

# 鋼中の水素の挙動に関するトリチウムの解析(I)

## —放出挙動の測定—

Tritium Analysis of Hydrogen Behavior in Steels (I)

—Investigation of the Release kinetics—

斉藤 秀雄\*・野川 憲夫\*\*・浅岡 照夫\*\*\*  
森川 尚威\*\*・佐藤 乙丸\*・石田 洋一\*

Hideo SAITO, Norio NOGAWA, Teruo ASAOKA

Naotake MORIKAWA, Otomaru SATO and Yoichi ISHIDA

### 1. はじめに

鉄鋼中の水素分布の存在位置およびその量の検知は遅れ破壊や水素脆性などの究明の「かぎ」であるが、検出手段が限られている。トリチウムはその一つで、この手法の欠点である局所分析性の限界を広げる上で電顕オートラジオグラフィーが注目されている。

一般に鉄鋼中へのトリチウムを導入する方法としてはガスチャージ法、D<sub>2</sub>を用いた核反応法<sup>1,2)</sup>および水溶液を用いた陰極電解チャージ法などが用いられている。筆者らは後者の陰極電解チャージ法を用い、<sup>3,4)</sup>金属材料の電顕オートラジオグラフィーのための基礎研究の第1報として電解チャージした鉄合金からのトリチウムの放出過程と試料中の残存形態について求め、その実験結果を試みたので以下に報告する。

### 2. 試料作成法

実験に用いた鉄合金試料の特性とその熱処理方法は table 1 に示す。この表で純鉄、電解鉄、および Cr-Mo 鋼は市販のものを用い、Fe-1.0 wt.%Ti 合金は電解鉄に

スポンジチタン (99.7%) をアーク溶解して、著者らが作成した試料である。これらはいずれも冷間圧延加工して 10×10×1 mm の大きさに切断し、電解チャージしやすいように鉄合金試料のコーナーに 0.5 mmφ の穴をあけ、これをシリカチューブに入れて真空封入 (1×10<sup>-4</sup> Torr) し、これを熱処理を行った。その後、電解研磨水溶液 (酢酸 (5) : 過塩素酸 60% (1) の混合液を 10°C 前後に冷却しながら、鉄合金試料を陽極にして約 35~40 V の電圧をかけて試料を鏡面にした。

### 3. 実験方法と結果

#### (1) トリチウム陰極電解チャージ

鏡面にした鉄合金試料は Fig.1 に示すように白金線 (0.15φ) または銅線で吊し、電解槽の底の周りに円周状

Table 1 Materials and heat treatments

Pure iron (Johnson Matthey Co. 99.99%)	900°C×1 h (F, C)
Fe-1.0 wt. % Ti (99.7%) alloy	900°C×1 h (W, Q)
Electrolytic iron (99.9%)	900°C×1 h (W, Q)
SCM 435 (Cr 1 %, Mo 0.25% steel)	890°C×1 h (W, Q)

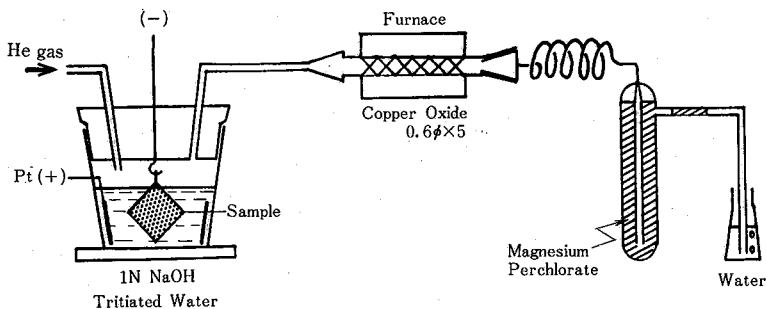


Fig 1 Cathodic charging apparatus

\* 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  
\*\*\* 東京電機大学理工学部

にはった白金線を陽極にしてトリチウム電解チャージを行った。チャージする際はヘリウムガス (45 個/min) を流しながら気体状のトリチウムを赤熱酸化銅 (元素分析用) を通し、トリチウム水を転化してアンピトロン (過塩素酸マグネシウム) に吸着し、さらに水溶液で捕集するという二重方式をとった。これはトリチウムが大気中にほとんど残ってこない状態である。

従来トリチウム電解チャージに使用する電解液の規定濃度は実験者により異なるが<sup>5-8)</sup>、筆者らは最もよく使用されている 1 N NaOH (比放射能 0.1 Ci/cc) および 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (比放射能 0.1 Ci/cc) 両者の水溶液を用いた<sup>3,4)</sup>。このときの電流密度と電解時間はそれぞれ 5 mA/cm<sup>2</sup> × 2 時間である。

(2) トリチウムガスの挙動

電解水溶液 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で電解チャージした Fe-1.0 wt.% Ti 合金試料はあらかじめ設置しておいた Fig.2 のガラスチューブに入れ、ヘリウムガス (100 ml/min) を常に一定の速度で連続的に流しながらポンプで引き、放出されたトリチウムをコールドトラップで捕集した。捕集方法は初め 15 分間隔で数回連続的に捕集し、続いて 30 分間隔で、さらに 60 分間隔で数回繰り返して捕集した。次の日も一定の時間内に連続的にを行い、3 日間にわたって捕集した。これらの試料はいずれもジオキサン等で洗浄し、ただちに液体シンチレーションカウンター (L.S.C) で測定した。この結果を Fig.3 の ○印で示す。●印は後述する 1 N NaOH で電解チャージした Fe-1.0 wt.% Ti 合金試料も同時に示した。この両者の特性を比較すると、電解チャージ後の初期のトリチウム濃度は 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> よりも 1 N NaOH の方が約 4 倍も高い値を示した。しかし、トリチウムの放出過程はほぼ同じ放出特性曲線を示している。この関係から電解液として 1 N NaOH の水溶液がよく、しかも 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に比べ鉄合金試料表面は露出中に腐食しないなどの利点があるため以下の実験には 1 N NaOH 水溶液を用いた。

(3) トリチウムの放出挙動

鉄合金試料に導入したトリチウムの放出過程および電頭オートラジオグラフィによる露出の初期条件を調べる目的で Table 1 に示した試料をジオキサンベースにしたシンチレーター (PPO 10g, DMPOPOP 0.25g, ナフタリン 100g/l / ジオキサン) 中に浸漬して試料表面およびシンチレーターに溶出してくるトリチウム (β線, 18 KeV) を L.S.C. (Parkard TRI CARB-3255) を用いて測定した。試料は電解チャージ後、アセトン、アルコール等で洗浄し、5~10 分後、ジオキサンシンチレーター (10 cc) に入れて、30 秒間づつ約 10~20 回連続測定した。その後もシンチレーターと測定時間を適宜にかえ

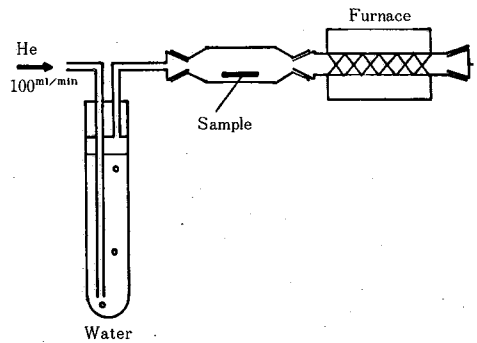


Fig 2 Trapping apparatus

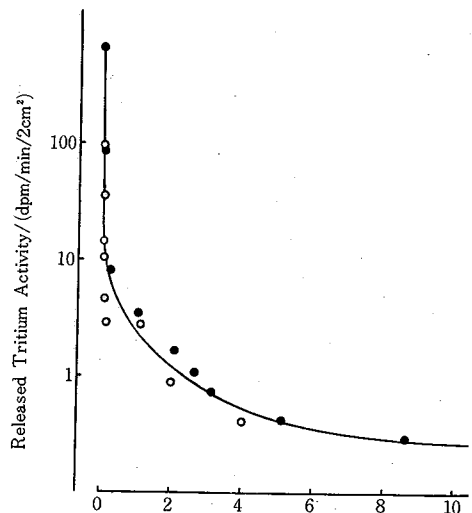


Fig 3 The effect of charging electrolyte on the tritium release characteristics of Fe-1.0 wt.% Ti Alloy

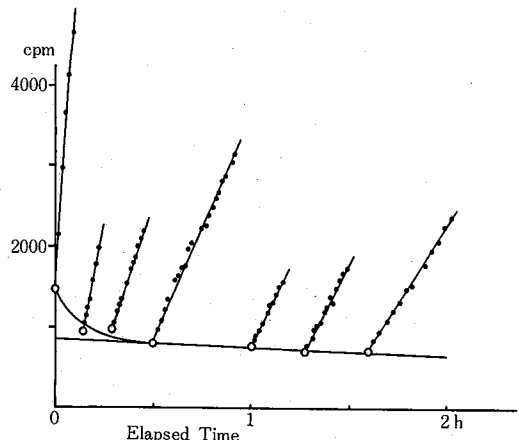


Fig 4 Charge in L.S.C counts by primary and released tritium

研 究 速 報

て測定を繰り返した。このように得られた結果の例を Fig.4 に示す。図は Fe-1.0 wt.%Ti 合金試料を用いた場合で、図の○印は鉄合金試料をシンチレーターに入れた直後の全計数率(cpm)を示し、続けてシンチレーターに入れたまま計数すると全計数率は増加(●印)し、鉄合金中の拡散性のトリチウムが溶出することがわかる。なお、その傾斜は時間が経つにつれて小さくなっている。2~3日後になると、その勾配は非常にゆるやかになってほぼ一定値に近づく。これらの勾配から計数率の増加度すなわち放出率を求めたものを Fig.5 に示す。1~2日で拡散性のトリチウムはほとんど放出して3日後に約  $10^{-3}$  オーダーにまで低下する。この結果から残存するト

リチウムの解析にはチャージ後、3日経ってから露出を行うことが適当と考えられる。しかし、この図からトリチウムが最もトラップされ易い鉄合金試料は、単純な結晶をもつフェライト系のものでなく、結晶組織が複雑なもの、またはトリチウムを吸蔵しやすい Tiなどを含有するものであることがわかる。

(4) 試料中に残留するトリチウムの測定

トリチウム陰極電解チャージ後10~50日経ってから試料中に残留しているトリチウムの濃度を調べる目的で、試料を化学溶解した。Fig.6には溶解装置を示し、図の左側の三角フラスコの中には  $\text{HNO}_3(1):\text{水}(1)$  の割合で作った水溶液を入れ、表1に示した鉄合金試料を溶解して調べた。図の反応筒で溶解した試料のガスを吸収筒およびコールドトラップで捕集する。試料溶解後、反応液には6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液を15mlを加えて、アルカリ性とし、水酸化第二鉄を濾過して除き、その濾液の一部をL.S.Cで測定した。この一連の実験過程を Table 2 に示す。このフロチャートの過程で残留するトリチウム濃度は最後に算出を行った。この値を Table 1 に示した。この表から Fe-1.0 wt.%Ti 合金では  $2 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/g}$  で最も多く、純鉄は少ない値になっている。しかし、試料の露出期間中  $-20^\circ\text{C}$  で保存するので試料内部から放出するトリチウムの量はかなり低いものと考えられ現在解析中である。しかし試料表面近傍にトラップされたトリチウムの検出に妨害となる量ではない。よってバルク状の試料を使うレプリカオートラジオグラフィーや SEM によるオートラジオグラフィーでもトラップサイトの確認はできるものと判断される。

4. ま と め

以上、本報は電頭オートラジオグラフィーの露出条件を決定するために必要なトリチウムの放出過程を解析したものである。次回には実際の電頭オートラジオグラフィー

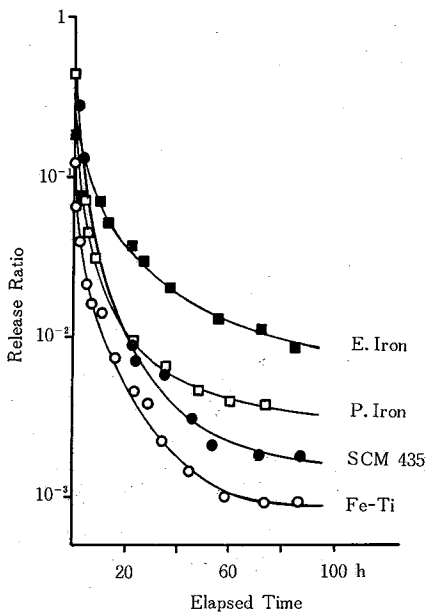


Fig 5 Release characteristics of in iron and the alloys (normalysed)

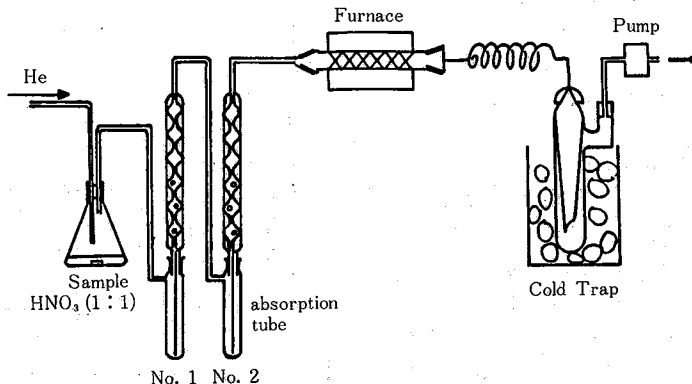


Fig 6 Apparatus for residual tritium measurement

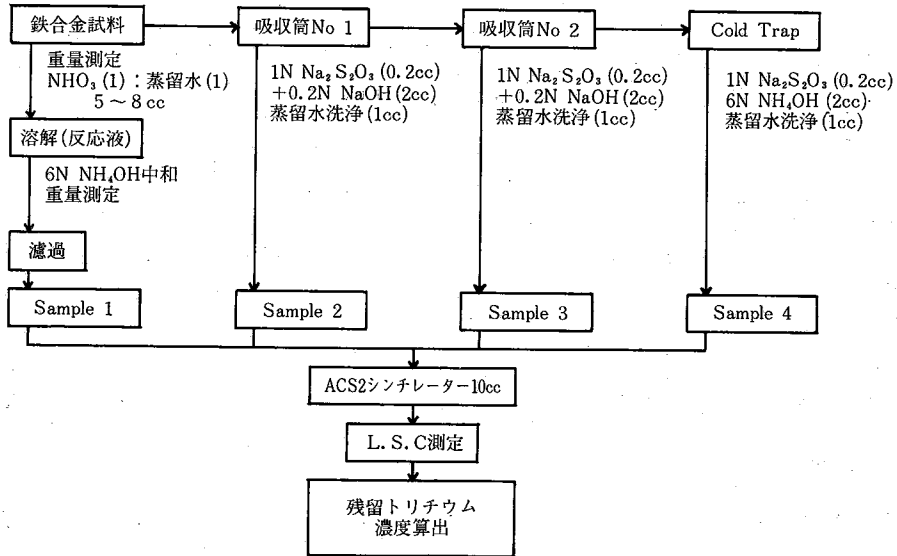


Table 2 Measurement of the residual tritium

Table 3 Residual tritium activity

	Number of sample	Elapsed Time (day)	Activity ( $\times 10^{-3} \mu\text{Ci/g}$ )
Pure Iron	3	14-25	1-7
Fe-Ti	2	14-25	6-7
	1	67	2
SCM 435	2	70	4-6

の結果について報告する。

Fe-Ti 鉄合金試料の作成に際し、ご指導を賜った東京大学原子力総合センターの米岡俊明助手に感謝の意を表します。  
(1982年11月11日受理)

参 考 文 献

1) Radomir ILIC and Carl Altstetter; Nuclear Instru-

ments and Methods, 185 (1981) pp. 505~512

2) 東, 兵藤, 藤田, 金沢; エネルギー特別研究 (核融合) 研究成果報告集 3 (1981) p. 36  
 3) 野川, 斉藤, 浅岡, 石田, 田口, 佐藤, 森川; 第 19 回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 5-III-5 (1982) p. 44  
 4) 浅岡, 斉藤, 野川, 森川, 石田; 日本金属学会秋期講演概要集 (1982) p. 130  
 5) 飯島; エネルギー特別研究 (核融合) 研究成果報告集, 3 (1981) p. 12  
 6) I, Taguchi; Proceeding of Second JIM International Symposium Hydrogen in Metals, Minakani, Gunma, Japan, (1979) pp. 161~164  
 7) H. Ohma, G.P. Tiwari, Y. Iijima and K. Hirano; ibid (1979) pp. 229~232  
 8) T. Asaoka, C. Dagbert, M. Aucouturier, J. Galland; Scripta Metallurgica, 11 (1977) pp. 467~472