

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760545

研究課題名（和文）トリチウムプロファイリングによる応力負荷した金属材料中の水素集積メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study on hydrogen accumulation mechanisms in metals by means of tritium profiling technique

研究代表者

大塚 哲平（OTSUKA TEPPEI）

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号：80315118

研究成果の概要（和文）：

本研究では、金属中の水素集積や放出の機構およびこれに及ぼす応力負荷の影響を明らかにするための道具立てとして、トリチウムトレーサー技術による金属中の水素分布および水素放出（透過）量を定量する手法を確立し、この手法を応用して、これまで調べられてこなかった室温付近の低温度領域における金属中の水素拡散係数および透過係数データを拡充することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In order to clarify mechanisms of hydrogen accumulation and release in/from metals, tritium tracer techniques are developed to measure amounts of released or permeated hydrogen from metals and distribution of hydrogen retained in metals. Applying these techniques, hydrogen diffusion and permeation coefficients in metals at low temperatures around room temperature are successfully determined for the first time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料工学、トリチウム理工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：トリチウム、水素、応力

1. 研究開始当初の背景

金属材料の水素脆性は、材料が水により酸化腐食される際に発生する水素の一部が材料中に取り込まれ、局所に高濃度化することが主たる原因とされているが、水素脆性に至る機構は未だ不明な点が多い。これは、大部分の遷移金属が水素を溶解しにくいために、内部に導いた水素が放出されやすく、水素分

布の検出自体が難しいことから、材料内部のミクロからマクロの水素分布が十分に測定されてこなかったからである。また、応力負荷によって材料中の水素の集積分布がどのように変化するかは、ほとんど明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、様々な方法によりトレーサーレベルのトリチウムを含んだ水素を材料に導入した後、その注入されたトリチウムの透過量および内部の分布を定量することにより、材料中の水素分布およびその時間・温度依存性を調べ、材料中の水素の集積および放出機構およびこれに及ぼす応力負荷の影響を明らかにするための手法を確立することである。

3. 研究の方法

試料として引張り試験片形状に加工したチタン薄板を用い、トリチウムを含んだ水素（トリチウム濃度 100 ppm）を高温ガス吸収法により吸収させた。また、図 1 に示すような実験装置により、トリチウム含有水素ガスで生成させた DC グロー放電プラズマに $\phi 5$ mm の穴を通してフェライト・マルテンサイト鋼や純タングステンを曝露した。

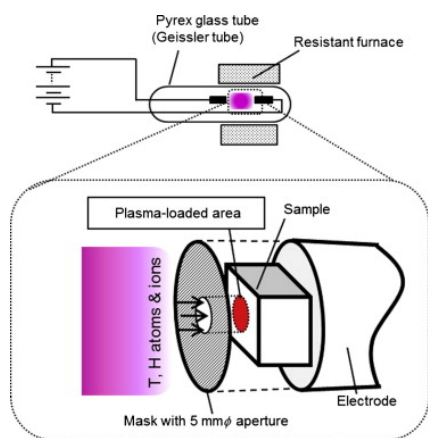


図 1 水素（トリチウム）プラズマ曝露実験装置

つぎに、試料表面（図 2(a)参照）および切断面（図 3(a)参照）について、イメージングプレートによってトリチウムから発せられる β 線分布を測定することにより、水素分布を求めた。

4. 研究成果

図 2 は、573 K で 2 時間、フェライト・マルテンサイト鋼に水素（トリチウム）プラズマ曝露を行った表面の水素分布を示している。図中、図中、青色から赤色に近づくにつれて水素濃度が高いことを示しており、プラズマ曝露領域である $\phi 5$ mm の円形領域で水素濃度が高いことが明瞭に示されている。このプラズマ曝露領域を等分するように切断し、その切断面の水素分布を測定したものが図 3(b)である。内部の深さ方向に水素が進入していることがわかる。図 3(c)は、図 3(a)中の水素濃度を数値化し、1 次元の深さ分布として表したものである。図中、水素は曝露表

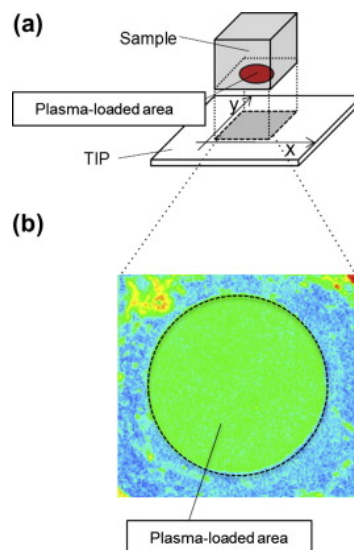


図 2 (a)曝露表面の水素分布測定状況および(b)結果

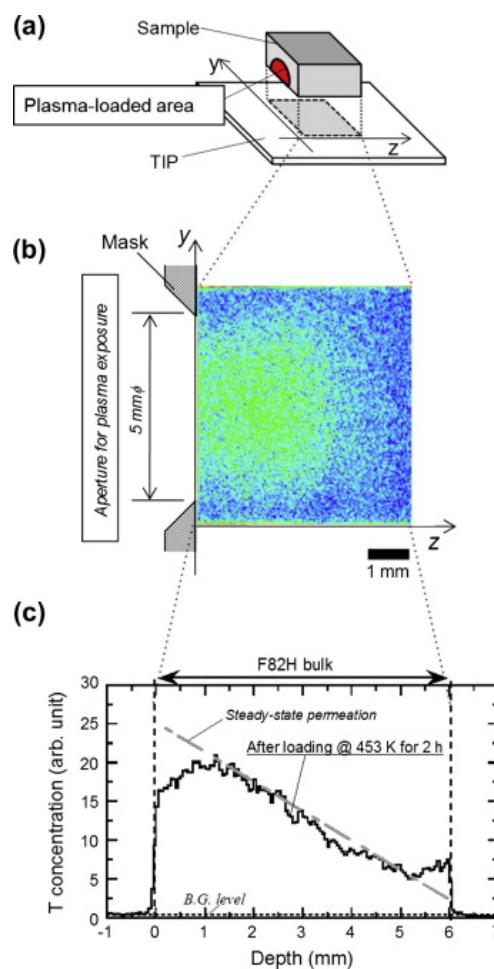


図 3 (a)切断面の水素分布測定状況および(b)結果、(c)1次元水素深さ分布

面と反対の表面まで達しており、濃度勾配もほぼ線形であることから定常透過したことが示唆された。このような水素の定常透過が生じないようにして、非定常の水素深さ分布を測定し、これらに対して、フィックの拡散方程式をフィッティングすることにより決定することができる。

図4は純タングステン中の水素拡散係数データを示しており、本研究データは、1173 K以上の高温で得られたデータを低温に外挿した値に良く一致していたことから、表面効果や捕獲の影響の小さい格子間拡散係数に近い値が得られたものと考えられる。

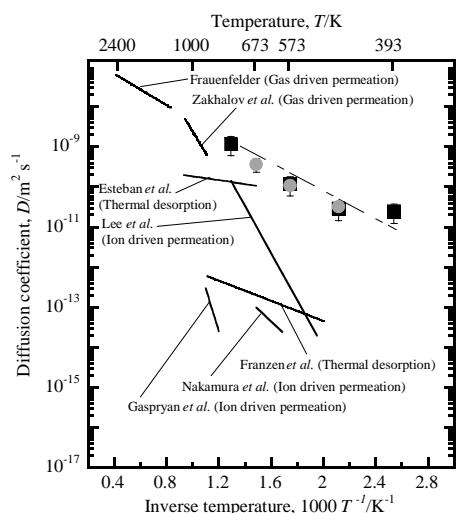


図4 純タングステン中の水素拡散係数

図5は、水素が導入された鋼を真空中で加熱した際の水素分布の時間変化を示している。図中の点線は、水素が拡散によって放出されると仮定して、フィックの拡散方程式から導かれた曲線である。内部の水素分布の時間変化は理論曲線に良く一致しており、水素

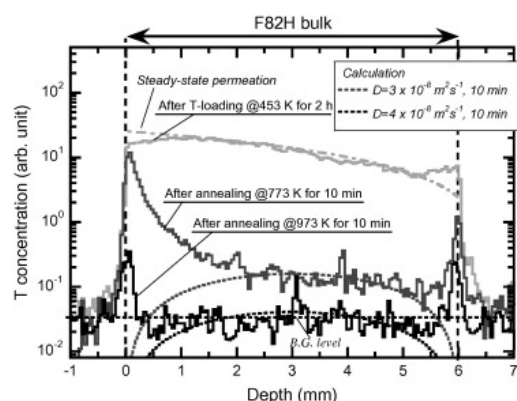


図5 真空中加熱による水素深さ分布の変化

が拡散によって放出されたことを示している。一方、プラズマ曝露表面近傍では水素が放出されにくく、水素が強く捕獲されていたことが示唆された。

鉄鋼中に水素が導かれると、母材である α 鉄中の水素拡散係数は極めて大きいので、水素は速やかに拡散によって放出されてしまう。このため、観察された水素は鉄鋼中の水素捕獲サイトに捕獲されたものであるといえる。プラズマから高エネルギー高フラックスの水素が鉄鋼表面に侵入すると、表面近傍に高密度の水素捕獲サイトが生成されるために、これらに水素が強く捕獲されたものと考えられる。

図5は、チタン引張り試験片中の水素分布を示している。試験片中にはほぼ均一に水素が分布していることがわかる。チタンは発熱的に水素を溶解し、導入した水素が放出されず、また水素拡散係数が小さいので、試験片中の水素分布はほとんど時間変化しない。

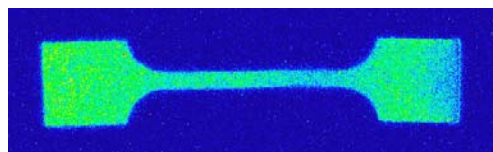


図5 チタン引張り試験片中の水素分布

この場合、たとえ、引張り試験片に荷重したとしても、応力集中部または塑性変形部への水素集積を観察することは難しいであろう。前述のように、鉄鋼材料やタングステン材料では、導入した水素が放出される際の水素分布の温度・時間依存性を調べることにより、応力集中部や塑性変形部への水素集積および脱離過程を調べることができると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6件)

1. T. Ikeda, T. Otsuka, T. Tanabe, Application of tritium tracer technique to determination of hydrogen diffusion coefficient and permeation rate near room temperature for tungsten, *Fusion Science and Technology*, 査読有,60, 1463-1466 (2011.11)

2. T. Otsuka, M. Shimada, T. Tanabe, J. P. Sharpe, Behavior of tritium near surface region of metals exposed to tritium plasma, *Fusion Science and Technology*, 査読有, 60, 1539-1542 (2011.11)
3. T. Ikeda, T. Otsuka, T. Tanabe, Determination of hydrogen diffusivity and permeability in W near room temperature applying a tritium tracer technique, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, 415, S684-S687 (2011.11)
4. T. Otsuka, T. Tanabe, K. Tokunaga, N. Yoshida, K. Ezato, S. Suzuki, M. Akiba, Application of tritium tracer techniques to observation of hydrogen behavior on surface and in bulk of F82H, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, 415, S769-S772 (2011.10)
5. T. Otsuka, T. Tanabe and K. Tokunaga Retention and Release Mechanisms of Tritium in Plasma-Sprayed Tungsten Coatings Exposed to Plasma, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, in printing. (2013)
6. T. Otsuka, T. Tanabe, Depth profiling of hydrogen in ferritic/martensitic steels by means of tritium imaging plate technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, in printing. (2013)

[学会発表] (計 12 件)

- ① 檜垣 誠, 大塚 哲平, 橋爪 健一, 徳永 和俊, 江里 幸一郎, 鈴木 哲, 榎枝 幹男, 秋場 真人, トリチウムイメージングプレート法による低放射化フェライト・マルテンサイト鋼 F82H 中の水素拡散係数測定, 2013 年 3 月 29 日, 日本原子力学会 2013 年春の年会, 近畿大学
- ② 大塚 哲平, 島田 雅, 橋爪 健一, 徳永 和俊, ヘリウム照射したタングステンへのトリチウム蓄積挙動, 2013 年 3 月

27 日, 日本原子力学会 2013 年春の年会, 近畿大学

- ③ 大塚 哲平, 徳永 和俊, 島田 雅, プラズマ曝露によってタングステン材料中に注入されたトリチウムの挙動, 2012 年 11 月 30 日, プラズマ・核融合学会第 29 回年会, 福岡県春日市クローバープラザ
- ④ T. Otsuka, T. Tanabe, Depth profiling of hydrogen in ferritic/martensitic steel by means of tritium tracer techniques, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012), Oct. 21, 2012, Kyoto TERRSA, Kyoto, Japan
- ⑤ H. Horinouchi, M. Shinohara, T. Otsuka, K. Hashizume, Determination of hydrogen diffusivity and permeability in pure copper at near room temperature by means of tritium tracer techniques, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012), Oct. 24, 2012 Kyoto TERRSA, Kyoto, Japan
- ⑥ T. Otsuka, T. Tanabe, T. Tokunaga, Retention and Release Mechanisms of Tritium in Plasma-Sprayed Tungsten Coatings Exposed to Plasma, May. 24, 2012, 20th International Conference on Plasma Surface Interactions 2012, Eurogress, Aachen, Germany
- ⑦ T. Otsuka, T. Tanabe, Thermal release of hydrogen implanted in metals by plasma exposure, 11 th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials, May 30, 2012, Schloss Ringberg, Germany
- ⑧ T. Otsuka, M. Shinohara, H. Horinouchi and T. Tanabe, Hydrogen permeation in iron and nickel based alloys around room temperature, 15th International Conference on Fusion Nuclear Materials, 2011 年 10 月 19 日, Charleston, USA
- ⑨ T. Ikeda, T. Otsuka, T. Tanabe, Application of tritium tracer technique for determination of hydrogen diffusion and permeation coefficient near room temperature, 9th International Conference on Tritium Science and Technology, October 24-29, 2010, Nara, Japan
- ⑩ T. Otsuka, M. Shimada, T. Tanabe, J. P. Sharpe, Behavior of tritium near

surface region of metals exposed to tritium plasma, October 24-29, 2010, Nara, Japan

- ⑪ T. Otsuka, M. Shimada, Y. Ueda, J.P. Sharpe, T. Tanabe, Tritium behaviors near surface region and bulk of metals, 10th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials, May 31-June 1, 2010, Pleasanton, USA
- ⑫ 池田 隆博, 大塚 哲平, 田辺 哲朗, 篠原 雅典, 室温において DC グロー放電により金属に負荷した水素の透過挙動, 日本原子力学会 2011 年秋の大会, 2010 年 9 月 15 日, 北海道大学 (北海道)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塚 哲平 (OTSUKA TEPPEI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号 : 80315118

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :