

4. 材料中のトリチウムの滞留量を知る

大矢恭久,鳥養祐二1)

静岡大学理学部附属放射科学研究施設,¹⁾富山大学水素同位体科学研究センター

(原稿提出日:2008年10月6日)

材料中のトリチウムを含む水素同位体滞留量を評価する手法として昇温脱離法(TDS)と液体シンチレーション法(LSC)を紹介する.TDS法は規則的に試料を昇温し,その際に脱離した水素同位体を質量分析器等で 測定するものであり,材料中の水素同位体の滞留量や放出挙動を明らかにする上で,勘弁かつ定量性よく測定で きる手法である.本章ではこの測定原理や測定例について紹介する.また,TDSスペクトル解析のための主要な 二つの手法についても概観する.LSC法はトリチウムから放出されるβ線を光に変換し測定する手法である が,高感度で検出可能であり,トリチウム滞留量の定量評価によく利用される.そこで測定原理とともにクエン チングやバックグラウンド評価等注意すべき点について概観するとともに,最近の測定例としてステンレス中の トリチウム滞留量評価について概説する.

Keywords:

hydrogen isotope retention, thermal desorption spectroscopy (TDS), liquid scintillation counter (LSC)

4.1 昇温脱離法

トリチウムの滞留量を明らかにするためには材料中のト リチウムの全量を測定すればよい.しかし,滞留量だけ測 定するよりも,そのトリチウムの捕捉状態や脱離挙動を間 接的に併せて明らかにできれば,研究の知見をさらに深め ることができる.昇温脱離法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)は破壊分析であるが,材料中の水素同位体 の滞留量や放出挙動を明らかにする上で,勘弁かつ定量性 よく測定できるために広く用いられる手法である[1].こ こでは昇温脱離法の実験方法および解析について簡単に概 観するとともに,最近の研究例について紹介することとす る.

4.1.1 昇温脱離法の基本概念

昇温脱離法では初期温度 T_0 ,昇温速度 β ,加熱時間 tとすると $T = T_0 + \beta t$ で試料を等速昇温加熱し,脱離してき たガス種を質量分析器等で分析するものである.他にも $1/T = 1/T_0 - \alpha t$ として加熱する手法もあるが,一般的には 等速昇温を使うことが多いのでここでは等速昇温のみを取 り扱う.放出ガス種として水素,重水素がよく取り扱われ る.この場合には質量分析器が一般的に使われるが,トリ チウムを分析する場合は比例計数管や電離箱が検出部に用 いられる.この場合には昇温脱離装置自体を真空にせずア ルゴン等のキャリアガスを流しながら測定することもあ る.昇温脱離法では水素同位体滞留量を評価するために, 材料中に滞留している水素同位体をすべて放出させる必要 があり,そのために最高加熱温度は極力高い方が望まし い.しかし実際には装置の制約により上限温度が設定さ れ,そこまでですべての水素同位体が脱離したものと仮定 して滞留量を評価することが多い.しかしすべての水素同 位体が脱離したという確証は得られないので,他の物理定 数などから上限温度が妥当か,表面などの拡散障壁の影響 があるのか等の検討が必要である.また,他の手法(液体 シンチレーション法など)を用いて,特定の条件で実験結 果が妥当なものとなるかどうか確認しておくことは大切で ある.

4.1.2 測定方法

図1に典型的な昇温脱離装置の概略図を示す.装置は試 料加熱部,測定部と真空排気系からなっている.バックグ



4. The Way to Know Tritium Retention in Materials OYA Yasuhisa and TORIKAI Yuji

authors' e-mail: syoya@ipc.shizuoka.ac.jp, torikai@ctg.u-toyama.ac.jp

ラウンドの影響を低減するために高真空排気が必須であ る. 通常はバックグランドの信号強度の2桁程度高い脱離 スペクトルが得られれば,バックグラウンドの影響は無視 できると考えられる.加熱手法は様々な手法が考えられる が,図1ではセラミックヒータを用いた傍熱加熱法を用い ている. その他にもイメージ炉などを用いた赤外線輻射加 熱法や試料に直接通電し加熱させる通電加熱法などがあ る. それぞれに長所や短所があるので実験装置を設計しな がら適切な方法を用いればよい.熱電対は試料の加熱温度 範囲によって適切なものを選択しなければならない、室温 から1000℃ 程度であればアルメル-クロメル熱電対がよく 用いられるが、さらに高温まで加熱する必要がある場合に は白金 - 白金(ロジウム)熱電対やタングステン - レニウ ム合金熱電対を選択する必要がある.昇温脱離法では温度 をいかに精度よく等速昇温させることができるかが重要な 要素となる. そのために加熱コントローラの PID 制御(比 例動作, 積分動作, 微分動作を制御する方式のこと) を適 切に設定する必要がある. 最近の加熱コントローラには複 数の PID 設定を保存できるものもあり, 温度領域やプログ ラムセグメントごとに PID の設定を選択できるものもあ る.水素同位体の脱離量を定量的に評価するためには、質 量分析器の

感度校正を行う必要がある。

最も勘弁な方法 は、標準リークを用いる方法である. リーク率が異なる標 準リークを用いることで容易に脱離速度への校正直線を得 ることができる. その他の手法については文献[2]を参考 にしていただきたい.

4.1.3 典型的な昇温脱離スペクトルの例

図2にSiC 試料に室温にて重水素イオンを種々のイオン フルーエンスで照射した際の重水素昇温脱離スペクトルの 例を示す[3].昇温速度は30Kmin⁻¹である.この昇温脱 離スペクトルを見ると,重水素照射量が低い場合には高温 側のみに脱離ピークが現れ,この高温側脱離ピークが飽和 すると低温側の脱離ピークが現れることがわかる.このこ とから,高温側での脱離ピークに起因する捕捉サイトが低 温側の捕捉サイトよりも安定であることがわかる.しか



図 2 種々の重水素イオン照射フルーエンスにおける SiC からの 重水素昇温脱離スペクトル.

し、飽和量での滞留量としては低温側のサイトの方が多い ことから、捕捉サイトの濃度の違いを反映していると考え られる.

図3には重水素滞留量の温度依存性を各種の材料でまと めたものである.通常,昇温脱離法では元素比として滞留 量を求めることはできない.このような場合には弾性反跳 粒子検出(ERD)法などの方法と組み合わせて,重水素滞 留量を規格化することが必要となる.図3ではERD法との 組み合わせにより重水素滞留量をまとめたものである.低 温ではグラファイトよりもSiCの方が滞留量は低くなる が,高温側でSiCの場合は滞留量が残ることが示されてい る.

最後に昇温脱離スペクトルを理論的なシミュレーション から求めようとしている試みもいくつかなされている.こ こでは代表的な一つとしてRedhead[1]と森田ら[4]が質量 平衡方程式を用いて昇温脱離スペクトルを求めた結果を示 す.測定した TDS 脱離スペクトルは, Redhead により,次 に示す微分式を用いて理論的に解釈されている.

$$N(t) = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = \nu_n \sigma^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{1}$$

ここで、n は脱離反応の反応次数、 σ は表面被覆(molecules /cm²)、 ν_n は速度定数、E は脱離の活性化エネルギーを示している.また、一次反応と二次反応を仮定した場合のTDSスペクトル形状の変化についても検討しており、図4にその例を示す。一方、森田らは、固体中の水素を動き得る水素と捕捉水素に分け、これらの準平衡状態を仮定し、水素の捕捉量を評価したところ、

$$\begin{aligned} \frac{C_0}{n_0} \left(1 - \frac{1}{N_t(t)}\right) &- 2\ln N_t(t) + \frac{n_0}{C_0} (N_t(t) - 1) \\ &= \frac{-2K_1}{C_0} \left(\frac{\Sigma_d}{\Sigma_T}\right)^2 t \quad (2) \end{aligned}$$

の関係を導いた.ここで $N_t(t) = n_t(t)/n_0$, n_0 は初期濃度 (滞留量), C_0 はトラップ濃度, Σ_d は脱捕獲係数, Σ_T は捕 獲係数をそれぞれ示す.この式から $N_t(t)$ の解から t に関



図3 照射温度における重水素滞留量の比較.



図4 一次反応と二次反応の解析結果例(ただし、この解析は水素の脱離ではなくてタングステンからの窒素の脱離である、Xはタングステンからの窒素の脱離の実験データを示している)[1].

して二回微分すると TDS で求めた脱離スペクトルのピー ク温度と昇温速度依存性を求めることができる.図5は森 田らが炭化タングステン中の重水素昇温脱離をシミュレー トした結果であり,他の研究者らの実験結果をよくシミュ レートできていることがわかる.これらの解析の詳細につ いては紙面の都合上割愛するが,参考文献[5]を参考にし ていただきたい.

4.2 液体シンチレーション法

4.2.1 はじめに

トリチウムはエネルギーの非常に低いβ⁻線を放出する 核種である.試料自身の自己吸収や検出器による吸収が起 きるため,β⁻線を直接検出する測定法では,トリチウムの 定量は非常に困難である.そこで,トリチウムを含む物質 を蛍光物質と適当な溶媒に溶かし,その結果生ずる発光 (シンチレーション)を測定する液体シンチレーション計測 (LSC)法によりトリチウムの定量が行われている.LSC 法はトリチウム計測法として非常に高感度な検出法であ り,トリチウムの定量のほとんどはLSC法で行われている [6,7].

図6にLSC装置の原理図を示す.検出器部分および測定 試料は、外部からの放射線と光を遮るため鉛製の遮蔽体の 中に納められている.シンチレーション検出用の光電子増



図5 炭化タングステンからの重水素昇温脱離スペクトルの解析 結果例[5].

倍管 (PMT) は1個でも十分であるが,通常は検出効率を 高くすると共にバックグラウンドノイズを低減するため, 同時計数や逆同時計測用のPMT が複数個取りつけられて いる.図6のLSC装置では、2本のPMTでシンチレーショ ンにより発生した光を電気的パルスとして検出し,同時計 数回路,積算回路を経て、マルチチャンネルアナライザ (MCA) にて計測される.このような構造により現在市販 されている LSC 装置では、トリチウムのβ⁻線により生じ たシンチレーションを 50% 以上の検出効率で測定するこ とが可能となっており、検出下限も 0.5 Bq/L 以下と非常に 低濃度なトリチウムの定量が可能である.

トリチウムの定量を行う場合,シンチレーションの検出 効率が高ければトリチウムの検出下限を下げることができ る.また検出効率は試料によらず一定であることが望まし い.しかしながら実際の測定では,測定する試料によりシ ンチレーションが効率よく検出器にまで届かず,検出効率 が低下することがある.このような検出効率の低下を消光 (クエンチング)と呼ぶ.クエンチングを起こす原因として は,試料溶液とシンチレータを混合したカクテルの含水率 増加によるシンチレーションの水への吸収や,β⁻線に よって励起されたエネルギーが蛍光物質に伝達する過程で 別の反応に使われる化学消光,溶存した酸素によりシンチ レーションが吸収される酸素消光,着色によりシンチレー ションが吸収される着色消光が知られている.

トリチウムから放出されるβ-線のエネルギーが非常に



図6 LSC 装置の概要.

低いため,測定値へのクエンチングの影響は非常に大き い.したがって,トリチウムの定量ではクエンチングをう まく制御する必要がある.クエンチングによる検出効率の 低下を補正するため,市販されているLSC 装置には試料 チャンネル比法 (SCR 法)や外部標準チャンネル比法 (ESCR 法)等の補正法が組み込まれており,試料をセット し,ボタン操作を行うだけで確からしい値を求めることが できる.しかしながら,実際の測定ではこれらの補正も完 壁ではなく,測定目的と装置特性に合わせた測定試料の作 成が必要である.

次に、トリチウムに汚染されたステンレス鋼 (SS316)を 例に取り、LSC を用いたトリチウム濃度分布の測定法とそ の結果を紹介する.

4.2.2 エッチング法を用いた SS316中のトリチウム深さ 分布の測定

トリチウムガスに SS316を曝露し,トリチウム汚染され た SS316試料を作成した[8-11]. 王水を用いたエッチング 法により求めた. 50%王水中に SS316試料を浸漬し, 所定 時間溶解後、試料を王水溶液から引き上げ、イオン交換水 を用いて洗浄し、エッチング溶液を得た.この操作を試料 が完全に溶解するまで繰り返し行った. エッチング前後で の試料の重量を計り、その変化からエッチングにより溶出 した試料の厚さを算出した. エッチング溶液中のトリチウ ム濃度はLSC装置を用いて測定した.トリチウムに汚染さ れた SS316試料のトリチウム濃度分布の測定に先駆けて、 LSC法によりエッチング溶液中のトリチウム濃度が正しく 測定できるか検討した.まず、トリチウムに汚染されてい ない SS316試料をトリチウムに汚染された試料と同様の方 法でエッチングを行い,エッチング溶液を得た.この溶液 に既知量のトリチウム水を加え, LSC で測定した. その結 果,添加したトリチウム量に対して誤差範囲の測定結果を 得ることができた. したがって, 使用している LSC 装置の クエンチング補正は十分に機能しており、エッチング溶液 中のトリチウム量の測定が可能であることを確認した. し かしながら、測定用カクテルの調整後、時間の経過ととも にカクテルが変色し、その速度はエッチング溶液量の増加 とともに速くなる傾向を示した.そこで実際の測定では, 少量のエッチング溶液をイオン交換水で希釈した後に、シ ンチレータと混合して測定した.また測定はカクテル調製 後5日以内に終わらせた.

4.2.3 トリチウムガスに曝露した SS316のトリチウムの 内部分布

図7に24%のトリチウムガスに,1.2kPa,573Kで3時間 曝露したSS316中のトリチウムの内部分布を示す[8].図の 横軸は試料表面からの厚さ,縦軸はトリチウム濃度を示し ている.図中の●は,曝露後1週間真空排気した後のトリ チウムの内部分布を示している.図に示すように表面から 深さ数µmまでには,内部に比べて約100倍の濃度のトリチ ウムが存在した.これより深い領域に注目すると,内部の トリチウム分布は比較的均一であった.エッチング法によ り曝露直後の試料のトリチウムの総量は8.5 MBqであっ た.この試料をAr気流下に室温で保持すると,トリチウム の放出が観測された[8]. 図中○は Ar 気流中に室温で60日 間保持した試料のトリチウムの内部分布を示している. 図 に示すように最表面のトリチウム濃度はほとんど変わらな いが,表面から深くなるとトリチウム濃度は急速に低下 し,表面から8μm付近で最低となった後,約100μm付近 で曝露直後のトリチウム濃度と等しくなった. 60日間に脱 離したトリチウムの総量は1.29 MBqであったのに対し,濃 度分布の減少量から求まる放出量は1.59 MBqであり,両者 の値はほぼ等しい. したがって表面から100μm付近まで のトリチウム濃度の減少は Ar 気体中へのトリチウムの放 出のためと考えられる.

図8は、1.6%のトリチウムガスを用いて、573 K、1.2 kPaの圧力で5時間曝露した試料を、アルゴン気流中で 373 K に保持したときのトリチウムの内部分布変化を示 す.図に示すように表面から約8µm までの表面層にトリ チウム濃度の高い領域が存在した.このトリチウム濃度の 高い領域は、加熱処理の前後でほとんど変化しないため、 表面層内のトラップサイトに大きな結合エネルギーで捕獲 されており、373 K 程度の温度では容易に放出されないト リチウムと考えられる.これに対し、表面層より深いバル クのトリチウム濃度は加熱時間の増加とともに減少した. その濃度分布は、表面から約8µmで最低となった後、さら に深くなるとトリチウム濃度が上昇した.このような濃度 分布は、トリチウムの放出が拡散律速の時に典型的な濃度 分布である.そこで、トリチウムの放出が拡散律速である と仮定し、濃度分布を解析した.

SS316からのトリチウムの放出が一次元の拡散モデル説明できると仮定すると、トリチウム放出後の試料内のトリ チウムの濃度分布は、次式で与えられる[9,11].

$$c(x,t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2n+1}\right) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2a} \exp\left[-\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 Dt\right] (3)$$

ここで、c₀はバルクの初期トリチウム濃度、aは試料中心 までの厚さ, t は時間, x は表面からの深さ, D は SS316中 でのトリチウムの拡散係数である.この式を用いてトリチ ウム放出後の濃度分布を実験値と等しくなるように拡散係 数の最適値を求めた.その結果を図7および図8に点線で 併せて示す. 室温におけるトリチウムの放出では,図7に 示すように拡散係数として D=3.5×10⁻¹² cm²/s の値を与 えると放出後の濃度分布を再現することができた. 同様 に、373 K では、図8に示すように拡散係数として 1.0~1.3 ×10⁻¹⁰ cm²/s 程度の値を与えるとトリチウムの濃度分布 を再現できることがわかった.図9に同様の試験を283~ 573 Kの間で行ったときの温度依存性を示す.また図には これまで報告された高温で求められたトリチウムの拡散係 数の温度依存性を併せて示す. 図からわかるように、この 値は、高温領域でなされた測定値[12-14]の室温領域への 外挿値に一致している.したがって、トリチウムが内部ま で汚染された SS316からのトリチウムの放出速度は拡散フ ラックスの大きさで近似できると言える.



図7 室温に保持した SS316 のトリチウム内部分の変化.



図8 373 K に加熱した SS316 のトリチウム内部分布の変化.



図9 トリチウムの内部分布変化から求めた拡散係数の温度依存性.

4.3 まとめ

トリチウム滞留量を知るための手法として代表的な昇温 脱離法 (TDS) と液体シンチレーション法 (LSC) について 紹介した.

昇温脱離法は試料の温度を規則的に昇温させ、その際の 脱離ガスを分析する手法である.昇温速度を変化させるこ とにより脱離の活性化エネルギーを評価でき、材料中の水 素同位体の滞留挙動を評価する際に有効な手法である.ま た、質量平衡方程式を用いた解析方法についても簡単に紹 介したので、興味ある人は文献を参考に解析を試みてもら いたい.

トリチウムに汚染された SS316を例に取り, LSC を用い たトリチウム濃度分布の測定法とその結果を紹介した.金 属・合金材料中に存在するトリチウムの濃度分布を 250 µmの深さまで求めた結果は非常に珍しい.同様にSS316の 室温近傍でのトリチウムの拡散係数を細かく求めた結果も 珍しい.これらの結果は,LSC がトリチウムの定量に対し て非常に高感度であるという特徴を生かして初めて得られ た結果である.LSC 測定は非常に簡便な測定法であり,今 後もトリチウムの定量法として主流であると考えられる. LSC の測定原理を理解し,うまく利用していきたい.

参考文献

- [1] P.A. Redhead, Vacuum 12, 203 (1962).
- [2] 広畑優子:真空 42,879 (1999).
- [3] Y. Oya, Y. Onishi, K. Okuno and S. Tanaka, Mater. Trans. 46, 552 (2005).
- [4] K. Morita and Y. Hasebe, Memoris School Eng. Nagoya Univ. 45, 57 (1993).
- [5] T. Horikawa, K. Morita and B. Tsuchiya, J. Nucl. Mater., 290-293, 428 (2001).
- [6] D.J マルコム ローズ著, 瀧幸, 松浦辰男, 泉水義大 訳:化学・生化学のための放射化学入門(学会出版セン ター, 第3版, 1989).
- [7] Operation Manual of Tri-Carb[®] Liquid Scintillation Analyzers Models 2100TR, Packard BioScience Company.
- [8] 鳥養祐二,村田大樹, R-.D. Penzhorn,赤石憲也,渡辺 国昭,松山政夫: J. Vac. Soc. Jpn. 49, 147 (2006).
- [9] 鳥養祐二,直江昭吾,赤石憲也,渡辺国昭,松山政夫: J. Vac. Soc. Jpn. 50, 187 (2007).
- [10] Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, M. Matsuyama and K. Watanabe: J. Nucl. Mater. **329-333**, 1628 (2004).
- [11] S. Naoe, Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe and M. Matsuyama, Fusion Sci. Tecnol. 54, 515 (2008).
- [12] F. Reiter, K.S. Forcy and G. Gervasini, Joint Research Center, Ispra site, Report EUR 15217 (1993).
- [13] T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, J. Nucl. Mater. 122&123, 1568 (1984).
- [14] M. Sugisaki, H. Furuya, H. Ueki and S. Ejima, J. Nucl. Mater. 133&134, 280 (1985).