

## Al-Li 合金にトリチウム吸蔵した水素の連続昇温脱離測定の研究

Investigation regard to elevated temperature desorption measurement of continuous hydrogen from absorbed tritium in Al-Li alloys

斎藤 秀雄\*・野川 憲夫\*\*・森 実\*

Hideo SAITO, Norio NOGAWA and Minoru MORI

## 1. 諸 言

航空機および宇宙開発利用に期待される Al-Li 合金は低密度、高比強度、高比弾性率合金という軽量新素材として特性を持つと同時に水素吸蔵による機械的特性の変化が問題である。本報はリチウムを含むアルミニウム合金に陰極電解チャージ法によってトリチウムを導入し、試料の連続昇温加熱による脱離測定をラジオガスアナライザー法によって解析した<sup>1), 2)</sup>。今までの水素検出に関する研究は昔から長年月に亘って研究されているが、水素の代りに放射性同位元素 (トリチウム) を用い、鋼中の連続昇温脱離の測定は草開<sup>3)</sup>らによって行なわれ、一定量の計数ガス流下で一定の昇温速度で試みている。それによれと昇温速度が早すぎるとトリチウム脱離ピークは高温側にシフトする効果を示されており、本実験においても、その効果が見られた。本研究においては昇温速度をほぼ一定して、試料の熱処理前後の測定、リチウム濃度の違い、混合ガス流量時の変化等による水素脱離分布および水素量を定量的に解析した。その結果、トリチウム量は無処理材の Al-Li 合金は溶体化処理材と比べて約 7 倍も多く、時効処理材の方が溶体化処理材よりも小さいことを明らかにした。また格子転位に集積された水素は約 723 K 付近であることを明らかにした。リチウム濃度の多い方が多量に吸蔵し、昇温脱離効果も大きいことも分かった。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料作成と熱処理

実験に用いた Al-Li 合金のリチウム濃度は 3.1, 2.4, 0.9 および 0.24 wt.% Li の 4 種類のバルク試料を用いた。その大きさは 10 × 10 mm, 厚さ 1 mm に成形した試料を用いた。

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\*東京大学アイソトープ総合センター

トリチウムチャージし易いように試料のコーナーには直径 0.5 mm の穴をあけた。その後、試料表面に付着している汚染物を取り除くため 10 ~ 20 分間アルコール入の超音波洗浄器によって汚染物を徐染した。その後、試料はアルゴン雰囲気中で熱処理を施した。熱処理条件は 423 K, 623 K, 823 K および時効材の 7 種類の試料を作成した。熱処理前後 Al-Li 合金は硝酸 (1) とメチルアルコール (3) との混合液を 288 K に保持した水溶液で研磨した。このときの使用電圧は約 15 ~ 20 V で鏡面にした。

## 2.2 トリチウム電解チャージ法

鏡面にした Al-Li 合金試料はトリチウム電解水溶液中に試料を銅線 (直径 0.15 mm) で吊し、これを陰極にした。トリチウム電解槽の底部の周辺にリボン状の白金から端子を取って陽極にし、トリチウム陰極電解チャージ法によって合金中に導入した。このときに使用したトリチウム電解液濃度は 2 mol/m<sup>3</sup>-NaOH 液 5 cm<sup>3</sup> を用い、その溶液中の比放射能は 3.7 × 10<sup>15</sup> Bq/m<sup>3</sup> (0.2 Ci/cm<sup>3</sup>) のトリチウム水を入れて電解チャージした。この場合の電流密度は 0.05, 0.1 および 0.2 A/m<sup>2</sup>, 電解時間はそのつど変えて行なった。トリチウム電解チャージ中は一定流量のヘリウムガスを流し、既定のドラフト中に設定して大気中にアイソトープが漏れないように工夫した。すなわち、前報<sup>4)</sup>に示したようにトリチウムチャージ中に試料表面から出る気体状のトリチウムは 973 K に加熱された赤熱酸化銅の反応管を通過し、らせん状の銅パイプを通過中に冷却されることによりトリチウム水に転化される。残留トリチウムは過塩素酸マグネシウムに吸着される。さらに、100 cm<sup>3</sup> の水溶液に捕集されるという二重方式によってトリチウムを回収した<sup>5)</sup>。したがって、最終段階での水溶液で捕集したトリチウムは殆ど検出が見られなかった。この方式によって外部環境には漏れない装置になっている。この全体の実験装置は給・排気設備のある東京大学アイソトープ総合センター内

のフードボックス中において実験を行なった。

2.3 ラジオガスアナリシス法

Al-Li 合金試料中にトリチウム導入直後、連続昇温脱離測定を行なった。この装置の全体の略図を Fig. 1 に示す。この装置は電気炉、ヘリウムガス、トリチウム電解槽、プロパンガス、比例計数管、同期加算装置、プリンター装置、レコーダーおよび流量をチェックする石鹸膜から構成されている。この場合、ヘリウムガスの流量がガラス製 (15 ml) を通過する石鹸膜の速度を 26.5 s に調節する。このときのヘリウムガス ( $V_1$ ) の流量は  $15 \text{ ml} / 26.5 \text{ s} \times 60 \text{ s} = 34.0 \text{ ml/min}$ 、続いてプロパンガス ( $V_2$ ) を流すと、ヘリウムガスとの混合ガス ( $V_1, V_2$ ) は  $15 \text{ ml} / 7 \text{ s} \times 60 \text{ s} = 128.6 \text{ ml/min}$  になる。したがって、プロパンガスのみの流量は  $128.6 - 34.0 \text{ ml/min} = 94.6 \text{ ml/min}$  に調節する。Al-Li 合金にトリチウム導入後、約 0.3 ks (5 分後) に Fig. 1 に示す電気炉の中心部に試料をセットし、室温から 1073 K まで連続的に昇温加熱した。このときの昇温速度をそれぞれ 373 K/15 min, 373 K/10 min および 373 K/5 min. にそれぞれ変えた。したがって、試料の昇温加熱と共に脱離が始り、混合ガスと共に HTO とトリチウムガスが検出される。試料から脱離する HTO は過塩素酸マグネシウム ( $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ) に吸着され、これを通過したトリチウムガスが検出される。トリチウム検出は Fig. 2 に示すように平行に並んだ 5 本の比例計数管で検出される。このときの 1 本の比例計数管の体積 (B) は 30 ml で、ここを通過したトリチウムガスは殆ど測定され、同期加算装置に積算される。さらに計数率は記録計 (レコーダー) およびデジタル

研究速報  
カウンターに記録される。このとき加算された計数率の測定時間 ( $T_s$ ) とすると

$$T_s = \frac{B \times 60 \text{sec}}{V_1 + V_2} = \frac{30 \text{ml} \times 60 \text{sec}}{128.6 \text{ml/sec}} = 13.997 \text{sec} \dots\dots\dots (1)$$

すなわち、約 14 sec に計数および記録される。ここでトリチウム連続昇温によって測定された全測定計数率 ( $N_o$ ) を求める場合、トリチウムの脱離した全積分計数率から  $N_{B,G}$  を差引いた値は次式によって求める。

$$C_t(N_o) = N_o - N_{B,G} \dots\dots\dots (2)$$

求められた  $C_t(N_o)$  の測定計数率からトリチウム濃度 (R) を算出するには次式によって求めた。

$$R = C_t(N_o) \cdot 1 / \eta \cdot V_1 + V_2 / B(\text{dpm}) \dots\dots\dots (3)$$

$\eta$  は比例計数管の検出効率 (92.0 %),  $V_1 + V_2$  は一定流量 (128.6 ml/min.) を流したヘリウムガス ( $V_1$ ) プロパンガス ( $V_2$ ) の流量, B は比例計数管 (150 ml) の体積として求めた。したがって、実際に Al-Li 合金から連続昇温脱離された全測定計数率の算出は③式によって求めた。

3. 実 験 結 果

3.1 昇温速度を一定にしたときの脱離スペクトル

(1) 冷延材と溶体化処理材および時効材

Al-3.1 wt.% Li 合金を用い、冷延材の試料、溶体化処理材および時効材を施したときのトリチウム昇温脱離スペクトルを Fig. 3 に示す。これらの試料の電流密度および電解時間は  $20 \mu\text{A/cm}^2$  で 14.4 ks (4 時間) チャージした。トリチウム電解チャージ後約 300 s 経過後に測定を開始すると、室温から 1073 K まで昇温加熱した。このときの昇温速度は 283 K/min. である。ここで 443 K ~ 473 K 付近に見られる脱離ピークは試料表面からの第 1 ピークが見られている。さらに、徐々に昇温すると、冷延材は 723 K 付近を中心とした小さい脱離ピーク (第 2 ピーク) が観察されているが、溶体化処理材および時効材には見られない。これは熱処理材の試料は組織が均質化されており、格子転位が見られないため、水素トラップがないためと考えられる。ここでは証明されていないが、市野瀬<sup>6)</sup>らの結果によると格子転位の挙動を透過電子顕微鏡によるビデオで観察すると 723 K 付近で転位が飛ばされていく現象を発表している。したがって、格子転位に集積された水素は、この温度で脱離したものと考えられる。さらに、873 K から 973 K に昇温すると Al-Li 合金の溶解点は 933 K で起り、その付近でのトリチウム脱離ピーク (第 3 ピーク) は多量に観察されている。この第 3 の脱離ピークは LiH,  $^3\text{H}$ ,  $\text{AlH}_6$  等の水素化物および試料内部に浸透した水素の影響によって脱離し、温度上昇と共に捕捉された水素が脱離したためと考えられる。その効果は熱処理条件によって異なり、冷延材、

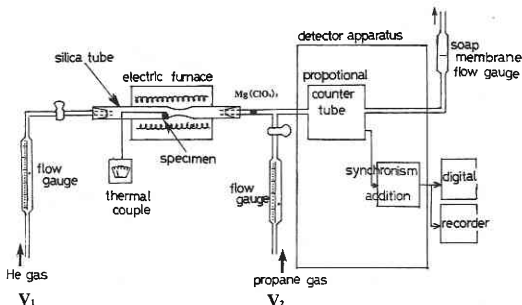


Fig. 1 Measurement apparatus of Radio-gas analyzer method.

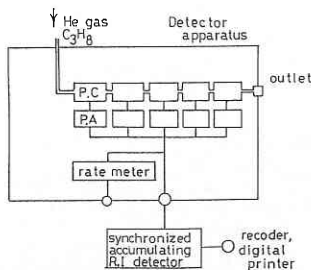


Fig. 2 Proportional counter tubes of five detector were arranged at the parallel within limits in Fig. 1.

## 研 究 速 報

溶体化処理材および時効材の順に低下している。

## (2) 熱処理効果によるトリチウム脱離スペクトル

Al-3.1 および 2.4 wt.% Li 合金の熱処理条件によって異なるトリチウム昇温脱離スペクトルの特性を Fig. 4 (a), (b) に示す。このときに示した試料の熱処理条件は 423 K, 623 K および 823 K のときの脱離スペクトルの例を示した。(a) の脱離スペクトルは 473 K 付近に試料表面からの脱離ピークが見られるが、さらに、高温に昇温すると、933 K 付近に 3 種類共同一温度のサイトに高い脱離ピークが見られている。これは試料内部に侵入した水素の影響と考えられる。この脱離スペクトルから 473 K 付近に見られる脱離ピークの位置は僅かに異なっている。すなわち、Al-Li 合金試料の熱処理条件が低いときよりも高くすると低温側にシフトしている現象は南雲<sup>7)</sup>らの値と一致している。したがって、473 K 付近のトリチウム量を計算して見るとほぼ同等の脱離量を示している。一方、933 K 付近のトリチウム脱離スペクトルは試料の熱処理によって異なり、試料の均質化されない 423 K の方がトリチウム脱離量が多く観察されている。

(b) の脱離スペクトルは (a) の熱処理条件と同一であるが、Li 濃度が多少低くなると、423 K および 933 K 付近のトリチウム脱離ピークは 3 種類共にほぼ同一の脱離量を示している。したがって、Li 濃度が低いとトリチウム脱離ピークの挙動はほぼ同一のスペクトルを示した。しかし、それぞれの熱処理条件の異なる脱離量から考えると、Li 濃度の低い (b) よりも Li 濃度の高い (a) の方が約 2~5 倍多いことが分かった。

## 3.2 リチウム濃度の相違による水素分布の依存性

冷延材および時効処理を施した Al-Li 合金はリチウム濃度をそれぞれ 3.1 wt.% 2.4 wt.%, 0.94 wt.% および 0.24 wt.% に変化した。このときの電流密度および電解時間をそれぞれ  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  で 14.4 ks (4 時間) チャージし、トリチウムチャージ後終了後、直ちに測定を開始した。そのトリチウム昇温脱離スペクトルの結果を Fig. 5 (a), (b) に示す。冷延材 (a) を用いたリチウム濃度は Al-3.1 wt.% Li および 2.4 wt.% Li (b) の両濃度の脱離スペクトルを示した。図のリチウム濃度が 3.1 wt.% Li の場合は 3 つの脱

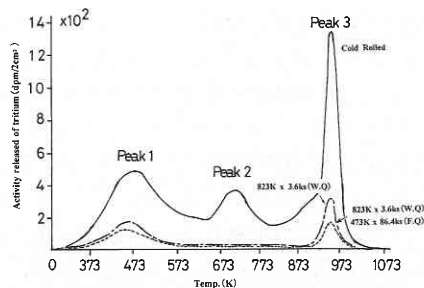


Fig. 3 Tritium desorption spectrum of cold rolled specimens, annealed specimens and aged specimens in Al-Li alloy.

離ピークが見られるが、2.4 wt.% Li の脱離ピークは 723 K 付近に非常に分かりにくい小さな脱離ピークが見られている。これはリチウム濃度の違いによって生じたものと考えられる。しかし、ここでは示されていないが、0.94 wt.% Li になると同一のスケールでは殆ど脱離ピークは観察されなかった。したがって、この冷延材によるリチウム濃度効果を調べてみるとトリチウム全脱離量は 0.94 および 2.4 wt.% Li よりもリチウム濃度の高い 3.1 wt.% Li の方が約 4 倍も多いことが分かった。

一方、時効材を施した試料 (b) は Fig. 3 の時効材に示したものと同一挙動を示しているが、全体的に脱離する水素量が少ないため、全体の脱離スペクトルは分かりにくく Fig. 4 (b) のようなスペクトルになってしまうので全体的にもっと明確に示すため、室温から 1073 K まで測定した脱離スペクトルを 293 K 毎に積分して示した結果を表わしたものである。このようにして表すとリチウム濃度変化の割合が明瞭に示される。すなわち、リチウム濃度の高い水素の脱離量は大きく、結晶粒  $\delta$  相または  $\delta$  相 (母相) からのトリチウム脱離量が著しいことが示される。したがって、トリチウム全脱離量をリチウム濃度 3.1 wt.% Li と 2.4 wt.% Li を比較すると 1.2 倍、3.1 wt.% Li と 0.94 wt.% Li では 1.77 倍、3.1 wt.% Li と 0.24 wt.% Li は 1.97 倍いずれもリチウム濃度の高い方が多く示している。このようにリチウム濃度が高いとトリチウム吸蔵量および脱離量も多いことを明らかに示したものである。

## 3.4 昇温加熱速度および流量速度の依存性

熱処理を施した Al-3.1 wt.% Li 濃度を用い、昇温加熱速度および流量速度をそれぞれ変化すると昇温脱離スペクトルが異なることを実験的に明らかにした。これを Fig. 6 (a), (b) に示す。(a) の脱離スペクトルは昇温速度をそれぞれ 279 K/min., 283 K/min., および 293 K/min. に変えると、

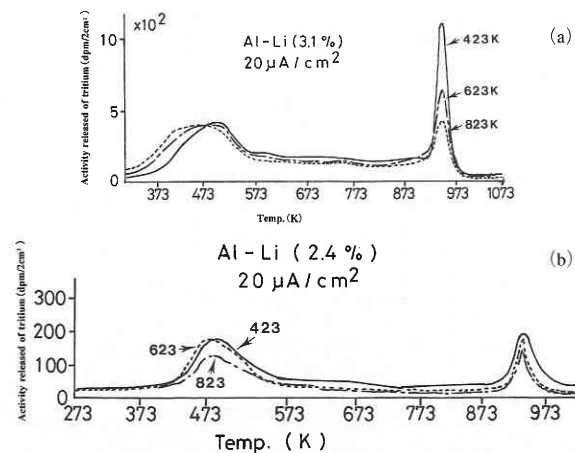


Fig. 4 (a), (b) Tritium desorption spectrum in Al-Li alloy containing 3.1 wt.% Li (a) and 2.4 wt.% Li (b) as function of annealed specimens.

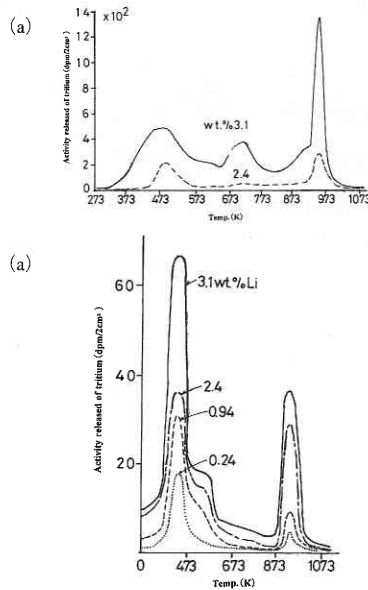


Fig. 5 (a), (b) Tritium desorption spectrum by function of Lithium concentration after cold rolled specimens (a) and annealed specimens (b).

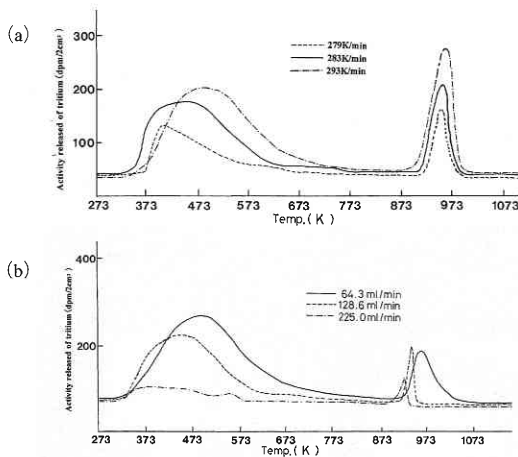


Fig. 6 (a), (b) Tritium desorption spectrum by function of elevated temperature speed (a) and the flow of mixture gases (b) respectively

昇温スピードを遅くなるにつれて約474 K付近のトリチウム脱離ピークは高温側にシフトしている。すなわち、279 K/minの昇温速度を速くすると、ピーク1のトリチウム脱離温度は400 K付近、283 K/minのときは448 Kの付近、293 K/minは438 K付近にそれぞれ見られている。Al-Li合金の溶融点である933 K付近は3者とも同一の温度付近に脱離ピークを示していることが分った。このように昇温スピードを変えたときのトリチウム全脱離量を計算してみると279 K/minと283 K/minでは昇温スピードの遅い方が、約1.9倍多く、また279 K/minと293 K/minでは約6倍の違いがあった。昇温速度を急に上げるよりも遅くした

方が脱離スペクトルとして最適な測定条件であることが分った。

一方、計数ガスすなわちヘリウムガスとプロパンガスの混合比を一定にして測定ガスの流量を変えたときのトリチウム脱離スペクトルを Fig. 6 (b) に示した。これによると473 K付近の脱離ピークは流速のスピードが遅いと高温側にシフトし、933 K付近に見られる脱離ピークも同様の傾向を示している。流量が64.3 ml/minの場合、ピーク1の脱離温度は480 K付近および128.6 ml/minは448 K付近に脱離ピークが見られるが、流量が225 ml/min.で速い場合は殆ど脱離ピークが見られない。また、933 K付近にそれぞれ異なった脱離ピークが見られた。すなわち、ピーク1のときと同様に933 K付近の脱離ピークも昇温速度が遅いと高温側にシフトし、昇温速度が速いと低温側にシフトしていることが検出された。したがって、流量速度の遅い64.3 ml/min.の方が全積分計数量が大きく、流量速度が速い方がトリチウムの測定計数ができなくなり、誤動作が大きく脱離効果は不可能となる。このようなときは流速を早くするよりも測定効率を上げるため計数ガスの流速を遅い方が最適と考えられる。

## ま と め

アルミニウム合金はリチウムを含む水素吸蔵合金としてラジオガスアナライザー法によって連続昇温脱離測定の効果を試みると多量の水素脱離することが分った。すなわち、この合金は水素吸蔵し、水素脆性に大きな影響を与えることを示した。この水素吸蔵したAl-Li合金試料の存在位置を確認するためにトリチウム透過電顕オートラジオグラフィによってpeak3の水素集積サイトをすることも明示した<sup>8)</sup>。

(1998年9月10日受理)

## 参 考 文 献

- 1) SAITO, H., ISHIDA, Y. and YOSHIDA, H.; 4th International Aluminum Lithium Conference, 6, C3-535-540, (1987), France.
- 2) 斉藤秀雄, 吉田英雄, 野川憲夫, 滝直子, 森川尚威, 石田洋一; 第25回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 7, 189 (1988).
- 3) 草開清志, 久保孝, 大岡耕之, 松山正夫, 渡部国昭; 日本金属学会誌, 51, 174-184, (1987).
- 4) 斉藤秀雄, 野川憲夫, 浅岡照夫, 森川尚威, 石田洋一; Radioisotopes, 39, 95-101, (1990).
- 5) 斉藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一; 日本金属学会誌, 55 366-375, (1991).
- 6) 市野瀬英喜, Mader, W., Ruhre, M., 石田洋一; 日本金属学会春期大会, 4, 73 (1990).
- 7) 南雲道彦; 遅れ破壊解明の新展開, (社) 日本鉄鋼協会, 1, 1~6 (1997).
- 8) 斉藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一; Radioisotopes, 40, 99-106 (1991).