

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289365

研究課題名(和文) LCS 線-対生成陽電子を用いた金属合金中の水素状態と脆性機構に関する研究

研究課題名(英文) Interaction between hydrogen and defects in alloys studied by positrons produced by pair creation from LCS-gamma rays

研究代表者

堀 史説 (Hori, Fuminobu)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20275291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属材料の脆化や腐食などに関連する原子サイズ欠陥の挙動を非破壊測定で明らかにするための高速陽電子測定装置の開発と並行して、バルク金属中の水素原子と欠陥との相互作用について研究を行った。装置は電子とレーザー波長制御で高速陽電子の生成及び直接金属材料中への注入システムを構築した。純鉄バルク材に対し腐食実験を行い、腐食後に本装置による非破壊測定を行った結果、表面から4mmの深さにまで空孔型欠陥の生成を非破壊のまま確認に成功した。また化合物合金への電子線照射による欠陥制御および水素注入を行い、制御した異なるタイプの欠陥への水素捕獲状態が異なっていることを示唆する結果などを得た。

研究成果の概要(英文)：A new positron production and measurement apparatus has been developed at a synchrotron radiation (SR) facility. Mega eV ordered positrons were created via pair creation in a Pb target by implantation of 16.7 MeV gamma-photons generated via inverse Compton scattering of visible laser beam from a 1 GeV electron beam circulating in the storage ring at the NewSUBARU-SR facility. Positrons, with an energy of 8 MeV, are directly implanted into a bulk sample to detect defects. By using this system, we have performed positron annihilation Doppler broadening measurement for bulk iron samples after corrosion test. In this experiment, we found that vacancy type defects were induced by hydrogen charging at a 4 mm depth from the surface by non-destruction measurement. Also, positron measurement results suggest that the different possibility of hydrogen trapping may occur at different type of vacancies in compound alloys.

研究分野：金属材料

キーワード：格子欠陥 金属 陽電子消滅 水素

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属中の水素と脆化

金属中の水素原子の挙動についてはこれまでも多くの研究がなされているが、特にエネルギー材料の分野では水素吸蔵合金の水素吸収拡散過程や構造材の腐食や水素脆化、さらには水素誘起大量格子欠陥生成や空孔への大量水素捕獲現象など材料特性への影響など、多くの研究対象がある。中でも、腐食環境（酸化・還元雰囲気）では水素拡散や格子欠陥への堆積と相転移などが脆性を引き起こすとされるが、水素と相互作用する可能性のある欠陥種も多く存在するため（図1）、まだ統一的な見解はない。これに関連して、原子力エネルギー分野においては、結晶の乱れを生じる照射効果や腐食などによる材料特性劣化は緊急の問題となっており、これらの複合過程である照射誘起応力腐食割れ（IASCC: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking）の解明は急務である。

(2) 応力腐食割れと水素脆化

腐食のカソード反応の中間生成物である水素原子が金属材料中に侵入し、その延性を低下させる現象を水素脆化と呼ぶ。近年、社会インフラの高経年化対策が重要な課題となっており、腐食による脆化は本質的には水素脆化であることから、脆化機構の解明や診断技術の開発が望まれている。またこのような腐食環境下で応力を伴うと応力集中による欠陥集積や水素集合などにより亀裂が進展

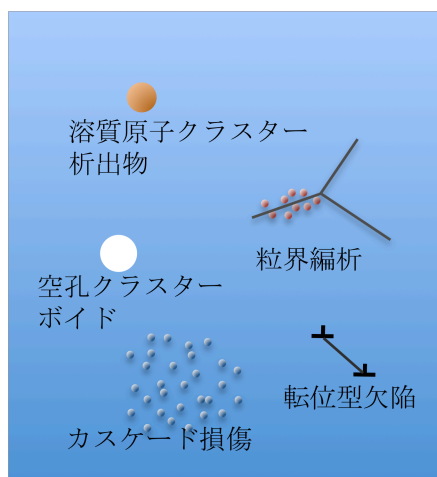


図1 金属材料中に存在し得る内在的結晶欠陥と外的要因で生成する欠陥の模式図

する。そのため応力腐食などの過程では様々な欠陥生成、成長過程が並行して生じる可能性を有しており、このような状態での材料表面だけではなく内部に存在する欠陥集合体のサイズ分布や存在密度を精度良く測定することで、欠陥の性状と機械特性の低下との相関の検討が可能になる。

(3) 金属間化合物中の水素状態

一方、金属の中でも化合物を作る合金は高温耐食性構造材として利用されているが、合金種によっては多量の構造欠陥を含み、これらの欠陥に水素が捕獲されるなどして水素吸蔵体にもなる一方で、水素脆性も引き起こすことが知られている。例として Fe-Al は Fe と Al の 2 種類の原子により構成されているため Fe 空孔 (V_{Fe}) と Al 空孔 (V_{Al}) の 2 種類が存在し得る。このような体心立方格子 (BCC) を基本構造とする金属では、空孔内に水素原子が大量に捕獲されるという計算や、原子力候補材料としても着目されているタングステンなどでも水素と空孔の相互作用が注目されている。しかし、このような物質中の原子レベルでの水素の状態評価は電子顕微鏡や X 線でも極めて難しい。(反跳原子による検出法もあるが非破壊での深部情報は難しい) 水素原子は格子欠陥の中でも原子空孔や転位などの空隙に捕獲されやすいため、原子レベルでの空隙欠陥の唯一の検出方法である陽電子消滅法を用いる事で、水素状態が検出可能であることは明らかである。ただし一般的な陽電子法ではそのような深部の直接非破壊測定は不可能であるため、高速陽電子が必要となる。

2. 研究の目的

金属中の水素脆化や腐食などに寄与する水素原子と格子欠陥との関連性について新しい高エネルギー陽電子ビーム法により非破壊でのバルク内その場測定にて研究を行った。そのため、従来とは異なる陽電子ビーム装置として、放射光施設における蓄積リング内の電子とレーザー光との逆コンプトン散

乱 (LCS : レーザーコンプトン) によって発生する高エネルギー γ 線を用いた対生成陽電子を抽出し直接物質に注入するエネルギー可変型低速・高速陽電子ビーム装置を作製する。また、このシステムを用いて、金属合金中の水素や欠陥などの非破壊検出とそれらの相互作用についての知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 対生成高速陽電子装置の開発

物質内部の欠陥や水素状態を評価するために非破壊で観測可能な高速陽電子消滅測定装置を開発した。

(2) 陽電子による欠陥及び水素評価

(i) 化合物合金の欠陥と水素

アーク溶解により作製した Fe48at.%Al ボタン材を板状に切り出した後、873 K にて 120 時間の均一化熱処理を行った。この試料に高崎量子応用研究所において 450 keV、1 MeV、1.5 MeV の水素イオン照射をそれぞれ行った。照射と同量の電解水素チャージを別の試料に行い、注入前後の X 線回折測定、陽電子消滅同時計数ドップラー拡がり測定を行った。また、注入後の時間経過についても同様の測定を行った。一方、昇温脱離分析 (TDS) による水素放出挙動による違いも測定した。

(ii) 腐食による鉄中の欠陥および水素

鉄を 2cm x 5 cm x 7 mm に切出したものを研磨し、850°C で欠陥除去を行った。それらの試料を 20mass% チオシアン酸アンモニウム水溶液に 30°C 保持して 15 日間浸漬した後、溶液から取出し高速陽電子消滅測定を行った。陽電子ビーム測定は 8MeV の高速陽電子を用いた。

4. 研究成果

(1) 高速陽電子装置の作製

1.022 MeV 以上のエネルギーの γ 線が原子核などに入射すると、原子核周囲の電場などと相互作用しエネルギーを失う。この際に失ったエネルギーが 1.022 MeV 以上であれば、電子・陽電子対が確率的に生成される。この際、

1.022 MeV を超えた分のエネルギーは対生成された電子と陽電子に分配される。放射光蓄積リング内の電子に可視光波長領域の光を入射すると逆コンプトン散乱が起こる。この過程で発生する γ 線 (LCS- γ) を対生成に用いる。本研究では、放射光施設 NewSUBARU の BL01 において 1GeV 電子と Nd レーザーにより 16.7MeV の LCS- γ を利用して対生成装置を作製し、磁場により電子と陽電子を分離した後に高速陽電子として物質に注入、消滅した陽電子の消滅 γ 線を測定する装置を構築した。図 2 は本装置の外観である。また、図 3 に NewSUBARU での本装置の配置の模式図を示す。図 4 は本装置で発生した陽電子・電子をイメージングプレートを用いて観測したものである。このうち 8 MeV のエネルギー成分の陽電子を試料に注入することにより試料内部で陽電子が消滅する。

(2) 高エネルギー陽電子の侵入深さ測定

実際に Nd レーザーを用い、1 GeV 電子に入射して平均 8 MeV のエネルギーを持つ陽電子を生成して侵入深さ実験を行った。8MeV 陽電子が試料中のどの深さ位置を評価しているのか知るために、1 mm 厚の 7 枚の Fe 板中に同じ厚さの Si 板 1 枚を入れて重ねた試料を用い、Si 板の配置を変えて測定することで陽電子の侵入深さの評価を行った。また実験結果との比較のために荷電粒子モンテカルロコード "PENELOPE" によるシミュ

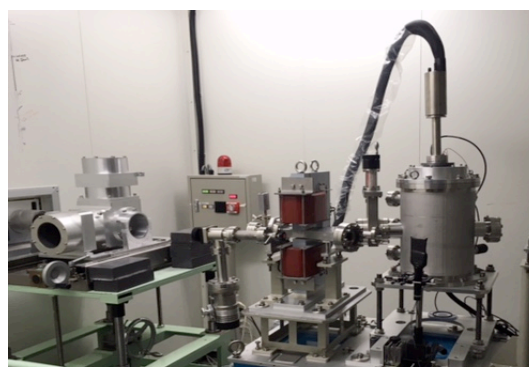


図 2 実際に構築した高速陽電子生成測定システムの外観

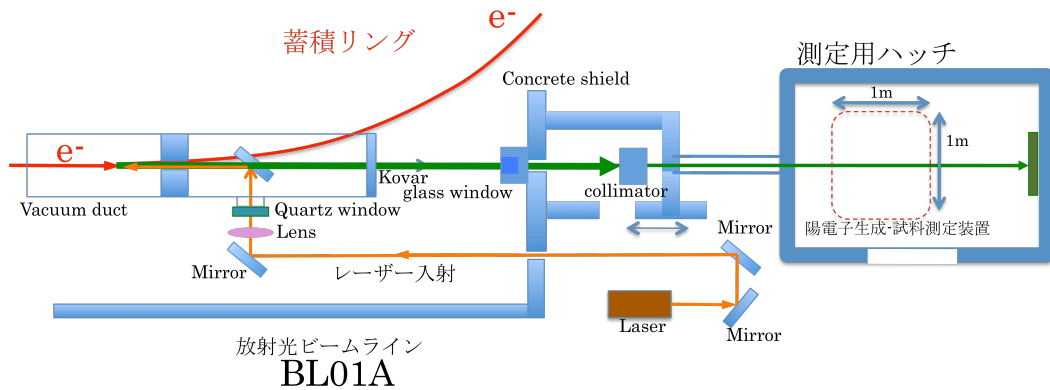


図3 NewSUBARU BL01における陽電子生成、消滅測定配置

レーションを行った。ドップラー広がり測定結果を各測定毎に比率曲線として図5に示す。これより、8 MeVのエネルギーを持った陽電子は鉄中で表面から4 mm程度までの深さに対しての評価が可能であることがわかった。(図のプロファイルが変化する位置) また、この実測とシミュレーション結果、モンテカルロ計算による高速陽電子の深さ計算は良く一致することがわかった。

本装置構築にあたっては、8MeV以外のエネルギー陽電子の生成の実証実験も実施し、Nd 以外に CO₂ レーザーや Er レーザーを用いることにより、それぞれ、約 6MeV, および 1.9MeV の陽電子の発生も確認している。これらの異なるエネルギー陽電子では深さの異なる欠陥の分布検出にも応用可能である。

(2) 陽電子による欠陥及び水素評価

(i) 金属間化合物合金中の水素-欠陥相互作用
Fe-Al 合金における空孔種と水素の関連性について陽電子法を用いて調べるために、エネルギー制御電子線照射により合金中の弾き

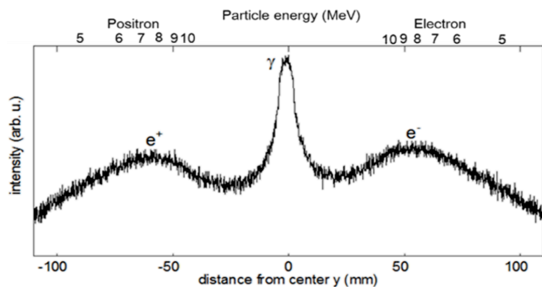


図4 磁場によって分離された対生成粒子のプロファイル

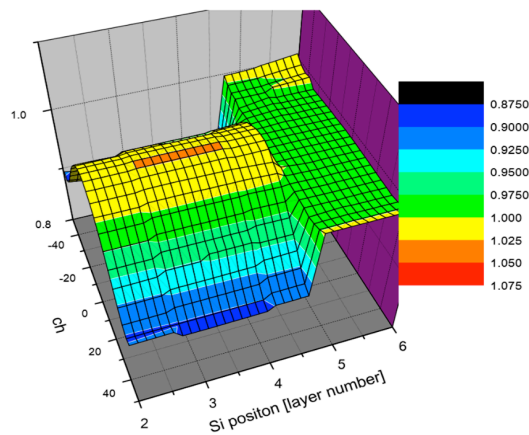


図5 鉄中の陽電子消滅スペクトルを基準とした深さ毎の比率スペクトルの比較

出しを制御して異なる空孔の導入制御を試み、それらの欠陥への水素注入による相互作用について評価した。照射前の段階で Fe-50%Al の陽電子寿命測定よりこの合金は大量の空孔を含んでいたが、主にその空孔は V_{Fe} であると考えられ、この試料に電子線照射をすると、エネルギーの違いによって寿命値は異なる変化を示した。これは異なる種類の空孔が導入されたことを示唆している。すなわち化合物合金に考えられる異なる原子空孔タイプ V_{Fe} と V_{Al} の割合が変化していると考えられ、各構成原子種が電子のエネルギーの違いによって弾き出しが制御されていることがわかった。また 2 MeV と 9 MeV 電子線照射後の陽電子消滅ドップラー広がり比率曲線 (CDB) から、それぞれのエネルギーで生成した空孔が異なることを示

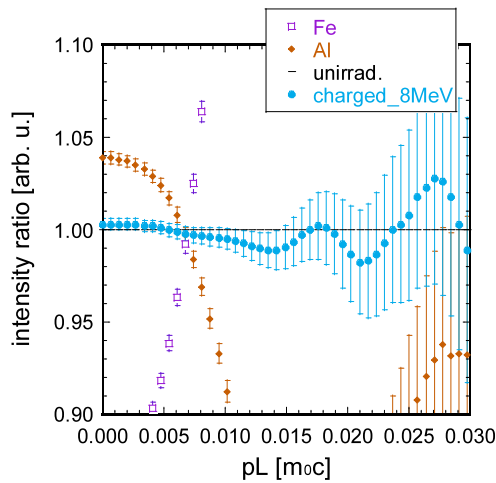


図 6 9MeV 電子照射後の FeAl に水素チャージした CDB 比率曲線 (基準試料: 未照射)

データが得られた。未照射試料への水素チャージ実験から水素原子の存在を示すピークが観察され、未照射試料でもともと存在する空孔に水素が捕獲されることがわかった。図 6 に示す 9 MeV 電子線照射試料に電解チャージを行った試料の CDB 測定結果から、未照射と同様に空孔への水素捕獲を示すピークが観察された。しかし、この試料に熱処理を行うと CDB 比率曲線に変化が見られ水素が空孔から脱離する様子が見られたが、未照射試料よりも高い温度まで水素が残留していた。さらに 500°C では照射前・未チャージ試料と同じスペクトルまで回復し、水素の脱離と照射による空孔も回復した。一方、2 MeV 電子線照射後の試料への水素チャージ (図 7) では 9MeV 照射のものと同様に水素捕獲を示すピークが確認されたが、明確なピークは現れず、水素の捕獲サイトが異なっていることが示唆される。さらに同様の熱処理を行うと、9 MeV 電子線照射と比べ水素ピークはすぐに消失した。そのため、存在する空孔種によって水素との相互作用が異なっていることが示された。この熱処理の挙動は、TDS による水素放出温度とも比較的良好な一致を示した。

(ii) 腐食金属中の欠陥と水素

鏡面平滑性を有していた鉄試料は腐食試験により粒界が目視できるほどエッチングさ

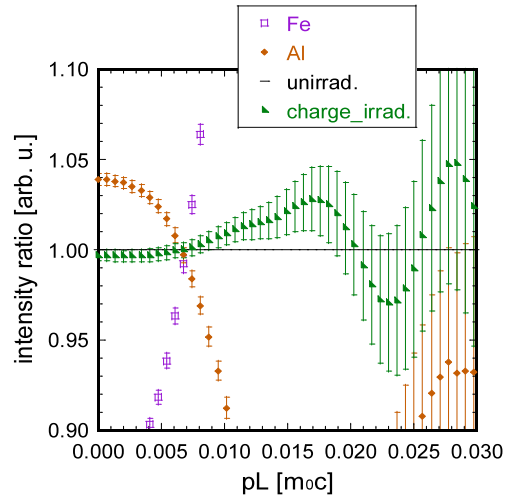


図 7 2MeV 電子照射後の FeAl に水素チャージした CDB 比率曲線 (基準試料: 未照射)

れていたが、X 線回折では結晶構造の変化は見られなかった。本試料を高速陽電子装置を用いて腐食前後のドブラー広がり (DB) スペクトルを測定した。図 8 は規格化した DB スペクトルの腐食前後の比較である。長時間腐食液に浸漬することにより 0ch 付近のピークが上昇し、内部に大量の空隙が生成している事がわかった。この欠陥の深さは、8MeV の陽電子をプローブとしており、先に鉄-シリコン板材で評価した深さ最大 4mm に対応しており、腐食でミリメートルオーダーの深部にまで空孔が生成していることがわかった。空孔発生のメカニズムは腐食が関連して生成したことは間違いないが、実際に関与しているのは主に水素原子と考えられる。鉄中の水素は一般的に格子間位置に侵入すると考えられている。しかし、大量の水素が導入されると歪みによる応力で体積が膨張する。このような応力場では水素原子の再配置によってポテンシャルエネルギーを下げるために転位等に水素が捕獲される。本実験では陽電子消滅サイトは空孔型であり、室温での測定を考慮すると転位より空間的に大きい欠陥と考えられるため、空孔が生成していると結論付けた。このような水素原子による空孔生成については、深井らの提唱している水素誘起空孔生成があり [1]、転位などの歪み緩和サイトが無い場合に、高濃度水素領域での局

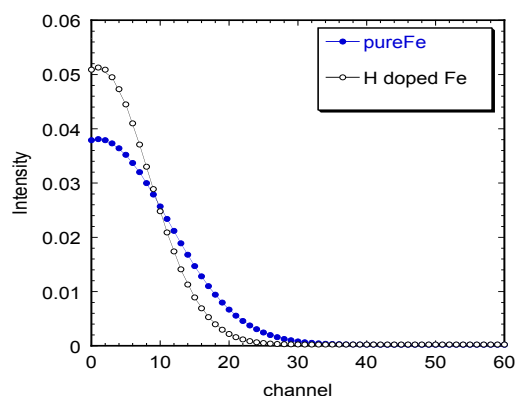


図8 腐食前後のバルク純鉄試料の高速陽電子DBスペクトル

所的なエネルギーが増加したため、平衡空孔濃度が上昇したとも考えられる。鉄中の水素誘起空孔生成は薄膜では陽電子によって確認もされており[2]、本実験で空孔生成機構の特定は出来なかったが、いずれにしても高濃度水素注入によって内部にまで欠陥が生成しており、本システムを用いることによって非破壊のままでこのような欠陥を検出することに成功したことは、水素欠陥相互作用だけでなく様々な材料評価技術としても大いに期待できる。

<引用文献>

[1] Y. Fukai, N. Okuma, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1640.

[2] K. Takagi, N. Furukawa, I. Kanazawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, Surface Science 514 (2002) 298-302.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計33件)

(1) K.Hata, H.Inoue, T.Kojima, A.Iwase, S.Kasahara, S.Hanawa, F.Ueno, T.Tsukada, Hydrogen Peroxide Production by Gamma Radiolysis of Sodium Chloride Solutions Containing a Small Amount of Bromide Ion, Nucl. Tech., 193, (2016), 434-443. 査読有 DOI: 10.13182/NT15-32

(2) F.Hori, Y.Ueno, K.Ishii, T.Ishiyama, A.Iwase, S.Miyamoto, T.Terasawa, Positron annihilation Doppler broadening measurement for bulk amorphous alloy by using high energy positron generated from

LCS gamma-ray at NEW SUBARU, J. of Phys.: conf. ser. 674 (2016) 12025. 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/674/1/012025

(3) F.Hori, K. Ishii, T. Ishiyama, A. Iwase, S. Miyamoto, M. Terasawa, Production of Positrons via Pair Creation from LCS Gamma-rays and Application to Defect Study in Bulk Materials, Jpn. J. Appl. Phys.: conf. Proc. vol.2, 2014, 011301. 査読有

〔学会発表〕(計62件)

(1) Hydrogen trapping behavior in B2 ordered Fe-Al alloys after H^+ irradiation, Y.Ueno, A.Iwase, X.Qiu, K.Ohsawa, Y.Saito, F.Hori, 26th MRSJ Annual Meeting (Dec. 19-22, 2016, Yokohama)

6. 研究組織

(1)研究代表者

堀 史説 (HORI, Fuminobu)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20275291

(2)研究分担者

岩瀬 彰宏 (IWASE, Akihiro)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60343919

井上 博之 (INOUE, Hiroyuki)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40203252

宮本 修治 (MIYAMOTO, Shuji)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授

研究者番号：90135757

寺澤 倫孝 (TERASAWA, Michitaka)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・名誉教授

研究者番号：20197792