

論 文

Zr-V-Fe合金による実験室規模でのトリチウムガスの供給と回収

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
*富山大学放射性同位元素総合実験室
〒930 富山市五福3190番地

Supply and Recovery of Tritium Gas by Zr-V-Fe Alloy for Laboratory Experiments

Masao MATSUYAMA, Hitoshi MIYAKE, Kenji ICHIMURA

Kan ASHIDA* and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University,
*Radio-isotope Lab., Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 25, 1986)

Abstract

Supply and recovery techniques of tritium gas (T_2) on a laboratory scale is important for experimental studies using a large amount of tritium gas. From this view point, we examined the potential of the Zr-V-Fe alloy as material for the supply and recovery of tritium gas.

The amount of tritium gas used was 5Ci in each run, and that of the alloy used was 47mg. It was revealed that the alloy was excellent for purifying tritium gas containing such impurities as ^3He , tritiated water and methane : the gas released by heating from the alloy consisted of T_2 (85%), HT (15%) and trace amounts of water and hydrocarbons.

The pressure (P) of tritium gas released from the alloy obeyed the following equation,

$$\log P = 2.7 + \log q^2 - 6300/T,$$

where q and T denote the amount of absorption and temperature, respectively. This equation agrees well with that obtained by using ultra-high vacuum systems. It indicates that the alloy is applicable to recover tritium gas from even conventional vacuum systems that are not so good.

An absorption-desorption cycle of over 40 times confirmed the durability of the alloy against residual gases mainly consisting of water and carbon monoxide.

These results indicate that the Zr-V-Fe alloy is excellent for the purification, recovery, storage, and supply of tritium gas in conventional vacuum systems.

1 緒 言

核融合反応実験装置では大量のトリチウムガスが燃料として使用される。このため、トリチウムに関する種々のデータを蓄積し、その安全取り扱い技術を早急に確立する必要がある。トリチウムの安全取り扱い技術に関する実験室規模での研究に際して、今後わが国においても1回に約100Ci (1Ci=294Torr·cm³)程度のトリチウムガスを使用する様々な実験が必要になるものと考えられる。その際、トリチウムの安全な供給一回収技術が必要不可欠である。

従来、トリチウムガスの供給一回収材としては金属ウランが用いられていた。しかし、ウランは核燃料物質であり、活性化時に微粉化あるいは空気に触れると激しく燃焼する等の欠点がある。従って、このような問題のない供給一回収材の開発が望まれている。Zr系合金はその有力候補の一つで、様々な観点からの特徴が検討、評価されている。例えば、市村らはZr-V-Fe, Zr-Ni及びZr-Alに対する活性化過程、吸蔵過程および脱離過程を表面科学的小および速度論的観点から検討している¹⁻⁴⁾。NagasakiらはZr-Co合金に関する水素の圧力-組成(P-C)等温線を測定し、水素化ウランよりも約10倍高い解離圧が得られる事を報告している⁵⁾。更に、最近では非晶質Zr系合金に対する水素吸蔵特性も調べられ、結晶状態の合金とは著しく異なったP-C等温線も報告されている⁶⁾。しかしながら、これらのZr系合金をトリチウムガスの供給一回収材として実際に使用し、性能を評価したものは極めて少ない⁷⁾。

このような観点より本研究では、低温で容易に活性化でき、水素同位体に対する排気速度の大きいZr-V-Fe合金を用いて、トリチウムガスの精製、供給あるいは回収に対する性能を調べ、実用的見地から実験室規模でのトリチウムガスの取り扱いに対する本合金の適用性を検討した。

2 実 験

Fig. 1 は、トリチウムガスの供給圧力に対する温度依存性及びトリチウムガスの吸蔵と脱離の繰り返しによる合金の性能変化を調べるために使用した装置の概略である。本装置はガラス製の高真空装置に接続されており、残留圧は通常 6×10^{-6} Torr であった。トリチウムガスの供給一回収に際して、トリチウム圧は隔膜型真空計 (MKS バラトロン: PDR-D-1, 1000 Torr ヘッド) で測定した。トリチウムガスは NEN 社製のガラスアンプル入り (5Ci) のものを Zr(70%)—V(26.6%)—Fe(5.4%) 合金に吸蔵させて使用した。トリチウムガスの供給一回収材として使用した Zr—V—Fe 合金の量は 47mg であった。この合金の活性化処理として、トリチウムガスを吸収させる前に、予め 700°C で加熱しながら 1×10^{-5} Torr まで真空排気して活性化した。なお、合金中の軽水素を十分に脱気するために活性化処理の温度を通常よりも高くした⁸⁾。トリチウムガスの供給圧力に対する温度依存性は、トリチウムを含む本合金を段階的に升温し、その時の平衡圧を真空計で測定した。また、トリチウムガスの吸蔵—脱離の繰り返し実験では、加熱によって放出されるトリチウムガスをガラスアンプルに捕集し、これを再び室温に冷却した合金に吸蔵させた。この際、装置を 6×10^{-6} Torr 以下まで真空排気し、合金の最高加熱温度は 680°C までとした。なお、トリチウムガスの純度は吸蔵—脱離サイクルの一定回数ごとにトリチウムガスをサンプリング管に採取して、Fig. 2 の装置で分析した。

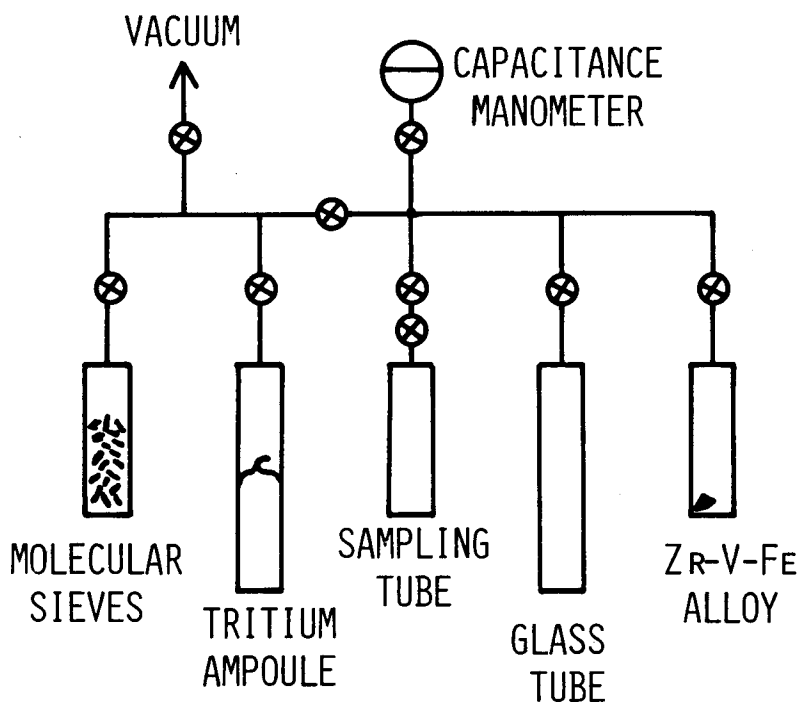


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used for supply and recovery of tritium gas.

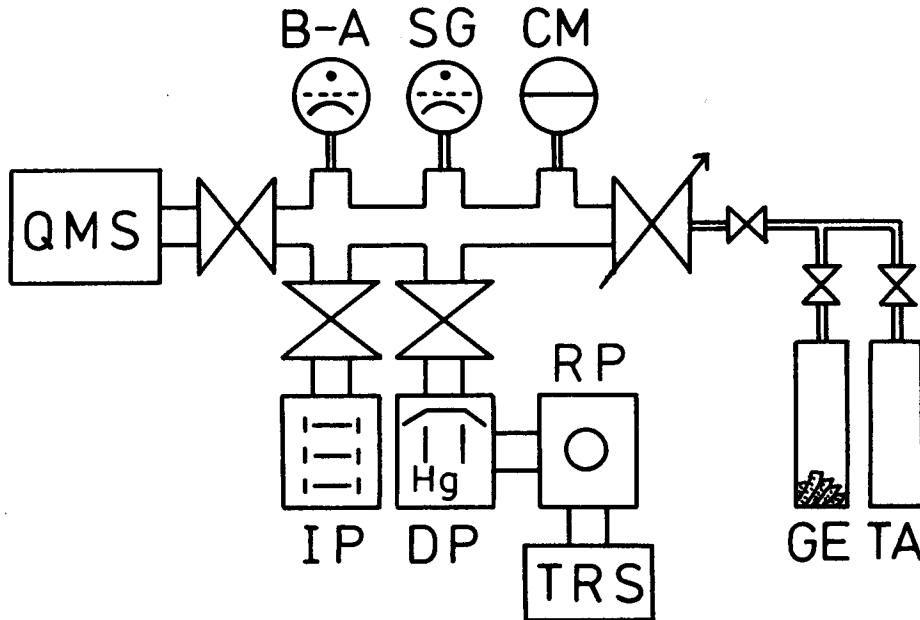


Fig. 2. Experimental apparatus used for the analysis of tritium gas. QMS : quadrupole mass spectrometer, B-A : ionization gauge, SG : Schultz gauge, CM : capacitance manometer, IP : sputter ion pump, DP : mercury diffusion pump, RP : oil-sealed rotary pump, GE : Zr-V-Fe alloy, TA : tritium ampoule, TRS : tritium removal systems.

Fig. 2 にトリチウムガスを分析するために使用した装置の概略を示す。排気系はスパッタイオンポンプ、水銀拡散ポンプ、油回転ポンプより成る。なお、油回転ポンプの排気口はトリチウム除去装置に連結されている。本装置の残留圧は通常 1×10^{-7} Torr 以下であった。トリチウムガスの分析には分圧計として四重極質量分析計 (ULVAC : MSQ-150 A), 全圧計としては B-A 型電離真空計 (ANELVA : NI-10D) を用いた。なお、分析に際して、これらの圧力計に対する水素同位体の相対感度は既報の値を用いた⁹⁾。

トリチウムガスの精製実験に際して、使用したトリチウム量および合金の前処理温度は前記と同じである。ただし、使用した Zr-V-Fe 合金の量は 30.5mg で、活性化時の真空度は 1×10^{-7} Torr とした。

3 結果および考察

Fig. 3 は、ガラスアンブルに封入された市販のトリチウムガスを直接分析装置に導入し、質量分析計で測定した一例である。バックグラウンドのスペクトルと比較すると、トリチウムガス以外に多くの不純物が含まれていることが明らかである。購入したトリチウムガスは何れもこのようなスペクトルを示した。特に、 $m/e = 3$ および 4 が主たる不純物である。ここで $m/e = 3$ のピークは HD^+ , T^+ 又はトリチウムの壊変性成物である $^3He^+$ と考えられる。但し、磁場偏向型質量分析計を用いた結果によれば、 T^+/T_2^+ の比は約 0.004 程

度であり¹⁰⁾, T^+ の寄与は少ないと考えられる⁹⁾。また $m/e=20\sim 24$ に見られるピークはトリチウム水 (HTO または T_2O) およびトリチウム化メタン (CHT_3 又は CT_4) に由来するもので有る。このトリチウム化メタンの存在はガラスアンブルにトリチウムガスを封入する前、金属性の容器に長期間貯蔵されていたことを示すものである¹¹⁾。

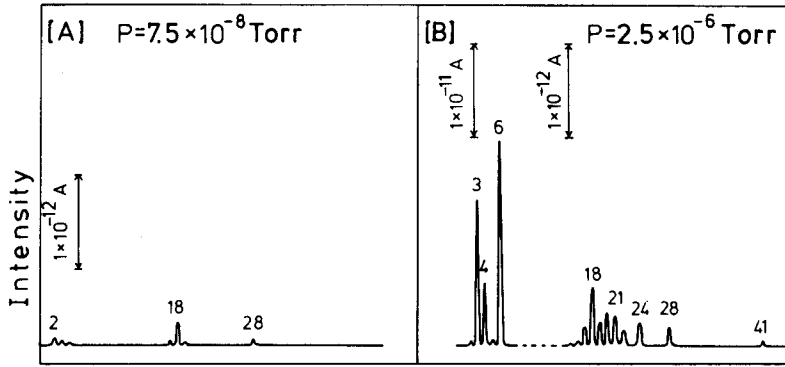


Fig. 3. Mass spectra of commercial tritium gas.

[A] : residual gas of the vacuum system, [B] : as-received tritium gas.

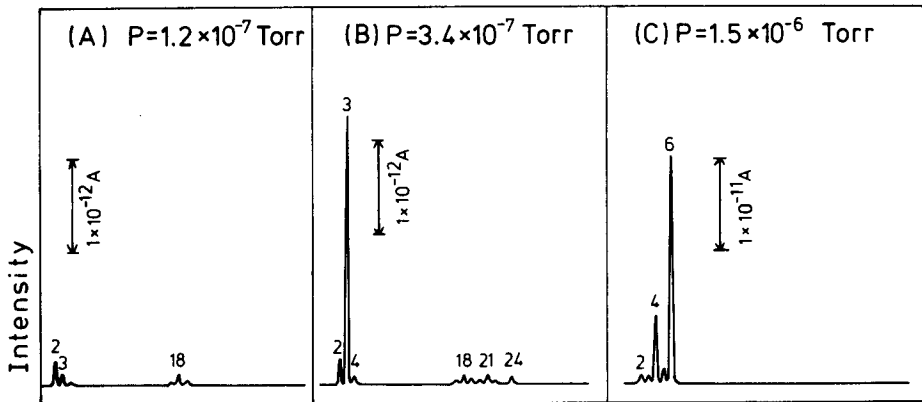


Fig. 4. Purification of tritium gas by Zr-V-Fe alloy : mass spectra of [A] residual gas of the system, [B] residual gas after the absorption by Zr-V-Fe alloy, and [C] tritium gas released from the alloy.

Fig. 4 は、このような多くの不純物を含むトリチウムガスを活性化した Zr-V-Fe 合金に吸収させたときの残留ガス (B)、合金から再放出させたときのトリチウムガス (C) を分析した結果である。(B) に示されるように残留ガスは 3He ($m/e=3$)、水及びトリチウム化メタン ($m/e=20\sim 24$) で、トリチウムガスは完全に吸収されていることが明らかである。なお、 $m/e=3$ のピークがもし HD^+ であるならば、トリチウムガスと同様に、この合金によって完全に吸収された筈である。従って、このピークは 3He に由来するものと結論できる。即ち、このトリチウムガスは製造以来かなりの年月を経ているものである。他方、(C) に示されるように、合金から再放出されたトリチウムガスは水素同位体のみとなり、

不純物としては、 $m/e = 4$ の HT のみである。この状態での水素同位体中のトリチウムの割合は約85%であった。これらの結果により、Zr-V-Fe 合金に1回吸収させるだけの簡便な操作で、トリチウムガス中の水素同位体以外の不純物を完全に除去できることが明らかとなった。

Fig. 5 は合金から再放出されるトリチウムガス圧の温度依存性を調べた結果である。図より明らかなように、トリチウム圧は温度の逆数に対して指数関数的に変化することが知られた。なお、本実験条件下では最高温度での圧力が約10Torrであった。Boffitoら¹²⁾によればZr系合金の加熱温度と水素の圧力との関係は次式で表わされる。

$$\log P = A + \log q^2 + B/T \quad (1)$$

ここで、 P は水素圧、 q は合金中の水素同位体の吸蔵量、 T は温度(K)である。また、 A 及び B は合金の種類に依存する定数である。彼らは Zr-V-Fe の合金に対する軽水素および重水素の吸蔵において、水素圧を [Pa (1 Torr = 133 Pa)], 吸蔵量を [Pa·m³/kg] で表した場合には、 A 及び B の値としてそれぞれ $A(\text{H}_2) = 2.68$, $B(\text{H}_2) = -6116$, $A(\text{D}_2) = 3.0$, $B(\text{D}_2) = -6327$ を報告している。Fig. 5 からトリチウムに対するこれらの値を計算すると、 $A(T_2) = 2.7$, $B(T_2) = -6300$ となる。 $B(T_2)$ より求めた吸蔵のエンタルピー変化は 28.8 kcal/mol となり、この値は同様の手法で求められた Boffitoらの値 (29 kcal/mol)¹³⁾ および吸蔵-脱離の正逆の反応の活性化エネルギーから求めた市村らの値 (29.3 kcal/mol)¹⁴⁾ にほぼ一致する。

Zr-V-Fe 合金をトリチウムガスの供給材として使用するには、本実験で得られた供給圧力よりも更に高い圧力が必要となる場合もある。そこで、例えばトリチウムガスを最大量近くまで吸蔵 (約100 Torr·cm³/mg-alloy) させたときの圧力を(1)式より求めると、680°Cでのトリチウム圧は約150 Torr となる。即ち、合金の量と吸蔵させるトリチウムガスとの比率および加熱温度を適当に調整することにより、本合金ではほぼ150 Torr 以下の任意のトリチウム圧を供給することができる。

他方、本合金をトリチウムガスの回収-貯蔵材として使用する場合には、その回収能力、即ち室温でのトリチウムの平衡圧が問題となる。平衡圧を求めるために、Fig. 5 より得られた A および B の値を(1)式に代入し、5Ci のトリチウムガスを含む本合金 (4200 Pa·m³/kg) に対する室温 (20°C) でのトリチウム圧を求めると、 2×10^{-14} Torr と極めて低い圧力となることが予測される。一方、回収するトリチウムガス中に不純物としてトリチウム

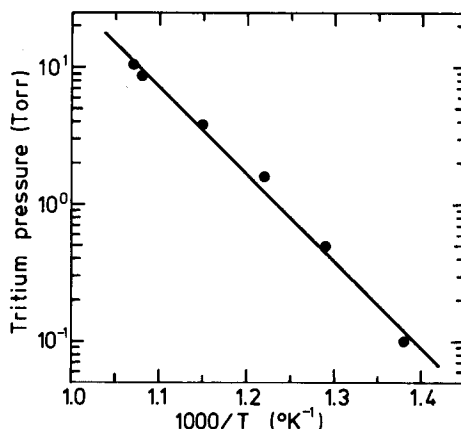


Fig. 5. Temperature dependence of the pressure of tritium gas released from Zr-V-Fe alloy.

水が含まれる場合には、トリチウム水に対する回収能力も問題となる。しかし、本合金はトリチウム水に対する排気作用もあり、例えば合金を約300℃に加熱することによってトリチウムガスの吸蔵速度の約1/10の速度が得られる。トリチウム水は解離吸着して吸蔵されるので吸蔵後のトリチウムの平衡圧はトリチウムガスの場合と同様に考えることができる。上記の室温での平衡圧をトリチウム濃度に換算すると $7 \times 10^{-5} \text{pCi/cm}^3$ となり、法律に定められている値(5pCi/cm^3)の約1/10⁵となる。即ち、トリチウムを含む本合金が突然空气中に暴露されても、放出されるトリチウム量は極めて少なく、本合金の使用によりトリチウムガスの貯蔵に対する安全性の向上が期待できる。一方、トリチウムガスの供給一回収材として現在ウランが製品化されて市販されている。トリチウムを含むウランは室温でのトリチウム圧が約 $2 \times 10^{-6} \text{Torr}$ となり、本合金の場合よりも遙かに高い圧力を示す¹⁵⁾。これらの事より、本合金がトリチウムガスの回収材としてのみならず貯蔵材としても極めて有望であると言える。

本合金の耐久性を調べるためにトリチウムガスの吸蔵—脱離を44回まで繰り返した際に供給されるトリチウムガスの純度を一定回数ごとに分析した結果をTable 1に示す。

Table 1から明らかなように、供給されるトリチウムの純度は何れの場合も約85~87%であった。なお、不純物気体は主としてHT(約15%)で、水蒸気、炭化水素などの水素以外の不純物は1%以下であった。即ち、トリチウムの純度は、最初に合金に吸蔵させたトリチウムガス中の水素同位体濃度によって決まり、本実験で使用したような真空装置でも、供給されるトリチウムの純度は真空度によって殆ど影響されないと言える。更に、この繰り返し実験における、室温でのトリチウムガスの回収に際して、トリチウムガスの吸蔵速度には大きな変化がなく、毎回供給量の99.9%以上が数分以内に回収された。また、毎回の供給圧にも変化は見られなかった。しかしながら、最初ペレット状に成型されていた合金が吸蔵—脱離の繰り返しと共に初期の形状が徐々に破壊されて粉末化した。

今後、本合金を供給—回収あるいは貯蔵材料として実用的に長期間使用できるようにするためには、貯蔵中の³Heの生成の影響、トリチウム化メタンなどの炭化水素の影響あるいは吸蔵—脱離の繰り返しによる合金の微粉化の阻止方法などを検討する必要がある。

Table 1. Variation of tritium purity by the absorption-desorption cycle.

Cycle No.	Purity
1 — 7	0.85
8 — 14	0.85
15 — 19	0.87
20 — 26	0.86
27 — 33	0.87
34 — 40	0.87
41 — 44	0.85

4 結 論

実験室規模でのトリチウム取り扱い実験におけるトリチウムガスの精製、供給、回収および貯蔵に対するZr—V—Fe合金の適用性を検討した結果、次のことが明らかとなった。

1. 水素同位体以外の³He, トリチウム水およびトリチウム化メタンなどの不純物を含むトリチウムガスを1回の吸蔵-脱離操作で容易に精製できる。
2. 必要とするトリチウム圧が150Torr以下であるならば, 合金の量と加熱温度を適当に調整することによって任意のトリチウム圧を供給することが出来る。また, 合金の繰り返し使用によっても供給されるトリチウムガスの純度には大きな変化はない。
3. 10⁻⁶Torr程度の真空度が得られる装置で本合金を繰り返し使用しても, トリチウムガスの回収能力に大きな変化は見られない。
4. ⁵Ciのトリチウムガスを含む本合金の室温でのトリチウム圧は極めて低く, ウランよりも有望な貯蔵材である。

文 献

- 1) 井上直哉, 市村憲司, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **3**(1983)33.
- 2) K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol., **A2**(1984)1341.
- 3) K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Takeuchi, Fusion Technology, **8**(1985)2407.
- 4) K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., in press.
- 5) T. Nagasaki, S. Konishi, H. Katuta and Y. Naruse, Fusion Technology, **9**(1986)506.
- 6) 青木 清, 増本健, 日本金属学会会報, **23**(1984)818.
- 7) 芦田 完, 市村憲司, 松山政夫, 井上直哉, 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, **2**(1982)69.
- 8) K. Ichimura, K. Ashida and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., **A3**(1985)346.
- 9) K. Watanabe, H. Miyake and M. Matsuyama, J. Vac. Sci. Technol., in press.
- 10) O. A. Schaeffer and J. M. Hastings, J. Chem. Phys., **18**(1950)1048.
- 11) J. T. Gill, W. E. Moddeman and R. E. Ellefson, J. Vac. Sci. Technol., **A1**(1983)869.
- 12) C. Boffito, J. Vac. Sci. Technol., **18**(1981)1117.
- 13) C. Boffito, B. Ferrario and D. Martelli, J. Vac. Sci. Technol., **A1**(1983)11279.
- 14) 市村憲司, 松山政夫, 渡辺国昭, 真空, **29**(1986)124.
- 15) W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, "Metal Hydrides" (Academic Press, New York, 1968), p.490.