

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

# ステンレス鋼中のヘリウムの分析法

An Analytical Method of Helium in Stainless Steel

1973年2月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## ステンレス鋼中のヘリウムの分析法

実施責任者 佐藤 均 ☆  
 報告者 辻 信雄 ☆☆  
 去来川 汎 人 ☆☆☆

期 間 1970年4月1日～1972年9月30日

目 的 高速増殖炉の燃料被覆管として用いられるステンレス鋼中に、高速中性子の照射によって生成するヘリウムの分析法を確立する。

要 旨 高速増殖炉の燃料被覆管としては現在主としてオーステナイト系ステンレス鋼が用いられている。将来の高速増殖炉の燃料被覆管は  $10^{23}$  n/cm<sup>2</sup> 程度の高速中性子の照射を受け、また700℃程度の高温にさらされると考えられているが、このような条件下ではステンレス鋼は (n, α) 反応により生成するヘリウムによって粒界破壊が容易となり脆化する。このステンレス鋼の脆化の問題が高速増殖炉設計上の問題点の一つとなっており、脆化の現象の正確なはあく等が必要となっている。

当分析課においては将来に予定されているステンレス鋼の照射試験に備えてステンレス鋼中のヘリウムの分析法につき検討した。

分析方法としては真空融解一質量分析法をとった。分析装置は島津製のもので、質量分析計としては maspeg-070形四重極形質量分析計と同社製MS-B形リークディテクターを用いた。質量分析計は動作動方式で用いた。

本分析装置によるステンレス鋼中のヘリウムの定量限界は0.01μgであり、試料を0.1gとったときには0.1ppm(1.4atm.ppm)まで定量できることを確認した。

- 
- ☆ 現 東海事業所ウラン濃縮部技術室
  - ☆☆ 現 東海事業所再処理建設部分析機器課
  - ☆☆☆ 現 東海事業所プルトニウム燃料部品質管理課

## 目 次

1. はじめに	1
1-1 研究の目的	1
1-2 ステンレス鋼の脆化について	1
1-3 ステンレス鋼中のヘリウム生成量	4
2. 分析方法	6
2-1 従来の研究	6
2-2 分析装置	7
2-2-1 試料融解部	8
2-2-2 ガス捕集部	11
2-2-3 ガス分析部	11
2-2-4 標準ガス導入部	15
2-3 検討実験	15
2-3-1 質量分析計の測定条件	15
2-3-2 オリフィスのリーク速度	22
2-3-3 分析装置の到達圧力, ガス発生量	22
2-3-4 各種ガスの感度	25
2-3-5 ヘリウムの検量線, 定量限界, 定量精度	26
2-4 分析操作	30
2-5 分析例	33
3. まとめ	34

## 1 はじめに

### 1-1 研究の目的

現在、世界の主要国で高速増殖炉の開発が進められている。わが国においても高速実験炉「常陽」の完成が48年度に、高速原型炉「もんじゅ」の完成が52年度に予定されている。

高速増殖炉の燃料被覆管は、高速増殖炉においては高比出力と高燃焼度が要求されるために、多量の高速中性子 ( $10^{23}$  n/cm<sup>2</sup>程度) の照射を受け、また700°C程度の高温にさらされる。被覆管材としてはオーステナイト系ステンレス鋼が主として用いられているが、ステンレス鋼は高速中性子の照射を受けることにより、内部にヘリウムを生成し、高温においてこのヘリウムが粒界に集まるために、ステンレス鋼は粒界破壊が起りやすくなり、引張伸び、クリープ強度、疲労強度などが大巾に低下する。このステンレス鋼の脆化の問題が高速増殖炉設計の上での問題点の一つとなっており、脆化の現象の正確な把握、ステンレス鋼の改良、他合金の開発等が必要となっている。

当事業団においては将来高速実験炉「常陽」を使用してステンレス鋼の照射試験が予定されており、ステンレス鋼中のヘリウムの分析が必要になると考えられる。

本研究は高速増殖炉開発本部の依頼により、中性子照射されたステンレス鋼中のヘリウムの分析法を確立することを目的として行なわれた。

### 1-2 ステンレス鋼の脆化について

高速中性子の照射によるステンレス鋼の機械的性質の変化の様子とその機構については多くの研究者により続けられている。それらの報告のうち1970年の初頭以前のもは当事業団からの委託文献調査「高速炉用ステンレス鋼に関する調査」のI部<sup>(1)</sup>、2部<sup>(2)</sup>に網羅されている。

ステンレス鋼が(というより金属材料が)高速中性子の照射を受けることにより、多数の原子が格子位置からはじき出され、さらにはじき出された原子によって二次的な原子のはじき出しが行なわされるので、金属中に多数の格子欠陥(格子間原子・空孔などの点欠陥、点欠陥集合体、希薄体、転位ループ、変位スパイクなど)が作られる。またステンレス鋼を構成する核種と高速中性子との(n, α)反応によって、ステンレス鋼中にヘリウムが生成し、さらにまた炭化物、窒化物の析出など金属組織の変化も起る。

ステンレス鋼の中に作られた格子欠陥は転位の運動を妨げるので、ステンレス鋼の引張強度を大きくし、引張伸びを減少する。また(n, α)反応により作られたヘリウムは金属中の溶解度が小さいため析出し気泡を作り、低温においては結晶中であって転位の運動を妨げ引張強度の増大、伸びの減少をもたらすが、照射温度、照射後の焼鈍温度、あるいは試験温度が高くなると、温度勾配、応力勾配より力を受けて移動し、結晶粒界に析出し、粒界破壊の傾向を助長する。このためステンレス鋼の引張伸び、クリープ破断時間、低サイクル疲労強度が減少する。また中性子照射によってる16ステンレス鋼中に析出するε相は、Kramerら<sup>(3)</sup>によると、粒界破壊を促進する。

Weirら<sup>(4)</sup>の指摘によると、ステンレス鋼の融点を $T_m^0$  Kとすると中性子照射によって、 $T < 0.40 T_m$ の低温領域では格子欠陥が主たる原因で強度の増大、伸びの減少が起る。 $0.40 T_m < T < 0.55 T_m$ の中間温度の領域では、格子欠陥がポイドと転位ループになり、このポイドと転位ループによって強度が大きく増加し、伸びも大きく減少する。 $T > 0.55 T_m$ の高温領域では、原子の自己拡散が激しくなるため格子欠陥が消滅するが、ヘリウム気泡の粒界への移動は速くなる。このため強度の増加はないが、伸びの減少が起る。なおステンレス鋼の融点は約 $1,400^{\circ}\text{C}$  ( $1,673^{\circ}\text{K}$ )であるので、 $0.40 T_m$ ,  $0.55 T_m$ はそれぞれおおよそ $669^{\circ}\text{K}$  ( $369^{\circ}\text{C}$ ),  $920^{\circ}\text{K}$  ( $647^{\circ}\text{C}$ )である。

中性子照射による機械的性質の変化の程度は、組成、熱処理の様子、結晶粒の大きさ、照射温度、中性子量、中性子スペクトル、焼鈍の条件、試験温度等により当然変ってくるが、ほぼ図1～図4に示すような様子で機械的性質が変化する。

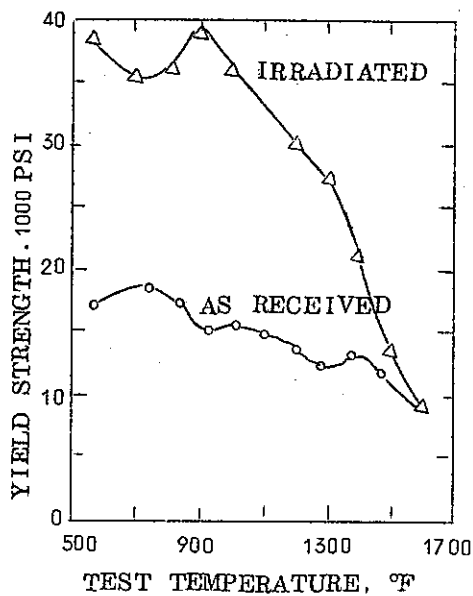


図1 中性子照射による304ステンレス鋼降伏強さ変化<sup>(5)</sup>

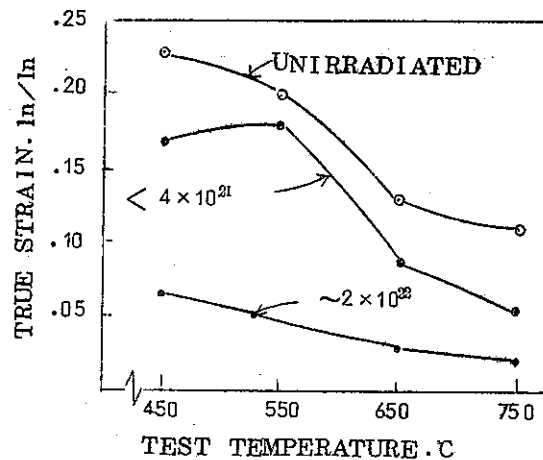


図2 中性子照射による304ステンレス鋼の引張伸びの変化<sup>(6)</sup>

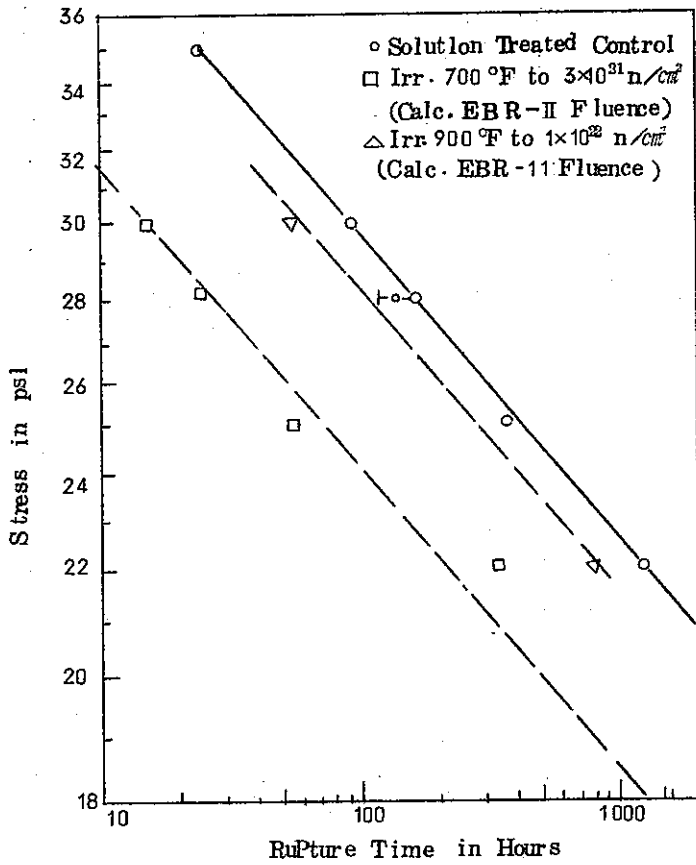


図3 中性子照射による316ステンレス鋼のクリープ破断強さの変化<sup>(7)</sup>

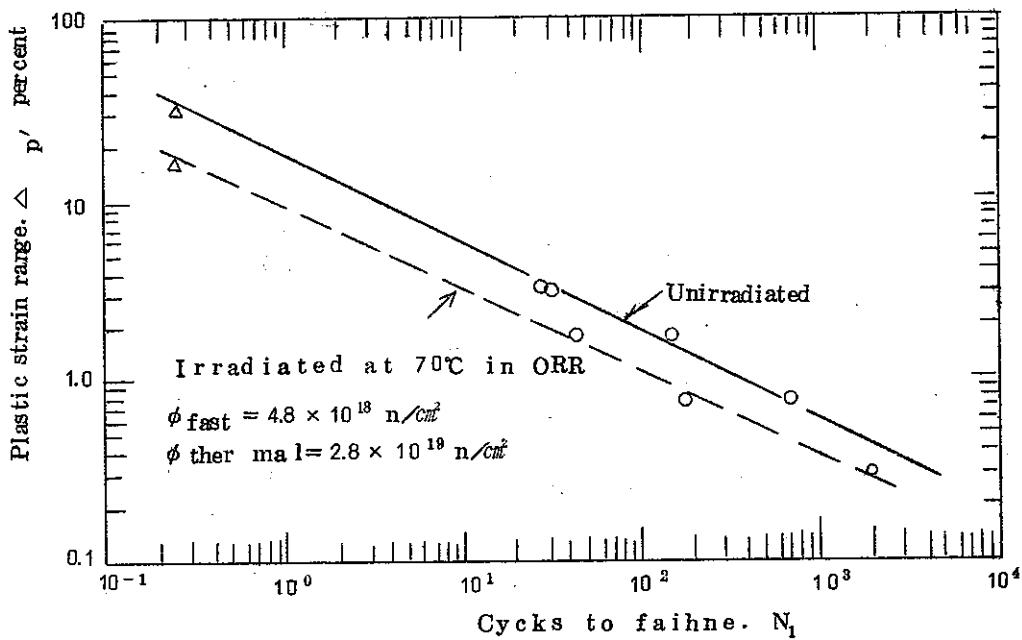


図4 中性子照射による316ステンレス鋼の疲労度の変化<sup>(8)</sup>

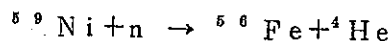
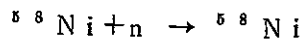
なおヘリウム量の機械的性質に対する影響についての報告としては合金中の $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ の比を変えて行なったものがある<sup>(9)</sup>。またKramerら<sup>(3), (10)~(14)</sup>, 長崎ら<sup>(15)</sup>は $\alpha$ 線を照射することによりステンレス鋼中にヘリウムを定量的に注入し、ヘリウム量による機械的性質の変化とその機構につき検討を行なっている。Kramerらの実験によると700°Cにおいて伸びは1.5 atm. ppmのヘリウムにより約1/2にまた40 atm. ppmのヘリウムにより約1/3に減少し<sup>(13)</sup>, またクリープ破断時間は40 atm. ppmのヘリウムにより約1/4に減少している<sup>(14)</sup>。

### 1-3 ステンレス鋼中のヘリウム生成量

熱中性子照射の場合ステンレス鋼中に生成されるヘリウムの主たる部分は $^{10}\text{B}$ の $(n, \alpha)$ 反応によるものである。これに対し高速中性子照射の場合, $^{10}\text{B}$ の $(n, \alpha)$ 反応断面積が中性子エネルギーの1/2乗に反比例して減少し、かわって吸熱 $(n, \alpha)$ 反応, 高い励起状態の複合核を通過のみ起る発熱 $(n, \alpha)$ 反応が起るようになり, ステンレス鋼を構成するほとんど全ての核種がヘリウムの生成源となる。

Alterら<sup>(16)</sup>は微分反応断面積のわかっているものについては数値計算により, その他の核種については実測あるいは内挿・外挿の手法により, 各核種の核分裂スペクトル平均断面積を求め, これと各元素の天然の同位体比より $10^{16} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の核分裂スペクトル中性子束を2年間( $6.31 \times 10^{28} \text{ n/cm}^2$ )照射したときに各元素から生成するヘリウム量, 水素量を求めた。さらに彼らはこれらの数値と合金の組成より316ステンレス鋼等いくつかの合金中に生成するヘリウム量, 水素量を求めた(表1)。

同様の計算はPino<sup>(17)</sup>, Scherrerら<sup>(18)</sup>, Bauerら<sup>(19)</sup>, Dudeyら<sup>(20)</sup>により, いろいろの中性子スペクトル, いろいろの合金につき試みられている。これらの計算においてはより正確な断面積の値を用いるようそれぞれ努力がなされている。またBauerら, Dudeyらはヘリウム生成量の実測をも行ない計算値との比較を行なっている。Dudeyらの結果によると計算値と実測値はほぼ良く一致しているが, Bauerらの結果においては高照射量の試料において



の反応により $^{58}\text{Ni}$ より異常に多量のヘリウムが生成するため, 彼らが計算した値より数10倍大きい実測値が得られている。

ステンレス鋼中のヘリウム生成量に関する, 彼らたちの計算と実測の結果をまとめたものが表2である。



表1 高速中性子照射による各種合金における水素,  
ヘリウム生成量<sup>(16)</sup>

中性子束:  $1.0^{16} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$

照射時間: 2 year

材 料 料	水素生成量 (atm・ppm)	ヘリウム生成量 (atm・ppm)
316ステンレス	7,600	380
304ステンレス	6,900	350
ニオブ	1,100	70
バナジウム-10%チタン	770	140
バナジウム-20%チタン	920	175
ジルカロイ2	350	175

表2 中性子照射によるステンレス鋼におけるヘリウム生成量

材 料	原 子 炉	中 性 子 照 射 量 ( $10^{21} \text{ n/cm}^2$ )		ヘリウム生成量 (atm.ppm)			報 告 者
		熱 中 性 子	高速中性子	計 算 値	実 測 値		
316SS	核分裂スペクトル		630	380			Alterら (1965)
304SS				350			
304SS	ATR	86 (E<0.18MeV)	61	502			Pino (1967)
	FFTF	0.017 (E<0.18MeV)	660	150			
316SS	EBR-II	1900 (E<1MeV)	630	320, 84, 170			Scherrerら (1969)
304SS				320, 83, 140			
316SS	核分裂スペクトル	250 (E<1MeV)	630	320, 320, 650			
304SS				320, 320, 530			
304SS	EBR-II	88		13.6	16.6	17.0	Dudeyら (1970)
		51		6.0	10.86	10.88	
348SS	ETR	3.7 (E<1MeV)		3.3	10.8	23.5	Bauerら (1971)
		5.0 (E<1MeV)		4.4	11.7	37.2	
		23~42 (E<1MeV)		21	18.0	19.17	
347SS		33~62 (E<1MeV)		30	24.1	20.16	

## 2. 分析方法

## 2-1 従来の研究

金属中の希ガスの分析は通常、真空融解—質量分析法で行なわれている。本法においては

- (1) 真空融解炉で試料を加熱融解し希ガスを抽出する。
- (2) 抽出した希ガスを捕集する。
- (3) 捕集した希ガスの精製を行なう。
- (4) 質量分析計により希ガス量を測定する。

の過程により分析が行なわれる。

試料の加熱融解には電気炉あるいは高真空高周波炉が用いられる。希ガスの精製はカルシウム炉，チタン炉，酸化銅—銅炉，ドライアイス—アセトントラップ等に希ガスを含むガスを通し，希ガスと共存している窒素，酸素，水素，炭化水素，気体酸化物，気体硫化物，水分等を除去することにより行なう<sup>(21)</sup>。なおマンメーターなどを用いて定容測圧式で希ガス量を求める場合には希ガスの精製は必ず行なわねばならないが，質量分析計により定量を行なう場合には必ずしも必要でない。

ガスの分析方法として，質量分析計による方法は，感度が他の方法よりすぐれている，他ガスと共存している状態でも目的ガスの分析ができる，同位体比の測定が可能であるなどの長所を持っている。質量分析計により希ガスの定量を行なう場合，試料希ガスの量に応じて動作方式，準静作動方式，静作動方式のいずれかがとられる<sup>(22)</sup>。動作方式というのは試料気体が多量にある場合に用いられる方法でイオン化室と分析管の排気を行ないながらガスだめよりイオン化室へ試料気体を一定量ずつ流し込みながら分析する方法である。準静作動方式はイオン化室と分析管および排気系の間細いスリットを設けてイオン源の排気を若干悪くした状態でイオン源へ試料ガスを流し込んで分析する方法であり，クリプトン，キセノンの分析では $10^{-2}$  ml $\sim$  $10^{-3}$  ml STP (0°C, 1気圧での気体の体積)の試料量のときに，ヘリウムの分析の場合にはその数10分の1の試料量のときに用いられる。静作動方式というのは試料気体がこれより少ない場合に用いられる方法で，イオン化室と分析管の排気を完全に止めて分析を行なう方法である。

Farrarら<sup>(23)</sup>は真空融解—質量分析法により1~10 mgの金属中に含まれる0.01 atm $\cdot$ ppmのヘリウムの分析を3%以下の精度で行なったと報告している。またDudeyら<sup>(20)</sup>はFarrarらの方法により10 mg程度の金属中に含まれる0.0001 atm $\cdot$ ppmのヘリウムの分析が可能であったと報告している。Farrarらの分析法の大略は以下のとおりである。

- (イ) ガス抽出系 : タングステン製ヘリックス炉
- (ロ) ガス精製系 : ジルコニウム—チタン合金炉

- (イ) 質量分析計 : 曲率半径 2 inch, 偏向角  $60^\circ$  の Nier 型  
検知器 : 二次電子増倍管  
作動方式: 静作動方式

(ニ)  $^3\text{He}$  を用いた同位体希しやく法

ステンレス鋼中のヘリウムの分析の例としては前出の Bauerら<sup>(19)</sup>の報告, D u d e y らの報告がある。彼らたちは ppm オーダーのヘリウムを真空融解-質量分析法で定量し, 計算から求めた予想値と実測値の比較を行なっている。

## 2-2 分析装置

ステンレス鋼中のヘリウムの分析法を確立するにあたり, 筆者らも真空融解-質量分析法を採用した。なお当初 (n, p) 反応で生成する水素との同時定量を目標としたため, ヘリウムの精製を行わずに, またそのため質量分析計は動作動方式で実験を進めることにした。分析装置は島津製作所製のものを用いたが, その概略を図 5 に示す。

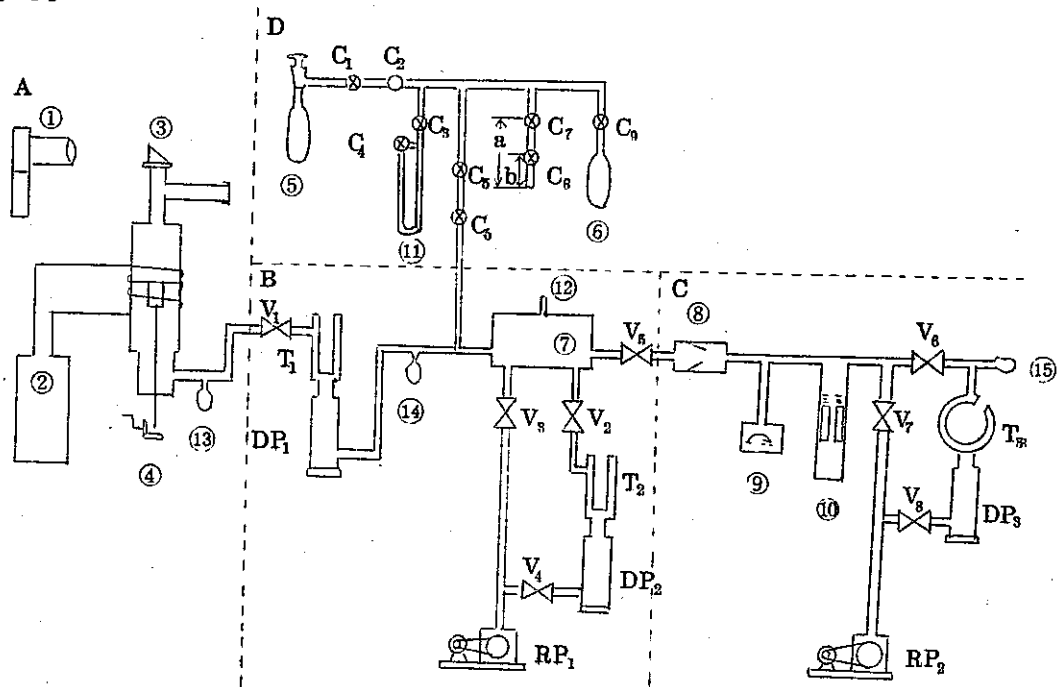


図5 分析装置の概要

A 試料融解部 B ガス捕集部 C ガス分析部 D 標準ガス導入部

① パイロメーター ② 高周波電源 ③ 石英プリズム ④ 試料融解炉 ⑤ 標準ヘリウムガス容器 ⑥ 標準ガス用ガスだめ ⑦ ガスだめ ⑧ オリフィス ⑨ 磁場偏向型質量分析計 ⑩ 四重極型質量分析計 ⑪ 水銀マンノメーター ⑫ ビラニー真空計 ⑬~⑮ 電離真空計 V1~V8バルブ DP1 水銀拡散ポンプ DP2~DP3油拡散ポンプ T1~T2液体窒素トラップ RP1~RP2油回転ポンプ C1~C9 コック

以下分析装置の各部についての説明を試料融解部・ガス捕集部・ガス分析部・標準ガス導入部の順に行なり。

### 2-2-1 試料融解部

固体試料を融解し固体中に含まれているガス成分を抽出するためのものである。高周波加熱炉，高周波電源，るつぼ温度測定用のパイロメーターからなっている。

高周波加熱炉の構造を図6に示す。コイルに流れる高周波電流により作られる高周波磁界により，黒鉛るつぼ中に電流が流れ，黒鉛るつぼが加熱される。図中の窒化ホウ素の遮熱筒はるつぼの保温とるつぼよりのふく射熱から石英管を保護するためのものである。また冷却水と冷却用ファンは加熱炉の外周を冷却し，バイトンガスケットの軟化を防ぐためのものである。この加熱炉はるつぼの温度を最高2000℃，連続運転で1900℃まで加熱可能である。なおるつぼの位置は外部についているハンドルの操作により上下に移動可能となっている。

高周波電流は富士電波工業K.K.製FR-5H型高周波加熱装置で，発振周波数380KC，定格陽極出力5KW（連続）である。

- ① 硬質ガラス ② ステンレス ③ 石英
- ガラス管 ④ ベークライト ⑤ 石英プリ
- ズム ⑥ 石英板 ⑦ 試料 ⑧ プッシャ
- ー ⑨ 冷却管 ⑩ バイトンパッキング
- ⑪ 窒化ホウ素製しや熱板 ⑫ 黒鉛ロート
- ⑬ 黒鉛ルツボ ⑭ ルツボ支持台 ⑮ 高
- 周波コイル(水冷) ⑯ 冷却用ファン

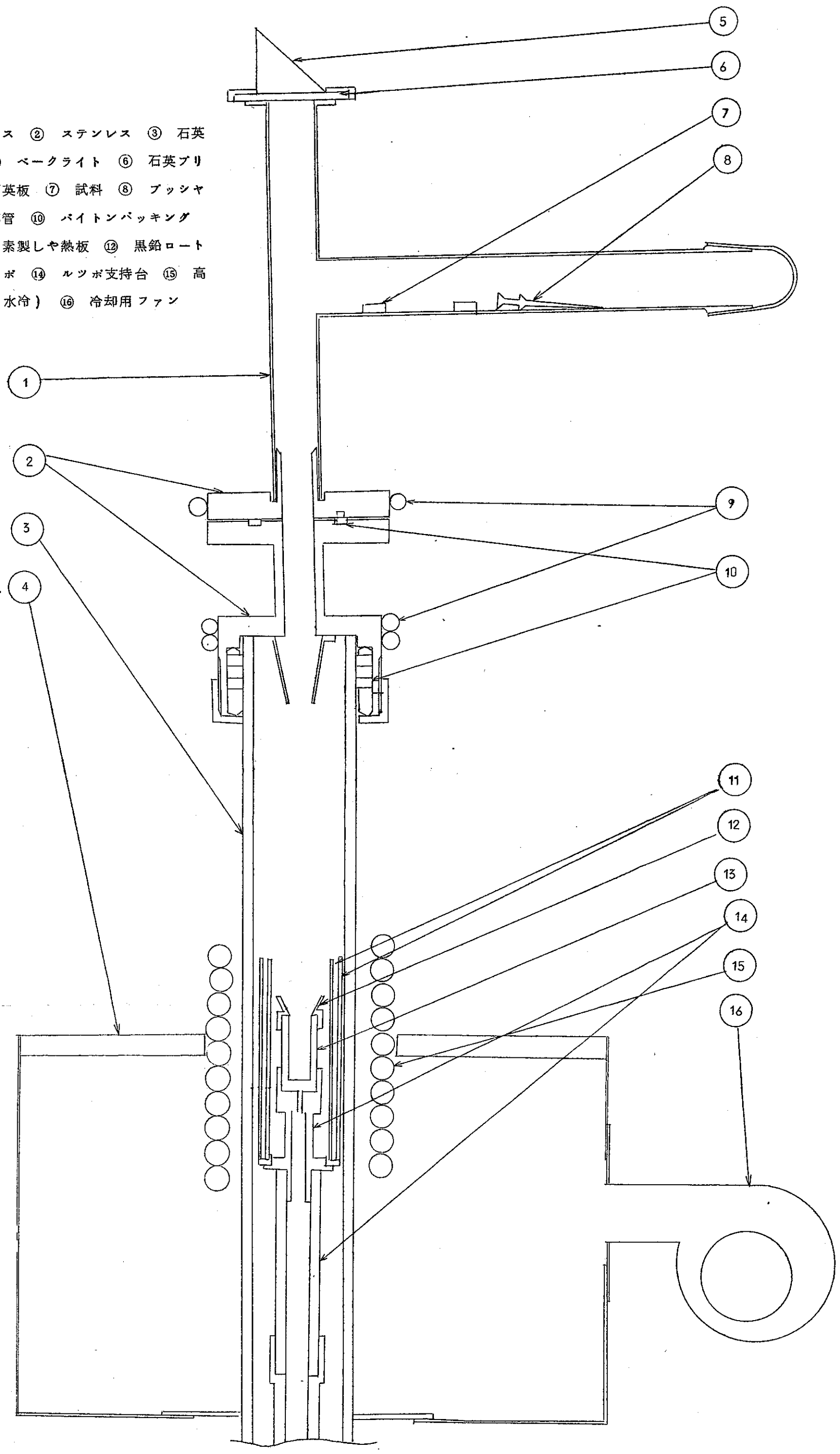


図 6 高周波加熱炉

## 2-2-2 ガス捕集部

回転ポンプと油拡散ポンプを用いてあらかじめ排気したガスだめに、試料融解部で発生したガスを水銀拡散ポンプで送り込むことにより、ガスをガスだめに捕集するためのものである。ガス捕集用の水銀拡散ポンプ、排気用の油拡散ポンプと油回転ポンプ、ガスだめ、圧力測定用の電離真空計とピラニー真空計からなっている。

ガスだめは直径97mm、長さ265mmの円筒形で、容積は約2.0ℓであるが、実際にガスが捕集される部分の体積は配管の体積も含まれるので約3ℓである。

なお用いた油回転ポンプ、油拡散ポンプ、水銀拡散ポンプの排気速度はそれぞれ50ℓ/min、50ℓ/sec、200ℓ/secであり、また水銀拡散ポンプの許容背定は0.5mmHgであった。

本ガス捕集部は電離真空計とピラニー真空計を除いては全てステンレスで作られており、ガスケット材としてはバイトンが用いられている。

## 2-2-3 ガス分析部

ガスだめに捕集されたガスをオリフィスによって微量ずつガス分析部に流し込み、質量スペクトルを得る。質量スペクトルのピークの高さはガスだめからガス分析部への試料ガスの流量に比例し、また流量はガスだめの中の試料ガス量に比例するので、ピーク高さよりガスだめ中の試料ガス量が決定される。

ガス分析部の排気は排気速度50ℓ/minの油回転ポンプと排気速度50ℓ/secの油拡散ポンプにより行っており、真空度測定用にはBaird-Alpert型電離真空計が用いられている。なおガス分析部は電離真空計がガラス製であることを除いて全てステンレスで作られており、ガスケットとしては銅が用いられている。なお本ガス分析部は通常十分な加熱脱ガスを行ってから使用している。

質量分析計としては超小型の磁場偏向型の質量分析計と四重極型質量分析計が用いられている。質量分析計についての詳細を以下に記す。

## 2-2-3-1 磁場偏向型質量分析計

用いた磁場偏向型質量分析計は、島津製作所製MS-E型リークディテクターの検出器として用いられているものを、走査スペクトルを得られるように改造したもので、曲率半径2cm、偏向角180°のDempster型である。電場走査型で、加速電圧は100~400Vで、質量数2から4までのスペクトル測定が可能である。スリット巾は1mm、分解能は半値巾で10以上である。なおイオン電流検出器としてはファラデーカップを使用している。また走査時間は4秒~2分可変である。

## 2-2-3-2 四重極型質量分析計

図7に示すように断面が $x^2 - y^2 = \pm r_0^2$ である4本の電極(実際には工作の容易さのため円柱が用いられることが多い)を置いて、X軸上の2本の電極には $U + V \cos \omega t$ 、Y軸上の2本の

電極には  $-(U+V \cos \omega t)$  なる電位を与え、この4本の電極の間に質量  $m$ 、電荷  $q$  のイオンを  $Z$  方向に入射させると、この4本の電極で囲まれた空間の電位  $F$  は

$$F = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \tag{1}$$

であるので、イオンは(2)~(4)式にしたがって運動する。

$$\ddot{x} = -\frac{2q}{m r_0^2} (U + V \cos \omega t) x \tag{2}$$

$$\ddot{y} = -\frac{2q}{m r_0^2} (U + V \cos \omega t) y \tag{3}$$

$$\ddot{z} = 0 \tag{4}$$

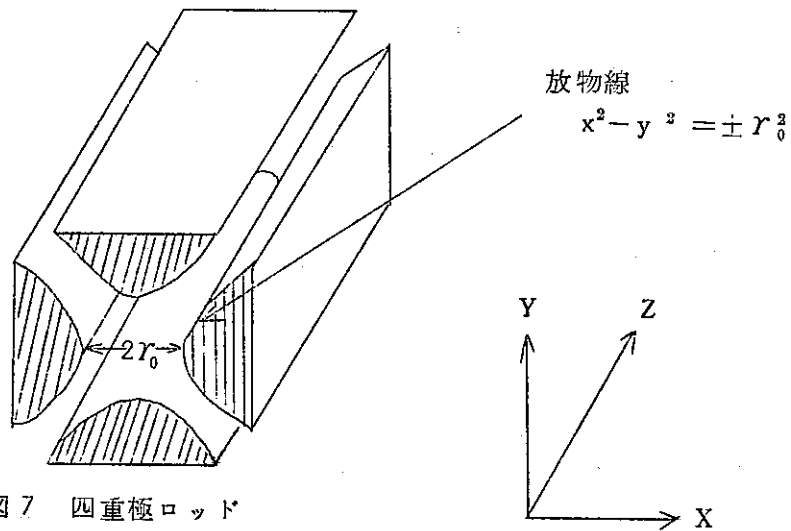


図7 四重極ロッド

これらの微分方程式をもとに、入射したイオン電極にぶつかることなく  $Z$  方向に進んでいくことのできる条件として図8の斜線部が得られている<sup>(21)</sup>。

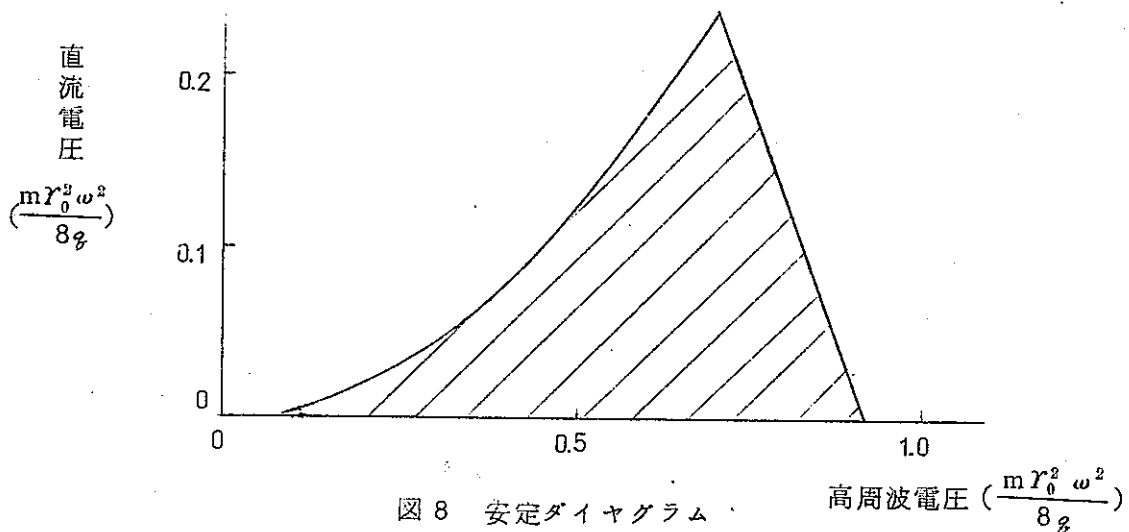


図8 安定ダイヤグラム

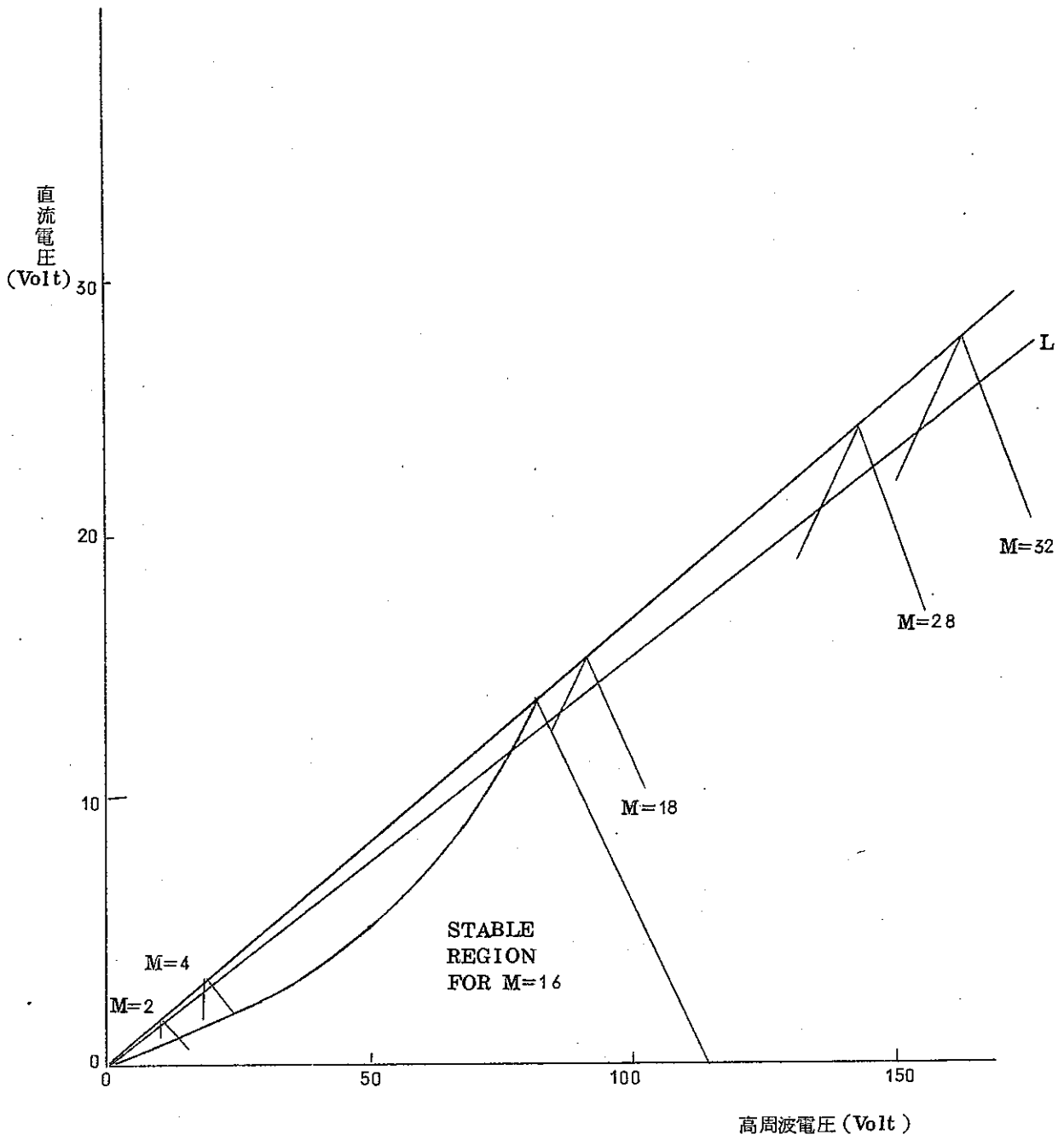


図 9 maspeq - 0 7 0 型における各質量数のイオンの安定領域



図8の横軸，縦軸の単位に $m/e$ が入っていることから，異なった $M/e$  ( $M$ :質量数， $e$ :電荷数)に対しては図9に示すように異なった安全領域が対応することがわかる。いま図10に示すようにイオン源，四重極ロッド，イオン電流検出器(ファラデーカップあるいは二次電子増倍管)を配置し，直流電圧 $U$ ，高周波電圧 $V$ を図9の直線 $L$ にそって変化させると，イオン源からイオン検知器に達するイオンの $M/e$ の値がそれにつれて変化するため，質量スペクトルが得られる。

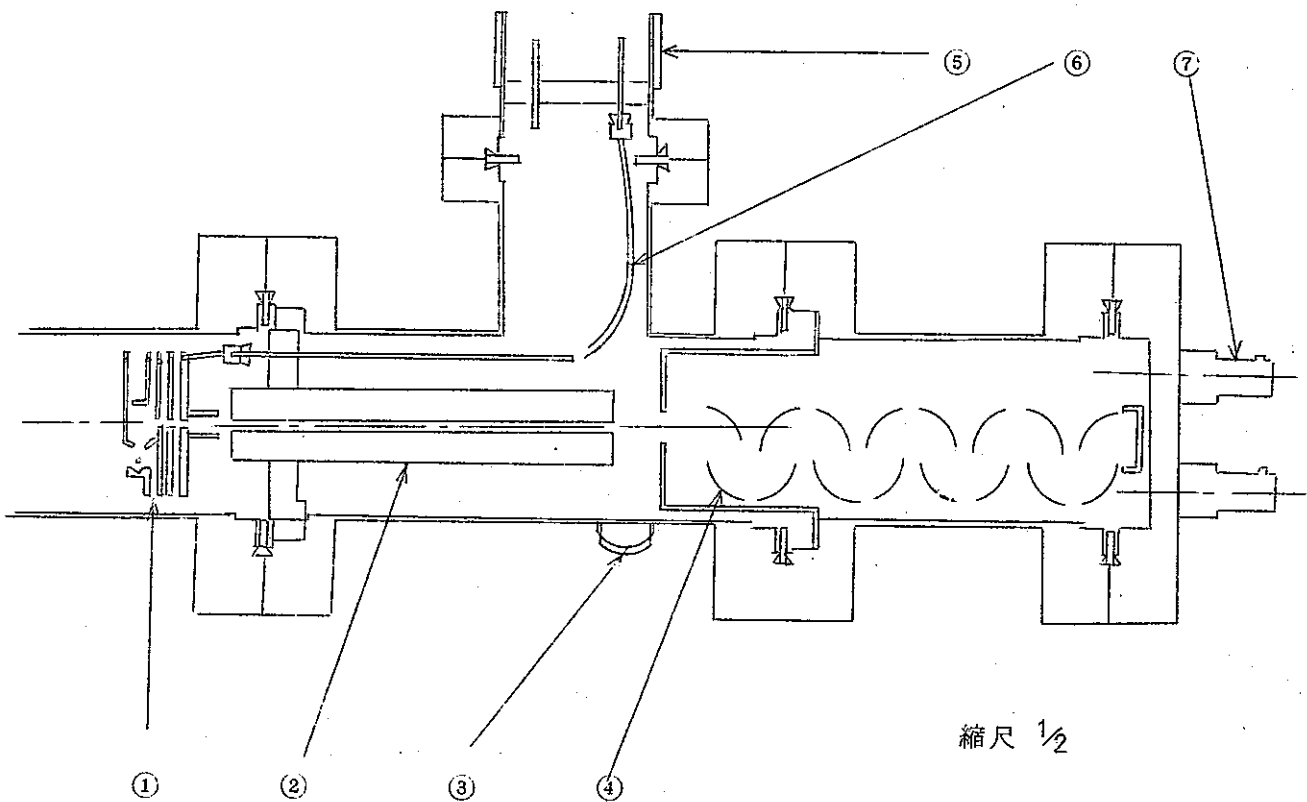


図10 四重極型質量分析計の概略図

- ① イオン源    ② 四重極ロッド    ③ 四重極ロッド用端子    ④ 二次電子増倍管
- ⑤ イオンソース用端子    ⑥ リード線    ⑦ 二次電子増倍管用端子

今回用いた四重極型質量分析計は図 10 に示すような島津製作所製 maspeg-070 形で、下記の仕様のものである。

四重極ロッド : 直径 7 mm, 長さ 10 cm の円柱

ロッド間隔 : 向いあったロッド間で 9 mm

高周波周波数 : 2.5 MHz

測定可能質量数 : 0 ~ 150

分解能 : 150

二次電子増倍管 : Cu-Be 製 16 段のもので印加電圧 1 KV, 1.5 KV, 2 KV で利得はそれぞれ 27, 1300, 2000 である。

走査速度 :  $1.5 \times 10^{-3} \sim 20$  (秒/質量数)

#### 2-2-3-3 イオン電流増巾器および記録計

質量分析計のイオン電流検出器で検出されたイオン電流を増巾し記録するためのものである。

イオン電流増巾器は島津製作所製 8161 形で、ヘッドアンプに電位計管 LD 696 を用いた差動増巾器であり、測定範囲は  $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7}$  A/F.S である。

記録計は横河電気製作所製 3047 型で、FET チョッパ使用高周波変調形直流増巾器を用いたものである。

#### 2-2-4 標準ガス導入部

標準ガス容器中の標準ガスを分取し、圧力を測定した後、コック  $C_1$ ,  $C_2$  の操作により一定量 (3.35 ml) づつその圧力のガスをガスだめに導入する。微量のガスの導入を行なうときには、圧力を測定し希しやくを行なった後に導入する。a, b にあるガスをコック  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  に囲まれた部分に膨脹されることにより圧力はそれぞれ 0.0329 倍, 0.153 倍に減少する。

この標準ガス導入部は硬質ガラスを用いて自作したものであるが、専用の排気装置をつけるなど改良の予定である。

#### 2-3 検討実験

##### 2-3-1 質量分析計の測定条件

##### 2-3-1-1 四重極型質量分析計の測定条件

maspeg-070 型においては図 11 のような回路により高周波電圧の一部を整流し、得られた直流電圧を高周波電圧と重ね合わせて四重極ロッドに印加している。分析計の分解能、感度の調節は図中の resolution set の切換スイッチと可変抵抗により直流電圧  $U$  と高周波電圧  $V$  の比を変えることにより行なわれる。resolution set を大きい数字の方に回して  $U/V$  の値を大きくすると図 9 の直線 L の傾きが大となり、分解能が良くなり、感度は低下する。なお図 11 の resolution balance の可変抵抗は図 9 の直線 L の Y 切片を変えることにより、高質量域での分解能の低下を補うために使用される。

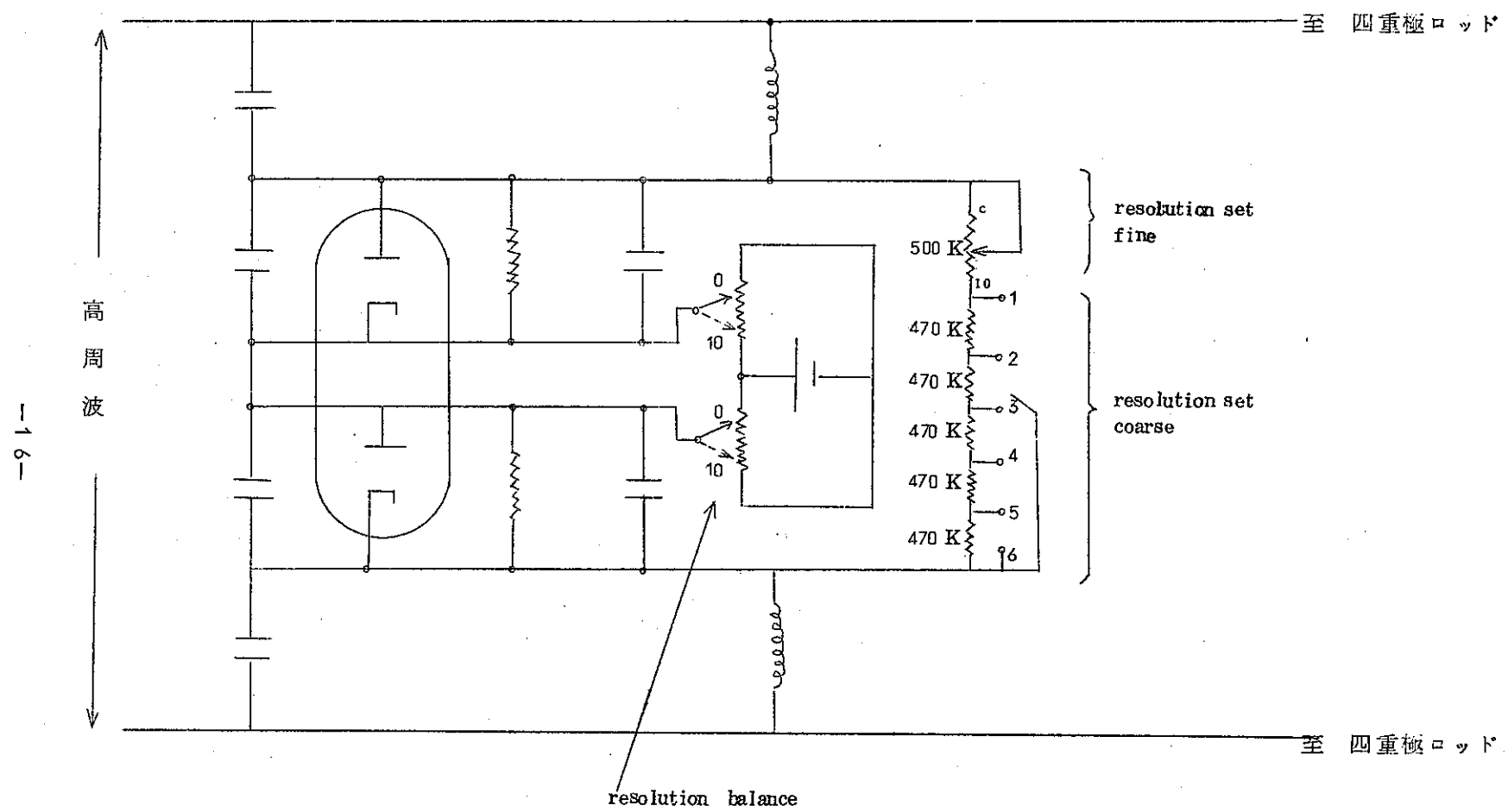


図 11 resolution set と resolution balane

原理的には分析計の分解能は上で述べた、resolution setとresolution balanceにより決定されるのであるが、実際の分析計においては四重極ロッド内でのイオンの飛行速度によって分解能、感度が影響を受ける。すなわちもしイオンの飛行速度が大きすぎると、四重極ロッドの長さが有限であるために、本来発散するべきイオンまで十分に発散しないで二次電子増倍管に達してしまい、分解能の低下が起る。またもし、イオンの飛行速度が小さすぎると、分析管内に残留している分子との衝突など副次的因子の影響を受けて、イオンが二次電子増倍管に到達しにくくなり、感度が悪くなる。本分析計においては四重極ロッドの電圧を変えることにより、イオンソースとの相対的な電位を変え、飛行速度の調節を行なうようになっている。

表3に残留ガススペクトル中の $H_2O^+$ ピーク(質量数18)のピーク強度、半値巾のresolution set, ロッド電圧による変化を示す。この結果よりヘリウムの定量を行なう場合以外には、まずまずの分解能と感度を示しているロッド電圧125V, resolution set coarse5, fine 0でスペクトルをとることにした。

表3 ロッド電圧, resolution setによるピーク強度, 半値巾の変化

ピーク: 残留ガススペクトル中の質量数18のピーク

ロッド電圧 (Volts)	resolution set		ピーク強度 ( $10^{-11}$ A)	半値巾 (AMV)
	course	bine		
125	4	0	690	0.76
		5	440	0.46
		10	150	0.20
	5	0	170	0.26
		5	24	0.20
		10	4.9	0.22
130	4	0	660	0.80
		5	420	0.42
		10	100	0.20
	5	0	160	0.20
		5	12	0.14
		10	1.0	0.22
135	4	0	140	0.75
		5	88	0.32
		10	18	0.10
	5	0	36	0.14
		5	0.5	0.20

低質量領域のスペクトルを模式的に表わすと図12となる。低質量域でバックグラウンドが高くなっているのは、この領域においては直流電圧、高周波電圧ともに小さいので、イオン

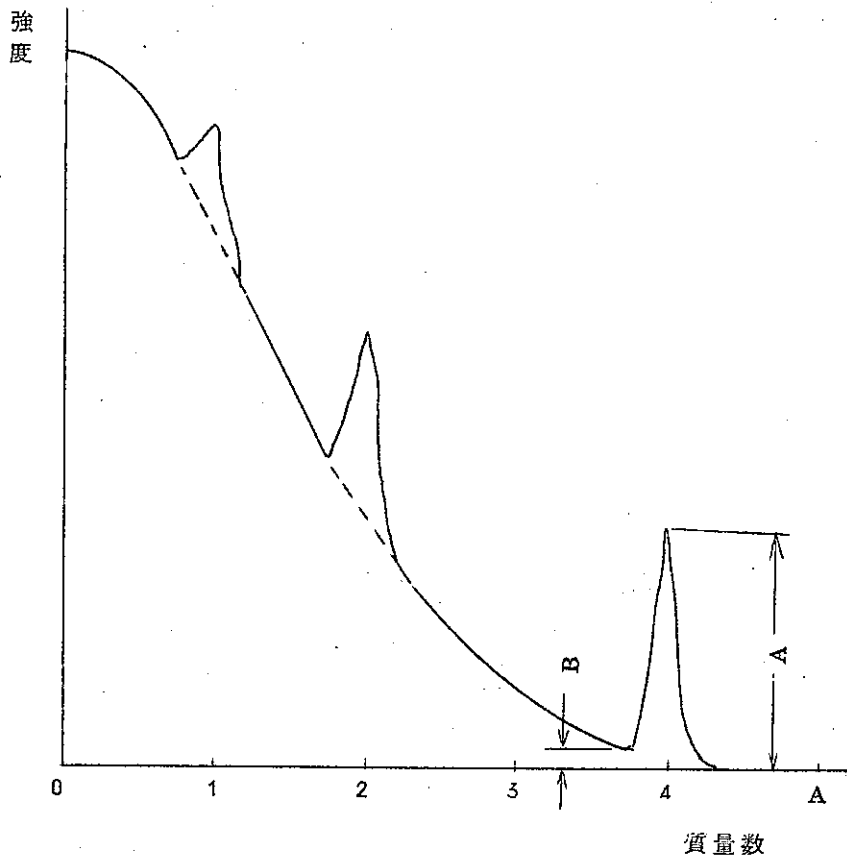


図12 四重極型質量分析計における低質量数領域での質量スペクトルの模式図

が電場から受ける力が小さく、このため四重極ロッドの中に飛び込んだイオンがほぼそのままの方向で直進し、一部が二次電子増倍管に飛び込むためであると考えられる。Heのピーク(質量数4)の位置においては、上記の現象が原因でバックグラウンドがいくらか傾いており、微量のヘリウムを分析する場合には、ヘリウムのピークがバックグラウンドの傾きにかくれてしまい、定量が困難となる。表4は一定量のヘリウムを分析装置に導入し resolution setとロッド電圧を変えてHeピークを書かしたときに図12のA, Bの値がどのように変わるかを測定した結果である。表中のA/Bの値が大きい測定条件ほどより微量のヘリウムを定量しうる測定条件であると考えられるが、表4より resolution setはHeピークとH<sub>2</sub>ピークの分離が悪くならない程度に小さくとって、Heピーク強度を大きくした方がA/Bの値が大きくなり、したがってより微量のヘリウムの分析が可能となることがわかる。またロッド電圧は130Vあたりが適当であると考えられた。

表4 ヘリウム強度測定におけるロッド電圧, resolution setの影響

A, B : 図12に示す

ヘリウム量:  $7.0 \times 10^{-9} \mu g$ ☆ :  $H_2$  のピークと分離せず

☆☆ : 微弱なため測定不可能

ロッド電圧 (Volts)	resolution set		A ( $10^{-18}A$ )	B ( $10^{-18}A$ )	A/B
	coarse	fine			
125	2	0	☆		
	3	0	89	17	5.3
	4	0	45	8.7	5.2
	5	0	18	5.7	3.2
130	2	0	☆		
	3	0	90	1.8	50
	4	0	45	1.2	38
	5	0	12	1.1	11
135	2	0	☆		
	3	0	24	1.1	22
	4	0	12	1.4	8.3
	5	0	☆☆		

以上の結果よりヘリウムの測定はロッド電圧130V, resolution set (3-0)で行なうことにした。

なお通常の測定において, イオン源のエミッション電流  $I_e$  として0.75~1mA, 二次電子増倍管の印加電圧  $V_s$  として170 K·Vを用いたが, エミッション電流  $I_e$ , 印加電圧  $V_s$  によってピーク強度は図13, 図14のように変化する。

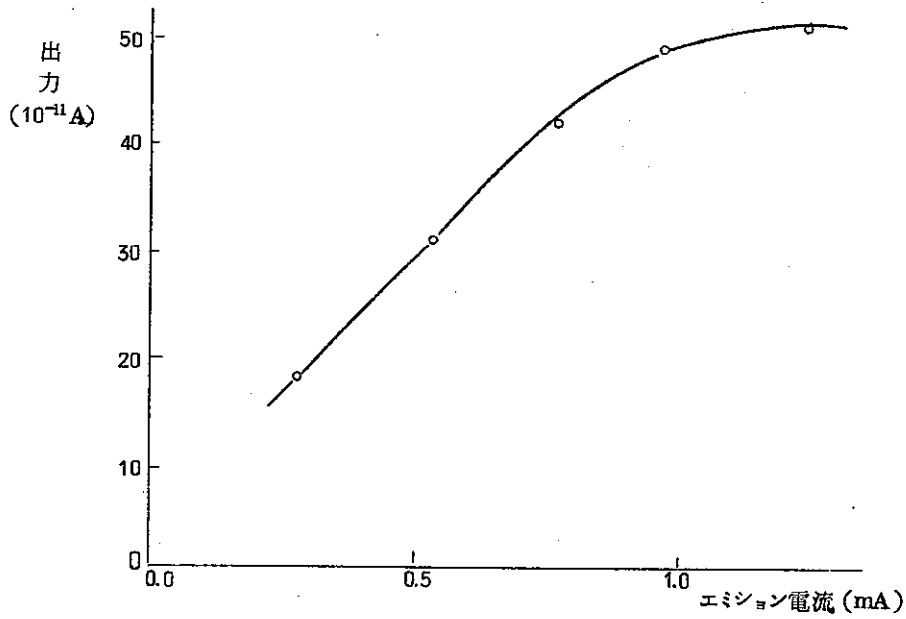


図 13 エミッション電流による出力電流の変化

残留ガスによる質量数 28 のピーク  
 分析管圧力  $2 \times 10^{-8}$  mm Hg

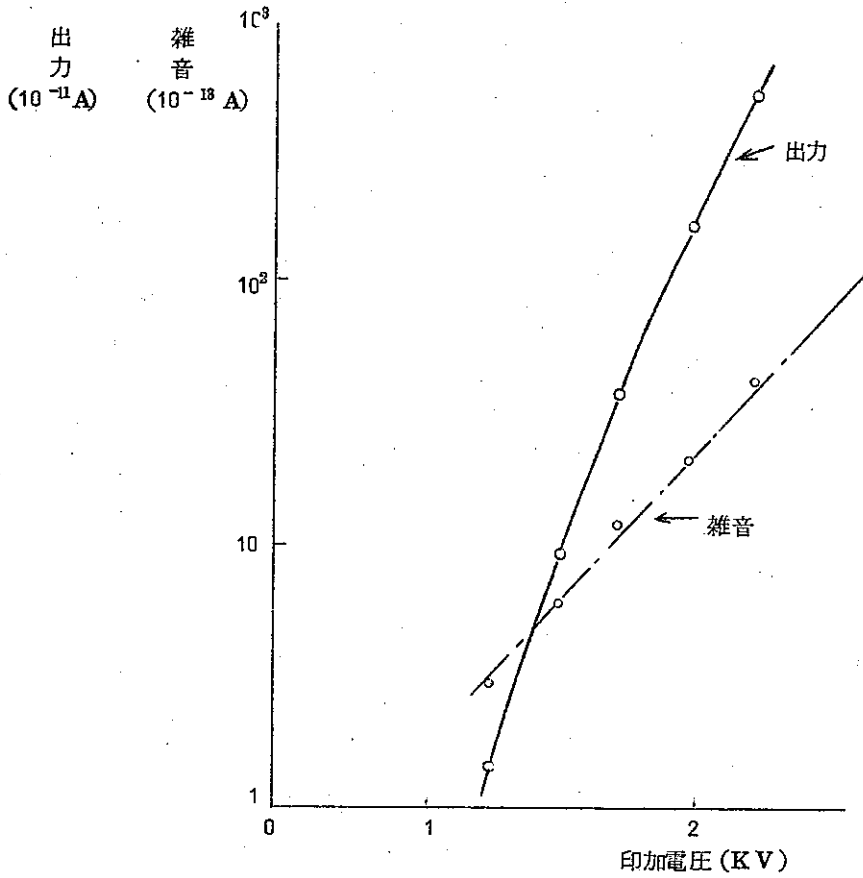


図 14 印加電圧による出力電流と雑音レベルの変化

残留ガスによる質量数 28 のピーク  
 分析管圧力  $2 \times 10^{-8}$  mm Hg

## 2-3-1-2 磁場偏向型質量分析計の測定条件

この分析計においては $\text{He}^+$ のピークは他のピーク等の妨害は受けない。また記録計の応答を遅くしてピークを記録することにより、バックグラウンドのゆらぎを真空管のフリッカー雑音に帰因するものに押えることができる。したがってピーク高さを大きくするように測定条件を選べば定量下限が下がることになる。

図15にイオン源のエミッション電流による $\text{He}^+$ のピーク高さの変化を示す。この図よりエミッション電流として0.15mAが適当であると考えられる。

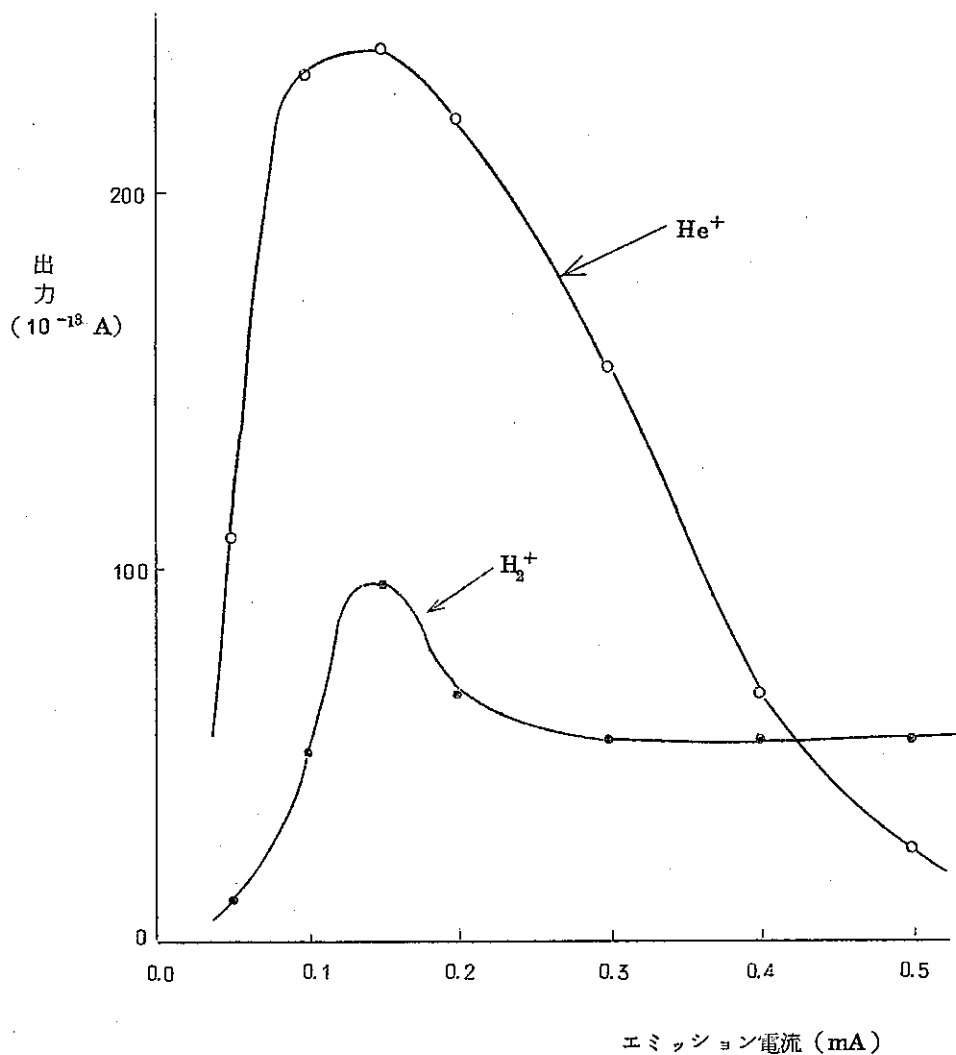


図15 磁場偏向型分析計におけるエミッション電流による出力の変化

He : 0.21  $\mu\text{g}$

H<sub>2</sub><sup>+</sup> ピークはバックグラウンドスペクトル



## 2-3-2 オリフィスのリーク速度

オリフィスのリーク速度が大きすぎると、ガスだめのガス量の減少が速くて測定に十分な時間がとれない。また逆にリーク速度が小さすぎると、分析感度で損をする。一定量のヘリウムをガスだめに導入し、図5のバルブ $V_5$ を開けて一定時間放置した後 $He^+$ 強度を測定し、一定時間後のヘリウムの減少率を求めたところ、30分で15%、60分で27%という値が得られた。繰り返し測定を行えば最大5分程度の測定時間は必要となるが、この間のヘリウムの減少率が約2.5%であり、リークの大きさはほぼ妥当なものであると考えられる。なおガスだめからのガスの流入によりガス分析部の圧は図16に示すように変化する。

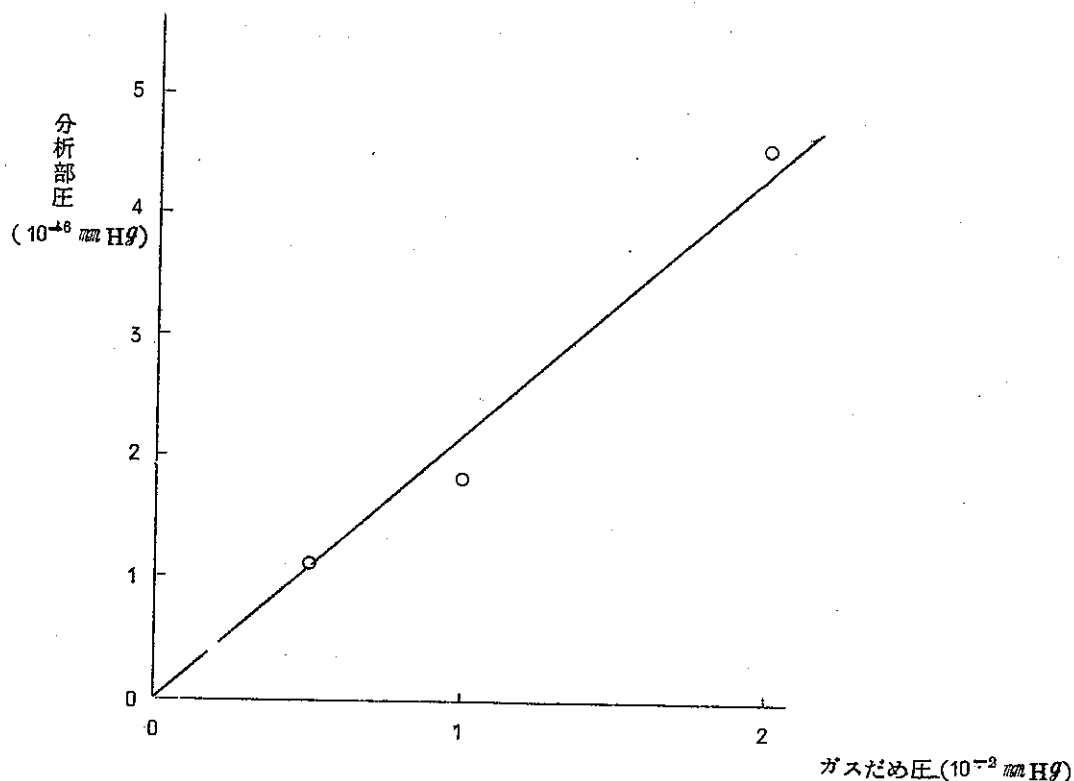


図16 ガスだめ圧と分析部圧の関係

## 2-3-3 分析装置の到達圧力、ガス発生量

分析装置の到達圧力はガス分析部で $2 \times 10^{-8}$  mmHg、ガス捕集部で図6の $V_1$ を閉じた状態で $2 \times 10^{-6}$  mmHgであった。なおガス分析部の残留ガスのスペクトルの測定結果を表5に示すが、残留ガスは主としてCO,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ より成っていると考えられる。

表5 残留ガス，発生ガスによるスペクトル

- (a) 分析管部圧  $2 \times 10^{-8}$   
 (b) ガスだめ圧 0.017 mmHg (30分 build up)  
 (c) ガスだめ圧 0.020 mmHg (1580°Cで13分 build up)

質量数	分析管残留ガス(a) によるスペクトル	ガス捕集部発生(b) ガスのスペクトル	試料融解炉発生(c) ガスのスペクトル
2	$18 \times 10^{-11}$ A	$36 \times 10^{-11}$ A	$222 \times 10^{-11}$ A
12	11	29	28
14	6	8	63
15	0	9	6
16	26	36	17
17	26	45	0
18	71	156	0
20	2	1	1
26	2	2	0
28	145	395	557
30	2	0	0
32	2	2	6
39	1	0	4
40	1	0	3
41	1	0	3
43	0	0	21
44	14	6	3
58	0	0	3

表5には同時にガス捕集部，試料融解部よりの発生ガスのスペクトルを示している。この発生ガスは排気中に器壁に吸着していた分子が脱着することにより生じる。発生ガスの主成分はCO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>であった。

ガス捕集部のガス発生速度は約  $2 \times 10^{-9}$  mlSTP/minであり，また試料融解部のガス発生速度は図17に示す如くであった。試料融解部よりのガス発生速度の測定にあつてはるつぼの空焼きを前もって十分に(1880°Cで測定直前に5時間，通算して20時間ほど)行った。

ガス捕集部，試料融解部のガス発生量が大きすぎると，分析時にガス分析部の圧力が高くなりすぎ，二次電子増倍管からの雑音が増加するほか，イオン源のイオン化フィラメントの劣化が起り，分析中に分析感度が徐々に低下する。本装置においては，フィラメントの劣化を避けるためにはガス捕集部の圧力を0.2 mmHg以下(ガス量にして約0.8 mlSTP以下)におさえれば充分であり，またヘリウムの抽出には融点の200°C程度上の温度で10分程度るつぼを加熱すれば充分であるので，融点が1600°Cまでの金属中のヘリウムの分析が

現状のままで可能であると考えられる。

なお水素の分析に関しては、残留ガスとガス捕集部の発生ガスによる水素ピークの強度が約  $50 \times 10^{-11}$  A あり、これが約  $(1 \sim 2) \times 10^{-9}$  ml STP の水素、すなわち  $(0.1 \sim 0.2) \mu g$  の水素量に相当するため、ステンレス鋼中の ppm 以下の水素の定量を本装置により行なうのは無理であろうと考えられる。

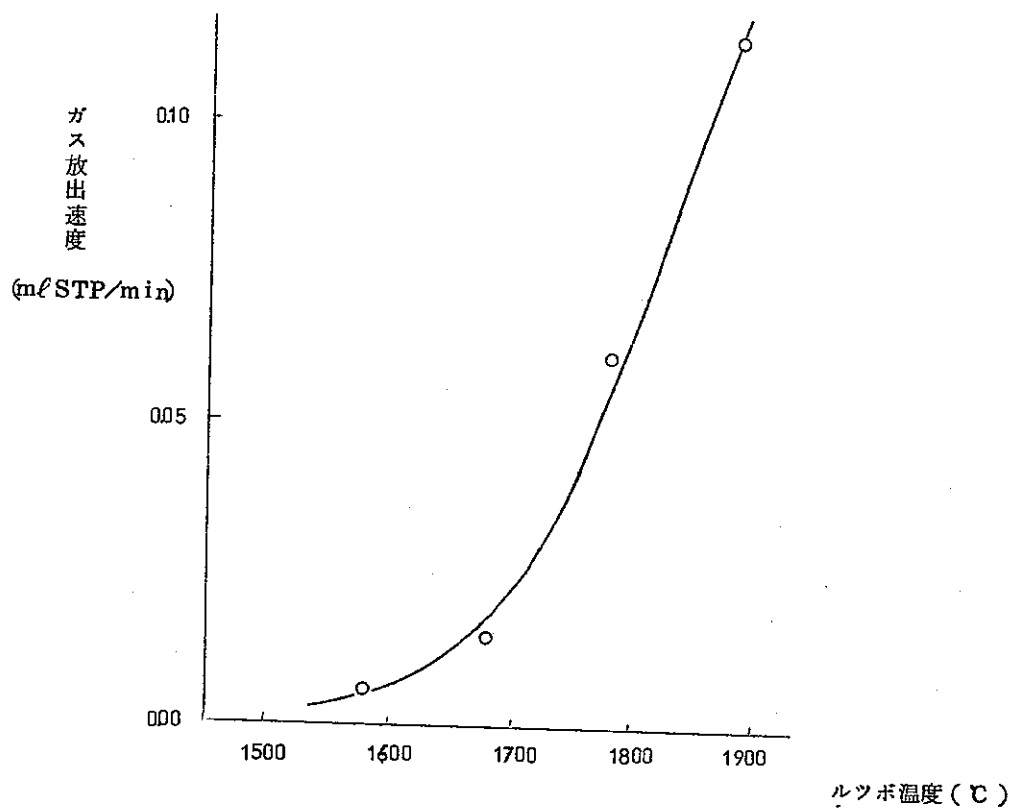


図 17 試料融解部よりのガス放出速度

## 2-3-4 各種ガスの感度

本分析装置における感度をいくつかのガスについて求めた。およそ50以下の質量数のガスにおいては、ほぼ同じ程度の感度が得られているが、クリプトン、キセノンと質量数が大きくなるにしたがい感度が低下し、また1価イオンによるピークより多価イオンによるピークの方が高く出ている。これは四重極ロッドに円柱を使っていることなどが原因で、質量数/電荷が大きくなるにつれて四重極ロッドを通り抜けて二次電子増倍管に達するイオンの割合が減少するためであると考えられる。

表6 四重極型質量分析計での各種ガスの感度

ガス	質量数	感度 ( $10^{-7}A/ml$ )	ガス	質量数	感度 ( $10^{-7}A/ml$ )
He	4	2	H <sub>2</sub>	2	3
Ar	40	0.5	CH <sub>4</sub>	16	6
	20	0.6		30	2
	13.3	0.02	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	28	9
Kr	84	0.004	CO	28	7
	42	0.04	CO <sub>2</sub>	44	2
Xe	132	0.0002	N <sub>2</sub>	28	4
	66	0.001		32	1
	44	0.003	O <sub>2</sub>	16	2

2-3-5 ヘリウムの検量線, 定量限界, 定量精度

図18に磁場偏向型質量分析計での, 図19と図20に四重極型質量分析計での検量線の一例を示すが, 良好な直線性を示している。

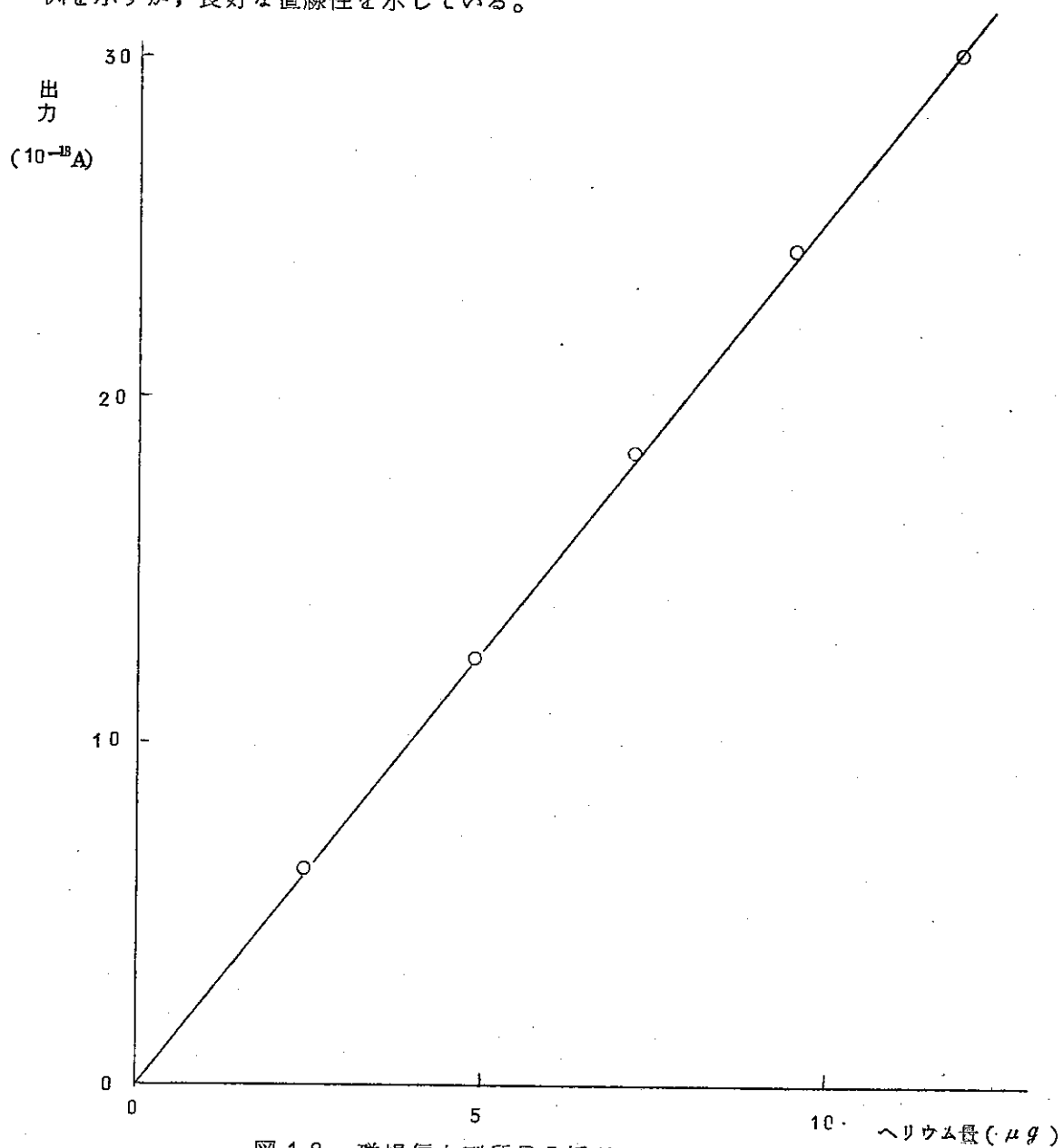


図18 磁場偏向型質量分析計におけるヘリウムの検量線

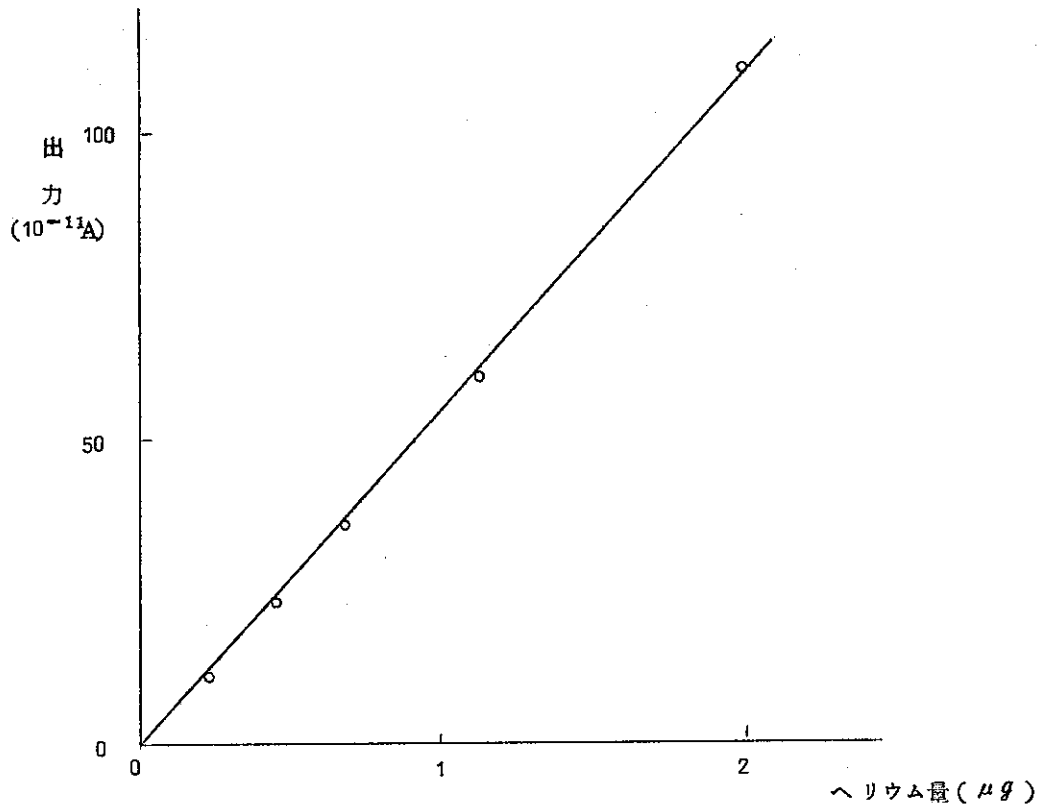


図 19 四重極型質量分析計によるヘリウムの検量線 (I)

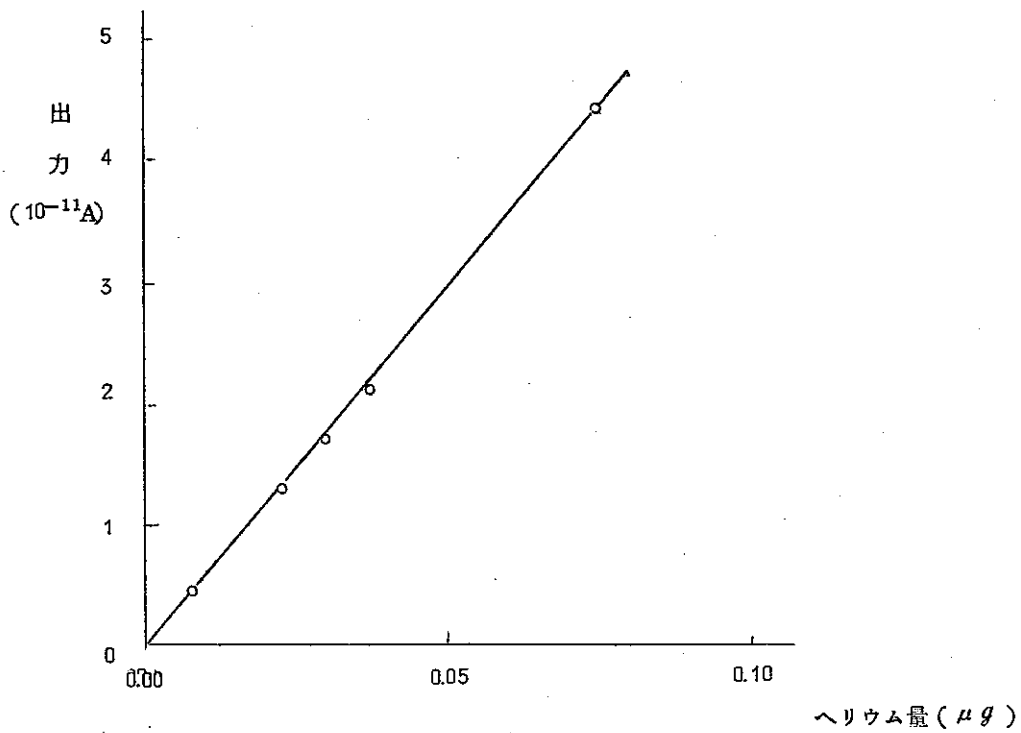


図 20 四重極型質量分析計によるヘリウムの検量線 (II)

磁場偏向型質量分析計での定量限界はバックグラウンドのゆらぎがピークーピークの値で  $10^{-5}$  A あり、もしゆらぎの 5 倍の信号が必要であるとすると約  $0.02 \mu g$  となる。

また四重極型質量分析計の場合には、図 21、図 22 にヘリウムのみの場合と、試料融解炉よりの発生ガス共存下の場合のヘリウムピークを示すが、これより定量限界はヘリウム単独の場合には約  $10^{-3} \mu g$ 、発生ガスが共存する場合には約  $10^{-2} \mu g$  と考えられる。

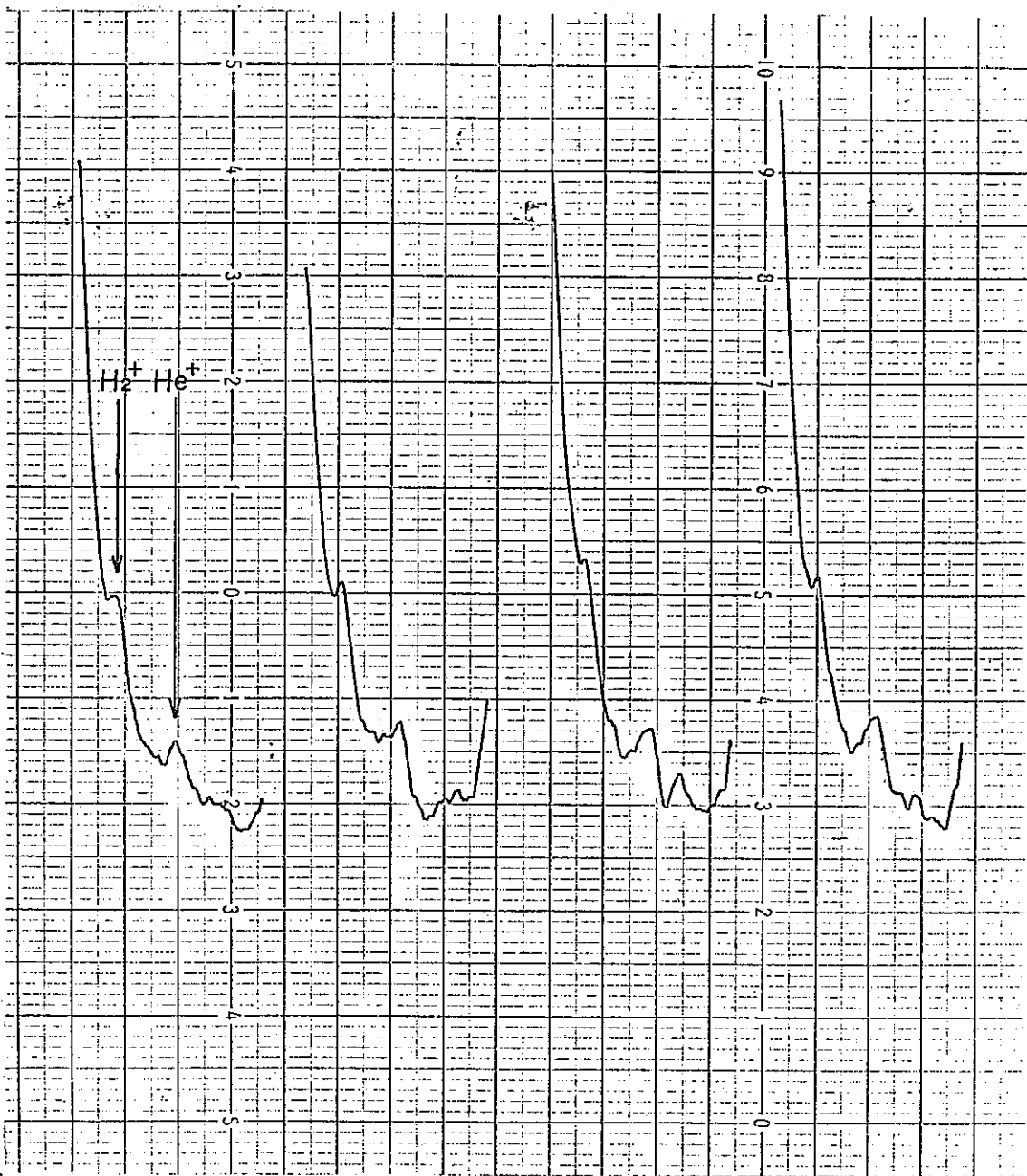


図 21 微量ヘリウムのスペクトル  
ヘリウム量： $7.4 \times 10^{-4} \mu g$

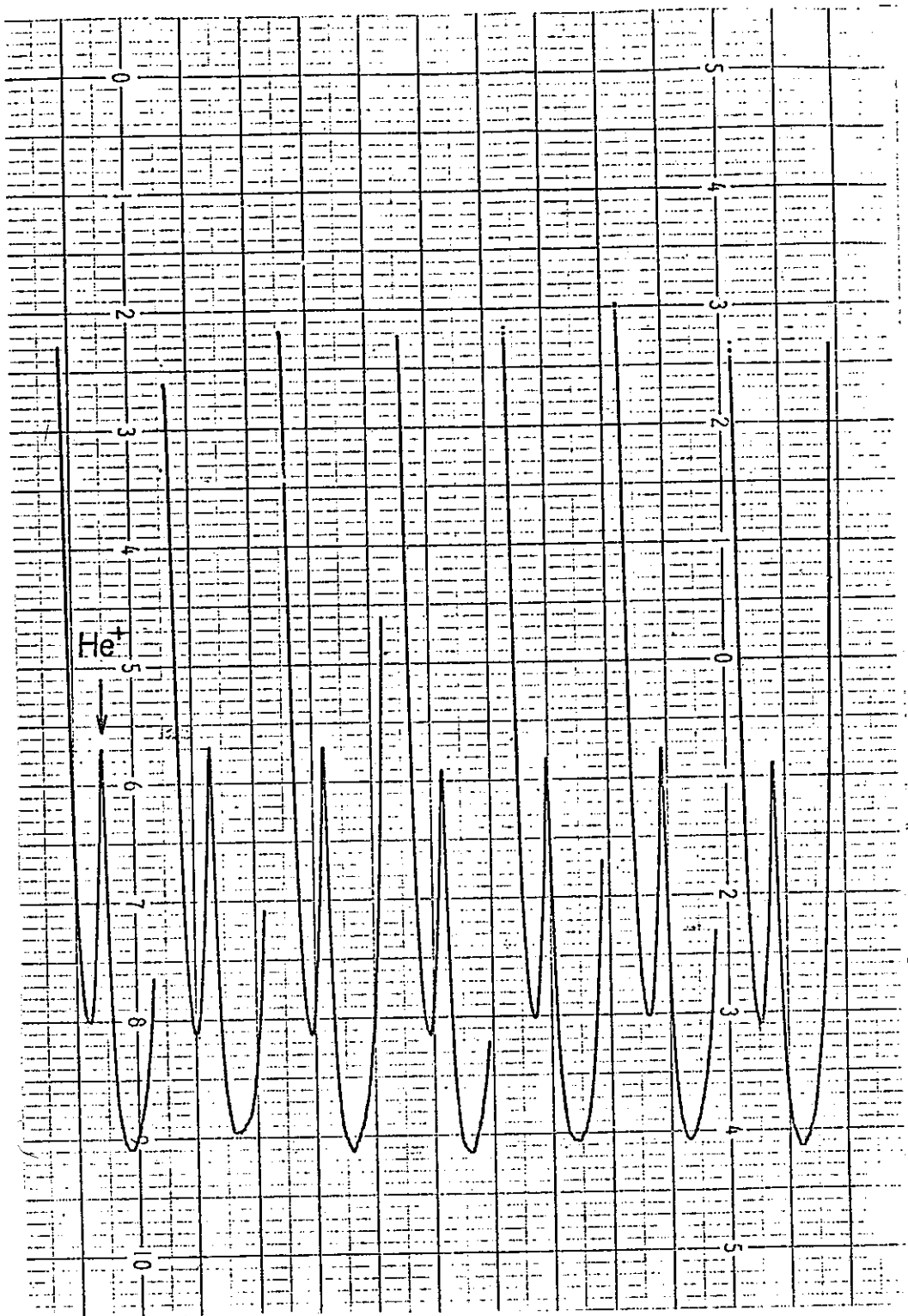


図 2 2 炉よりの発生ガス共存下でのヘリウムスペクトル

ヘリウム量： $3.3 \times 10^{-2} \mu g$

発生ガス圧： $0.15 \text{ mmHg}$



したがってステンレス鋼中のヘリウムを分析する場合、試料として0.1gのステンレス鋼をとると、磁場偏向型質量分析計では0.2 ppm, 四重極型質量分析計においては0.1 ppmまで分析が可能である。ステンレス鋼を構成する原子の平均原子量は約56であるので、1 ppm Heは14 atm. ppmであるので、これはそれぞれ2.8 atm. ppm, 1.4 atm. ppmである。

定量精度に関しては1つ1つのピーク高さは±5%で変動しているが、5~10回の繰返し測定により、1~2%の定量精度が得られる。

#### 2-2-5 ヘリウムの抽出時間

$\alpha$ 線を照射したステンレス鋼をルツボに投下し加熱して、質量分析計によりガスだめの中に捕集されたヘリウム量の時間的変化を調べた。その結果、1580°Cまで約8分間でルツボ温度を上昇させたあと、1580°Cで10分間加熱を続けることにより、ステンレス鋼よりのヘリウムの抽出が完了することがわかった。

#### 2-4 分析操作

以上の結果より、本装置によるステンレス鋼中のヘリウムの分析法をまとめると以下の様になる。

##### 1) 要 旨

真空中で試料を加熱融解し試料中のヘリウムを抽出する。このヘリウムを一定容積のガスだめに捕集後、質量分析計へオリフィスを通して導入し、ヘリウム含有率を求める。

##### 2) 適用範囲

ステンレス鋼中のヘリウムの定量に適用する。

ヘリウム含有率0.1 ppm (1.4 atm. ppm) 以上の試料に適する。試料採取量は原則として0.1g~0.5gとする。

##### 3) 試薬および装置

- (i) アセトン
- (ii) リグロイン
- (iii) 高真空用ワックス
- (iv) 高真空用グリースおよびシリコングリース
- (v) 真空融解ガス分析装置

第2章2-2, 2-3で説明した真空融解ガス分析装置を用いる。

4) 操作

a 予備操作

作 業 手 順	備 考
(1) コック C <sub>1</sub> ~C <sub>9</sub> を開けて標準試料導入部の排気を油回転ポンプ、油拡散ポンプにより行う。	(1) 約0.4mmHgまでは回転ポンプにより、それ以下は油拡散ポンプにより排気する。
(2) 排気完了後コックC <sub>9</sub> を閉じて、コックC <sub>1</sub> とC <sub>2</sub> の操作により、標準試料導入部に約20mmHgのヘリウムを入れる。このときの圧力と温度を記録しておく。	
(3) コックC <sub>1</sub> 、C <sub>8</sub> 、C <sub>9</sub> を閉じて、その他のコックを開きC <sub>1</sub> 、C <sub>8</sub> 、C <sub>9</sub> に回まれた部分を排気する。	(3) 約0.5μg以上のヘリウム分析を行なう場合には(3)以下は行なわない。
(4) C <sub>8</sub> を閉じて、C <sub>9</sub> を開く。	
(5) C <sub>9</sub> を閉じて、C <sub>8</sub> を開きC <sub>1</sub> 、C <sub>8</sub> 、C <sub>9</sub> に回まれた部分を排気する。	(5) 約0.2μg以上のヘリウムの分析を行なう場合には(5)以下は行なわない。
(6) C <sub>8</sub> を閉じ、C <sub>9</sub> を開く。	

b 主操作

(1) 適当な大きさに切った試料をアセトなどで洗浄したのちに、乾燥し、正確に評量する。	
(2) 試料充てん用枝管に、試料、ブッシャーを入れ、枝管を高真空用ワックスで封じる。	
(3) 油回転ポンプ、油拡散ポンプで試料融解部、ガス捕集部の排気を行なう。	
(4) 水銀拡散ポンプを作動させる。	
(5) 約30分後高周波誘導加熱装置で加熱を開始する。るつぼ温度が1900°Cになるまで徐々に出力を上げる。	(5) 急激に出力を上げすぎると、加熱炉内部で放電が起る。
(6) この状態で数時間脱ガスを行なう。	
(7) 分析を行なうに十分な脱ガス状態が得られたならば、加熱を停止する。	(7) 1600°Cにるつぼ温度を下げて、10分間放出ガスを捕集し、それによるガスだめの圧力上昇が0.5mmHg以下(ガス発生量で0.2ml以下)であれば十分な脱ガス状態とみなす。

作 業 手 順	備 考
<p>(8) バルブ V<sub>2</sub> を閉じて、ガス捕集部の排気をとめる。</p> <p>(9) るつぼを上に移動し、試料を投下したのち、もとの位置にもどす。</p> <p>(10) 約 10 分間でるつぼの温度を 1600°C まで上げ、この温度でヘリウムの抽出が完全に行なわれるまで約 10 分間加熱を続ける。</p> <p>(11) 質量分析計でヘリウムのピークを 5~10 回測定する。</p> <p>(12) 加熱を停止する。</p> <p>(13) コック C<sub>2</sub> を閉じ、C<sub>3</sub> を開けることにより、既知量のヘリウムを添加する。</p> <p>(14) ヘリウムのピークを 5~10 回測定する。</p> <p>(15) 測定が終了したならば系内のガスを排出する。</p>	<p>(10) ヘリウムピークの強度が増加しなくなったら、抽出が完全に行なわれたとみなす。</p> <p>(11) 四重極型質量分析計の使用条件                      フイラメント電流：約 3 A                      エミッション電流：約 (0.7~4) mA                      二次電子増倍管印加電圧：1.7 KV~2KV                      ロット電圧：130V                      resolution set: (Coarse 3, fine 5)</p> <p>磁場偏向型分析計の使用条件                      エミッション電流：1.5 mA</p> <p>(14) 既知量のヘリウムの添加によりピーク強度が約 2 倍以上に増加しないときには、ヘリウム添加量を増やして、測定を繰り返す。</p>

5) 計算

(1) 添加ヘリウム量

添加ヘリウム量  $W_{He}$  は次式で求める。

$$W_{\text{He}}' = K \times \frac{273}{273+T} \times \frac{P}{760} \times 3.35 \times \frac{4}{22.4 \times 10^{-3}} \quad (g)$$

$$= 0.787 \quad KP \frac{273}{273+T} \quad (\mu g) \quad (5)$$

ここで

P : 予備操作(2)で測定した圧力

T : 予備操作(2)で測定した圧力

で, また定数Kは次の値を持つ。

予備操作(2)まで行なったとき : 1.000

予備操作(4)まで行なったとき :  $3.29 \times 10^{-2}$

予備操作(6)まで行なったとき :  $1.082 \times 10^{-3}$

(2) 試料中のヘリウム含有量

試料中のヘリウム含有料  $W_{\text{He}}$  は次式で求める。

$$W_{\text{He}} = W_{\text{He}}' \frac{I_{\text{He}}}{I_{\text{He}}' - I_{\text{He}}} \quad (\mu g) \quad (6)$$

ここで

$I_{\text{He}}$  : ステンレス鋼より発生したヘリウムによるピーク強度

$I_{\text{He}}'$  :  $W_{\text{He}}$   $\mu g$  のヘリウムを添加後のヘリウムによるピーク強度

(3) 試料中のヘリウム含有料

試料はかりとり量を  $W(g)$  とするとヘリウム含有率は次式で計算される。

$$\text{ヘリウム含有率} = \frac{W_{\text{He}}}{W} \quad (\text{ppm}) \quad (7)$$

2-5 分析例

図23に示すようなステンレス鋼に $\alpha$ 線を照射した材料試験用試料中のヘリウムの分析を行った。図23の斜線部に $\alpha$ 線が照射された場合には $2.6 \times 10^{-2} \mu g$ の全ヘリウム量が予想されたが、分析結果として $3.40 \times 10^{-2}$ ,  $2.76 \times 10^{-2}$ ,  $3.35 \times 10^{-2}$ ,  $4.64 \times 10^{-2} \mu g$ といずれもそれより高い値が得られた。 $\alpha$ 線のビームがゆらいで斜線部の両わきの巾の広い部分にも照射が行なわれたためと解釈した。

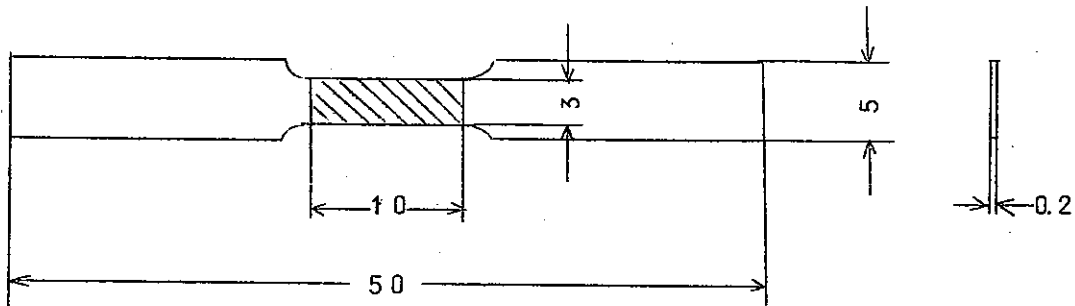


図 2 3  $\alpha$ 線を照射した分析試料

斜線図： $\alpha$ 線を照射した部分

### 3. ま と め

ステンレス鋼中のヘリウムの分析法を検討した。

二次電子増倍管を使用できない小型の磁場偏向質量分析計と4以下の低質量域での測定に若干の問題のある四重極型質量分析計を用いての検討ではあったが定量限界として0.1 ppm (1.4 atm, ppm)ヘリウムという値が得られた。これは $10^{16}$  nvtの高速中性子束を持つといわれる将来の高速増殖炉において数日間の照射を受けたステンレス鋼中に生成するヘリウム量の分析が可能であることを示している。

分析精度は士(1~2)%である。

## 引用文献

- (1) 日本溶接協会：高速炉用ステンレス鋼に関する調査Ⅰ（1969）
- (2) 長谷川正義：高速炉用ステンレス鋼に関する調査Ⅱ
- (3) D.Kramer, A.G.Pard : AIME 245,1909 (1969)
- (4) J.R.Weir, J.O.Stiegler, E.E.Bloom : US-AEC DTICONE-680419 (1968)
- (5) F.W.Albaugh, S.H.Bush, J.J.Cadwell :BNWL-CC-694 (1966)
- (6) R.Carlandes, S.D.Harkness, F.L.Yaggee : Nucl.Appl.Technol 7, 67 (1967)
- (7) L.D.Blackburn : BNWL-1058
- (8) J.Moteff, F.Kingsbury, J.P.Smith : GEMP 1010, 45~98.
- (9) GEMP-63 (1966)
- (10) D.Kramer, H.R.Brager, C.G.Rhodes, A.G.Pard : NAA-SR-12601 (1967)
- (11) D.Kramer, H.R.Brager, C.G.Rhodes, A.G.Parad : J.Nucl. Mat. 25, 121~131 (1968)
- (12) D.Kramer : AI-AEC-12744
- (13) K.R.Garr, D.Kramer, C.G.Rhodes : AI-AEC-12932 (1970)
- (14) K.R.Garr, C.G.Rhodes, D.Kramer : AI-AEC-13009 (1971)
- (15) 菱沼章道, 川崎了, 長崎隆吉, 加藤敏郎 : JAERI-memo 4368 (1971)
- (16) H.Alter, C.E.Weber : J.Nucl.Mat. 16, 68~73 (1965)
- (17) Andrew de Pino, junior : Nucl.Appl. 3, 620~625 (1967)
- (18) J.F.Scherrer, J.Moteff : GEMP-721 (1969)
- (19) A.A.Bauer, M.Kangilaski : J.Nucl.Mat. 42, 91~95 (1972)
- (20) N.D.Dudey, S.D.Harkness : Nucl.Appl.Tech.9, 700~710 (1970)
- (21) 日本化学会：「実験化学講座（続）14, 質量スペクトル, P 377 (1966), 丸善, 東京
- (22) 同上 P 379
- (23) Harry Farrar IV, Clifford Knox : Trans ANS 11, 503 (1968)
- (24) W.Paul, H.P.Reinhard, U von Zahn : Z. Physik 152, 143~182 (1958)