小特集

核融合炉内外におけるトリチウムの回収技術

3 . 水素同位体科学研究センター - における 最近のトリチウム研究

松 山 政 夫

(富山大学水素同位体科学研究センター)

Recent Tritium Studies at the Hydrogen Isotope Research Center

MATSUYAMA Masao

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University, Toyama 930-8555, Japan

(Received 13 September 2002)

Abstract

Recently developed techniques for nondestructive measurement of tritium, separation of hydrogen isotopes , and decontamination of tritium-contaminated materials at the Hydrogen Isotope Research Center (HRC) in Toyama University were introduced. As a nondestructive measuring technique for high level tritium, β -ray -induced X-ray spectrometry (BIXS) was applied to the evaluation of elemental, oxidized, and ad/absorbed tritium, and it was concluded that this technique is fairly available for determination of tritium in gaseous, liquid, and solid states. A new separation technique by gas chromatography using the Pd-based alloy was proposed, which can be operated near room temperature. Performance of the present separation technique was examined by using a mixture of H, D, and T species. Finally, an example of the thermal behavior of tritium absorbed in stainless steel type 316 was shown.

Keywords:

safe handling techniques of tritium, nondestructive measurement of tritium, β -ray-induced X-ray spectrometry, separation of hydrogen isotopes, decontamination of tritium

3.1 はじめに

現在, 国際的な核融合研究の大きな動きとして, 国際熱核融合実験炉 (ITER) の建設サイトの選定に対する評価活動が進められており, 2003年には ITER の建設地が確定しているであろう。サイト確定後には直ちに建設に向けての活動に着手し, 実験炉の初期性能確認試験を経て, 本格的な DT 核融合実験のフェーズへと進むことになる。この際の DT 核融合実験では大量のトリチウムが使用されることになる。このような今日の状況を考慮するならば, ITER を初めとして核融合炉の安全性を議論

する際には, トリチウムの取り扱いに対する安全性確保の議論が必要不可欠である。

富山大学水素同位体科学研究センターは平成11年に設置されたが, その設置目的は, 放射性のトリチウムのみならず非放射性の重水素および軽水素の性質を明らかにするとともに, 水素同位体の機能を引き出すための学問的・技術的基盤として核融合炉工学, 材料工学および水素エネルギー科学にまたがる新しい学問分野を創設し, 次世代を担う持続可能なエネルギー源としての水素エネルギーシステムの実現に寄与することである。

author's e-mail: masao@hrc.toyama-u.ac.jp

このような設置目的のもと、各種の核融合炉材料中におけるトリチウム挙動に関する基礎データの蓄積、核融合炉システム内でのトリチウム挙動とその解明、トリチウムの基礎物性の有効利用技術およびトリチウム挙動の解明とその制御、使用済み材料からのトリチウムおよび有用資源の回収と再利用技術の研究開発、大量水素の一般的使用および核融合炉内での大量トリチウム使用ならびに各種機能材料の使用にかかわる素材循環に関する研究、等の水素同位体科学に関連する種々の研究課題が設定され、現在精力的に実施されている。

本稿では紙面の都合上、これらの研究課題のうち、トリチウムの計測技術、分離技術および除染技術等に関する最近の成果および活動状況を紹介する。

3.2 トリチウム計測技術

核融合炉環境でのトリチウム計測法の技術開発は、炉内外における燃料管理および安全性確保の観点より、重要な開発課題の一つにあげられる。計測対象となるトリチウムの物理的状態としては、気体、液体および固体状態があり、化学的状態としては元素状、水蒸気状および有機化合物等があり得る。また、測定対象となる濃度としては、環境レベル ($\sim 10^{-3}$ Bq/cm³) から無担体レベル (96 GBq/cm³) までの14桁の広範囲にわたる。このような状況の中でトリチウム濃度レベルが低い場合には、いずれの化学的・物理的状態の場合でも従来技術の適用が可能であるが、核融合炉で使用されるような高濃度を測定対象とするには従来技術をそのまま延長して適用することは困難であり、新たな高濃度トリチウム測定技術の開発が不可欠である。このような観点より、我々はトリチウムからの β 線と材料との相互作用によって発生する特性X線および制動X線に着目し、新たなトリチウム非破壊計測法の研究開発に着手した。本計測法は β 線誘起X線計測法 (β -ray-Induced X-ray Spectrometry: BIXS) と名づけられた[1]。

まず気体および液体状態のトリチウム計測に関しては、37 kBq/cm³ 程度以下のトレーサーレベルに対する従来の計測技術として、電離箱、比例計数管および液体シンチレーションカウンタ等の方法が確立されていたが、この濃度以上の計測法は新たに開発する必要があった。特に高濃度の気体状トリチウム計測に対しては、その散逸性に対する安全性を確保するために、分取等の小分け作業をせずに容器内に封入したままの状態での測定し得る計測技術の開発が要求された。

このような技術的要求に対して、BIXS法以外にも熱

量測定法[2]、無機シンチレータ法[3]および小型電離箱[4]等の各種の測定方法も検討されて技術開発された。なお、BIXS法では、制動X線の発生・取り出し窓として金蒸着膜を施したベリリウム板を適用することにより、4 kBq/cm³ から 100 GBq/cm³ レベル程度までの7桁の濃度範囲を分取することなく、そのままの状態かつ単一の検出器で、トリチウムの化学形および被検気体の全圧に関係なくトリチウム分圧を計測し得ることが明らかとなった[5]。現在では本計測法が当センターのいくつかのトリチウム取り扱い装置等に装備されて実用に供されている[6]。

BIXS法の基本的原理は、気体状態のみならず液体状態のトリチウム計測にも適用可能である。例えば、トリチウム水の濃度は通常液体シンチレーションカウンタ(LSC)で測定されるが、核融合炉環境では環境レベルのトリチウム水のみならず、高濃度のトリチウム水が発生する。トリチウム水の濃度が高くなると、LSCで測定するには、測定上限の制約から希釈あるいは分取量を少なくする等の前処理操作が必要となる。また、本測定に際しては有機シンチレータの添加が必須であり、測定後には廃液処理の困難な二次廃棄物が生ずる。この問題はトリチウム水の濃度が高くなればなるほど深刻となり、高濃度トリチウム水蒸気による被曝防止の観点からも、トリチウム水の直接測定が望まれる。

このような観点より、我々は上述の測定原理に基づくトリチウム水の直接測定装置を製作し、その性能を評価した。まず4 kBq/cm³ から 40 MBq/cm³ の濃度範囲のトリチウム水を調製し、有機シンチレータ等を加えることなく β 線誘起X線の強度とトリチウム水濃度との関係を調べた。その結果、測定範囲内において両者の間には良い直線関係があり、X線強度からトリチウム水濃度を直接評価し得ることが明らかとなった。また、高濃度トリチウム水の測定後においても、トリチウム水測定容器のメモリー効果は無視できた。本測定法によれば、トリチウム水の濃度測定に伴う廃棄物は全く生ぜず、測定操作も極めて単純かつ安全である。本試験ではバッチ式の測定に適用したが、高濃度トリチウム水が流れるようなプロセスでのインラインモニタとして適用することも可能である。

次に、固体状態のトリチウム、すなわち材料表面および内部に吸着・吸収されたトリチウム量および分布状態に関する評価は、炉内材料でのトリチウムインベントリの低減、リサイクリングの低減および透過防止等に対する対策、ならびにトリチウムプロセス材料でのトリチウ

ムの吸着・溶解・拡散等の動的挙動の評価およびトリチウムによる汚染材料の除染操作に対して必須となる。

先に述べたように、固体材料の内部に保持されているトリチウムからの β 線は、材料の構成原子との相互作用により、連続スペクトルを形成する制動X線、線スペクトルの特性X線およびオージェ電子等に転換される。但し、これらの転換様式の割合は材料構成元素の原子番号および密度に強く依存している。X線は β 線よりも遥かに透過能が大きいので、このようなX線を測定することにより、 β 線が脱出できないような深さに保持されているトリチウムも検出し得る。なお、表面近く(β 線の脱出深さより浅い領域)に保持されているトリチウムからの β 線のX線への転換率はその保持深さが表面に近づくとともに小さくなるので、表面近くのトリチウムも同時に測定するためには何らかの工夫が必要である。

トリチウムイオンを照射した材料で観測されたX線スペクトルの一例をFig. 1に示す[7]。ここで使用された材料は核融合炉第一壁材料の候補材である等方性黒鉛である。なお、基本的な照射条件は次のとおりである。照射温度は室温、イオンの加速エネルギーは1 keV、イオン電流は約1 μ A、照射時間は15分、トリチウム濃度は約0.8 %である。また低エネルギーX線測定用高純度Ge検出器

による照射試料からのX線スペクトル測定はアルゴン雰囲気で行われた。大気中での測定としなかった理由は、表面近くに保持されているトリチウムからの β 線を効率良く特性X線に転換し、その強度より表面近くのトリチウム量を評価するためである。

図より明らかなように、観測されたX線スペクトルはアルゴンの特性X線(2.96 keV)および制動X線から成っている。なお、本試料からは炭素の特性X線も放出されているが、そのエネルギーは0.277 keVで、本測定でのX線測定器の波高弁別レベル(1 keV)より低いために観測されていない。表面トリチウム量とアルゴンの特性X線強度との関係を調べるために、トリチウムの照射時間の異なる黒鉛試料を作成し、アルゴンの特性X線強度変化を測定した。その結果がFig. 2に示されている。なお、黒鉛試料中の全トリチウム量は、X線スペクトルの測定後に、黒鉛を酸素雰囲気中で燃焼することにより、照射トリチウムを水蒸気状トリチウムに変換して液体シンチレーションカウンタで測定した。アルゴンの特性X線強度は黒鉛中のトリチウム量と極めて良い比例関係にあり、比例定数は 2.5×10^{-4} counts/min Bqと求められた[7]。但し、ここで求められた比例定数は、試料から検出器までの距離、照射面積および検出器の大きさ等に依存する幾何学的効率、アルゴン中および検出器のX線入射

Fig. 1 Example of the X-ray spectra observed for graphite samples irradiated with tritium ions.

Fig. 2 Correlation between the intensity of Ar(K α) and the total amount of tritium retained in graphite.

窓材での減衰割合ならびに検出器の測定効率等に依存して変化する。すなわち、本測定法の適用によりイオン照射等で材料表面に注入・保持されたトリチウム量を非破壊に測定でき、バックグラウンドレベルを考慮すると、測定下限は約 10 Bq/cm^2 程度と見積もられる。また、黒鉛材料で測定可能なトリチウムの深さは約 1 mm である。

黒鉛材料でもトリチウム量や深さ分布が異なると X 線スペクトルの強度および形状が大きく変化する。Fig. 3は TEXTOR で DD 実験の際に使用されたリミタ用黒鉛タイルに保持されている微量のトリチウムを測定したスペクトルである。アルゴンの特性 X 線および制動 X 線強度が極めて弱く、特性 X 線強度から表面のトリチウム量は 57 Bq/cm^2 と見積もられた[8]。一方、Fig. 4は JET における DT 実験で外側のダイバータに使用されていた黒鉛タイルを測定した X 線スペクトルである。この場合には、TEXTOR の黒鉛タイルでの特性 X 線強度に比べ10万倍以上に増大し、制動 X 線強度はさらに大きく増加している。これらの X 線強度より、表面のトリチウム量は 6.3 MBq/cm^2 で、内部のトリチウムを含めた全量は 214 MBq/cm^2 と見積もられた。また、制動 X 線スペクトルのシミュレーション解析より、表面から $60 \mu\text{m}$ 程度までに99%以上のトリチウムが分布していると評価された[9]。このようなトリチウム保持および深さ分布の増大は JET 内での高濃度トリチウムの使用によるものであり、ITER でも同じ黒鉛材料を使用したとするならば同レベルあるいはこれ以上のトリチウム蓄積・深さ分布が予測される。

Fig. 4の X 線スペクトルにはアルゴンの特性 X 線以外に 5 keV 以上の領域で3本の特性 X 線ピークが出現しており、これらは Cr, Fe および Ni の金属不純物に帰属され、量的には Ni が最も多いことが知られた。すなわち、これはダイバータタイル表面に金属不純物の堆積が起こったことを示している。このような金属種の堆積は JET の真空装置用構造材料の表面原子がプラズマ粒子によってスパッタリングされ、その一部が磁力線の構造に従ってダイバータまで移動したことによると考えられる。すなわち、本計測法はトリチウム量や深さ分布のみならず、材料表面の不純物評価にも適用でき、プラズマ中での燃料粒子とともに不純物挙動の理解にも利用し得ることが示唆された。

以上、トリチウムの3種の物理的状態に対する BIXS 法の適用性を検討し、いずれの状態にも十分適用可能であることが判明した。特に、固体状態のトリチウム測定で

Fig. 3 Example of the X-ray spectra observed for ALT-II belt limiter tiles in TEXTOR. The broken line describes the background level of the present measuring device.

Fig. 4 Example of the X-ray spectra observed for the outer divertor tiles in JET.

は、現在、BIXS法が材料中での常温におけるトリチウムの拡散挙動および除染時のトリチウム挙動等を評価するための新しい測定武器として活用されている。

3.3 水素同位体分離技術

核融合炉のダイバータを經由して排出される不純物を含む水素同位体は、その有効利用および安全性確保の観点より、精製・分離して回収することが求められている。水素同位体の分離技術としては、液体窒素温度（-196℃）での同位体効果を利用した深冷蒸留法[10]、熱拡散法[11]およびガスクロマト法[12]等がある。これらの分離装置は、何れも低温設備を付加した大型の設備であり、種々の安全確保のための装置の付加が必要であり、トリチウムインベントリも大きくなる。そこで我々は常温付近で作動するようなインベントリの小さい分離技術の研究開発に着手した。

着目した分離法は水素吸蔵合金による吸収・脱離過程での同位体効果を利用する技術である。水素吸蔵合金には各種の材料があるが、常温付近で水素同位体の適当な解離圧を有し、かつ同位体効果の大きい材料としてまずPdを選択した。報告されている70℃での吸蔵等温線の一例をFig. 5に示す[13]。図より明かなように、水素化物生成領域における3種の水素同位体の平衡解離圧は大きく異なり、軽水素、重水素、トリチウムの順に解離圧が高くなる。すなわち、排ガスから回収したい成分が固相よりも気相に残留しやすいことを示している。但し、

Fig. 5 Absorption isotherms of hydrogen isotopes for pure Pd.

純Pdでは分離の操作温度を常温付近まで下げると解離圧が低くなりすぎるため、分離性能の向上には平衡解離圧を全体的に上げるための工夫が必要である。そこでPdに数%のPtを添加したPd-Pt合金粉末を調製し、平衡解離圧の温度依存性[14]および吸着・吸収速度の測定[15]ならびにこの粉末とCu粉末との混合物を内径3mmのステンレス管に充填して分離性能を調べた[16]。

Fig. 6は303 Kで測定された分離クロマトグラムの一例である[17]。なお、分離試験にはH₂D(1:1)の混合ガスを使用し、カラムからの流出気体は質量分析計で分析された。クロマトグラムより、流出成分がH₂とD₂の2成分に分かれ、最初に平衡解離圧の高いD₂が流出し、HD、H₂の順に流出してくることが知れる。このような流出順位は低温クロマトの場合とは逆の順番である。このようなクロマトグラムはHDのみのガスを分離試験に用いても同じクロマトグラムが得られる。すなわち、本試験で使用した分離カラムは連続的な分離と同位体平衡が同時進行し、分離システムの小型化に有利となる特長を有している。なお、1段の分離で回収された重水素の純度は98%以上で回収率が93%であった。分離試験の温度が室温にもかかわらず、分離状況はかなり良好であり、トリチウムを含む混合ガスにも適用可能であることが示唆された。

トリチウムを含む混合ガスを分離した試験例をFig. 7に示す[17]。使用した混合ガスの組成は、H₂:HD:

Fig. 6 Example of chromatograms for H₂-D₂ (1:1) mixture by Pd-Pt alloy.

$D_2 : HT : DT : T_2 = 41.8 : 16.2 : 41.7 : 0.14 : 0.10 : 0.02$ で、トリチウム成分は約0.3%である。なお、本試験は「100Ci トリチウム取り扱いシステム」を用いて行われ、分離温度は279 Kとし、流出気体は電離箱および熱伝導度型検出器を直列に接続して分析された。図より明らかに、 T_2 成分が500秒付近より流出し始め、 D_2 の流出とともにDTが出現し、軽水素を含む成分はすべて H_2 （一部はHD）として回収された。すなわち、H D混合ガスの試験で予測されたように、トリチウムを含む場合にはトリチウム成分が最初に流出し、6種すべての水素同位体を含む混合ガスを1回の分離操作で3種の同核分子に弁別し得ることが実証された。

現在は本分離法による大量処理のために必要となる要素技術の研究開発が進行中である。

3.4 トリチウム汚染物の除染

核融合炉においてトリチウムで汚染されたプラズマ対向材料の有効な除染法の検討は材料の再生利用およびトリチウム回収による安全性確保を考える上で基本的な問題となる。特に、ITER およびそれ以降の核融合炉のように大量かつ高濃度トリチウムが使用される炉では今後深刻な問題となり得る可能性がある。例えば、既存のDT核融合実験装置およびITER等においてはステンレス(SS)系材料が構造材料として採用されているが、本センターではその除染処理過程でのトリチウム挙動に関する基礎的データの蓄積とともに有効な除染法の実証を実施している。トリチウム汚染物に対する有効な除染技術の研究開発に関するこれまでの検討において、材料の種類および汚染状況に対応した種々の方法が提案されてきたが、それらを大別すると、加熱法[18]、光照射法[19]および同位体希釈法等に区分けされる。

ここでは最も一般的な加熱法での一例を示す。例えば、0.5 mm厚のSS-316に濃度32%の元素状トリチウムを523 Kで3時間接触させた試料を調製し、これを市販のアルゴンの気流中（水分を0.073 Pa含んでいる）で一定温度に加熱しながら残留トリチウム量の経時変化を調べたところ、Fig. 8に示すような除染曲線が得られた[20]。なお、本試験で採用したSS-316試料は購入時のままであり、現実的な材料での除染挙動を評価するために機械研磨等の特別な表面処理は施さず、化学洗浄のみがなされた。加熱温度の上昇とともにトリチウム保持量の減少速度は増大し、573 Kでは2時間で初期保持量の97%以上が除去された。この際試料表面から脱離するトリチウムの化学形は99%以上がトリチウム水であり、乾燥剤を

Fig. 7 Chromatogram for H_2 - D_2 - T_2 mixture by Pd-Pt alloy.

Fig. 8 Tritium removal curves for SS-316 in commercial argon. :353 K, :423 K, :473 K, :523 K, :573 K.

用いてアルゴン中の水分量を極端に低減すると除染速度の低下が見られた。すなわち、アルゴン中の微量の水蒸気が除染過程で何らかの役割を果たしていることが示唆された。

このような加熱による除染過程で材料内のトリチウム量および分布がどのように変化しているかを調べるために、上述のBIXS法によるX線スペクトルの変化を測定・解析した。473 Kでの加熱時に測定された例をFig. 9に示す[20]。(a)のスペクトルは加熱前で、(b)は10分加熱した後の状態である。加熱前後におけるそれぞれの特性X線強度を比較すると、 $Ar(K\alpha)$ では60%、 $Cr(K\alpha)$ では45%、 $Fe(K\alpha)$ では41%に減少していた。一方、試料内のトリチウムの残留量は90%であった。すなわち、トリチウム量の減少割合よりX線強度の減少の方が遥かに

Fig. 9 Change in BIXS spectra before (a) and after heating at 473 K for 10 min(b).

大きくなった。もし表面からの脱離が遅く、試料内のトリチウムの拡散が十分に早いならば、トリチウム残留量とX線強度の変化はほぼ同じになると期待される。しかし測定結果は全く異なり、本結果は試料内のトリチウム分布が均一に減少するのではなく、表面近くに保持されていたトリチウムが優先的に脱離することを示している。なお、このようなトリチウムの脱離速度および機構は、試料の表面状態と深いかわりがあり、今後さらに検討を継続する必要がある。

3.5 おわりに

これまでに述べた研究内容は水素同位体科学研究センターで行われている最近の研究成果の一部であり、“はじめに”で示したようにトリチウムに関する課題に対しては多くの成果が得られている。それらはセンターの研究報告および一般の学術雑誌等に報告されており、研究活動の詳細な状況はセンターのホームページ (http://www.hrc.toyama-u.ac.jp/index_j.html) にて見ることができるのでご参照いただきたい。

参考文献

- [1] M. Matsuyama and K. Watanabe, Ann. Rept. Hydrogen Isot. Res. Center, Toyama University 16, 81 (1996).
- [2] H. Kapulla and R. Heine, Fusion Technol. 28, 1020 (1995).
- [3] T. Norimatsu, M. Takagi, Y. Izawa and C. Yamanaka, J. Nucl. Sci. Technol. 23, 650 (1986).
- [4] M. Matsuyama and K. Watanabe, Fusion Eng. Des. 18, 91 (1991).
- [5] M. Matsuyama, K. Watanabe and T. Yamazaki, Fusion Technol. 28, 1045 (1995).
- [6] M. Matsuyama, T. Murai, K. Yoshida, K. Watanabe, H. Iwakiri and N. Yoshida, Proc. 10th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Oct. 14-19, Baden-Baden, Germany (2001).
- [7] M. Matsuyama, T. Murai and K. Watanabe, Fusion Sci. Technol. 41, 505 (2002).
- [8] M. Matsuyama, T. Tanabe, N. Noda, V. Philipps, K.H. Finken and K. Watanabe, J. Nucl. Mater. 290-293, 437 (2001).
- [9] M. Matsuyama, N. Bekris, M. Glugla, N. Noda, V. Philipps and K. Watanabe, J. Nucl. Mater. (in press).
- [10] R.S. Willms, R.H. Sherman, S.P. Cole, J.B. Riggs and K. Okuno, Fusion Technol. 28, 778 (1995).
- [11] T. Arita, T. Yamanishi, K. Okuno and I. Yamamoto, Fusion Eng. Des. 39-40, 1021 (1998).
- [12] G. Neffe, U. Besserer, J. Dehne, E. Hutter, H. Kissel, R. D. Penzhorn, J. Wendel and H. Brunnader, Fusion Eng. Des. 39-40, 987 (1998).
- [13] R. Lasser and K.H. Klatt, Phys. Rev. B 28, 748 (1983).
- [14] T. Yasumatsu, J.L. Wan, M. Matsuyama and K. Watanabe, J. Alloys Compd. 293-295, 900 (1999).
- [15] J.L. Wan, M. Hara, Y. Jin and K. Watanabe, Ann. Rept. Hydrogen Isotope Res. Center, Toyama University 19, 9 (1999).
- [16] K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi and S. Taguchi, J. Alloys Compd. 257, 278 (1997).
- [17] S. Ueda, Y. Nanjyou, T. Ito, K. Tatenuma, M. Matsuyama and K. Watanabe, Fusion Sci. Technol. 41, 1146 (2002).
- [18] N. Bekris, L. Doen, M. Glugla, R.D. Penzhorn and H. Ziegler, Proc. 10th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Oct. 14-19, Baden-Baden, Germany (2001).
- [19] W.M. Shu, S. Ohira, C.A. Gentile, Y. Oya, H. Nakamura, T. Hayashi, Y. Iwai, Y. Kawamura, S. Konishi, M. Nishi and K.M. Young, J. Nucl. Mater. 290-293, 482 (2001).
- [20] Y. Torikai, A.N. Perevezentsev, M. Matsuyama and K. Watanabe, Fusion Sci. Technol. 41, 736 (2002).