

化学処理法を用いた金属中ヘリウム量計測の開発

Absolute Measurements of He in Metals using Chemical Treatments

伊藤慶文^{*1}、バトチュルーン チュルーンバートル^{*1}、安田啓介^{*1}、石神龍哉^{*1}、遠藤伸之^{*2}

Yoshifumi ITO, Chuluunbaatar BATCHULUUN, Keisuke YASUDA, Ryoya ISHIGAMI, Nobuyuki ENDO

Abstract

GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometer) with the help of Chemical treatments has been applied to measure amount of helium (He) atoms in metals. Metal samples of copper (Cu) contained He atoms were prepared using a 200kV ion implantation machine. The samples were solved in 0.5cc volume of 20% nitric acid in a H type reaction tube filled with N₂ gases at 1 atmospheric pressure and He atoms in Cu metal were exhausted completely into the N₂ gases. He analysis using GC/MS reveals that the metals contained 10¹⁶ to 10¹⁷ atoms of He. The He signal intensity and He ions implanted to the metals revealed good proportional relation.

要約

化学処理併用 GC/MS 法を金属中に含まれる He 原子量計測のために適用した。He 含有金属小片サンプルの作製には、200kV イオン注入装置を使用した。容積 ~36cc(又は~9cc)の H 型反応管内の1気圧 N₂ 雰囲気中で He 含有 Cu 小片を 0.5cc の 20%硝酸水溶液に浸し溶解後、He を含むガスを採取した。GC/MS 装置で He を分析した結果、金属に含まれる He 個数が 10¹⁶ 個 ~ 10¹⁷ 個の範囲で検出された He 強度と注入した He 原子数の間には良い比例関係が示された。

緒言

不活性ガス中で最も軽い He は、通常の気体中には僅か約 5ppm(10¹⁴ 個/cc に相当)が含まれている。固体内では、なんらかの方法で、積極的に He を注入・導入しない限り、有意な量の He は存在しない。半導体分野では、He イオン注入により Si に大量の He を撃ち込み、He バブルを生成後 He が抜けて作製されるポイドに不純物を集積させ、Si 母体の純度を向上させる試みがなされている¹⁾。又、原子炉内の構造物においては、中性子が(n,α)反応により炉材中に He を発生させ、大量の He 蓄積による構造材料の劣化を引き起こす、所謂ヘリウム脆弱の問題が生じている。

原子炉内の適当な場所に、大きな(n,α)反応断面積の固体(HAFM 素子)を挿入した金属キャプセルを適当な時間設置した後、発生する He 量を計測すれば、設置位置での積算中性子量の測定が可能となる。この原理を利用して、常陽では He 蓄積型中性子フルーエンスモニタ (Helium Accumulation Fluence Monitor; HAFM)による、炉内局所場の積算中性子測定が行われている²⁾。常陽では、HAFM 素子には1MeV 以下の低・中速中性子に大きな反応断面積を持つホウ素(B)及び1MeV 以上の高速中性子に大きな反応断面積を持つベリリウム(Be)を、また、キャプセル材にはバナジウム(V)を用いている。適当な時間、炉内で中性子を照射後、キャプセルを取り出し、真空容器内でキャプセルごと加熱・蒸発させ、容器内に放出された He 個数を質量分析

¹⁾ 研究開発部・エネルギー材料グループ、²⁾ 研究開発部・生物資源グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが日本原子力研究開発機構の受託研究として実施した。

器で測定することにより、中性子の積算照射量を推定している。

HAFM 測定では、He の絶対量測定が必要とされる。He 測定の質量分析器は通常4重極質量分析計が使用される。希釈法により作製された He 密度が既知である標準ガスを用いて、4重極質量分析計の校正を行う。しかし HAFM 測定においては、キャプセルからの He 放出は密閉された真空容器内での高温加熱・蒸発法が用いられるため、サンプルからの脱ガス、及び高温状態での真空容器内からの脱ガスのために真空度が極めて悪くなり、質量分析器の正常な操作のために Ti ゲッターポンプ等の大掛かりで特殊な排気システムが必要となる。He 分析時の実験条件が大きく異なるため、HAFM では、通常はイオン注入で作製した含有 He 量の既知な金属小片を用い、HAFM 測定時と同一条件での4重極質量分析計の校正を定期的実施して、測定精度の確認を行っている。

金属(に限らず一般の固体)中に含有されている He の絶対個数を高精度で測定するには、1) 金属からなんらかの方法で全ての He を放出すること、2) He 検出系を既知の標準ガスで絶対校正すること、3) 金属からの放出ガス計測と標準ガス測定を同一条件で実施可能とすることが必要である。金属に含まれる He 原子量の高精度計測のために、同一条件で分析可能な化学処理併用 GC/MS 法の開発研究を実施した。

節に H 型反応管を用いた化学処理法による He 含有金属の融解について述べる。節に He 分析に用いた GC/MS 装置の概要、化学処理により作製した He 混入ガスの分析結果、及び考察について述べる。

・ 化学処理による金属小片の溶解

金属は酸又はアルカリ水溶液で溶解する。He の液体中の溶解度は極めて小さいため、金属に含有される He は、金属を化学的に溶解することにより、容易に放出することが可能である。密封された容器内で He 含有の金属を化学的に処理し、生成される He を含むガスを分析することにより、金属内に含まれる He の絶対量を測定することができる。

純度の高い濃硝酸中で Cu は激しく反応し短時間の内に溶解する。取り扱いの容易さを考慮し、どの程度の硝酸濃度を使用すべきかを検討した。市販されている濃度 60% の硝酸水溶液を用いた場合は、Cu は溶液中で激しく反応し、1～2 分で溶解した。濃度 30% 及び濃度 20% の硝酸水溶液を用いた場合、Cu の溶解に要する時間は～ 10 分及び～ 45 分であった。濃度 10% 及びの硝酸水溶液に対しては、Cu 小片は 2 時間経過後も完全には溶解しなかった。なお、Cu の溶解試験は全て室温で実施した。以上の試験結果より、本年度の実験を通して、Cu の溶解には濃度 20% 硝酸水溶液を使用することとした。

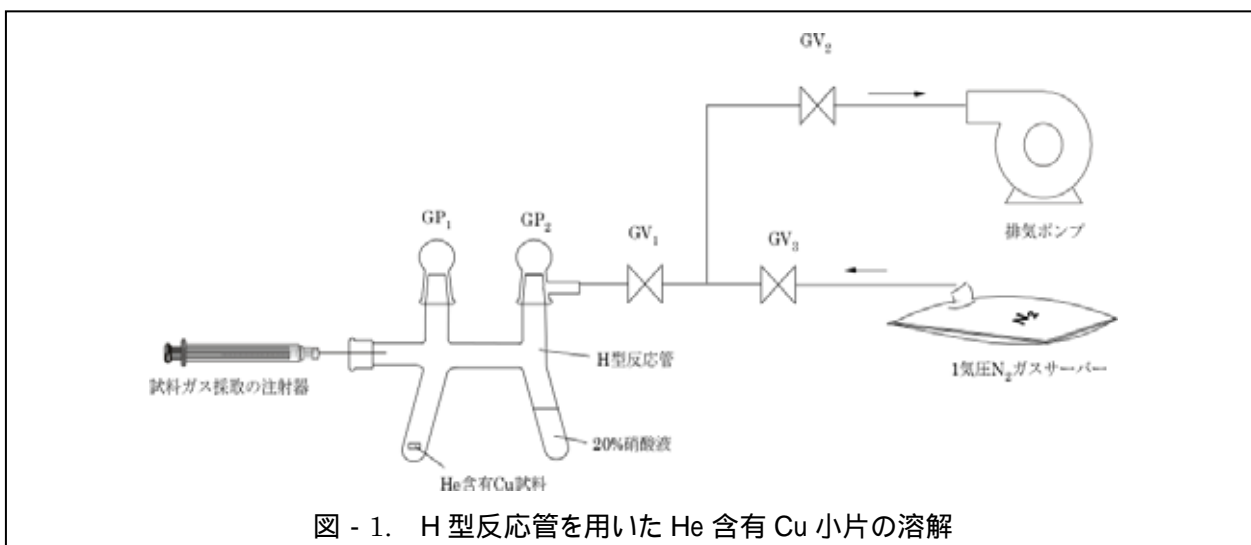


図 - 1. H 型反応管を用いた He 含有 Cu 小片の溶解

図-1に、化学処理による He 含有金属小片溶解の実験配置図を示す。He 含有金属小片の作製には、当研

究センターに設置されている 200kV イオン注入装置を使用した。金属小片には、幅 5mm、長さ 10mm、厚さ 0.1 ~ 0.2mm の銅(Cu)を用い、He 注入量を 1 つのサンプル当り $10^{16} \sim 10^{17}$ 個とした。使用したガラス製 H 型反応管の内径は 6 mm、容積 ~36cc (又は ~9cc)である。H 型反応管は、シリコン製のふた、2 つの回転可能なガラス製キャップで密封される。一方のガラスキャップ GP₁ 部より Cu 試料を挿入し、他方のキャップ GP₂ 部より 20%硝酸水溶液を H 型反応管内に入れる。硝酸水溶液の容積は 0.5 cc とした。

空気中には約 5ppm の He が含まれる。この影響を除くために、反応管内部に 1 気圧の N₂ ガス雰囲気とした。この状態で金属小片を硝酸水溶液に浸し、金属を溶解することで He を N₂ ガス中に放出させた。He 気体は、水に対する溶解度が極めて小さく、標準状態で 1 体積の水に 0.0094 体積溶けるのみである³⁾。He は硝酸水溶液内で化学結合を起こしえないので、硝酸水溶液は水と等価であり、金属から解放された He はガス中に放出される。シリコン製のふたの部分に注射針を挿入し、反応後の He を含む試料ガスを適量採取した。使用した注射器の容積は 2.5 cc であった。

Cu は濃硝酸中で反応し、Cu1モル当たり 2モルの二酸化窒素 NO₂ を発生する。0.03g の Cu がすべて溶解したとすれば、発生する NO₂ の体積は標準状態で 21.15cc である。従って、注射器内の He 濃度は、増加体積分低下する。高精度の分析においては、反応管内の現象を良い近似で成立するモデルを考慮する必要がある。然しながら、次節で述べる GC/MS 装置を用いた He 分析の利点は、検出部では He 以外のガスには何ら影響を受けないことである。熱力学を用いた解析は、今後の課題の 1 つである。

・ GC/MS 装置を用いた He 分析

化学処理により作製した試料ガス中の He の分析には、当研究センターに設置されている高分解能質量分析装置(日本電子製、JMS-700 mstation)を用いた。本装置は、通常ガスクロマトグラフィー/質量分析器(GC/MS)と呼ばれる。図-2 に GC/MS 装置の全体概念図を示す。本研究での GC/MS による He 分析には、キャリアーガスとして流速が 0.3mL/min の N₂ ガスを用い、直径 0.25 μm、長さ 50 m の キャピラリー管(内面 Film thickness、0.25um、Column No351175)を使用した。

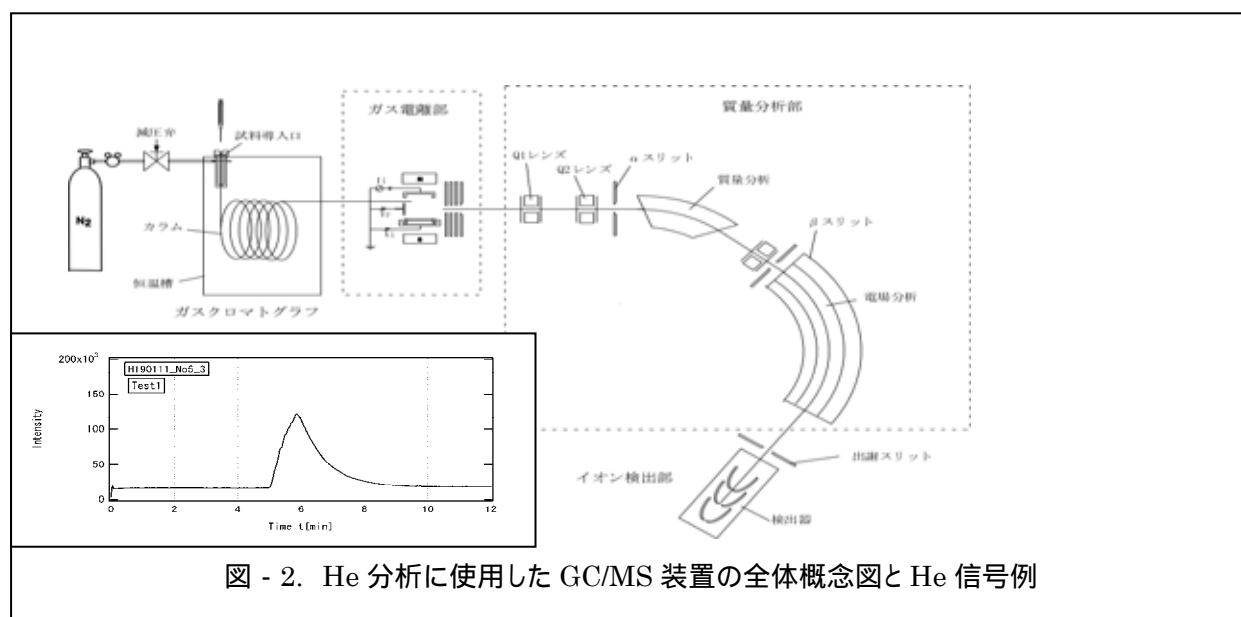


図 - 2. He 分析に使用した GC/MS 装置の全体概念図と He 信号例

図-1に示す H 型反応管を用いて作製した He 原子混入ガスを注射で採取し、GC/MS に導入した時に得られた He の信号強度の時間変化を図-2 示す。ガス導入の有無にかかわらず、定常的な He 信号が観測された。これは、真空容器内に残存する He に起因すると考えられる。ガス導入後約 5 分後に信号が急速に立ち上がり、約 6

分後に最大強度を示した後急速に減衰するパルス状の信号が得られる。定常的な He 信号を差し引いた後、パルス状の信号を時間的に積分した信号が導入 He に起因する強度であるため、これを He 信号強度と定義した。

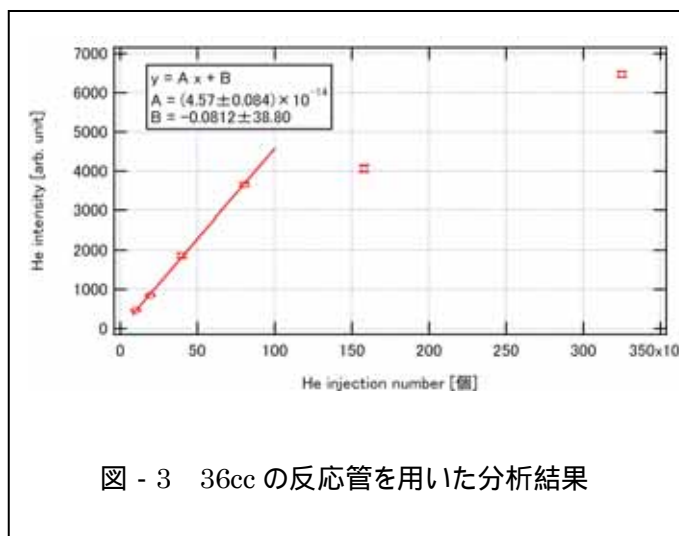


図 - 3 36cc の反応管を用いた分析結果

図-3 に、容積 36 cc の H 型反応管を使用した He ガス混入ガスの GC/MS 分析の結果を示す。本研究に使用した Cu への He イオン撃込み量は 1) $\sim 1.01 \times 10^{16}$ 個、2) $\sim 1.95 \times 10^{16}$ 個、3) $\sim 3.98 \times 10^{16}$ 個、4) $\sim 8.03 \times 10^{16}$ 個、5) $\sim 1.58 \times 10^{17}$ 個、6) $\sim 3.25 \times 10^{17}$ 個である。直線 $y = Ax + B$ に 1)~4) のデータを最小 2 乗法により当てはめた結果、 $A = (4.57 \pm 0.084) \times 10^{-14}$ 、 $B = -0.081 \pm 38.8$ であった。定めた直線の 1)~4) での値の標準偏差は 1) 32.3, 2) 27.2, 3) 22.8, 4) 42.6 であり、相対誤差(ここでは、標準偏差/平均値で定義)は、1) 7.0%, 2) 3.1%, 3) 1.3%, 4) 1.2% であった。図-3 中に、定めた直線も示した。

He 信号強度は、撃込み個数が 1×10^{16} 個から $\sim 8 \times 10^{16}$ 個において良い線型性を示した。撃込み個数が $\sim 10^{17}$ 個以上の領域では、He 信号強度はイオン注入量の増加とともに比例して増加しなかった。イオン注入によって金属内に多くの He を注入する時に形成されるヘリウムバブルが破裂し、金属から再放出されるためと考えられる。200kV イオン注入装置を用いて作製可能な Cu 金属への He 含有量の上限は $\sim 10^{17}$ 個程度と結論される。

本研究では、使用した GC/MS 装置の He に対する高精度絶対校正は実施していない。市販されている純度が既知である He ガスを希釈して標準 He ガスを作製し、金属中の He 計測と同一の実験条件で He に対する GC/MS 装置の校正が可能であり、現在その準備中である。

結語

本研究では、化学処理併用 GC/MS 法を用いて Cu 中に注入された He の計測を行った。溶解するための酸又はアルカリ水溶液を変えることにより、殆どすべての固体中に含まれる He の測定に本研究で開発した手法が容易に適用可能である。例えば、アルミニウム(Al)は、水酸化ナトリウム (NaOH) に容易に溶解するため、この水溶液を使用すれば Al 中の He 量計測も可能である。本研究で開発した化学処理併用 GC/MS 法を加熱(蒸発)・質量分析法と比較する場合、同一条件の標準ガスによる校正が困難な高融点材料に対しての適用が有効であると考えられる。

金属中の He 絶対量の計測は、中性子環境場(原子炉)での中性子積算量の推定に使用されている。通常これらを実施するには、HAFM におけるように金属の加熱・融解が可能な大掛りな真空装置を要するが、本研究で開発した手法はこれに変わる簡便な方法である。

参考文献

- 1) S.M. Myers, G.A. Petersen, et al., J. Appl. Phys. 80 (7), 3717, (1996).
- 2) 伊藤主税、関根隆、他、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 1, No1 48 (2002).7
- 3) 久保亮五、長倉三郎、他編集、岩波理化学辞典 第 4 版