

鋼中の水素挙動に関するトリチウムの解析 (VIII)

—酸化物超伝導材料にトリチウム吸蔵した連続昇温脱離の解析—

Tritium analysis of hydrogen behavior in steels (VIII)

—Analysis of continuous thermal desorption of absorbed tritium at the oxide-superconductors—

斎藤 秀雄*・野川 憲夫**・森 実*

Hideo SAITO, Norio NOGAWA and Minoru MORI

酸化物超伝導材料にトリチウム吸蔵した
連続昇温脱離の解析

1. はじめに

酸化物超伝導体 (YBCO) は自然環境下で不安定なことは大きな問題である。例えば水蒸気にさらされると YBCO の構造の変化を誘発し、顕著な材料劣化が起ることが知られている。YBCO 超伝導物質の作成過程の最大の欠点は大気中の水分吸収による劣化である。大量の水分を吸収すると通常の半導体的な結果を示すようになる。このことは材料学的な知見から見た場合、透過電子顕微鏡およびトリチウム透過電顕オートラジオグラフィの観察においては致命的である。このいずれの効果も水分を吸収するものであり、透過電子顕微鏡観察する YBCO は高々 10\AA 以下の厚さまでに薄膜化するもので劣化は加速されるからである⁽¹⁻⁶⁾。そこで今回はトリチウム水蒸気を YBCO に導入し、トリチウム吸蔵後試料の昇温によるトリチウム (水素) の連続脱離測定解析を行なった。さらに、この YBCO の自然環境における水分吸収劣化の状況を透過電子顕微鏡で微細な欠陥構造の組織観察も行った。

2. 実験方法

2.1 Y系超伝導材料の作成法

YBCO の作成手順は Fig. 1 に示す。BaCO₃ (1), Y₂O₃ (2), CuO (3) の原料粉末を秤量混合し、920°C で 2 時間仮焼きを行ない粉碎した。組成の均一性を高めるため、この仮焼・粉碎を 3 回繰り返した。仮焼粉の一部を自作した押し出し式のプレス機器を用いて直径 8 mm, 厚さ 2 mm のコイン状に作成した。ここで熱処理中でシース材を

酸化物の熱膨張係数の違いによる熱応力により、クラック発生が考えられるので再び 920°C で、2 時間焼結した。さらに、900°C で 24 時間焼結を継続してから 24 時間後、1 時間毎に 100°C の割合で温度降下し、500°C まで低温にした。500°C で 24 時間保持し、1 時間に 50°C に降下後、450°C で 24 時間保持したあと炉冷すると YBCO が得られる。

2.2 YBCO のトリチウム吸蔵法

作成した YBCO 試料のトリチウム吸蔵法は Fig. 2 の手順に従って試みた。(1) は内径 10 mm, 長さ 200 mm のガラスチューブを (2) に示すようにガスバーナーによって底の部分から約 50 mm の場所を細くし、自然冷却後約 37 MBq/0.2 cc のトリチウム水を (3) のように注入した。注入後、放射性的トリチウム水をドライアイスで約 10 分間冷凍化し (4), YBCO をガラスチューブに入れたあと底の部分から約 100 mm 付近を細くした。このときトリチ

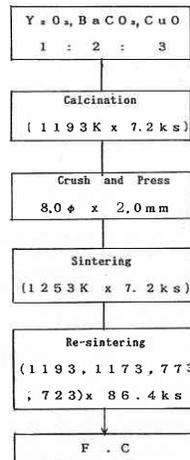


Fig. 1 preparation process of YBCO.

*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

研 究 速 報

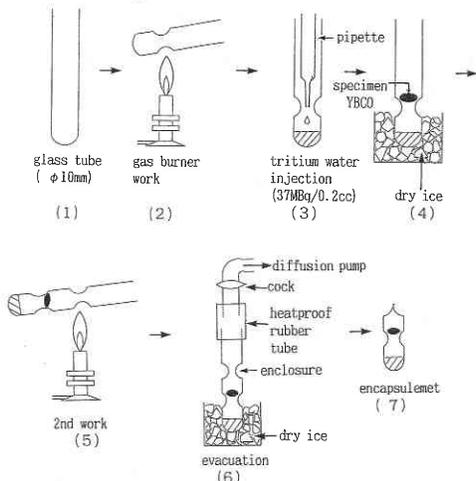


Fig. 2 Process of tritium absorption of YBCO

ウム水をドライアイスで冷凍化した状態でガラスを細くする (5)。YBCOを入れたガラスチューブを、さらにトリチウム水を冷却しながら真空ポンプで空気を排出し (6)、十分排出後、コルクを閉めて矢印の部分でガスバーナーで封入した。凍っていたトリチウム水が常温に溶けるまで約10分間かかり、このままの状態トリチウムの水蒸気をYBCOに吸蔵させた。

2.3 トリチウム濃度の測定

トリチウムを吸蔵させたYBCOを直ちにラジオガスアナライザー分析装置 (アロカ製) によって測定した⁽⁸⁾。YBCOは電気炉の中心部に設置してあらかじめ用意したヘリウムガス (34 ml/min.) とプロパンガス (94.6 ml/min.) を一定流量を流し、電気炉の昇温と共にトリチウムガスが5本の比例計数管を通過し、同時に加算されたトリチウムガスが14秒間に計数されるシステムから成っている。ただしYBCOの昇温スピードは1分間に10°C昇温し、その昇温間にも加算されたトリチウムガスが計数される。この比例計数管は平行に5本並んでおり、その検出器の計数効率率は95%である。これらの出力はレコーダーまたはプリンターに接続されている。

3. 実験結果

3.1 YBCOの特性と透過電子顕微鏡観察

YBCOの作成後の特性を調べた結果はFig. 3に示す。この図から88Kの温度で急に低下していることは優れた超伝導材料を示している。作成したYBCOを硝子乳鉢 (乳棒つき) で粉碎し、粉碎したYBCOをシャーレ中にアルコールを満して浮いたYBCOを電顕用銅メッシュで掬い上げカーボン蒸着後、透過電子顕微鏡で観察した例がFig. 4である。これはYBCOの一部を観察したもので①は明

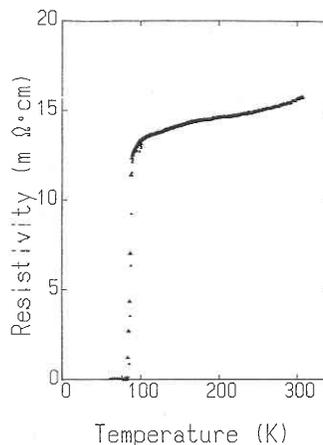


Fig. 3 Dependence of temperature due to resistance rates in YBCO.

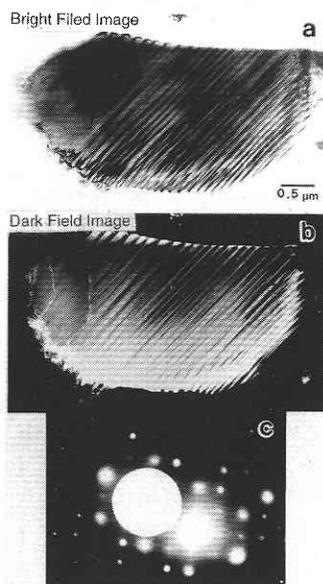


Fig. 4 Observation of transmission electron microscopy of the twin boundary facet in YBCO, (a) Bright field, (b) Dark field image and (c) Diffraction pattern.

視野像、②は暗視野像である。③はこの場所の(001)面の方位回折パターンを示した。斜めに筋状に見えるのはYBCOの特徴である双晶を観察した写真である。この双晶の幅は約0.1~0.2 μmである。双晶が途中で途切れて見えなくなっている左側の端は境界ではなく転位線が観察されている。

Fig. 5はトリチウム水の代わりに蒸留水を同様の手法によって24時間蒸気にさらしたときの透過電子顕微鏡である。これによると普通の良好なYBCOの組織は観察されなかったが、著しい粒成長と種々の欠損量が分布し不均一性の長い裾引きが生じ、液相からのCuOの析出も観察

された³⁾。また液相の吸収によって双晶成分が著しく変化している箇所も観察された。このような場合には YBCO 特性を示す気配はなくなっている。したがって自然環境下での水分吸蔵が起るので、YBCO の取扱には十分な考慮が必要になってくる。

3.2 吸蔵時間を一定にしたときのトリチウム昇温脱離スペクトル

作成した YBCO を 5°C に一定にして 1, 2, 3, 4 日間それぞれトリチウム吸蔵させたときのトリチウム連続昇温脱離スペクトルを Fig. 6 に示した。このときの横軸は試料の温度 0~800°C, 縦軸は YBCO から脱離したトリチウムガス量 (水素量) で示した。例えば一定の昇温スピードで次第に昇温していくと急に水素の脱離ピークが見られる。すなわち 2 日間トリチウム吸蔵させた YBCO は 170°C 付近から脱離が開始し、さらに昇温すると 270°C 付近で最大のピークを示している。その後も昇温と共に急激に降下の傾向を示しているが、500°C 付近から B.G 付近の値とほぼ同様の傾向を示している。したがって 2 日間吸蔵した試料は 270°C 付近で最も脱離し易い状況を示している。さらに 5°C で 4 日間吸蔵させた YBCO の結果

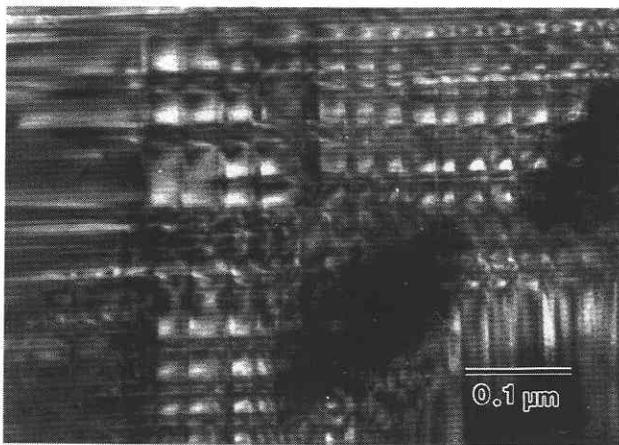


Fig. 5 After aqueous vapor absorbed of YBCO, twin boundaries system facet closed at the three dimensions.

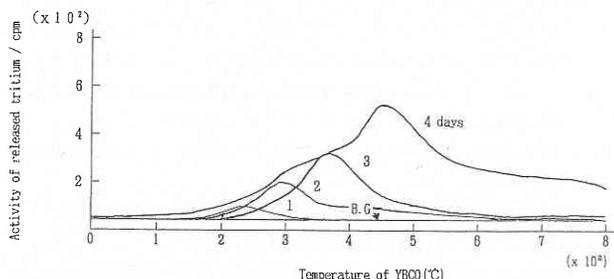


Fig. 6 Thermal desorption spectrum absorbed at 5°C.

を見ると、100°C 以前から脱離が始り 450°C 付近で脱離ピークが生じている。その後も温度上昇と共に B.G の 3~4 倍になり試料中には、まだトリチウムが残留していることを示している。しかし吸蔵時間を長くすると 300°C 付近にブロードな肩ピークが生じていることは融点の高い Ba(OH)₂ と Cu(OH)₂ 等に吸蔵されて脱離したものと推察される。この脱離スペクトルを全体的に比較した場合、それぞれの脱離ピークに着目すると吸蔵時間と共に高温側にシフトしている。この原因については YBCO のトリチウム吸蔵時間と共に YBCO の組織にトリチウム水蒸気が深く浸透し、Y(OH)₃, Ba(OH)₂, Cu(OH)₂ との対応関係に係るものと考えられるが、4 日間トリチウム吸蔵した YBCO は構造の変化が大きく、YBCO の内部まで浸透したため 600°C 以上の温度でも脱離しにくい状態になっているものと推測される。

さらに 30°C で一定の状態トリチウム吸蔵させ、5°C の場合と同様に 1~4 日間それぞれトリチウム吸蔵後の YBCO の連続昇温脱離スペクトルを測定した結果は Fig. 7 に示す。Fig. 7 は Fig. 6 と異なる点は吸蔵温度を 30°C に高くするとブロード (270°C および 420°C 付近) な 2 つの脱離ピークが生じているが、1 日, 2 日, 3 日間の吸蔵時間を変えて見ると、なだらかな脱離ピークの位置が同一場所に見られている。4 日目の YBCO は最初のピーク (340°C) は高く、その脱離ピークの位置はわずかに高温側にシフトしている。第 2 のピークも 420°C 付近に小さいピークも見られているが、これは高温で吸蔵しているためトリチウム水蒸気は YBCO 中に深く浸透し、水酸化物との結合によって、あとになって脱離を開始したものと考えられる。したがって、トリチウム脱離量が昇温と共に異なり、YBCO の組織変化も著しく起ったものと考えられる。なお YBCO の特徴である変態温度が 500°C 以下にトリチウム脱離量が生じ、500°C 以上の場合には殆ど脱離する傾向が見られなかった。

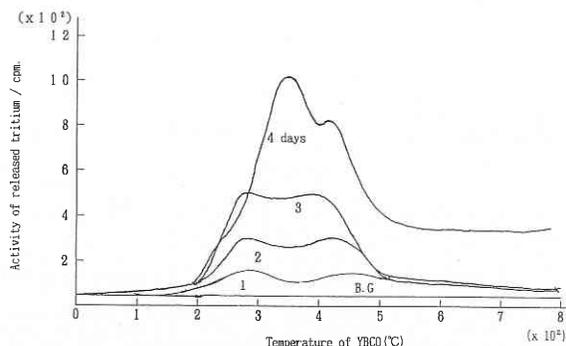


Fig. 7 Thermal desorption spectrum absorbed at 30°C.

4. 考 察

4.1 連続昇温脱離量の解析

トリチウム吸蔵後、YBCO の取出した直後に昇温電気炉の中心部に YBCO を設定し、あらかじめ用意されたヘリウムガスとプロパンガスの混合ガスを用い、この混合ガスの流量と共に比例計数管で測定すると連続昇温脱離スペクトルの全積分計数率が得られる。すなわち測定全計数率からトリチウム濃度が計算される⁽⁹⁾。Table 1, 2 は Fig. 6, 7 から求めたもので全積分計数率 (cpm), 原子の個数 $^1\text{H} + ^3\text{H}/\text{cm}^3$ および ppm/g で表わすと、5 °C でトリチウム吸蔵したよりも 30°C で吸蔵した方が約 2 倍多いことが分かった。

4.2 YBCO のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ

水素の放射性同位元素であるトリチウムを用い、YBCO に吸蔵された水素が何処の組織のサイトに集積しているかを観察するのにトリチウム透過電子顕微鏡オートラジオグラフィの技法が最適である。すなわち 1 日中トリチウム吸蔵した YBCO を粉碎し、これをアルコール液に浸すと、軽い YBCO はアルコール溶液上に浮いてくる。これを格子状の銅メッシュで掬い上げたあと、この表面上に 10 nm のコロジオン膜を貼布し、乾燥後、暗室の安全燈下で単分子層膜厚の原子核乳剤を試料の表面に貼布し

Table 1, 2 YBCO showed with the total integrated counting rates (dpm) due to absorbed quantity of tritium, hydrogen amount were analyzed quantitatively in Fig. 6(5°C) and Fig. 7(30°C).

1)

5 °C	absorption period	1 day	2 days	3 days	4 days
	Total counts (dpm)	15904	27567	41350	86941
	atom. $\text{H} + ^3\text{H}/\text{cm}^3$	7.7×10^{15}	1.3×10^{16}	2.0×10^{16}	4.2×10^{16}
	ppm/g	15.0	26.1	39.1	82.2

2)

30°C	absorption period	1 day	2 days	3 days	4 days
	Total counts (dpm)	43471	46651	77399	162220
	atom. $\text{H} + ^3\text{H}/\text{cm}^3$	2.1×10^{16}	2.3×10^{16}	3.8×10^{16}	7.9×10^{16}
	ppm/g	40.8	44.1	73.1	153.3

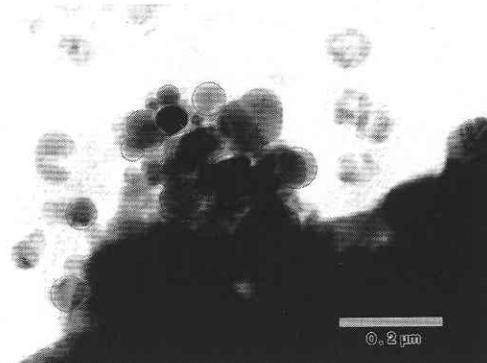


Fig. 8 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph of YBCO.

た。十分乾燥後、露光容器に入れて -20°C で約 90 日間露光した。露光後は規定の現像・定着・水洗後、透過電子顕微鏡⁽¹⁰⁾で観察した例が Fig. 8 に示す。この写真から水素は YBCO の先端に集中していることが分かった。この水素集積サイトは○印で示し、その平均粒径は約 0.05 μm である。この付近の水素は数 10 個以上の集積サイトから成っていることも分かった。したがって前述した水素が YBCO に集積していることを明かにした。

最後に、この実験は故石田洋一、東京大学名誉教授に当時御教授を頂き、ここに謹んで御哀悼の意を申し上げます。また、本研究のトリチウム電解チャージは東京大学アイソトープ総合センターの共同利用で行った。

(1977年6月17日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano.; Jpn. J. Appl. Phys. 27, (1988), L209.
- 2) 高山智生, 落合庄治郎, 長村光造; 日本金属学会誌, 7, (1989), 735.
- 3) 石田洋一, 高橋裕; 電子顕微鏡学会, 2, (1989), 146
- 4) 斎藤秀雄, 石田洋一; 日本金属学会秋期大会一般講演概要, 10, (1989), 435.
- 5) 斎藤秀雄, 高橋裕, 野川憲夫, 滝直子, 森実, 田中俊一郎, 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, (1988), 94.
- 6) 斎藤秀雄, 野川憲夫, 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, (1989), 29.
- 7) H. Saito, Y. Ishida and H. Yoshida; 4th International Aluminum Lithium Conference. 6(1987), C3-535 France.
- 8) 斎藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一; Radioisotopes, 40, (1991), 99.
- 9) 斎藤秀雄, 野川憲夫, 浅岡照夫, 森川尚威, 石田洋一; Radioisotopes, 39, (1990), 95.
- 10) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一; 日本金属学会誌, 4, (1991), 336.