

論文

機械的加工を施したバナジウム表面のトリチウム分布

嶋田圭純¹⁾, 本間啓史²⁾, 波多野雄治¹⁾, 松山政夫¹⁾

1) 富山大学 水素同位体科学研究センター 〒930-8555 富山市五福 3190

2) 大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター 〒565-0871 吹田市山田丘 2-6

Tritium Distribution on/beneath Mechanically-Treated Surface of Vanadium

K. Shimada, H. Homma, Y. Hatano and M. Matsuyama

1) Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

2) Institute of Laser Engineering, Osaka University, Yamadaoka 2-6 Suita 565-0871, Japan

(Received January 14, 2009; Accepted February 23, 2009)

Abstract

Tritium distribution on/beneath a mechanically-treated surface of vanadium was examined by an imaging plate (IP) technique. Enrichment of tritium was observed around WC indentation lefts and was ascribed to the trapping effects of defects induced by plastic deformation. On the other hand, such an increase in tritium concentration was not observed around the lefts of Vickers indentation due to a smaller extent of plastic deformation and higher compressive stress. The accuracy and spatial resolution of the IP technique were sufficient to distinguish the difference in tritium distributions in the areas treated by two different methods.

1. 緒言

環境問題と化石燃料の枯渇問題に直面している今日、クリーンなエネルギー貯蔵媒体として水素が注目されており、水素自動車の普及を目指した取り組みなどが展開されている。しかし、水素環境はトライボロジー的観点からは好ましくなく、例えば、水素が軸受の寿命を著しく低下させるという報告もなされている [1]。安全に水素を利用するには、水素雰囲気下における金属の磨耗と

磨耗表面の水素の挙動を知る必要がある。そのためには、磨耗表面における水素同位体の分布を定量的に把握する必要があるが、水素は電子線プローブ微小部分分析法 (EPMA) やオージェ電子分光法 (AES) などの電子分光測定では検出できず、その分布を定量的に測定することは困難である。

近年、水素の放射性同位体であるトリチウムが放出する β 線の 2 次元強度分布を、輝尽性発光 (PSL) 強度分布として測定するイメージングプレート (IP) 法が開発され、水素吸蔵合金 [2]、核融合実験装置の第一壁 [3]、低放射化バナジウム合金および母材である純バナジウム [4-7] 中の水素同位体分布測定などに応用されている。しかし、機械的加工による水素同位体の再分布を IP 法で測定した例はなく、その適用性については明らかとなっていない。

そこで本研究ではバナジウムをモデル材料とし、これに塑性変形を伴う磨耗を模擬した機械的表面加工を施すことにより誘起された水素同位体再分布を IP 法により観察した。バナジウムをモデル材料として用いたのは、トリチウムを含む水素同位体の拡散係数 [8,9] が大きく室温で機械的加工を施しても速やかに水素同位体の再分布が生じるうえ、IP の露光中にトリチウムがほとんど脱離せず [10]、信頼性が高いデータが得られるためである。

2. 実験

2.1 試料

フルウチ化学社製の純度 99.9% のバナジウム板 (厚さ 0.5 mm) を 10×10 mm に切り出し、粒径 9 μm および 3 μm のダイヤモンドパウダーならびに 0.04 μm のコロイダルシリカで研磨したのち、研磨時に表面層に導入された歪を除去するため 1173 K で 1 h 再結晶焼鈍した。さらに、焼鈍時に表面偏析した硫黄 [11] を取り除くために、再びコロイダルシリカでごく軽く研磨した。

2.2 機械的表面加工

塑性変形を伴う磨耗を模擬した機械的表面加工として、超硬合金(WC)製の圧子(曲率半径: 60 μm)による押し込み加工(荷重: 約 1500 g)およびビッカース圧子

による押し込み加工(荷重 100 - 1000 g)を行った。
 図 1 に示す手順で、あらかじめ加工したのち水素同位体を導入した場合の分布と、水素同位体を導入したのち加工した際の再分布を調べた。まず、2.1 節の手順で調製した試料の表面に上述の 2 通りの表面加工を施したのち、再び再結晶焼鈍 (973 K、1 h) を行った上で、再度同様の加工を施した。再結晶焼鈍の前後に加工を施したのは、加工の影響が再結晶により消失するか否かを調べるためである。次いで、2.3 節に示す手順でトリチウムを導入した。トリチウム導入後、三度目となる WC 圧子押し込み加工を施した。ビッカース硬度計が管理区域内には設置されていないため、トリチウム導入後はビッカース圧子の押し込み加工は行わなかった。



図 1 表面加工の手順

2.3 トリチウムの導入

試料を真空装置内に導入し十分に排気したのち、活性化処理として 723 K に 4 h 加熱した。その後、673 K でトリチウム-重水素混合ガス(T/D = 0.0056)を全水素同位体量が 200 mol ppm となるように吸収させた。吸収後 673 K で 10 分間焼鈍してから室温まで冷却した。673 K におけるバナジウム中のトリチウムの拡散係数は $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [8,9]であり、10 分間焼鈍すれば試料の厚さ方向の水素同位体分布は均一になるはずである。気相中に残留しトリチウムガスを十分排気したのち、試料を取り出した。

2.4 IP 測定

トリチウムを吸収させた試料を、既知濃度のトリチウムを含む標準サンプル (American Radiorabeled Chemicals, ART-123A) と共に IP (富士フィルム BAS-TR2025) 上に置き、暗所 (IP カセット内) で室温において 24h、IP を β 線

に露光させた。このとき、IP の汚染を防ぐため、試料と IP の間にイング製ワンタッチフィルム（厚さ 1.2 μm）をはさんだ。露光後の IP をフルオロ・イメージアナライザーFLA-7000（富士フィルム）で読み取った。なお、上述の標準サンプルは異なる濃度のトリチウムで標識された厚さ 6 μm の 14 枚のプラスチックフィルム片であり、それぞれのサンプル片中のトリチウム濃度は図 3 の横軸に示されている。

3. 結果および考察

3.1 IP 分析の定量性

試料および標準サンプルの IP 像の典型例を図 2 に示す。下部に見える異なる色の 7 つの長方形が、標準サンプルの高濃度側から 7 つのサンプル片に相当する。赤い部分が PSL 強度の高い領域、青い部分が低い領域である。同一試料について IP 測定を最低でも 3 回行ったが、再現性は良く、同様の画像が常に得られた。機械的加工部におけるトリチウム分布については次節以降で詳述することとし、ここでは得られた IP 像の定量性について議論する。まず、それぞれの標準サンプル試験片中の PSL 強度分布を見ると、その均一性が高いことがわかる。試料と PSL 強度に近い左から 3 番目と 4 番目の標準サンプル片（図中の矢印で示したもの）について線分析を行い、PSL

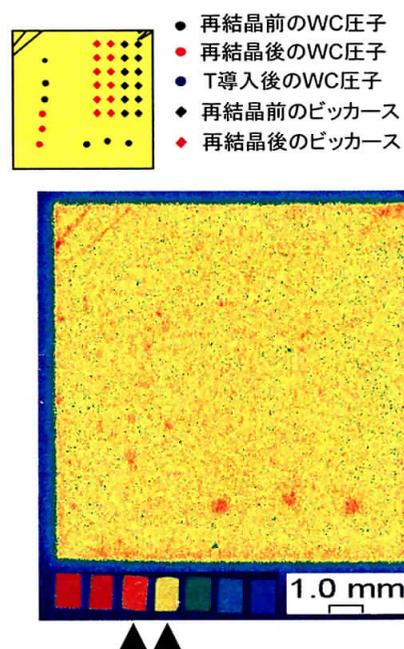


図2 バナジウム試料と標準サンプルの IP 像

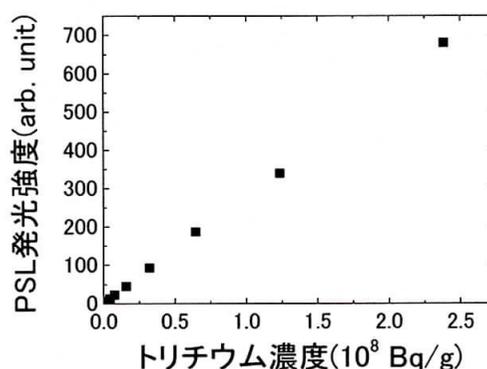


図3 トリチウム濃度と PSL 強度の関係

強度の平均値 M_{PSL} と標準偏差 σ_{PSL} を求めたところ、前者では $M_{\text{PSL}} = 0.119$ 、 $\sigma_{\text{PSL}} = 0.012$ 、後者では $M_{\text{PSL}} = 0.058$ 、 $\sigma_{\text{PSL}} = 0.008$ であった。機械的表面加工により、これら σ_{PSL} の値より大きな濃度差が生じていれば、IP 測定により検出可能である。図 3 は各標準サンプル片からの PSL 強度の平均値をトリチウム濃度に対してプロットしたものである。良好な比例関係にあり、PSL 強度よりトリチウム濃度が評価できることがわかる。標準サンプルと試料の密度の違いによる β 線脱出深さの差異などを考慮して、試料表面の平均 PSL 強度から平均トリチウム濃度を求めたところ、230 at. ppm という仕込み組成に近い値が得られ、バナジウムについては表面へのトリチウムの著しい偏析はないことがわかった。この結果は、以前に Ar 中で測定した β 線誘起 X 線スペクトル [10] において、Ar のピークがバナジウムのピークに比べ著しく小さかったこととも一致する。

3.2 WC 圧子による押し込み加工

図 2 からわかるように、再結晶焼鈍前に WC 圧子の押し込み加工を施した場合には、圧痕周辺部において PSL 強度の変化は見られなかった。しかし、再結晶焼鈍後とトリチウム導入後に押し込み加工を施した場合には、圧痕およびその周辺で PSL 強度が 1.5 倍程度に増大していた。線分析の結果を、圧痕周辺の光学顕微鏡写真および拡大 IP 像と共に図 4(a) および (b) に示す。この PSL 強度の変化は、上述の σ_{PSL} 値に相当する強度差を明らかに超えたものである。再結晶焼鈍を行っても圧痕の形は変化しないので、再結晶焼鈍後とトリチウム導入後の圧痕周辺で見られた PSL 強度の増大が形状効果によるものでないことは明らかである。また、再結晶焼鈍後とトリチウム導入後の加工部周辺では、塑性変形に伴う転位の運動により発生したすべり線が多数観察されたが、再結晶焼鈍前の加工部の周辺には見られなかった。これらのことから、再結晶焼鈍後とトリチウム導入後の加工部のみで見られた PSL 強度の増大は、加工により導入され、かつ再結晶により消失する転位や点欠陥にトリチウムがトラップされたためだと考えられる。

再結晶焼鈍後の押し込み加工部 (図 4(a)) では、トリチウムの集積領域(直径 :

約 320 μm)よりも加工部 (直径: 約 400 μm) の方が大きいのに対し、トリチウム導入後の押し込み加工部(図 4(b))では、加工部 (直径: 約 280 μm) よりも広い範囲 (直径: 約 490 μm) でトリチウムが集積していた。Nagasaka ら[12]は冷間加工されたバナジウムを等時焼鈍した場合の硬度の変化を調べ、比較的侵入型不純物 (炭素、窒素、酸素) の濃度が低い試料で 573 K、同不純物濃度が比較的高い試料でも 673 K 以上の温度領域で硬度が低下したと報告している。この Nagasaka ら[12]の結果は、673 K 以上の温度では欠陥の一部が消滅しえることを示唆している。再結晶焼鈍後の圧痕においてトリチウム導入後の圧痕よりトリチウム集積度が低かったのは、トリチウム導入前の 723K における活性化処理時に点欠陥や転位の一部が合体・消滅したり、周囲へ拡散するなどして欠陥密度が減少したためと考えられる。なお、トリチウム導入後の方が圧痕が小さいのは、Nagaska ら[13]が V-4Cr-4Ti 合金について報告しているように、水素同位体が固溶することにより試料の硬度が上昇したためと考えられる。

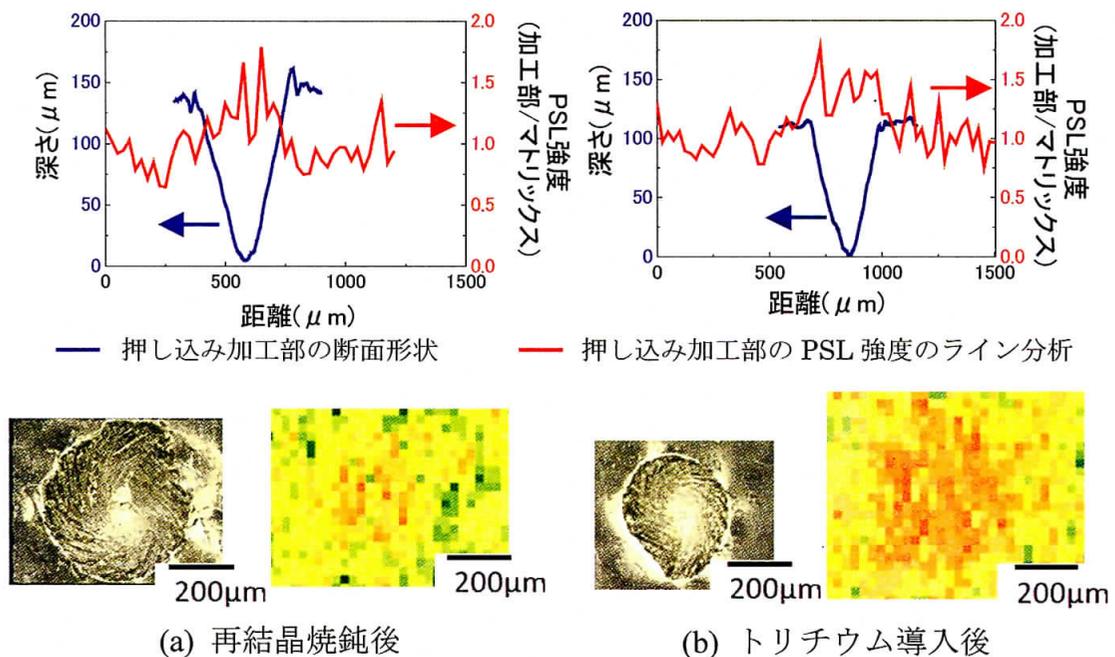


図 4 WC 圧子加工部の拡大図

3.3 ビッカース圧子による押し込み加工

ビッカース圧子による押し込み加工部では、図 2 に示すように WC 圧子のようなトリチウム濃度分布の変化は見られなかった。このような違いが見られた原因の一つとして、変形量の違いが考えられる。図 5 にビッカース圧子による圧痕の写真を、荷重 1000 g の場合を例として示

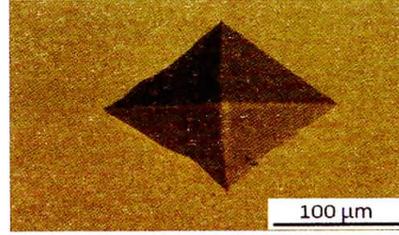


図 5 ビッカース圧痕(荷重 1000 g)

す。対角線の長さは 166 μm であり、圧子の形状より、圧痕の体積は $1.5 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ と見積もられる。これに対し、WC 圧子の圧痕の体積は、再結晶焼鈍後の場合が $1.7 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ 、トリチウム導入後が $5.7 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ であり、ビッカース圧子の押し込み加工による変形量の方が著しく小さいことがわかる。加工に伴い導入される欠陥の量は塑性変形量に依存するはずなので、ビッカース圧子による圧痕の方が周囲の欠陥量が少なかったものと考えられる。

また、加工時に加えられる圧縮応力についても考慮する必要がある。金属中に応力が働くと水素濃度は式 (1) のように変化すると考えられている [14]。

$$x_{eq} = x^0 \exp\left(\frac{\pm \sigma^{hyd} \delta \Omega_H}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 x_{eq} は静水圧下での水素濃度、 x^0 は静水圧が存在しない時の水素濃度、 σ^{hyd} は静水圧である。 $\delta \Omega_H$ は水素が金属格子中に溶解した場合の局所的体積膨張であり、次式で表される。

$$\delta \Omega_H = \frac{\Omega_H (1 + \nu)}{3(1 - \nu)} \quad (2)$$

上式中の Ω_H は水素の部分モル体積、 ν はバナジウムのポアソン比 (0.37 [15])

である。結晶格子が膨張する方向に力が働くと水素濃度は増加するが、今回の押し込み加工のように結晶格子が圧縮される方向であると水素濃度は低下する。図 6 は式 (1) および (2) より求めた応力と水素濃度の関係を示している。なお、 Ω_H については、参考文献 [16] に記載されているバナジウム中のトリチウムの値 ($3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) を用いた。

ビッカース圧子による加工部では 800 MPa の応力が負荷されるので、図 6 よりトリチウム濃度は応力が負荷されていない場合の約半分になることがわかる。一方、WC 圧子による押し込み加工部では圧子の形状が半球型となっており圧痕の面積は広くなるので、静水圧は約 240 MPa と、ビッカース圧子による加工部よりかなり小さい。

すなわち、WC 圧子による加工では導入された欠陥量が多く、かつ負荷された圧縮応力が小さかったため顕著なトリチウムの集積が生じたのに対し、ビッカース圧子の場合では、負荷された圧縮応力が高かったにも拘らず欠陥量が少なかったため、濃度分布の変化が小さかったものと考えられる。事実、ビッカース圧子の押し込み加工の場合には、試料によっては図 7 に示すように圧痕よりも広い領域でトリチウム濃度が低下する場合も見られた。このような濃度低下は、圧縮応力の影響が欠陥によるトラップ効果を上回ったために生じたと考えられる。圧痕周辺でのトリチウム濃度の低下は、常に観察されるわけではなく、その生じる条件についてはさらに詳

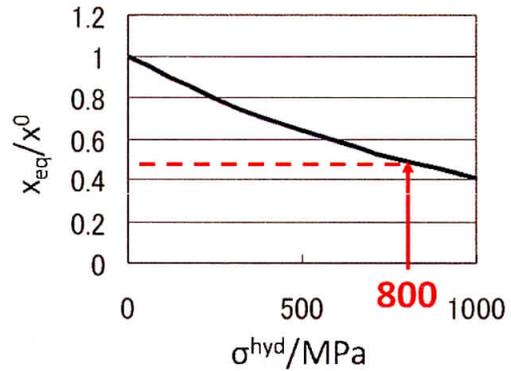


図 6 水素濃度比と静水圧の関係

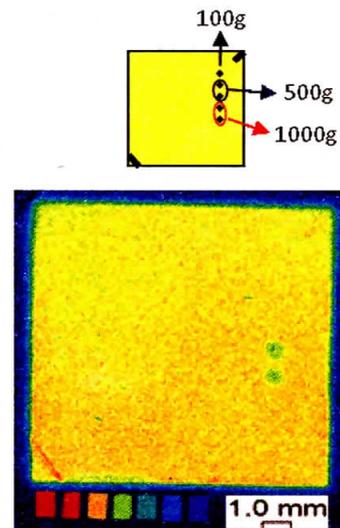


図 7 トリチウム濃度の低下が見られた試料の IP 像

しい調査が必要であるが、除荷後の状態においても圧痕周辺の水素同位体濃度分布が欠陥によるトラップ効果だけで決まるわけではないことを示す重要な結果である。

4. 結論

WC 圧子による押し込み加工では、大きな圧痕が形成されると共に、その周辺で水素同位体濃度が 1.5 倍程度に増大しているのが観察された。一方、ビッカース圧子の押し込み加工で形成された小さな圧痕の周辺では、水素同位体濃度の増大は見られず、試料によっては逆に減少する場合もあった。このような水素同位体の再分布挙動の違いは、塑性変形に伴い導入される点欠陥や転位等の欠陥によるトラップ効果と、圧縮応力のバランスで説明された。以上のように、機械的表面加工で生じた微細組織変化による水素同位体の再分布を高感度かつ定量的に可視化できたことから、IP 法は摩耗金属表面における水素同位体挙動を調べる手段として有効であると結論した。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究 476「核融合トリチウム」および池谷科学技術振興財団助成金 0191085A を受けて実施された。

参考文献

- [1] 遠藤 敏明, 董 大明, 今井 裕, 山本 雄二, トライボロジスト, **49**(10)(2004)801.
- [2] 斎藤英之, 長沼裕朗, 三澤俊平, 田村卓也, 栗岩貴寛, 亀川厚則, 岡田益男, 大西俊之, 日本金属学会誌, **63**(9)(1999)1085.
- [3] T. Tanabe, V. Philipps, Fusion Eng. Des., **54**(1)(2001)147.
- [4] H. Saitoh, T. Hishi, T. Misawa, T. Ohnishi, Y. Noya, T. Matsuzaki, T. Watanabe, J. Nucl. Mater., **258-263**(1998)1404.
- [5] H. Homma, Y. Hatano, H. Daifuku, H. Saitoh, T. Nagasaka, T. Muroga, M. Hara,

- Y. Nakamura, M. Matsuyama, *J. Nucl. Mater.*, **367-370**(2007)887.
- [6] 坂村喬史, 齋藤英之, 本間啓史, 波多野雄治, 長坂琢也, 室賀健夫, 中村幸男, *日本金属学会誌*, **71**(5)(2007)482.
- [7] Y. Hatano, H. Homma, T. Sakamura, H. Saitoh, T. Nagasaka, T. Muroga, M. Matsuyama, *J. Nucl. Mater.*, in press,
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.178>).
- [8] Zh. Qi, J. Völkl, R. Lässer, H. Wenzel, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**(1983)2053.
- [9] K. Fujii, K. Hashizume, Y. Hatano, M. Sugisaki, *J. Alloys & Compounds*, **270**(1998)42.
- [10] Y. Hatano, K. Shimada, Y. Torikai, S. Naoe, M. Matsuyama, Proc. 2nd Japan-China Workshop on Blanket and Tritium Technology, p. 100, May 9-10, 2008, Sendai, Japan.
- [11] R. Hayakawa, K. Nishino, Y. Hatano, V. Alimov, A. Livshits, S. Ikeno, Y. Nakamura, N. Ohyabu, K. Watanabe, *Ann. Rep. Hydrogen Isotope Res. Ctr. Toyama U.*, **24**(2004)9.
- [12] T. Nagasaka, H. Takahashi, T. Muroga, T. Tanabe, H. Matsui, *J. Nucl. Mater.*, **283-287**(2000)816.
- [13] T. Nagasaka, T. Muroga, M. L. Grossbeck, T. Yamamoto, *J. Nucl. Mater.*, **307-311**(2002)1595.
- [14] 深井 有, 田中 一英, 内田 裕久, *水素と金属*, p. 222, 1998, 内田老鶴圃 (東京) .
- [15] E. Pink and R. Eck, Chapter 10 Refractory Metals and Their Alloys, P. 598, *Materials Science and Technology*, Ed. by R. W. Cahn, P. Hassen, E. J. Kramer, Vol. 8, Ed. by K. H. Matucha, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [16] T. Schober, C. Dieker, R. Feenstra, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**(1988)1119.