

鋼中の水素挙動に関するトリチウム解析(VI) ——トリチウム放出測定に基づく鋼中水素吸収量の計算——

Tritium Analysis of Hydrogen in Steels based on Tritium Release Measurement

浅 岡 照 夫**・斎 藤 秀 雄*・野 川 憲 夫***

森 川 尚 威***・石 田 洋 一*

Teruo ASAOKA, Hideo SAITO, Norio NOGAWA

Naotake MORIKAWA and Yoichi ISHIDA

1. は じ め に

これまでに我々はトリチウムをトレーサとして用い、電頭オートラジオグラフィや放出測定により種々の鋼の水素トラップに関する研究を進めてきた。電頭観察により定性的に材料中のどのような場所がトラップ・サイトとして働くかが明確に観察され、^{1)~4)}定量的なデータが積み上げられてきているが、鋼の水素による脆化現象を考えた場合、常温のオートラジオグラフィでは検出されない拡散性の、あるいは弱くトラップされた水素の動きを知る必要がある。

本報では SCM 材のトリチウムの放出過程を解析して、固溶水素および弱いトラップ、特に転位に集積されていると思われる水素量の推算を試みた。

2. 実 験 方 法

試料はこれまでの報告にあるように、²⁾ SCM 材を焼入れ焼戻ししたもので処理条件は同じである。すなわち 890°C 焼入れ、300°C 焼戻し、600°C 焼戻しである。

試料へのトリチウムのチャージは 0.1 mA/cm²~5 mA/cm² の電流密度で 2 h の陰極電解法により行った。チャージ後のトリチウム放出測定は、ジオキサン系・シンチレータ 10 ml を入れたバイアル中に試料 (10 mm×10 mm×1 mm) を吊るし、バイアルを適宜に交換しながら液体シンチレーションカウンタにて長時間連続測定をした。

3. 結 果 お よ び 考 察

3-1 放 出 測 定

チャージ後の試料からのトリチウムの放出を測定すると Fig. 1 のごとく変化してゆくが、バイアルを換えるごとの最初のカウントは試料表面に存在しているトリチウムからのカウントであり、バイアル中で時間と共に増大してゆくのは試料よりガスとなってシンチレータ中に溶

出したトリチウムによるものであると考えられる。この時間と共に増大してゆくカウントの傾きを放出率としてチャージ後の経過時間に対してプロットすると、これまでに報告したように²⁾線図はいずれの熱処理によっても上に凸に折れて 2 つのステージに分かれる。これと同様に各バイアルで測定された最初のカウント値をやはりチャージ後の経過時間に対しプロットすると、Fig. 2 のごとく放出率の場合と逆に下に凸に折れて 2 つのステージを示す。この初期カウントすなわち試料表面のトリチウ

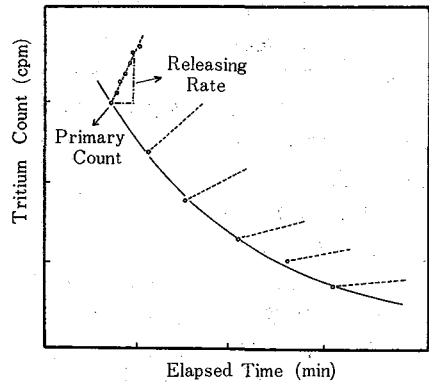


Fig. 1 Schematic diagram of tritium release measurement

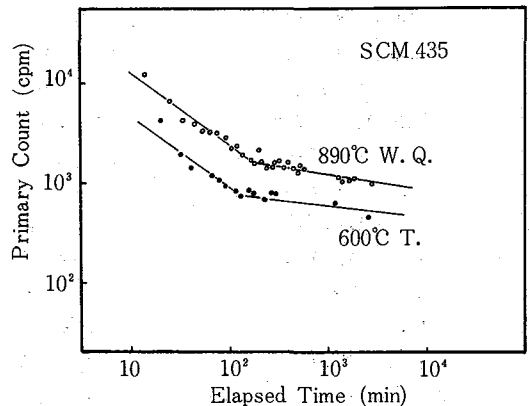


Fig. 2 Effect of heat treatment on primary count

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 東京電機大学理工学部

*** 東京大学アイソトープ総合センター

研究速報

ム濃度の第1ステージでの急激な低下は、文献2)の Fig. 1 に示された放出率の第1ステージでの高い率の放出に伴うものであり、それに続くゆるい第2ステージは初期のトリチウムが出てしまったあとの放出率の低下に対応するものである。なお詳細に見ると Fig. 2 で第1ステージから安定した第2ステージへ移行するまでの間初期カウントが上下をくり返す領域があり、このプロット上では細かい点は省略してあるが、この領域は放出率が第1から第2ステージへ移行する時間とおよそ一致する。

ここに見られるようなトリチウム放出の2つのステージがなぜ出てくるか、またそれぞれのステージに寄与するトリチウムがどのような性質のものであるかが次に問題となってくる。最も考えられることは第1ステージで拡散性のトリチウムが放出され、試料内の平衡圧が低くなった時点で何らかの弱いトラップ・サイトからのトリチウムの離脱が始まり第2ステージを作るという過程である。もちろん第2ステージの出現は拡散性トリチウムが脱け切ってしまったということではなく、別のサイトからの脱出機構が律速となっておおいかくされていると考えるべきである。なお結合エネルギーの強いトラップ・サイトからはこれまでにオートラジオグラフィで観察されているごとく、室温ではほとんど放出されないと考えられるからここまでのステージには含まれない。文献2)の Fig. 1 に示されるように放出率の屈曲点の位置が熱処理によって変わるのはトラップ・サイトの数の違いで説明される。

ここで、それぞれのステージが上に述べたようなトリチウムの性質の違いによるものであるという考えを確かめるため、まず同じ熱処理条件(890°C W.Q.材)の試料についてチャージ電流密度を変化させた場合の結果を Fig. 3 に示す。放出率の場合もここに示した初期カウントの場合と同様、電流密度上昇と共にほぼ平行して高くなってゆくが、第1ステージの変化に比べると第2ステージの変化に多少乱れが観察される。この第1ステージで放出されるトリチウム量を電流密度に対してとってみると、Fig. 4 に示すごとく Gonzalez ら⁹⁾が固溶水素量に対し与えた関係のように電流密度の平方根に対し直線比例関係となり、このステージでは格子中に固溶したトリチウムの放出が起こっていることを示唆している。一方、第2ステージでの放出量は電流密度の平方根との比例関係は見られていない。次に熱処理後圧延により欠陥密度(トラップ・サイト密度)を変えたときの放出過程をとってみると、Fig. 5 に示すごとくここでは600°C焼戻し材の場合であるが、冷間圧延で何段階かの歪を与えた後の放出は放出率の2つのステージに大きな影響を与えている。この図から見ると放出率は圧延の影響を受けて大き

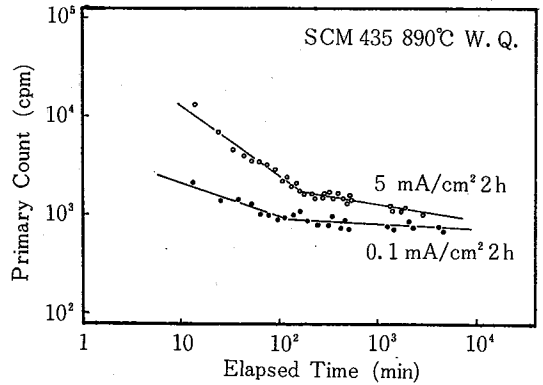


Fig. 3 Effect of charging current density on primary count

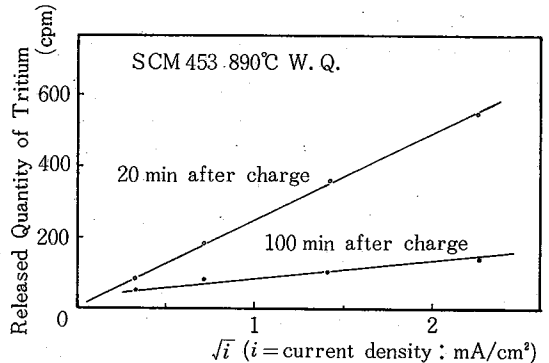


Fig. 4 Relationship between released tritium and current density

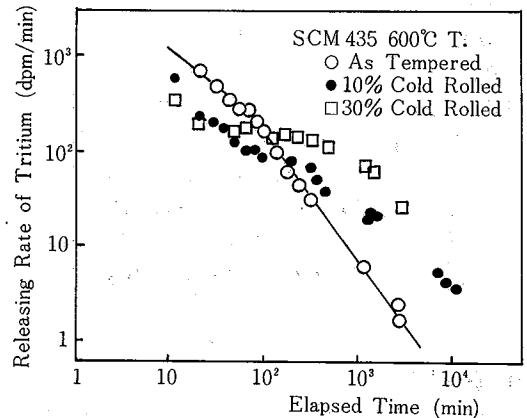


Fig. 5 Change of releasing rate by cold rolling

く乱れ、導入された欠陥(転位)が第1ステージでは初期の拡散を押しさえ第2ステージでは増加した欠陥からの放出が大きく増える形になっていると考えられる。Fig. 6 には初期カウントに対する圧延の影響を示してあり、ここでも上に述べたと同様の傾向が見られる。この第2ステージでの圧延によるカウント増加を導入された転位

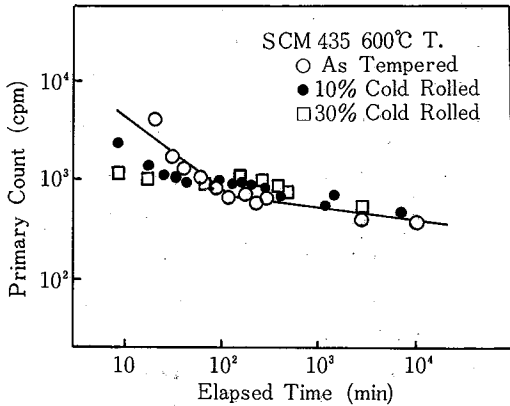


Fig. 6 Change of primary count by cold rolling

の密度増大によるものとみて、単位長さ転位当たりのトリチウム量および転位にトラップされる水素+トリチウムのトータル量を計算してみると、次節に示すようにおよそ妥当な値となりこのステージが比較的弱くトラップされている転位からのゆるやかな放出によるものであることを推測できる。第1ステージはこのようなトラップ・サイトの増加により固溶トリチウムの放出が影響を受けて遅延されることが、屈曲点位置が長時間側にシフトしていることから分かる。

なおトリチウムではなく水素をチャージした同じ熱処理の試料をガスクロ分析してみると、Fig. 7のように分析温度に対し右上図のごとく150°C付近と600°C付近に放出水素のピークが現れる。チャージ後分析するまでの時間を変えてみると600°Cのピークはほとんど変化しないが150°Cピークはこのようにチャージ後分析までの時間が長くなるにつれて低下してゆく。これはトリチウム放出の第1ステージ後半から第2ステージに対応するものと思われる。

3-2 トリチウムの吸収量およびトラップ量

ここで、これまでに示した放出測定データから、チャージにより試料に吸収される水素およびトリチウム量、転位にトラップされる水素およびトリチウム量を計算してみる。

Laurent ら⁹⁾が示した例を用い、試料中に全方向に毎秒 N_0 個の粒子を放射する線源（我々の場合トリチウムの各トラップ・サイトも固溶サイトも全て含むとする）があつて、 N を表面に到達して液体シンチレーション・カウンタによりカウントされる粒子数と考えると、

$$N = N_0(1/2)^{x/d} \quad (1)$$

ここで x は表面からの距離、 d はトリチウムの半吸収幅。トリチウムが試料中に均一に分布しているとして n を単位体積当たり毎秒当たりの崩壊数とすると、

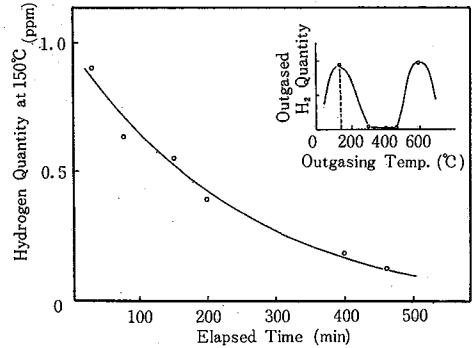


Fig. 7 Analysis result by gaschromatography

$$N = \frac{n \cdot d}{\log 2} \{1 - (1/2)^{x/d}\} \quad (2)$$

であるが、試料が d に比して十分大きい場合には、

$$N = n \cdot d / \log 2 \quad (3)$$

ν^+ を試料中の全トリチウム原子数とすると、

$$n = d\nu^+ / dt = \nu^+ \cdot \log 2 / T \quad (4)$$

T はトリチウムの半減期。

N を実験から求めることにより、(3)、(4)式から ν^+ を計算することができる。

一例として890°CW.Q.材、5 mA/cm²、2 h チャージの試料について見てみると、 N としてチャージ後の経過時間1 min に外挿した初期カウントをとり 1.5×10^4 cpm の値をあてはめる。液シンの AES 効率 (約 0.4) を考えると単位表面当たりの崩壊数としては 3.1×10^2 dps/cm² となる。これより前の式に従ってこの試料に含まれるトリチウム原子数は、 $\nu^+ = 1.3 \times 10^{16}$ 個³H/cm³ と計算される。

次に、同時に導入された¹H+³Hの総量を知るためには $\nu^+ / \nu + \nu^+$ (ν は試料中の水素の原子数)の分離比が分からなければならない。一定の activity のトリチウム水溶液中から試料に導入されるガスの activity を正確に知ることは困難であるが、Laurent ら⁹⁾はこの分離比を $\nu^+ / \nu + \nu^+ = 3.02 \times 10^{-4} \times A$ (A はトリチウム水の activity) と仮定して議論を進めている。我々の場合、 $A = 0.1$ Ci/ml であるからこの比は約 3×10^{-5} ということになる。これに対し我々の実験結果より、放出測定において第2ステージの始めに残留したカウント (約 1500 cpm) から前述と同様に ν^+ を求め、ガスクロ分析により得られた水素量との比をとってみると、 $\nu^+ = 1.3 \times 10^{15}$ 個³H/cm³ $\approx 6 \times 10^{-4}$ ppm, $\nu + \nu^+ \approx 2$ ppm であるので、 $\nu^+ / \nu + \nu^+ = 3 \times 10^{-4}$ となる。

今、分離比として後者を用いることにすると、この電流密度、比放射能の条件で890°CW.Q.材に導入される¹H+³Hのトータル量は $\nu + \nu^+ = 4.3 \times 10^{19}$ 個¹H+³H/

研究速報

Table 1 Absorbed and trapped hydrogen+tritium calculated from release measurement

Charge current density	Calculation from release measurement		Measured value from gaschromatography (Trapped quantity)
	Total absorbed quantity	Trapped quantity	
5 (mA/cm ²)	4.3×10 ¹⁹ [20.3] (atom H+ ³ H/cm ³) (ppm)	4.6×10 ¹⁸ [2.1] (atom H+ ³ H/cm ³) (ppm)	≈ 2 (ppm)
0.5	2.4×10 ¹⁹ [11.2]	2.5×10 ¹⁸ [1.2]	
0.1	8.7×10 ¹⁸ [4.1]	2.5×10 ¹⁸ [1.2]	

Trapped quantity per unit length of dislocation: 3.3×10^7 atom H+³H/cm, If dislocation density is 1×10^{11} cm⁻², then total trapped quantity at dislocation is ≈ 1.5 ppm.

cm³となりこれは約20.3 ppmである。これに対しガスクロ等で水素を分析する場合にはチャージ電流を切ってから分析にかかるまでかなりの時間のロスがあるので、これよりもずっと低い値を測定していることになる。同様にして他の電流密度条件の場合も計算してみると、0.5 mA/cm², 2 hでは導入された¹H+³Hのトータル量は11.2 ppm, 0.1 mA/cm², 2 hでは4.1 ppmである。これらの値は他の測定方法による水素吸収量の報告に比べ多少大きめではあるが、ほぼ妥当な数値と考えられる。ここに求められた値はチャージにより吸収された総量であるが第1ステージでこの大部分が放出され、第2ステージの最初に残留している量(これはトラップされている量と考えてよい)は5 mA/cm²の場合で約2 ppmである。

一方、600°C焼戻し材の例に見るように冷間圧延によって放出第2ステージのカウントが増大するが、これを転位密度の増加によるものとする単位長さの転位当りにトラップされる¹H+³H量を計算することができる。圧延率を30%程度まで上げると試料内部にポイドが出来たりすることも考えられるので、ここでは10%圧延の場合を選ぶこととする。10%圧延により増加する第2ステージのカウントをΔcpm=100 cpmとすると圧延により余分に導入されたトリチウム量は $\nu^+ = 9 \times 10^{13}$ 個³H/cm³である。10%圧延で転位密度が 1×10^9 cm⁻²から 1×10^{10} cm⁻²に増大したとすれば単位長さの転位当たりのトリチウム量は 1×10^4 個³H/cm, これから単位長さの転位当たりの水素+トリチウム量は 3.3×10^7 個¹H+³H/cm, 無歪時の転位密度が 1×10^9 cm⁻²であれば転位にトラップされる水素+トリチウムの総量は $\nu + \nu^+ = 3.3 \times 10^{16}$ 個¹H+³H/cm³, すなわち 1.5×10^{-2} ppmとなる。Donovan⁷⁾はやはり水素放出の実験から純鉄では転位に

は鉄1原子当たり水素原子1個の割合で入っていると推定しているが、これをこの転位密度(1×10^9 cm⁻²)にあてはめてみると転位にトラップされる水素量は約 1×10^{-2} ppmであり我々の得た値と良く一致している。以上の計算結果をまとめたのがTable.1であるが、焼入れ材の転位密度を 1×10^{11} cm⁻²程度とするとトラップ水素量の大部分は転位に集積していることになる。

最後にFig.2の2つのステージの勾配から単位時間内に放出されたトリチウム原子の流れを求め拡散係数を求めてみると($C = C_0 \operatorname{erfc} / 2\sqrt{Dt}$), 890°C W.Q. 5 mA/cm²チャージの試料について第1ステージで $D_{(T)} = 6.5 \times 10^{-6}$ cm²/sec, 第2ステージで $D_{(T)} = 3.7 \times 10^{-8}$ cm²/secの値が得られる。同位体効果を考え $D_{(H)}/D_{(T)} = \sqrt{3}$ とするとそれぞれ、第1ステージ $D_{(H)} = 1.1 \times 10^{-5}$ cm²/sec, 第2ステージ $D_{(H)} = 6.4 \times 10^{-8}$ cm²/secとなり、

$$D = 0.79 \times 10^3 \exp \frac{-\Delta H_D}{RT}$$

より,⁸⁾それぞれのステージでの結合エンタルジは10.7 KJ/moleおよび24.8 KJ/moleで、第2ステージの場合には水素と転位の相互作用の値⁸⁾に近いことが分かる。

(1985年1月21日受理)

参考文献

- 1) 斎藤, 浅岡, 野川, 森川, 石田: 生産研究, 36 (1984) p. 188
- 2) 浅岡, 斎藤, 石田ら: 生産研究, 36 (1984) p.219
- 3) 斎藤, 石田ら: 生産研究, 36 (1984) p.354
- 4) 斎藤, 浅岡, 石田: 生産研究, 36 (1984) p.483
- 5) O. D. Gonzalez: Trans. AIME, 245 (1969) p.607
- 6) J. P. Laurent, G. Lapasset: Int. J. of Applied Radiation and Isotopes, 24 (1973) p.213
- 7) J. A. Donovan: Met. Trans., 7A (1976) p.1677
- 8) J. P. Hirth: Met. Trans., 11A (1980) p.861