ラジオルミノグラフィ法による金属中の水素分布の可視化

斎藤 英之*

* 室蘭工業大学 材料物性工学科

Visualization of Hydrogen Distribution in Metals by Radioluminography

Hideyuki Saitoh*

* Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology

Recently, an imaging plate has been applied to examine the hydrogen distribution in metals, and the tritium radioluminography has been developed. In this review, the principle and the experimental procedure of this newly developed method is described. Some results such as observation of hydrogen distribution, determination of local hydrogen concentration or the measurement of the change of local hydrogen concentration are also presented.

Key words : tritium radioluminography, imaging plate, hydrogen distribution, local hydrogen concentration.

1. 緒 言

ラジオルミノグラフィ法 (radioluminography) は、近年開発されたイメージングプレート (Imaging Plate, IP) を用いて放射性同位元素 (Radioisotope, RI) の2次元分布を観察する方法である。IPは α 線、 β 線、X線や電子線などの放射線に対して極めて高い感度と6桁にも及ぶ広いダイナミックレンジを有することから^{1)~4)}、放射線の検出に対する新たなディテクターとして注目を集めており、放射光X線回折実験⁵⁾や電子顕微鏡用の記録媒体⁶⁾として用いられており、放射化反応を利用した金属中の軽元素 (B, C, O) 分布の観察⁷⁾にも応用されている。最近では、RIとして水素の放射性同位体であるトリチウムを用いたトリチウム・ラジオルミノグラフィ法により、金属中の水素分布の定量的な観察も行われている^{8)~12)}。本稿では、トリチウム・ラジオルミノグラフィ法の測定原理、金属中のトリチウム分布の観察例、および水素量の定量化について解説する。

2. 測定原理

IPは、ユーロピウムを添加したバリウムフロロハライド系輝尽性蛍光体 ($\text{BaFX}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の微粉末をプラスチックフィルムに塗布したものである。ラジオルミノグラフィ法は、輝尽性蛍光体の光輝尽発光 (photo-stimulated luminescence, PSL) 現象を利用してRI分布の観察と入射線量の測定を行っている。ここで、PSLとは、放射線を照射した後に光を照射すると、照射した光とは異なった波長の蛍光を発する現象である。PSL発光過程の概略³⁾を図1に示す。IPに入射した放射線により、IP中の価電子帯の電子が伝導帯に励起され、 F^+ センター (カラーセンター) に捕らえられ

る。これに可視光を照射すると、 F^+ センターに捕獲されていた電子が励起されて Eu^{3+} と再結合して Eu^{2+} の励起状態となり、 Eu^{2+} の安定状態に遷移するときにPSLが生じる。蛍光体が $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ の場合、図2に示すように、波長600 nm付近の光を当てると380 nm

図1 輝尽発光過程の概念図

図2 IPの吸収スペクトルと発光スペクトル

* 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto, Muroran, 050-8585 Japan)

図3 IPとX線フィルムに対する放射線量と輝尽発光量の関係

にピークをもつPSL発光が生じる²⁾。このPSLの発光位置と発光量から、それぞれRIの2次元分布と入射線量が測定される。IPに³²Pの β 線を照射したときの入射線量とPSL発光量の関係を、従来のX線フィルムと比較して図3¹³⁾に示す。IPはX線フィルムよりも数百分の一の低い線量から記録可能であり、X線フィルムよりも高感度であることがわかる。また、入射線量と読み出したPSL発光量との比例領域も広く、定量性に優れている。

トリチウム・ラジオリミノグラフ法は、金属試料に添加したトリチウムから放射される β 線をIPで検出し、トリチウムをトレーサとして水素の分布を観察する方法である。トリチウムは半減期12.3年で³Heに β 崩壊し¹⁴⁾、この時に放射される β 線のエネルギー分布は連続スペクトルを示す。その最大エネルギーは18.6 keV、平均エネルギーは5.7 keVである。このようにトリチウムの放射する β 線のエネルギーは低く、試料中やIP中での β 線の飛程は短いことから、トリチウム・ラジオリミノグラフ法での分解能は、用いるIPリーダーの読み取り精度により決定される。IPリーダーとしては、例えばBAS 2000あるいはBAS 5000 (Fujix Co. Ltd.)があるが、BAS 2000を用いたときの分解能は100 μ mであり、BAS 5000では25 μ mである。

3. 実験方法

金属試料への水素の添加は、室温付近での水素添加によく用いられている電気化学的陰極チャージ法により行われている。この方法は、硫酸や水酸化ナトリウムの電解液を電気分解した際に陰極から発生する水素を、陰極として用いた試料に吸収させる方法である。電解液として硫酸を用いた場合には、多量の水素を添加できるが、試料にダメージを与えやすい。水酸化ナトリウムを電解液とした場合は、おだやかに水素が添加されるので、水素添加量は減少するものの試料にダメージを与える心配は少ない。本稿で解説する実験では、電解液としてトリチウムを含む0.1規定のNaOH水溶液が用いられており、電流密度20 mA/cm²にて2~4 h電解チャージを行って水素が添加されている。なお、電解液中のトリチウ

ム(T)原子とプロチウム(H)原子の数比は、トリチウムの放射線強度にもよるが、 10^{-5} ~ 10^{-6} であり、試料に添加される水素の大部分はプロチウムである。

トリチウムを添加した試料をIP (Fujix TR 2040) に乗せて露光することにより、トリチウムから放射される β 線の線量はIPに記録される。露光はIP用カセットに入れて保管するだけでも十分であるが、露光時間が長い場合には、シールドボックス (Fujix BAS-SHB 2040) 中に保管して環境放射線の影響を防止する。なお、IPで用いられる蛍光体は湿気に弱いので、通常のIPでは表面にプラスチックの保護層がコーティングされているが、トリチウムから放射される低エネルギーの β 線は保護層を通過できないため、トリチウム・ラジオリミノグラフィでは保護層が除去してあるトリチウム専用のIPを用いる必要がある。

露光終了後IPから試料を取り去り、IPリーダーを用いて β 線の入射位置と入射線量を、それぞれPSL発光の位置と発光量として読みとることにより、試料表面上でのトリチウムの2次元分布が得られる。

4. ラジオリミノグラフィによるトリチウム分布の観察結果

4.1 純バナジウム中のトリチウム分布^{9),10)}

図4(a)は、板状の純バナジウムにトリチウムを添加した後、IPに24 h露光して得られたトリチウム・ラジオリミノグラフである。この図では、PSL強度の高い領域は暗く、低い領域は明るく表示してある。すなわち、図中で暗く観察される領域および明るく観察される領域は、それぞれトリチウム濃度の高い領域および低い領域である。試料表面におけるトリチウムの分布は不均一であり、濃度分布は結晶粒に依存する様子が観察される。図4(b)は図4(a)中のA-Bで示した線上でのPSL強度のラインプロファイルであり、試料表面上のトリチウムの相対濃度を知ることができる。図4(c)はラジオリミノグラフを観察した領域と同じ場所のSEM組織写真である。金属組織とトリチウム分布がよく対応しており、トリチウム濃度は結晶粒に依存して変化していることが確かめられる。図4(d)は図4(c)中の四角で囲った部分の拡大像である。トリチウム濃度の高い結晶粒では微細な水素化合物が高密度に析出し、トリチウム濃度の低い結晶粒では粗大な水素化合物が低密度に析出している。このように、結晶粒ごとに水素濃度が異なるのは、結晶粒に依存して水素化合物の析出形態が異なるためであることがわかる。なお、電子チャネルリングパターン(ECP)の測定結果から、水素濃度の低い領域の結晶粒は(111)面であり、水素濃度の高い結晶粒では(001)面であることが明らかにされている。

図5は純バナジウムの別な試料から得られたラジオリミノグラフである。この図においてもトリチウム濃度の高い領域は暗く、低い領域は明るく表示してある。得られたPSL強度から、図5中の①~⑥で示す領域における水素濃度が求められた。まず、得られたPSL強度を β 線強度に換算する。このためには、8段階のレベルの既知のトリチウム濃度の領域を含むプラスチックフィルムであるトリチウム・マイクロスケール (Amer-

図4 (a) 純バナジウムのラジオリミノグラフ, (b) 試料表面でのPSL強度の変化, (c) SEM組織写真, (d) 四角で囲った部分の拡大図

図5 純バナジウムのラジオリミノグラフ

sham RPA 506) がトリチウム濃度の標準試料として用いられた。マイクロスケールのラジオリミノグラフと、得られたPSL強度と β 線強度の関係を図6に示す。トリチウム濃度の異なる8つのブロックの存在が確認でき、また、PSL強度と β 線強度は比例することがわかる。すなわち、マイクロスケールと試料を同時にIPに乗せて露光することにより、マイクロスケールのPSL強度を基準にして、試料上でのPSL強度を β 線強度に換算することができる。 β 線強度がわかれば試料表面から β 線の飛程までの深さにあるトリチウム原子の数が計算できるので、 β 線強度をトリチウム濃度に換算することができる。金属中での β 線の飛程は、Gledhill¹⁵⁾に

図6 (a) トリチウム・マイクロスケールのラジオリミノグラフ, (b) PSL強度と β 線強度の関係

より得られた電子線に対するエネルギーと飛程の関係式を用いて計算する。トリチウムの β 線は連続スペクトルを示すので金属中の飛程を厳密に決定することは難しいが、 β 線の平均エネルギーを用いることにより、バナジウム中の β 線の飛程は $0.18 \mu\text{m}$ と計算される。

表1に、図5中の①～⑥で示す領域におけるPSL強度、トリチウムの放射線強度、およびトリチウム濃度

表1 図5中の①～⑥で示した領域のPSL強度、 β 線強度、トリチウム濃度および水素濃度

	①	②	③	④	⑤	⑥
PSL強度 $I / \text{count mm}^{-2}$	11.4	12.8	13.4	31.4	24.6	20.2
放射線強度 $A / \text{Bq mm}^{-2}$	0.29	0.32	0.34	0.82	0.64	0.52
[T] 濃度 $C_T / \text{mass ppb}$	0.74	0.81	0.86	2.08	1.62	1.32
[H] 濃度 $C_H / \text{mass ppm}$	159	177	187	450	351	285

を示す。このように、IPを用いることにより、試料上の局所的な領域におけるトリチウム濃度が測定可能である。さらに、この実験の水素添加に用いた電解液中でのトリチウムとプロチウムの原子の数の比は 1.5×10^{-6} であったことを考慮すると、トリチウム濃度の低い領域および高い領域での水素（プロチウム）濃度についても計算することができる。

4.2 $V_{3.5}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ni})$ 合金のトリチウム分布¹¹⁾

図7(a)は、バナジウム基プロチウム吸蔵合金の中で初期活性化特性が優れていると報告されている $V_{3.5}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ni})$ 合金にトリチウムを添加した後、IPに24h露光して得られたトリチウム・ラジオルミノグラフである。図7(b)は図7(a)中の4角で囲った領域の拡大像であり、図7(c)は図7(b)と同じ場所のSEM写真である。この合金はBCC相とC14型ラーベス粒界相の2相からなっており、SEM写真で網目状に明るく観察されるのがラーベス粒界相である。トリチウム分布は微細組織と対応しており、ラーベス粒界相上ではトリチウム濃度は高く、BCC相上ではトリチウム濃度は低く観察された。図7(b)中の①、②（BCC相）および③、④（ラーベス相）の位置でのトリチウム濃度および水素（プロチウム）濃度を表2に示す。水素濃度はBCC相では1.5 mol%，ラーベス相では2.3 mol%と求められた。このことから、この合金の初期活性化が容易であるのは、ラーベス粒界相からの水素の優先的な浸透によることが明らかにされた。

4.3 トリチウム分布の経時変化¹²⁾

ラジオルミノグラフィでは、試料表面での局所的な水素濃度の測定が可能であるが、さらに、局所的な領域での水素濃度の時間変化も測定可能である。図8(a)はV-47.5 mol%Ti-5 mol%Fe合金のトリチウム・ラジオルミノグラフである。図8(b)は、IPに24hの露光を繰り返し行って得られた図8(a)中の①および②で示した領域でのトリチウムの β 線強度の経時変化である。また、第1回目に測定された値を1として規格化した β 線強度の変化を図8(c)に示す。この図から、水素濃度の高い領域の方が低い領域に比べて水素濃度の減少の割合の大きいことが示されている。

4.4 深さ方向でのトリチウム分布¹²⁾

図9(a)は、V-5 mol%Fe合金のトリチウム・ラジ

図7 (a) $V_{3.5}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ni})$ 合金のラジオルミノグラフ、(b) 四角で囲った部分の拡大図、(c) (b)と同じ位置のSEM組織写真表2 図7(b)中の①～④で示した領域の β 線強度、トリチウム濃度および水素濃度

	①	②	③	④
放射線強度, $A / \text{Bq mm}^{-2}$	10.65	9.83	16.72	17.15
[T] 濃度, $C_T / \text{mol ppm}$	0.46	0.42	0.72	0.74
[H] 濃度, $C_H / \text{mol\%}$	1.5	1.3	2.3	2.3

ルミノグラフであり、深さ方向のトリチウム分布を示している。これは、図9(b)に示すように、柱状試料の側面および底面をエポキシ樹脂にて絶縁被覆して上面のみからトリチウムをチャージした後、トリチウムをチャージした面と垂直に試料を切断してIPに露光することにより得られている。図9(a)中の①～③で示した領域におけるトリチウムの放射線強度から求めたトリチウム濃度を表3に示す。トリチウムを添加した側の領域①と、そこから最も離れた領域③でのトリチウム濃度に変化がみられないことから、試料中での水素分布は平衡状態にある。しかしながら、②に示す領域ではトリチウム濃度が高くなっていた。この断面における鉄の分布を波長分散型X線分析法(WDX)により調べたところ、図9(c)に示されるように、図9(a)中の四角で囲った領域におけるFe- $K\alpha$ 線を用いた鉄の分布とトリチウムの分

図8 (a) V-47.5 mol%Ti-5 mol%Fe合金のラジオルミノグラフ, (b) ①および②の領域でのトリチウムの β 線強度の経時変化, (c) 1回目の値で規格化した β 線強度の経時変化

布には相関が見られた。すなわち、トリチウム濃度の高い領域では鉄の濃度は低く、トリチウム濃度の低い領域では鉄の濃度が高いことが示されている。

5. ま と め

イメージングプレートを用いるトリチウム・ラジオルミノグラフ法の測定原理・方法およびバナジウム中のトリチウム分布を視覚的に観察した結果について解説した。この方法では、微視的な領域でのトリチウム濃度の定量や、その時間変化の測定のできる大きな特徴と言える。しかしながら、ラジオルミノグラフ法の分解能は25 μ m程度と、あまり高いとは言えない。他の方法を併用し、それぞれの方法の特徴を生かしながら目的に応じて使い分けが必要である。

参 考 文 献

- 1) 宮原淳二, 加藤久豊: 応用物理, 53, 884 (1984).

図9 (a) V-5 mol%Fe合金の断面のラジオルミノグラフ, (b) トリチウムを添加した面とトリチウム分布を観察した面の関係, (c) Fe-K α 線による(a)中の四角で囲った部分の鉄の分布

表3 図9(a)中の①～③で示した領域のトリチウム濃度と鉄の濃度

	①	②	③
[T] 濃度, C_T / mol ppb	78	96	76
[Fe] 濃度, C_{Fe} / mol%	5.4	4.5	—

- 2) 宮原淳二, 雨宮慶幸, 松下 正: 物理学会誌, 45, 398 (1990).
- 3) 宮原淳二: 固体物理, 30, 674 (1995).
- 4) 雨宮慶幸: 金属学会セミナーテキスト「X線による物質構造の解析法」, 日本金属学会, p 59, (1993).
- 5) 雨宮慶幸, 大隅一政, 竹村謙一, 村上洋一, 川田 肇: 固体物理, 29, 789 (1994).
- 6) 進藤大輔: 金属学会会報, 30, 809 (1991).
- 7) 谷口政行, 源内規夫, 今北 毅: 鉄と鋼, 85, 90 (1999).
- 8) 斎藤英之: 金属学会セミナーテキスト「最新の水素の検出法と水素脆化防止法」, 日本金属学会, p 33, (1999).
- 9) H. Saitoh, T. Hishi, T. Misawa, T. Ohnishi, Y. Noya, T. Matsuzaki and T. Watanabe: *J. Nucl. Mater.*, 258-263, 1404 (1998).
- 10) H. Saitoh, T. Misawa, Y. Noya and T. Ohnishi: *Mater. Trans. JIM*, 40, 692 (1999).
- 11) 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, 1085 (1999).
- 12) 本間啓史, 斎藤英之, 三澤俊平, 大西俊之: 日本金属学会誌, 64, 295 (2000).
- 13) BAS Technical Information No.2, フジ写真フィルム(株)
- 14) Tables of Radioactive Isotopes, Ed. by V. S. Shirley, John Wiley & Sons, Inc., (1986).
- 15) J. A. Gledhill: *J. Phys. A.*, 6, 1420 (1973).

(2000年1月31日受理)