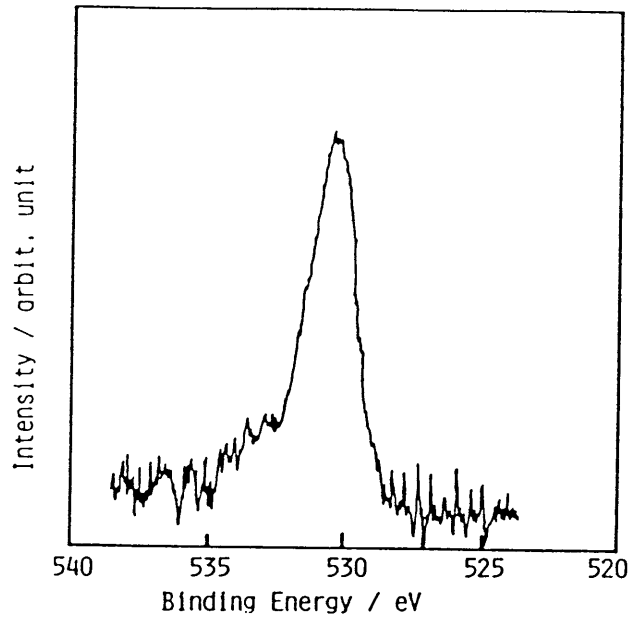


Fig. 9. O1s spectrum of the as-received Ceratron disc.

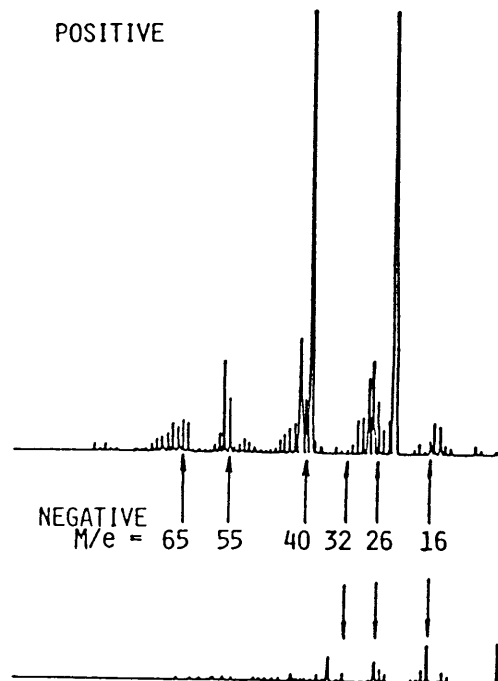


Fig. 10. Positive and negative SIMS spectra of the as-received Ceratron disc.

では、 M/e が16 (O^-)及び17 (OH^-)のピークが観測された。但し、全体の質量スペクトルは複雑であり、有機化合物の同定は困難であった。

図11は、セラトロン原材料にトリチウムガスを接触させた後、昇温脱離スペクトルを測定した結果の一例である。このスペクトルの測定の際には、脱離する全てのトリチウム種の挙動を知るために加熱部で脱離したトリチウムを比例計数管に直接導入した(Run A)。吸着トリチウムは100℃付近から徐々に脱離しはじめ、約430℃でピークを示し、ついで900℃付近に第2の小さなショルダーを形成して徐々に脱離速度が減少した。しかし、試料温度が室温になっても計数率はゆっくりと減少する傾向を示した。次に、加熱部と比例計数管との間に液体窒素のトラップをつけて、先と同様の条件で昇温した結果が図11のRun Bである。この場合には、昇温範囲内で脱離トリチウムによるピークは全く観測されず、計数率はほぼ一定値を示した。このような現象は液体窒素のトラップに替えて、モレキュラーシーブスのカラムを用いた場合にも見いだされた。これらの事より、脱離トリチウムの大部分が液体窒素温度で凝縮し、室温でモレキュラーシーブスに強く吸着する気体であることを示している。

図12は、図11のRun Bで昇温脱離スペクトルを測定する際に用いた液体窒素のトラップを室温にまで戻したときにトラップから放出されたトリチウムの蒸発スペクトルを示す。約4℃付近に小さなピークと22℃の室温付近に大きなピークが観測された。全体のピーク面積から、後者のピーク面積は全体の脱離量の97%以上であることが知られた。

図13は、入手状態の試料を真空中で昇温し、その際の脱離気体を質量分析計で測定した脱離スペクトルである。最も脱離量が多かったのは M/e が18

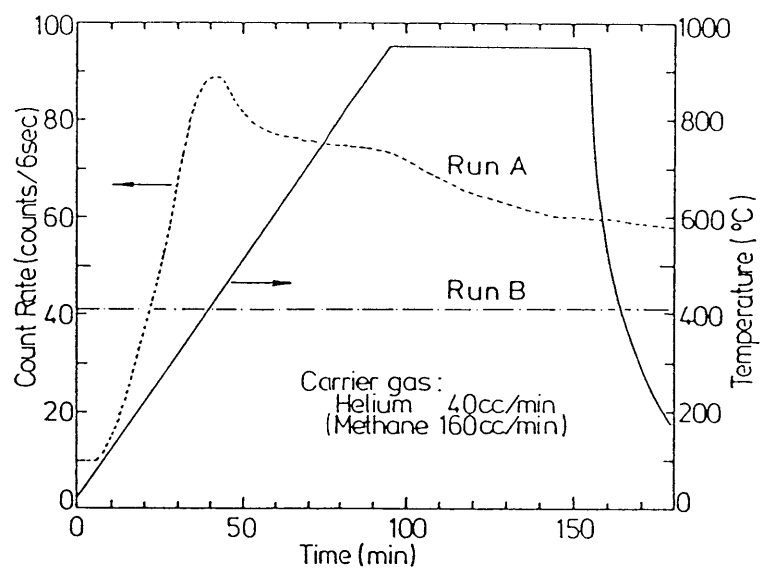


Fig. 11. Desorption spectra of tritium adsorbed on Ceratron disc.

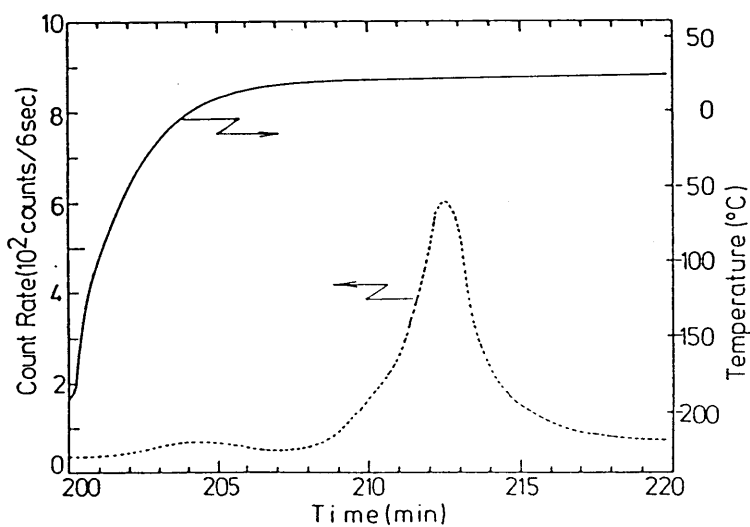


Fig. 12. Evaporation spectrum of tritium accumulated in cold trap.

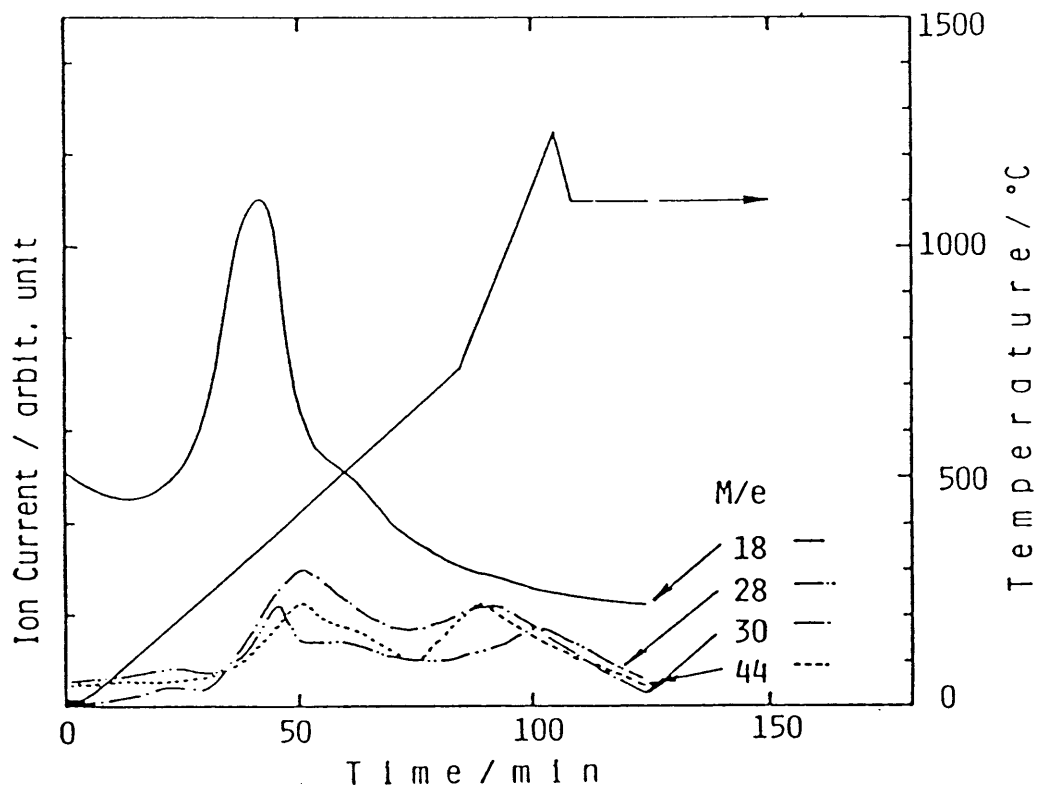


Fig. 13. Mass analyzed desorption spectra of the as-received Ceratron disc.

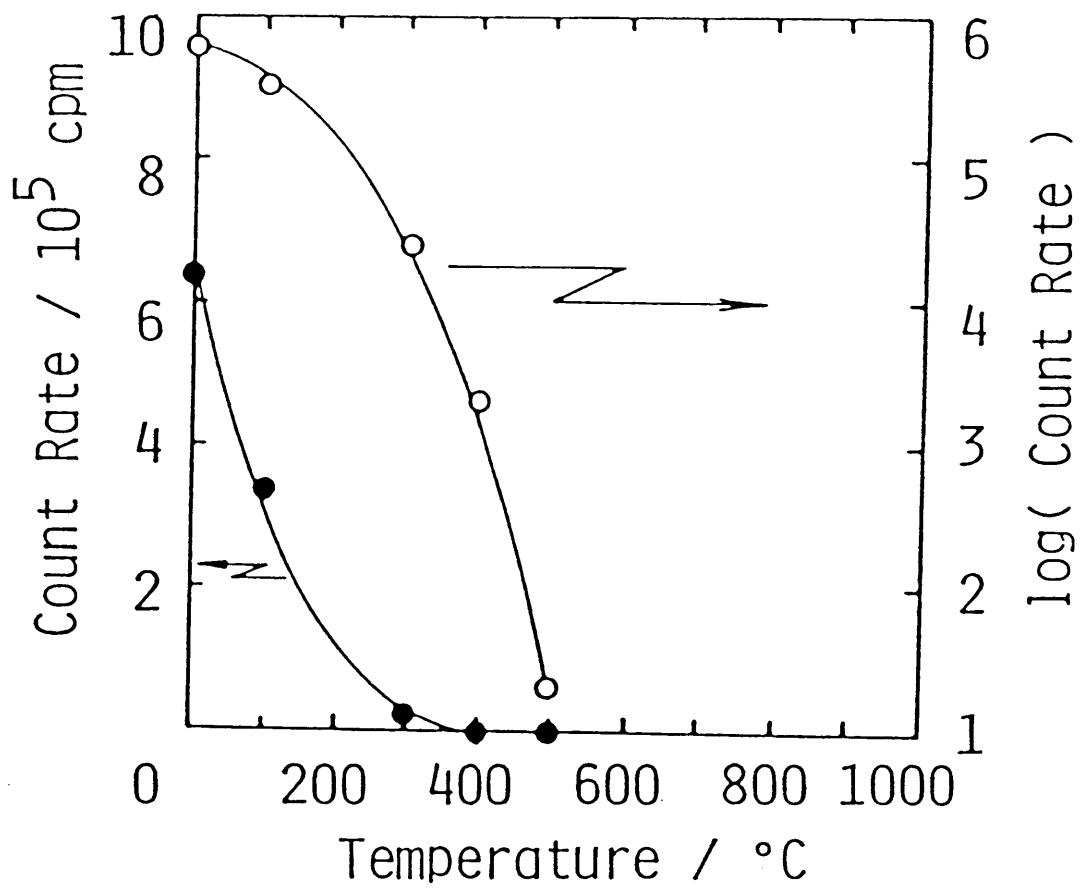


Fig. 14. Decrease in the amount of adsorbed tritium with heating of the Ceratron disc in He flow.

のピークで、約350℃に出現した。なお、図中には示していないが、 $M/e = 16, 17$ 及び 18 のピーク強度の比率は水のクラッキングパターンとほぼ一致していた¹⁸⁾。更に、 $M/e = 18$ の脱離種は500℃付近にショルダーを示した。一方、 $M/e = 28$ 及び 44 はCO及びCO₂の脱離によるものである。 $M/e = 30$ は、質量スペクトル中にC₁~C₃グループが観測されたことより、有機化合物に起因するものであると考えられる。更に、この図のスペクトルには350~450及び800~900℃にピーク及びショルダーがみられ、図11のトリチウムの脱離スペクトルと良く似ている。即ち、図11のショルダーは $M/e = 30$ の脱離種の水素とトリチウムが交換したイオン種に相当するものと考えられる。

図14は、室温で47 Torrのトリチウムガスと10日間接触させた試料をHe流通下で6時間熱処理した後に表面に残留しているトリチウム量を2π-ガスフローカウンターで測定した結果である。トリチウムガス接触直後の計数率は 6×10^5 c p mであったが、処理温度の上昇と共に計数率は急激に減少し、500℃処理では2π-ガスフローカウンターのバックグラウンド値とほぼ一致するくらいまでになり、吸着トリチウムの大部分が熱処理によって脱離したことが知られた。

3.3. 考察

EPMA及びXPSによる測定結果より、入手状態のセラトロン原材料の表面には、金属元素としてZn及びTiの存在が確認された。更にこの材料表面には酸素及び炭素が存在することも明かとなった。図9に示したように01sのピークは530 eV付近に見いだされ、532 eV付近にショルダーが見い

だされた。Cu₂O、CuO及びNiOなどの酸化物に関するXPSの研究から、530 eV付近のピークは酸化物の格子酸素(O²⁻)、532 eV付近は吸着酸素種として帰属されている¹⁹⁾。このことよりZnやTiは酸化物状態であると考えられる。吸着酸素種の一部は図13で見いだされたCOやCO₂に対応するものと考えられる。更に、図8で見いだされた炭素は吸着COやCO₂の他に、図10及び図13で見いだされた有機化合物によるものと考えられる。即ち、入手状態のセラトロン原材料を室温で真空排気した状態では、表面の大部分(数十%)が吸着酸素種及び有機化合物で覆われている状態であると考えられる。

トリチウムガスに接触させたセラトロン原材料を昇温した際には、図11に示したように、430℃付近に脱離ピークがみられ、900℃付近にショルダーが観測された。但し、比例計数管の前段に液体窒素のトラップまたはモレキュラーシーブスのカラムを入れた場合には、これらのピークやショルダーは観測されなかった。また、図13に示したように、入手状態の試料を真空中で加熱した場合には、M/e = 18のピークが主たる脱離種であり、ピーク温度は約350℃であった。また図12に示したように、凝縮成分の大部分は室温付近で気体状態となった。これらの事より、図11で観測された430℃付近の脱離ピークはトリチウム水蒸気であると結論される。即ち、トリチウムの脱離スペクトルを測定した際、試料の温度が室温に戻っても比例計数管の計数率の減少がみられたのは、試料から脱離したトリチウム水蒸気の一部が比例計数管の内表面に吸着したことに基づく現象であると言える。

更に、430℃付近のピークをトリチウム水蒸気とすると、その脱離温度が非常に高いことより、脱離ピークは物理吸着水によるものではないと考えられる。このことは、室温でトリチウム水蒸気を接触させた試料では、室温付近か

らトリチウム水蒸気の脱離が観測されたことから支持される。即ち、トリチウム水蒸気として脱離したトリチウムは、トリチウムガスを接触させた際に試料表面の酸化物に吸着し、 $M-O-T$ (M は Zn または Ti を表す)のような水酸基を形成して捕獲されており、加熱によって2個の水酸基が会合して生成したものと考えられる²⁰⁾。 Zn や Ti 表面に水酸基が存在することは、図11で示された OH^- のSIMSスペクトルからも示唆される。更に、図11及び図13においてショルダーが観測された。これは試料表面の Ti イオン及び Zn イオンあるいは複合酸化物に基づく2種類の吸着サイトが存在することを示唆している。

図14より、 He 気流中で $500^{\circ}C$ の熱処理によって初期の $1/10^4$ 以下に吸着トリチウム量を減少できることが知られた。この結果は、より長時間の熱処理によって、更に低温でもトリチウムの除去が可能であることを示唆している。しかし、このような熱処理によるトリチウムの除去法は、セラトロンがトリチウム取扱い用真空装置内におかれた場合には若干問題がある。真空装置内でセラトロンを使用している場合には、セラトロンのみを加熱しても、上記のような効果的なトリチウムの脱離はみられない可能性がある。即ち、加熱による一時的な脱離が起こっても、真空装置内の低温部の器壁からのトリチウム水蒸気の逆拡散によってセラトロン表面への再吸着が起こることが考えられる。従って、セラトロンを加熱してトリチウムを除去する際には、真空装置全体を均一に加熱することが要求される。但し、このような操作は甚だ困難となる。このため加熱法以外のトリチウム除去法の検討も必要であろう。

4. 二次電子増倍管を装備した質量分析計に対する吸着トリチウムの影響

前節で二次電子増倍管の一種であるセラトロンの原材料に対するトリチウムの吸着－脱離挙動について述べたが、本節では実機の質量分析計に装備されている二次電子増倍管に対する吸着トリチウムの影響を調べた結果について述べる。

4. 1. 実験装置及び実験方法

図15は、使用した四重極質量分析計(QMS)を装備した超高真空装置の概略図である。用いた質量分析計はULVAC社製のQMS-150Aであり、検出器の二次電子増倍管としてはCu-Be増倍管が取り付けられている。このQMSを取り付けた真空装置内に一定量のトリチウムガスを導入し、その際のバックグラウンドノイズの変化を調べた。なお、四重極質量分析計に接触させるトリチウムガスの組成を調べるために、磁場偏向型質量分析計(SMS: VG-MM6)も接続されている。但し、この質量分析計の検出器にはフェラデーカップを用いており、本実験条件下におけるトリチウムガスの分析に対して吸着の影響はほとんど無視できる。使用したトリチウムガスはZr-V-Fe合金に予め吸蔵させておいた H_2 と T_2 の混合ガスを一定量放出させて供給した。なお、放出の際にはこの合金を400～600℃まで加熱した。接触させるトリチウムガスの全圧は本装置に接続されている校正済みのセラトロンで測定した²¹⁾。混合ガスの接触圧は $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torrの範囲で変化させ、トリチウムガスの接触前後におけるQMSバックグラウンドノイズの変化量を調べた。また一定時間トリチウムガスに接触させた後、真空中あるいは大気中での加熱に伴うノイズの変化量も調べた。

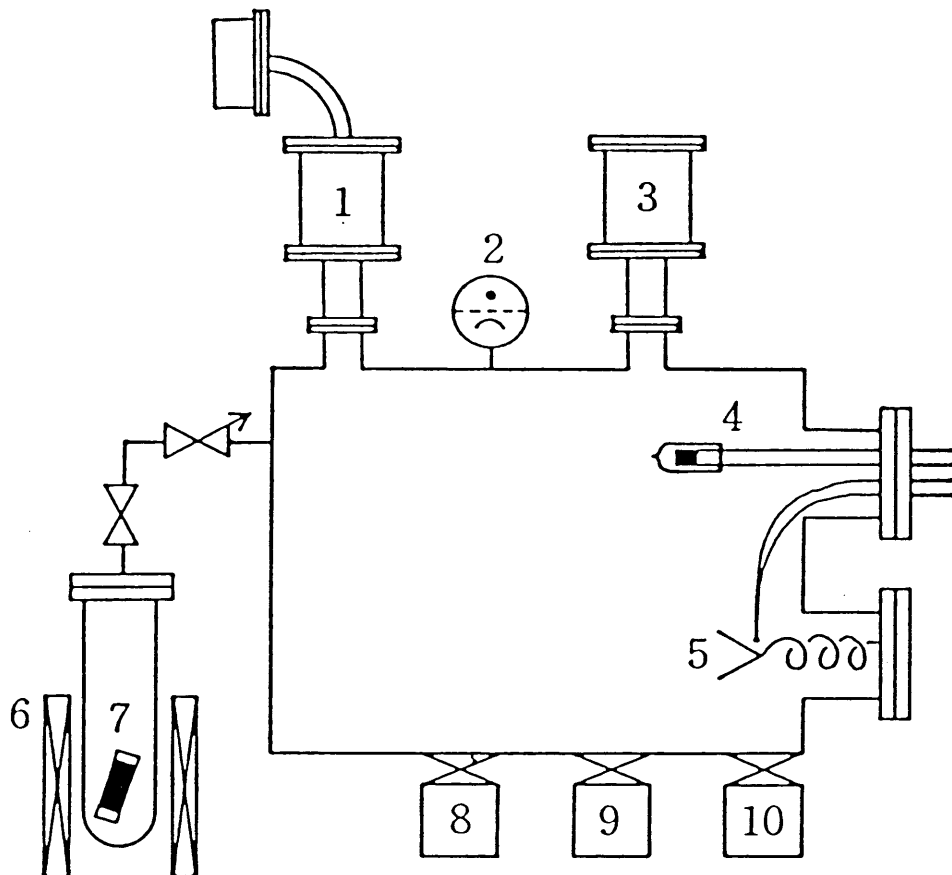


Fig. 15. Apparatus for measuring partial pressure and decontamination of tritium.

4. 2. 結 果

図16はQMSに約 7×10^{-6} Torrのトリチウムガスを約1分間接触させているとき、導入気体を分析して得られた質量スペクトルの一例である。また、この時にSMSによって測定された $M/e = 4$ の電流値変化も示してある。同図より、観測された各ピークはそれぞれ $M/e = 2$ (H_2^+)、 3 (HD^+)、 4 (HT^+) 及び 6 (T_2^+) である。なお、本スペクトルより得られた $[HT^+]/[H_2] \cdot [T_2]$ の比率は2.65であり、室温での $H_2 + T_2 \rightleftharpoons 2HT$ 反応の平衡定数(2.58)にほぼ近いものであることが知られた。ノイズ幅及びノイズレベルは図中に示したノイズをそれぞれ示すものとする。このような両者のノイズはトリチウムガスの接触圧の増加と共に増大した。

図17はQMSのノイズ幅及びノイズレベルを接触圧に対してプロットしたものである。なお同図の下の横軸は、SMSで測定されたHT及び T_2 のピーク強度より、

$$P^*(T_2) = P(HT) / 2 + P(T_2) \quad (10)$$

の式に従って計算されたトリチウム換算の圧力($P^*(T_2)$)を表す。図より明らかのように、QMSへの接触圧の増加と共に、ノイズ幅及びノイズレベルのいずれも増大し、接触圧の一時に比例することが知られた。また、それぞれのノイズ増加の圧力依存性はそれぞれ次のように表されることが知られた。

$$[\text{ノイズ幅}] = 2.8 \times 10^{-6} P^*(T_2) \quad (11)$$

$$[\text{ノイズレベル}] = 1.1 \times 10^{-5} P^*(T_2) \quad (12)$$

図18はQMSに一定量のトリチウムガスを接触し、その後真空排気を行ったときのノイズ幅及びノイズレベルの変化を調べた結果である。トリチウムガスを ~ 250 Torr \cdot cm³位接触させると、真空排気を行っても、ノイズ幅

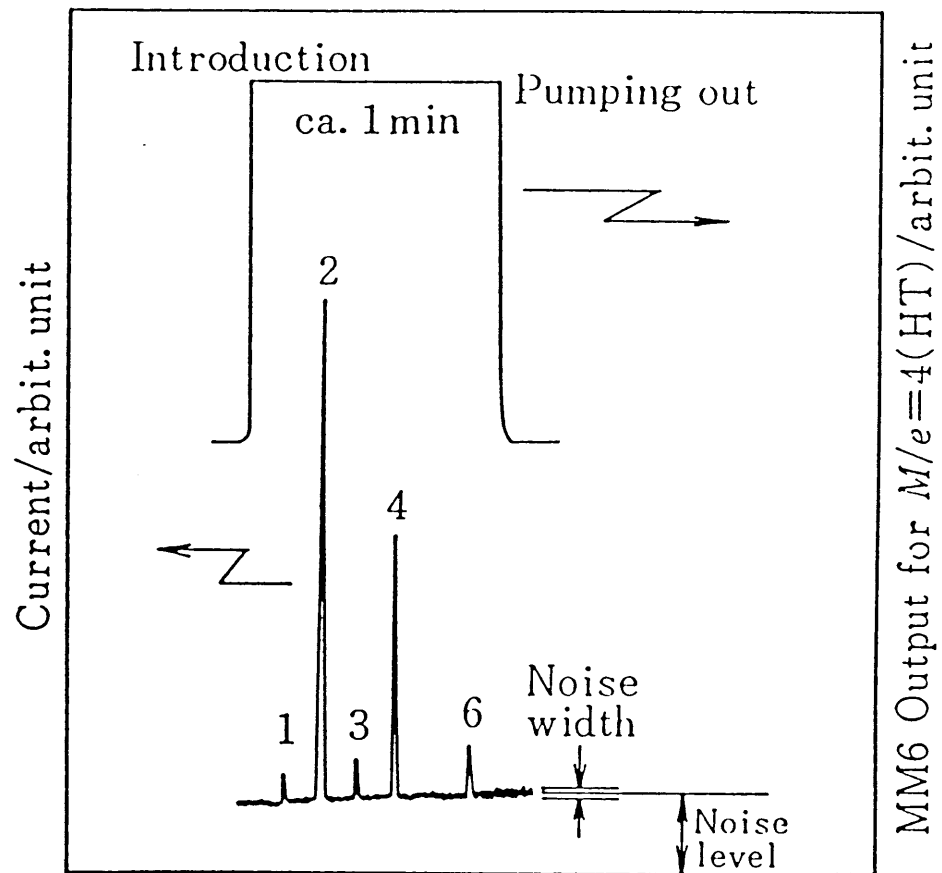


Fig. 16. Schematic diagram of changes in QMS and SMS out-put with tritium introduction and pumping.

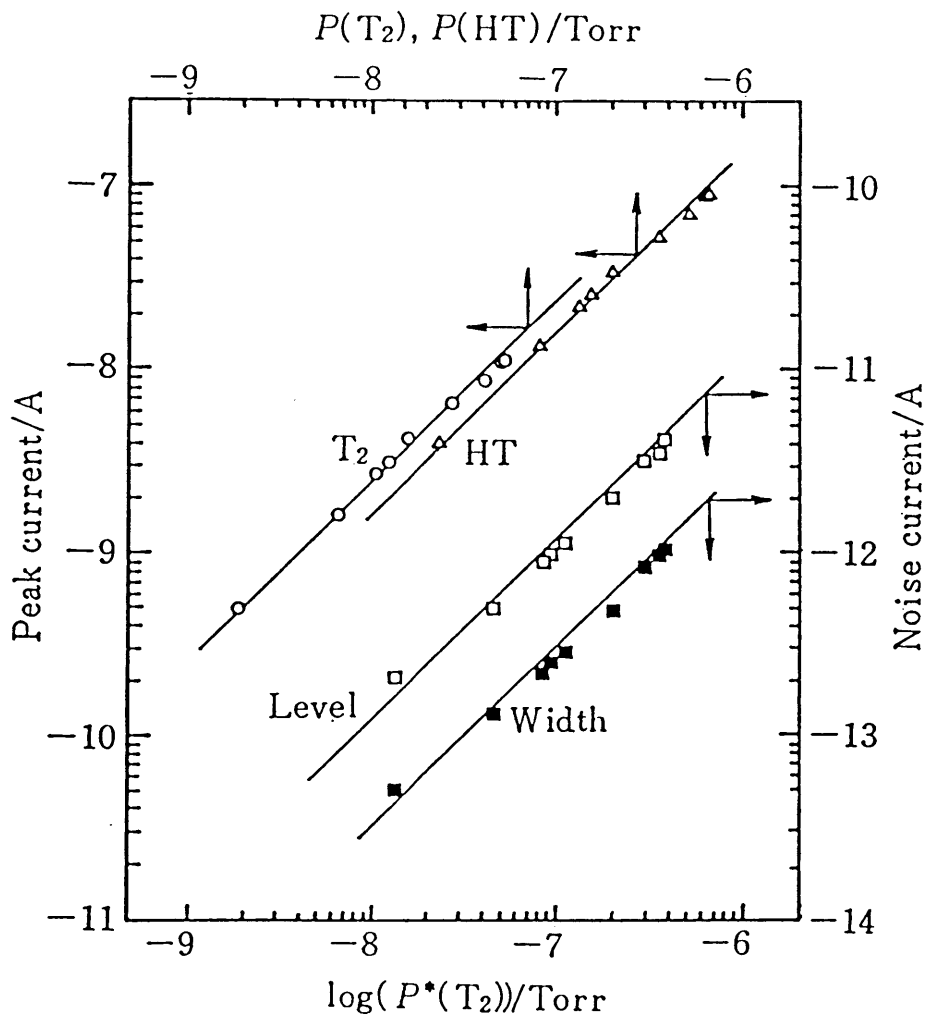


Fig. 17. Variations of the peak current, noise level and width with changes in the tritium partial pressure.

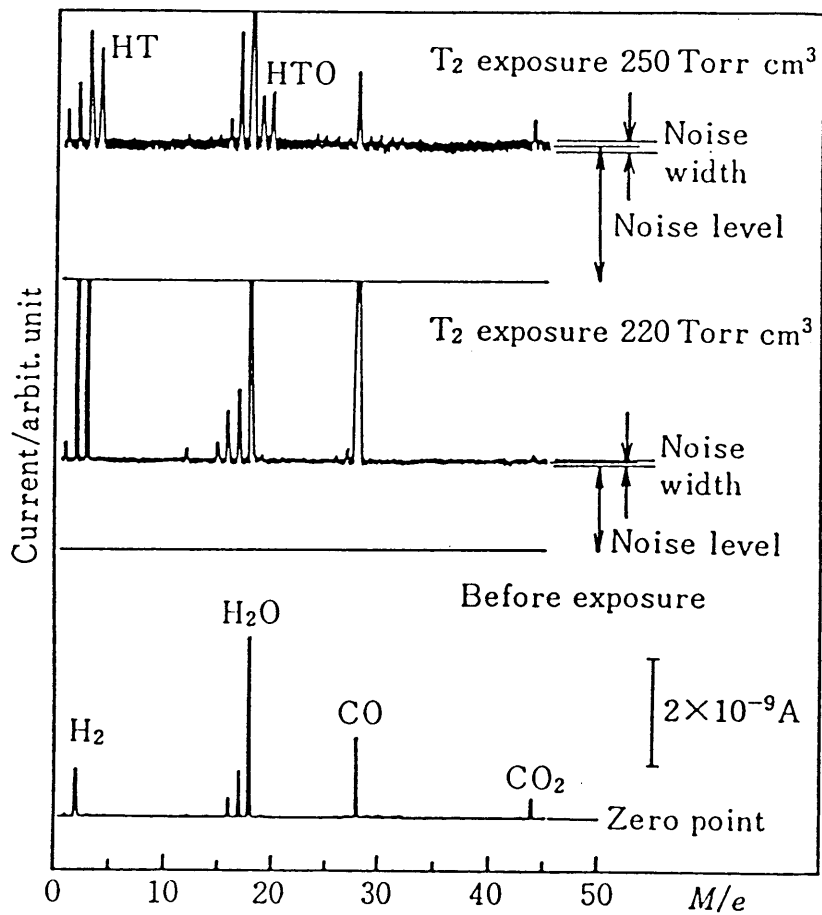


Fig. 18. Mass spectral changes before and after tritium exposures amounting to 220 and 250 Torr·cm³.

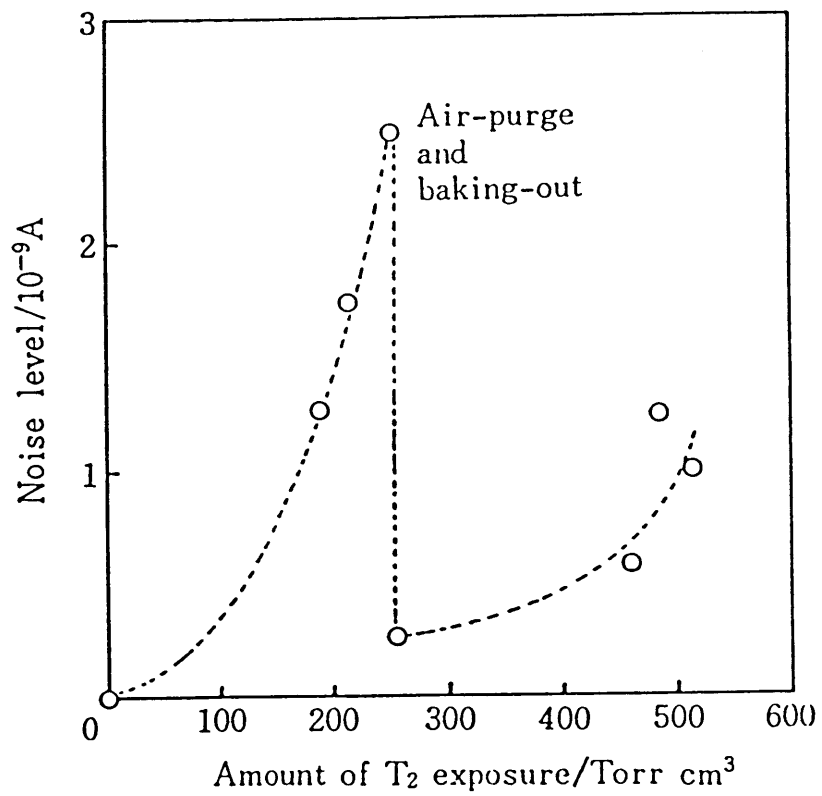


Fig. 19. Changes in the residual noise level with tritium exposure and heating in air.

及びノイズレベルは初期のノイズ値まで戻らず、残留ノイズ幅及び残留ノイズレベルが認められた。尚、この時の残留気体中にはトリチウムガスの他にトリチウム水蒸気 ($M/e = 20$) も検出された。

図19は、残留ノイズレベルをトリチウムガス接触量に対してプロットした結果である。残留ノイズレベルは接触量の増加と共に急激に増加した。250 Torr \cdot cm³の接触後、1気圧の空気流通下で300℃、6時間の加熱を行うと残留ノイズレベルは最初の約1/10に低下した。しかし、これに再びトリチウムガスを接触させると先と同様に残留ノイズレベルの増加がみられたが、その増加割合は最初の場合よりも約1/2に減少した。

4. 3. 考 察

トリチウムガスを二次電子増倍管付き質量分析計で測定した場合、図17及び図18に示したように、ノイズ幅及びノイズレベルが測定圧力と共に増大した。更に、その増加傾向は、(11)式で求められるようなトリチウムの圧力に対して1次に依存することが知られた。このようなノイズの増加はトリチウムの崩壊によって放出される β 線によるものと考えられる。このような現象はMalinowski²²⁾によっても報告されている。

トリチウムガスの測定に際してみられるこのようなノイズの変化は、例えばトリチウムガス圧が 1×10^{-6} Torrの場合、ノイズ幅及びノイズレベルは各々 3×10^{-11} 及び 1×10^{-10} Aとなり、全圧の0.1%以下、すなわち 1×10^{-9} Torr以下の分圧を持つ不純物の測定が困難となることを示している。

更に、ノイズ幅やノイズレベルは、図18に示したように質量分析計内のトリチウムガスを室温で真空排気しても初期の値までは下がらなかった。即ち、

残留ノイズレベルや残留ノイズ幅が新たに出現した。このようなノイズの変化も先の場合と同様に分析時の大きな障害となる。特に、図19からも明らかのように、トリチウムガスとの接触量が数百 Torr·cm³に達すると、その時の残留ノイズレベルは10⁻⁹Aのオーダーになる。このようなノイズ電流は図18でみると質量分析計内のトリチウムガスの圧力が常に10⁻⁸Torrになっている状態と同等であり、質量分析計の大きな特徴である微量分析に多大な障害を与えることになる。即ち、質量分析計の本来の性能を保持するには、これらのノイズの変化に対して電氣的あるいは他の方法で対処する必要がある。

残留ノイズレベル及び残留ノイズ幅が観測された際に質量分析計内の残留気体を分析した結果、H₂Oが主成分であったが、HTOも見いだされた。また、トリチウム接触量が増加するとHTOの残留割合も増加した。即ち、前節で述べたように、トリチウムガスのみを取扱う場合でも、酸化物表面でトリチウム水蒸気が生成し、これが主たるノイズの原因となるのである。

このような装置壁への水蒸気の吸着は通常加熱によって除去する方法が採用されている。しかし、トリチウムの吸着によってノイズの上昇が起こった質量分析計では、300℃で12時間加熱排気を行っても、大きなノイズの減少はみられなかった。これは真空装置の部分加熱が原因となり、二次電子増倍管や装置壁から脱離したトリチウム水蒸気が装置内の低温部に残留し、装置の冷却後再びトリチウム水蒸気が増倍管表面へ逆拡散したためと考えられる。このことは、図19に示したように、空気流通下で加熱した場合には、残留ノイズレベルを元の値まで完全に下げることはできなかったが、かなりの改善効果が見られたことから示唆される。即ち、トリチウムの除去には、加熱操作によって表面から脱離したトリチウムを真空装置全体の系外へ出してしまふことが重

要であること示している。

空気流通下で加熱処理した後、再びトリチウムに接触させた場合、残留ノイズレベルの増加は起こるが加熱処理前の時よりも増加傾向は緩やかになった。これは二次電子増倍管の表面がトリチウムガスやトリチウム水蒸気の吸着に対して不活性な表面状態を形成したことによるかも知れないが、その原因については明確ではない。

二次電子増倍管に吸着したトリチウムを *i n - s i t u* に除去する方法として、加熱法は不十分なものであった。これに替わるトリチウム除去法の候補として、前章で述べた光照射法が考えられる。即ち、半導体的性質を有する二次電子増倍管表面に吸着したトリチウム水蒸気を光励起脱離または光分解によって除去する方法である。三宅らは、質量分析計を装備したトリチウム用超高真空装置内に水銀ランプを挿入して、トリチウムの *i n - s i t u* 除去を試み、光照射の有効性を示している²⁴⁾。

5. まとめ

シリカ、アルミナ及びこれらにNiを担持した試料、二次電子増倍管の一種であるセラトロンの原材料及びCu-BE増倍管を検出器として装着した質量分析計に対するトリチウムの吸着-脱離挙動及び吸着トリチウムの影響について調べ、以下のことが明かとなった。

- 1) Liを含むシリカやアルミナの試料に熱中性子を照射し、核反応によって生成したトリチウムはKr気流中で360℃まで加熱してもほとんど脱離しなかった。しかし、予めエチレンを数Torr導入して加熱すると、T-エチレンとしてのトリチウムの脱離が見いだされた。

- 2) Ni を担持した同様の試料でも Kr 気流中ではトリチウムの脱離が見いだされなかったが、エチレンを導入した場合にはトリチウムガスをはじめとして、T-エチレン及びT-エタンなどの形でトリチウムの脱離が観測された。但し、これらのトリチウム化合物の出現温度は、アルミナ系試料の方が低かった。また、トリチウムの脱離量はNi担持の方が約10倍に増加した。
- 3) エチレンの導入によりトリチウムの脱離量が大きく増加したのは、トリチウムとエチレンとの交換反応及び水素化反応が進行したためである。これに加えて、Ni上でエチレンの重合反応によって水素が放出され、表面水酸基に捕獲されていたトリチウムとの交換反応がNiの担持によって促進されたことによるものと結論した。
- 4) 試料の前処理温度を350℃と500℃の2種類で行ったが、トリチウムの放出挙動には大きな差は見い出されず、500℃処理のNiを担持した試料でT-メタンが新たに出現したことが主な相違点である。
- 5) セラトロンの原材料はZn及びTiの酸化物であり、表面にはこれらの元素の他に吸着酸素及び吸着炭素が存在していた。
- 6) 原材料にトリチウムを一定時間接触させて、これを加熱すると、吸着していたトリチウムの97%以上はトリチウム水蒸気として脱離することが知られた。
- 7) 原材料に吸着していたトリチウムを完全に除去するには500℃の加熱によって可能であることが明らかとなった。
- 8) 二次電子増倍管をイオン検出器として装着した質量分析計にトリチウムガスを接触させると、気相中のトリチウム圧に一次に依存してノイズの増加

が起こることが知られた。ノイズとしては電氣的零点が見かけ上正に移動するノイズレベルとノイズ幅の2種類に変化が見いだされた。これらのノイズの変化はトリチウムの壊変に伴うβ線の放出によるものであると考えられる。

- 9) 質量分析計にトリチウムガスを一定量接触させた後、真空排気を行ってもノイズレベルは元のレベルまで戻らず、この残留ノイズレベルは接触量の増加と共に急激に増加し、微量分析に大きな支障を来す可能性が示唆された。
- 10) この残留ノイズレベルは、真空中での加熱ではほとんど減少せず、空気流通下で加熱することによって約1/10位まで減少させることが出来た。しかし、根本的にノイズレベルを下げるには加熱に加えて光照射法などを検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) P. Groner and W. Seifritz, Nucl. Technol./Fusion, 5(1984)169.
- 2) R.E. ellefson, E. Moddman and H.F. Dylla, J. Vac. Sci. Tecnol., 18(1981)1062.
- 3) K. Ichimura, k. Watanabe, K. Nisizawa and J. Fujita, Nucl. Instr. Methods Phys. Res., 226(1984)470.
- 4) W.A. Lazier and H. Adkins, J. Phys. chem., 30(1926)353.
- 5) R.P. Eischens, W.A. Pliskin, M.J.D. Low, J. Catal., 1(1962)180.
- 6) M.E. Malinowski, J. Nucl. mater., 93/94(1980)96.
- 7) V. Ya. Davydov, A.V. Kiselev and L.T. Zhuravlev, Trans. Faraday Soc., 160(1964)2254.
- 8) W. Breitung, M. Briec and H. Werle, Proc. Intern. Symp. Fusion Nucl. Technol., p. 153, April, Tokyo, Japan, (1988).
- 9) P.K. Iler, "The Colloid Chemistry of Silica and Silicate," Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, (1955).
- 10) R.P. Eischens and W.A. Pliskin, Advan. Catal., 10(1958)1.
- 11) L.H. Little, N.S. sheppard and D.J.C. Yates, Proc. Roy. Soc., A259(1960)242.
- 12) C.G. Armisted, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell and S.A. Hockey, J. Phys. Soc., 73(1969)3947.
- 13) T. Sakurai, O. Takayasu and T. takeuchi, Japan Conf. Colloid and Surface Chemistry, (1978), p. 132.

- 14) G.C. Bond, "Catalysis by Metals," Academic Press, New York, (1962), p. 229.
- 15) P.A. Sermon and G.C. Bond, Catal. Rev., 8(1972)211.
- 16) R.E. Ellefson, E. Moddeman and H.F. Dylla, J. Vac. Sci. Technol., 18(1981)1062.
- 17) K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama, H. Miyake and K. Watanabe, J. Nucl. Mater., 111/112(1982)769.
- 18) E. Stenhagen, S. Abrahaamsson and F.W. McLafferty, "Atlas of Mass Spectral Data I," interscience Pub., (1969).
- 19) T. Robert, M. Bartel and G. Offergeld, Surf. Sci., 23(1972)123.
- 20) M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamagoe and T. Seiyama, Bull Chem. Soc. Japan, 51(1978)2765.
- 21) K. Ichimura, K. Watanabe, K. Nishizawa and J. Fujita, Nucl. Instr. Methods Phys. Res., 226(1984)470.
- 22) M.E. Malinowski, J. Nucl. Mater., 93/94(1980)96.
- 23) W.O. Hoffer and J.V. Seggan, 6th Inter. Conf. on PSI in controlled Fusion Devices, pp.14-18, May, Nagoya, Japan(1984).
- 24) H. Miyake, K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Ashida, K. Watanabe, and S. Nakamura and T. Hayashi, Fusion Engineering and Design, 10(1989)417.

第 8 章 反応機構の解明へのトリチウム トレーサー法の適用

1. 緒言

水素を含む反応物が関与する反応機構の研究には、同位体を利用するトレーサー法が重要な役割をなしてきた¹⁾。水素同位体の1つであるトリチウムを反応機構解明のためにトレーサーとして用いた研究は、トリチウムの発見から約8年後の1942年にCalifornia大学のRubenらによって初めてなされた²⁾。但し、このようなトリチウムのトレーサー利用が始まる頃には、既に重水素をトレーサーとして用いる手法が報告されている³⁾。トリチウムは、重水素に比べ同位体効果が大きいことや生成物中のトリチウムの分布状態の判別が困難となるなどの欠点はあるが、測定器の向上とともに、被検気体中のトリチウム化合物が微量(約 10^{10} 個のトリチウム原子)でも検出可能となり、反応物中のトリチウム濃度をきわめて低くして生成物中のトリチウム分布を単純化できる特長を有している。即ち、トリチウムは放射性同位元素であるために取り扱いに注意を要すると言う点を除けば、重水素をトレーサーとして用いる場合にくらべて、対象とする反応系に微量加えるだけで、その反応系全体の進行を殆ど乱すことなく、水素や水素を含む反応物の動きを追跡できる有利性がある。このためにトリチウムは、今日までに重水素と同様に数多くの反応機構の研究にトレーサーとしても利用されてきた。

前章までは、金属や酸化物に対する水素同位体のみの吸着-脱離挙動について述べてきたが、本章では水素同位体の吸着過程を含む水素化反応に対して、トリチウムをトレーサーとして用いた反応機構の解明への応用例について述べ

る。エチレンの水素化反応は、工業的にも重要であるオレフィンの水素化反応の代表としてまた水素化反応の基礎研究として、これまで触媒反応の研究分野で数多くの研究者によって調べられてきた典型的な反応である⁴⁾。エチレンの水素化反応に対してNiやPtは高い水素化活性を示す金属触媒の1つである。例えば、エチレンの水素化反応の機構を検討するためになされたNi触媒によるC₂H₄とD₂との反応で、初期にはC₂H₆及びC₂H₅Dなどの重水素濃度の低い生成物が主として観測され⁵⁾、PtではC₂H₄D₂が主生成物となり⁶⁾、両金属触媒に大きな相違が見いだされた。このような触媒の違いによる反応生成物の差異は、触媒表面の吸着種の濃度差に著しく依存することを示唆し、素反応機構の研究に対する重水素の有効性が示された1例である。

このような観点より、本研究では、トリチウムをトレーサーとして用いNi、Pt及びNi-Pt合金によるエチレンの水素化反応の機構を検討した。

2. トリチウムトレーサー法によるエチレンの水素化及び交換反応の研究

微量のトリチウムを含む水素とエチレンとの反応において、水素化反応の進行とともにトリチウムがエチレン及びエタン中にどの様に分布して行くかを調べ、交換反応及び水素化反応によるトリチウム分布の水素圧依存性を調べた。

2. 1. 実験装置及び実験方法

(A) 装置:

図1は使用した反応容器の概略図である。反応容器はパイレックスガラス製で容積は約1ℓである。この反応容器は通常のガラス製真空装置に接続されており、真空排気した後の残留圧は約 5×10^{-6} Torrであった。反応容器内

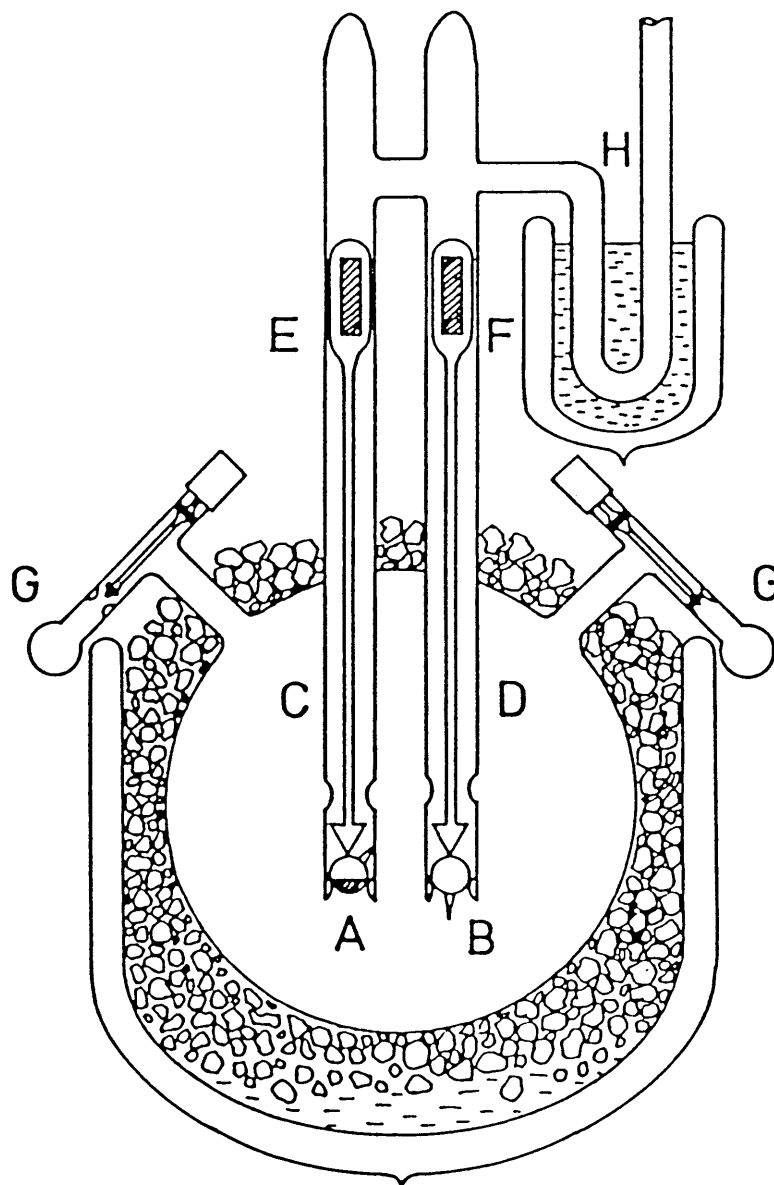


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction chamber:
 A, catalyst sealed in an ampule; B, tritium
 gas sealed in an ampule; C and D, cylinders
 having some holes; E and F, iron-rods sealed
 with glass tube; G, sampling tubes with Viton
 O-rings; H, cold trap.

の2本のガラス管内には、それぞれに約 0.5 cm^3 のガラスアンプルが保持されており、各々のアンプルには触媒及び約 40 Torr のトリチウムガス（軽水素で500倍に希釈：比放射能は $1.2 \times 10^2\text{ Ci/mol}$ ）が充填されている。これらのアンプルは外部から磁石で粉碎できるように、アンプル上部に金属片を封入したガラス棒が装備されている。反応容器の側面には反応気体を分取するために4個のサンプリング管が取り付けられている。サンプリング管の容積は約 5 cm^3 とした。尚、このサンプリング管は反応ガスを導入する前に予め真空排気を行い、反応ガスを導入する直前にこれを封じた。反応の進行割合は、反応容器に接続されたオイルマンومتر（ $1\text{ cm-oil} = 0.65\text{ Torr}$ ）または水銀マンومترで測定された圧力変化より求めた。

(B) 触 媒:

用いた粉末触媒はNi、シリカに担持したNi及びPt（Ni/SiO₂及びPt/SiO₂）並びにNi-Pt（1:1）/SiO₂の4種類である。尚、シリカに対する金属の担持率はいずれも5wt.%とした。これらの触媒の中で、Ni触媒は硝酸ニッケルから通常の方法で調製した。また、シリカに担持した触媒は、硝酸ニッケル水溶液と塩化白金酸水溶液との混合水溶液あるいはそれぞれの水溶液とシリカとの混合物より調製した。これらの混合物を湯浴上で水分を徐々に蒸発させて乾固した。次に、これを電気炉で 440°C に加熱して焼成した。得られた酸化物 100 mg を石英アンプルに入れて真空装置に接続し、 400°C で水素処理した。水素の消費がなくなった時点で真空排気を行い、アンプルを溶封した。これを反応容器内に挿入して用いた。尚、Ni-Pt/SiO₂触媒は、先の水素処理後、更に合金生成のために水素雰囲気中で 700°C 、48時間加熱した。

(C) 操作手順:

反応容器を真空排気した後、一定割合の水素とエチレンとの混合ガスを0℃に保持された反応容器内に導入した。この際の導入するエチレンの圧力は常に13 Torrとし、水素は0.5~70 Torrの範囲で変化させた。エチレンの導入後、触媒アンプルを粉砕して反応を開始した。水素化反応が約50%に到達した時点で、トリチウムアンプルを粉砕した。この後、適当な時間間隔で反応容器に取り付けられているサンプリング管を開いて分取し、反応終了後これらのサンプリング管を反応容器から切り放して分析に用いた。分取した気体の分析はラジオガスクロマトグラフィーによった。

2. 2. 結果

図2はNi触媒についてトリチウム分布の経時変化を調べた結果である。図中の●印はトリチウム化エチレン、○印はトリチウム化エタンの生成量の変化を示している。水素圧の増加と共に、トリチウム化エタンの生成速度は増大した。しかし、水素圧が4.5 Torrの場合を除いて、トリチウム化エチレンの生成速度は水素圧の増加と共に減少した。

図3は、各触媒におけるトリチウム分布を調べ、トリチウム化エタンとトリチウム化エチレンの生成速度の比 ($S = [\text{トリチウム化エチレン}] / [\text{トリチウム化エタン}]$) を求めた結果である。いずれの触媒でも水素圧の増加と共にSの値は減少し、それぞれの減少傾向はほぼ平行となった。更に、Sの値はNi > Ni-Pt > Ptの順に小さくなった。また、Ni触媒ではシリカに担持することによって、Sの値は大きくなった。

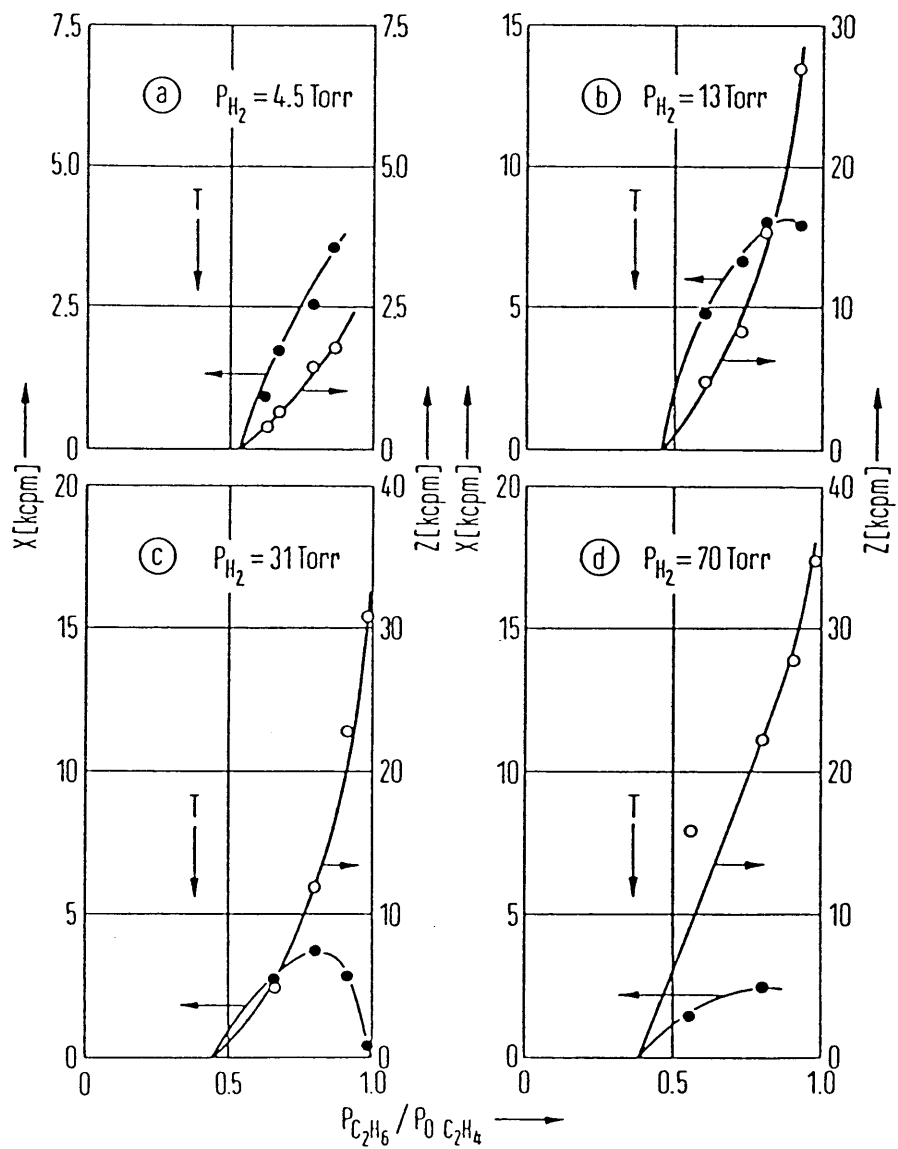


Fig. 2. Effect of hydrogen pressure for the activity of tritiated ethylene and that of tritiated ethane due to the progress of the reaction on Ni.

●: X, activity of tritiated ethylene.

○: Z, activity of tritiated ethane.

T: admission of tritium.

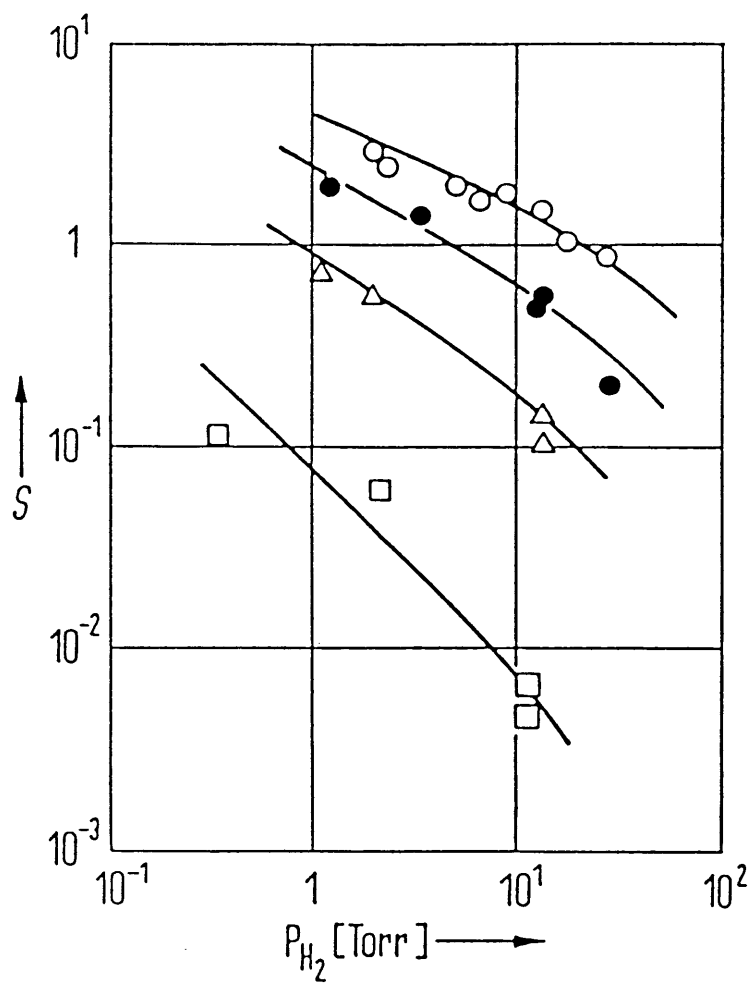
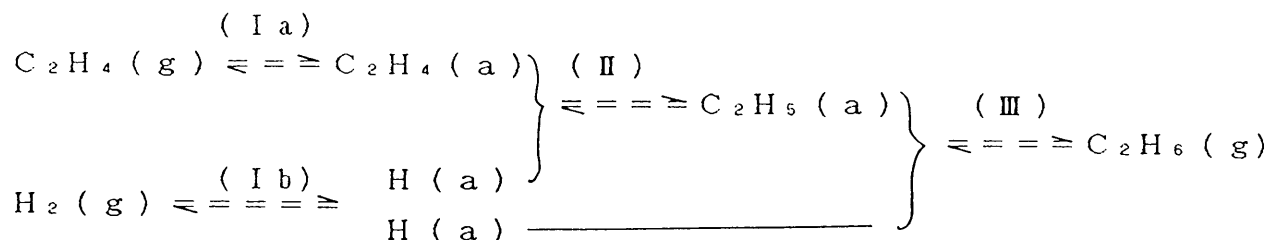


Fig. 3. The hydrogen pressure dependence of selectivity, [T-ethylene]/[T-ethane].
 ●:Ni; ○:Ni/SiO₂; △:Ni-Pt(1:1)/SiO₂;
 □:Pt/SiO₂

2. 3. 考 察

エチレンの水素化反応は、次に示すようなHorvutii-Polanyi機構で説明されている。



更に水素圧が低い場合には、次のような不均化反応の進行も考慮する必要がある。

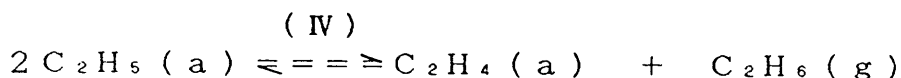


図2に示したように、水素化反応が定常的に進行しているところへ微量のトリチウムを加えた場合、トリチウム化エタン及びトリチウム化エチレンの2種類のトリチウム化合物が生成した。このことは先の反応機構で示した $\text{C}_2\text{H}_5(\text{a})$ の半水素化状態の存在を支持するものである。このようなトリチウム化合物の分子中のトリチウム原子数は1個と考えられる。即ち、反応容器中の全水素原子数とトリチウム原子数の比($\text{H}/\text{T} < 10^5$)を考慮すれば、生成物としては $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$ や $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$ のみであり、Turkevichら⁵⁾が重水素を用いて調べたときのように、同位体を2原子以上含む化合物を生成する確率はきわめて小さい。このようにトリチウムをトレーサーとした場合には生成する同位体化合物の種類を少なくできる長所があり、反応機構の解析にも有利となるであらう。

水素圧の増加にともなって、トリチウム化エタンの生成速度は増大し、逆に

トリチウム化エチレンの生成速度は減少した。このことは先の反応機構における(Ⅲ)のステップの正反応が促進され(Ⅱ)のステップの逆反応が阻害されたことを示唆する。また、図3において、いずれの触媒でもSの値が水素圧によって影響され、Pt/SiO₂に対するSの値の方がNi/SiO₂に対する値より約1/100となった。先の反応機構より明らかのように、表面の吸着水素の濃度が増大するとSの値は小さくなる。即ち、Pt表面の吸着水素の濃度はNi表面における濃度よりかなり大きいと考えられる。

Kwanによれば、粉末Niに対する水素の吸着熱は26 kcal/molで、Ptに対する吸着熱は18 kcal/molと小さくなっている^{7,8)}。しかしながら、Niに対する吸着熱は被覆率の増加と共に急激に減少し、Ptに対する値よりも小さくなっている。一方、Ptでは被覆率の影響を殆ど受けず、吸着熱はほぼ一定となっている。このことを考慮すると、反応に使用される水素の全吸着量はPtの方がNiよりも大きくなるであろう。即ち、(Ⅲ)のステップの正反応はPtの方が進行しやすくなり、Sの値が小さくなったものと考えられる。尚、エチレンの吸着量は両者ほぼ同じであり、水素に比べて過剰になっている。

シリカに担持したNiでは未担持の粉末NiよりもSの値が大きくなった。この原因の1つとして、Ni表面からシリカ表面への水素原子の拡散の寄与が考えられる。即ち、シリカ表面に拡散したトリチウム原子はエチレンの水素と交換反応を起こし、トリチウム化エチレンの生成を促進する。このようなシリカ表面での交換反応の進行は前章に示した結果からも示唆される。

3. まとめ

エチレンの水素化反応に対してトリチウムトレーサー法の適用を試み、反応機構の検討を行い以下の事が明かとなった。

- 1) 微量のトリチウムを添加した場合には、 $C_2H_5(a)$ の正反応及び逆反応から予測される C_2H_3T 及び C_2H_5T の2種類のトリチウム化合物が生成するのみである。
- 2) $[C_2H_3T] / [C_2H_5T]$ の比率は $Ni > Ni - Pt > Pt$ の順に小さくなった。また、この比率は水素圧の増加と共に減少することが知られた。
- 3) このようなトリチウム化合物の比率は、反応温度が同じでも、それぞれの触媒表面の吸着水素の濃度に大きく影響されることが知られた。

参考文献

- 1) A. Ozaki, "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis",
Kodannsha(1977).
- 2) M.B. Allen and S. Ruben, J. Amer. Chem. Soc., 64(1942)948.
- 3) J. Horiuti and M. Polanyi, Nature, 132(1933)931.
- 4) G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, New York(1962).
- 5) J. Turkevich, E. Bonner, D.O. Schissler and A.P. Irsa,
Discuss. Faraday Soc., 8(1950)352.
- 6) G.C. Bond, J.J. Phillipson, P.B. Wells and J.M. Winterbottom,
Trans. Faraday Soc., 60(1964)1847.
- 7) T. Kwan, J. Res. Inst. Hokkaido Univ., 1(1941)81.
- 8) T. Kwan, Advances in Catalysis, 6(1954)67.

第 9 章 総 括

水素同位体の同等使用による同位体効果や放射線効果に関する基礎的研究の実施並びに D-T 核融合炉における燃料としてのトリチウムの取扱い技術の確立には、従来のトレーサーレベルのトリチウム取扱い量に比べてはるかに多くのトリチウムを安全に取り扱うための技術を段階的に確立する必要がある。

このような観点より、著者は、水素同位体と材料との相互作用に関する基礎的知見を得るために、種々の金属及び酸化物に対するトリチウムの吸着-脱離挙動を調べた。その結果、10 Ci 程度のトリチウムを安全に取り扱うための技術が確立されると同時に水素同位体と種々の材料との相互作用に関する新しい知見が得られた。

なお、本研究において得られた結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) 6 種類の水素同位体分子に対する四重極質量分析計及び B-A 型電離真空計の感度 (第 4 章)

四重極質量分析計の感度は H_2 , D_2 , HT 及び DT では実験誤差の範囲内で一致することが知られた。しかし、 HD に対する感度は H_2 のそれよりも約 10 % 大きく、逆に T_2 に対する感度は約 10 % 小さくなった。同様な感度の傾向は B-A 型電離真空計についても見いだされた。即ち、 HD に対する感度は H_2 のそれよりも約 10 % 大きく、 T_2 に対する感度は約 5 % 程小さくなることが知られた。このような水素同位体に対する感度の相違は、質量分析計における質量差別の効果や水素同位体のイオン化断面積の相違によるものである。更に、四重極質量分析計の相対感度は分解能が数倍変化しても影響を受けない。即ち、同種の装置であれば本実験で得られた相対感度が適用できることが知られた。

(2) 水素貯蔵合金による水素同位体の吸蔵－脱離 (第5章)

入手状態の水素貯蔵合金の表面は H_2O 、 CO 及び微量の炭化水素で覆われており、合金の構成元素はそれぞれの金属の酸化物状態であった。水素吸蔵作用の発現をもたらす合金の活性化過程は、入手状態の合金を真空中で加熱することによって容易に得られ、この操作によって金属状態の Zr や V が表面に現れることで達成される。但し、合金の構成元素によってこの活性化温度は異なる。

水素同位体及び同位体水の吸蔵速度はいずれも各々の圧力に対して1次であった。即ち、水素同位体の吸蔵では表面での解離吸着が律速である。一方、同位体水の吸蔵では吸着水分子の解離または吸着水酸基の解離が律速である。同位体水吸蔵後の昇温により水素同位体のみが脱離した。脱離は表面での水素同位体の会合反応が律速となる2次の速度式で表された。

$Zr-V-Fe$ 合金及び $Zr-Ni$ 合金に対する水素同位体および同位体水の吸蔵や脱離の活性化エネルギーが、昇温脱離法によって求められた。 $Zr-V-Fe$ 合金に対する水素同位体の吸蔵に対する活性化エネルギーは極めて小さく、数十 cal/mol 以下であった。また、 Zr に添加する合金化元素を $V-Fe$ から Ni に変えると、水素同位体の吸蔵及び脱離の活性化エネルギーは増加するが、同位体水の吸蔵の活性化エネルギーは低下する。

同位体水吸蔵の活性化エネルギーに対する同位体効果は水素同位体に対するそれよりも大きくなった。また、同位体効果の大きさは合金化元素の違いによって大きく異なり、吸蔵過程では $Zr-Ni$ 合金の方が $Zr-V-Fe$ 合金よりも大きな同位体効果を示した。

(3) VIII族およびIB族の金属に対する水素同位体の吸着－脱離 (第6章)

Fe 単体よりも、 $Fe-Cu$ 合金の方がトリチウムの吸着量は増大した。ま

た、このようなトリチウムを吸着した試料に軽水素を添加すると、最初に表面に吸着していたトリチウム量の約10倍のトリチウムガスが気相中に見いだされた。更に、トリチウムを吸着させた後に一酸化炭素を添加すると表面のトリチウム量は著しく増大した。これらの事は、トリチウムガスの接触に際してトリチウムの溶解が容易に起こり、この溶解トリチウムは水素同位体との置換が可能であり、また反応性に富む気体との接触により、表面に拡散しうることが知られた。アルミナを担持したFeやFe-Cu合金にトリチウムを接触させた場合、アルミナの無い場合に比べてトリチウムの吸着量は増大した。即ち、Fe上にアルミナが存在する場合には、アルミナ表面もトリチウムの吸着サイトとして作用することが知られた。

純鉄に200℃でトリチウムガスを接触した後、室温から1000℃まで昇温した結果、冷間圧延材及び焼きなまし材ともに、少なくとも4つの脱離ピークが観測され、鉄中には少なくとも4種類のトラッピングエネルギーの異なるトラップサイトが存在することが知られた。これらのトラップサイトでのトリチウムの脱離の活性化エネルギーは、冷間圧延材のピーク1、2、3についてはそれぞれ13.5、18.3、4.2 kcal/mol、焼きなまし材のピーク2、3についてはそれぞれ7.4、3.4 kcal/molの値を得た。冷間圧延材で観測された低温側の大きなピーク1は、焼きなまし材では完全に消失した。即ち、このピークは転移や空孔などの格子欠陥に捕獲されたトリチウムに由来するものと考えられる。このことは、トリチウムオートラジオグラフの結果からも示唆された。一方、ピーク2はFe₄Nの析出物、ピーク3は珪素及びアルミニウムなどの介在物に起因していると推定された。

大気圧の条件下で無酸素銅電離箱、ニッケル電着電離箱及び金電着電離箱に

トリチウムガスを接触させた場合、大気中の水分量の相違によって、トリチウムの吸着挙動が異なることが知られた。また、金電着電離箱ではトリチウムガスの吸着が殆ど見られなかった。一方、同様の条件下でトリチウム水を接触させた場合には、いずれの材料でも吸着が見いだされた。更に、金電着電離箱でのトリチウム水の吸着に対する濃度依存性がヘンリー則に従っていたので、吸着トリチウム水は物理吸着の状態であることが知られた。このように物理吸着したトリチウム水は、その除去に対して通常用いられるような熱的方法ではなく、光照射法によっても除去できることが明かとなった。この方法は、装置の内部に耐熱性の低い材料を含んでいる場合、簡便で有効な除去法になり得る。

(4) 酸化物に対する水素同位体の吸着－脱離 (第7章)

Liを含むシリカやアルミナの酸化物試料に熱中性子を照射し、核反応によって生成したトリチウムはKr気流中で360℃まで加熱してもほとんど脱離しなかった。しかし、あらかじめエチレンを数Torr導入して加熱すると、T-エチレンとしてのトリチウムの脱離が見いだされた。Niを担持した同様の試料でもKr気流中ではトリチウムの脱離が見いだされなかったが、エチレンを導入した場合にはトリチウムガスをはじめとして、T-エチレン及びT-エタンなどの形でトリチウムの脱離が観測された。但し、これらのトリチウム化合物の出現温度は、アルミナ系試料の方が低かった。また、トリチウムの脱離量はNi担持の方が約10倍に増加した。エチレンの導入によりトリチウムの脱離量が大きく増加したのは、トリチウムとエチレンとの交換反応及び水素化反応が進行したためである。これに加えて、Ni上でエチレンの重合反応によって水素が放出され、表面水酸基に捕獲されていたトリチウムとの交換反応が、Niの担持によって促進されたことによるものと結論した。試料の前処理

温度を350℃と500℃の2種類で行ったが、トリチウムの放出挙動には大きな差は見いだされず、500℃処理のNiを担持した試料でT-メタンが新たに出現したことが主な相違点である。

セラトロンの原材料はZn及びTiの酸化物であり、表面にはこれらの元素の他に吸着酸素及び吸着炭素が存在していた。原材料にトリチウムを一定時間接触させて、これを加熱すると、吸着していたトリチウムの97%以上はトリチウム水蒸気として脱離することが知られた。原材料に吸着していたトリチウムを完全に除去するには500℃の加熱によって可能であることが明らかとなった。

二次電子増倍管をイオン検出器として装着した質量分析計にトリチウムガスを接触させると、気相中のトリチウム圧に一次に依存してノイズの増加が起こることが知られた。ノイズとしては電氣的零点が見かけ上正に移動するノイズレベルとノイズ幅の2種類に変化が見いだされた。これらのノイズの変化はトリチウムの壊変に伴うβ線の放出によるものであると考えられる。質量分析計にトリチウムガスを一定量接触させた後、真空排気を行ってもノイズレベルは元のレベルまで戻らず、この残留ノイズレベルは接触量の増加と共に急激に増加し、微量分析に大きな支障を来す可能性が示唆された。この残留ノイズレベルは、真空中での加熱ではほとんど減少せず、空気流通下で加熱することによって約1/10位まで減少させることが出来た。

(5) 反応機構の解明へのトリチウムトレーサー法の適用(第8章)

Ni-Pt系触媒によるエチレンの水素化反応が進行しているところへ微量のトリチウムを添加した場合、生成するトリチウム化合物としては半水素化状態の C_2H_5 (a)の正反応及び逆反応から予測される C_2H_3T 及び C_2H_5T の

2種類のみであった。更に、生成するトリチウム化合物の比率（ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{T}] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{T}]$ ）は、 $\text{Ni} > \text{Ni-Pt} > \text{Pt}$ 触媒の順に小さくなった。また、この比率は水素圧の増加と共に減少することが知られた。即ち、このようなトリチウム化合物の比率は反応温度が同じでも、それぞれの触媒表面の吸着水素濃度に大きく影響されることが知られた。

以上、本論文では水素同位体の同等使用をめざして、トリチウムの安全取扱い技術を確立するために、水素同位体と種々の金属及び酸化物材料との相互作用のなかで、特にトリチウムとの相互作用を主として調べた。しかし、核融合炉燃料としてトリチウムを使用する場合には更に多量のトリチウムを安全に取扱うことが要求される。このことに対処するためにはこれまでの知見に加えて更にトリチウムに係わる基礎技術の蓄積、システム化および大型装置での実証試験などが必要である。また、これまでの知見をもとにした水素同位体における同位体効果や放射線効果などの研究も今後精力的に進める必要がある。

謝 辞

本研究は、筆者が当初在職した富山大学文理学部理学科化学教室物理化学講座及び現在在職している同大学トリチウム科学センターにおいて行われた一連の研究成果をまとめたものである。

本論文をまとめるに当たり、御懇切な御指導と御助言を賜った名古屋大学工学部村上雄一教授に心から感謝申し上げます。

更に、本研究を進めるに当たり、富山大学トリチウム科学センター竹内豊三郎客員教授（元本学理学部教授）および同センター渡辺国昭教授には、多年にわたり、研究方針はもとより結果の解釈に至るまで多大の御指導、御鞭達を賜り衷心より感謝をささげる次第である。

又、市村憲司助手（現在熊本大学理学部）、芦田 完助手及び三宅 均技官には共同研究者として日夜労苦をともにし討論を重ねていただいた。更に、物理化学講座に在籍した数多くの学生諸氏及びトリチウム科学センターの学内共同利用者として在籍された先生方や学生諸氏にも多大の御援助をいただいた。心より謝意を表す次第である。

筆者が当初在職した物理化学講座においては、安田祐介助教授、高安 紀助手をはじめ化学教室および理学科の教職員の方々から多くの御指導と御援助を賜った。更にトリチウム科学センターの職員の方々からも数々の有形無形の御援助をいただいた。厚くお礼を申し上げます。

論文リスト

第4章

- 1) Relative sensitivities of Bayard-Alpert gauges and a quadrupole mass spectrometer for hydrogen isotope molecules.

Kuniaki watanabe, Hitoshi Miyake, and Masao Matsuyama

J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 237-241.

- 2) 四重極質量分析計及び電離真空計における水素同位体の相対感度 (速報)

三宅 均、松山政夫、渡辺国昭

真 空, 5 (1987) 237-242.

第5章

- 3) Recover and storage of tritium by Zr-V-Fe getter.

Kenji Ichimura, Masao Matsuyama, Kuniaki Watanabe, and Toyosaburo

Takeuchi

Fusion Technology, 8 (1985) 2407-2412.

- 4) Zr系合金ゲッターによる水素同位体および同位体水の吸蔵と

再放出 (速報)

市村憲司、松山政夫、渡辺国昭

真 空, 5 (1986) 364-368.

- 5) Alloying effect on the activation processes of Zr-alloy getters.

Kenji Ichimura, Masao Matsuyama, Kuniaki Watanabe

J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 220-225.

第6章

- 6) Tracer study on the dissolved hydrogen in Fe, Cu, and Fe-Cu plates.

Toyosaburo Takeuchi, Masao Matsuyama, and Masayuki Yashiki
Res. Inst. Catalysis, Hokkaido University, 28 (1980) 335-346.

- 7) 鉄中に捕捉されたトリチウムの昇温脱離挙動

草開清志、久保 孝、大岡耕之、松山政夫、渡辺国昭

日本金属学会誌, 51 (1987) 174-180.

- 8) Contamination of ionization chamber due to tritium exposure.

Masao Matsuyama, Kenji Ichimura, Kan Ashida, and Kuniaki Watanabe
Fusion Technology, 8 (1985) 2461-2466.

第7章

- 9) Capture of tritium produced by ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ reaction in silica and alumina.

Masao Matsuyama and Toyosaburo Takeuchi

Proceedings of "Tritium Technology in Fission, Fusion and
Isotopic Applications", Dayton, OHIO, (1980) p. 223.

- 10) Trap and release of tritium formed in silica and alumina.

Masao Matsuyama and Toyosaburo Takeuchi

J. Nucl. Sci. Technol., 18 (1981) 15-20.

11) Adsorption and desorption of tritium on material for secondary electron multiplier.

Kenji Ichimura, Masao Matsuyama, Kuniaki Watanabe

J. Nucl. Sci. Technol., 21 (1984) 56-60.

12) Pressure measurement in tritium atmospheres by mass spectrometer and tritium effect.

Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kan Ashida, Masao Matsuyama,

Hitoshi Miyake, and Kuniaki Watanabe

Radioisotopes, 34 (1985) 83-86.

第 8 章

13) Tritium-tracer study of catalytic hydrogenation reaction of ethylene on Ni, Pt and Ni-Pt. (Short Communications)

Masao Matsuyama, Yusuke Yasuda and Toyosaburo Takeuchi

Z. Phys. Chem. Neue Folge, 109 (1978) 113-118.