ラジオルミノグラフィ法による V-5 mol%Fe 合金中の水素分布の観察^{*1}

本間 啓史^{1,*2} 斎藤 英之¹ 三澤 俊平¹ 大西 俊之²

¹室蘭工業大学材料物性工学科

²北海道大学アイソトープ総合センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 3 (2001), pp. 163-166
© 2001 The Japan Institute of Metals

Observation of Hydrogen Distribution in V-5 mol%Fe Alloy by Tritium Radioluminography^{*1}

Hirofumi Homma^{1,*2}, Hideyuki Saitoh¹, Toshihei Misawa¹ and Toshiyuki Ohnishi²

¹Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

²Central Institute of Radioisotope Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0815

Tritium radioluminography has been applied to the quantitative observation of hydrogen distribution in a V-5 mol%Fe alloy. Hydrogen distribution in the specimen has been found to be non-uniform. By comparing the hydrogen distribution with iron-mapping image obtained from a wavelength dispersive X-ray microanalyzer (WDX), it has been found that the hydrogen distribution correlates with iron segregation formed in the arc-melting specimen. The cross sectional observation of the hydrogen distribution has shown that the hydrogen concentration depends on the iron concentration in the specimen. The hydrogen concentration decreases gradually as iron concentration increases from 3 mol% to 4.3 mol%. Using both the radioluminography and WDX, simultaneously, it has been found that the relation between the local hydrogen concentration and the alloy composition in the specimen can be obtained.

(Received October 27, 2000; Accepted January 10, 2001)

Keywords: tritium, protium, vanadium alloy, radioluminography, imaging plate

1. 緒 言

バナジウムは多量の水素を吸収して水素化物を形成することから、水素吸蔵合金としての応用が考えられており、水素挙動について多数の研究がなされてきた^{1,2)}。しかしながら、バナジウムは水素吸蔵量は多いものの、常温常圧付近における初期活性化特性の悪いことが問題とされている。このため、主相である BCC 相中に TiNi 相やラーベス相を共存させたバナジウム合金が開発され、これらの第2相を3次元網目状に形成させることにより初期活性化特性の向上がはかられている^{3,4)}。また、第3元素添加による水素吸収速度の改善も試みられており、Maeland らはバナジウムへの鉄の添加は水素吸収速度を速めることを報告している⁵⁾。

我々は前報⁶⁾においてトリチウム・ラジオルミノグラフィ法により、V-Fe および V-Ti 合金中の水素分布を観察し、試料表面における水素分布は鑄造組織と対応することを報告した。ここで、トリチウム・ラジオルミノグラフィ法^{7,8)}は水素の放射性同位体であるトリチウムをトレーサとして用い、イメージングプレート(IP)によりトリチウムの β 線強度とその2次元分布を測定して、金属中の水素分布を定量的に

観察する手法である。

本研究では V-5 mol%Fe 合金中の水素分布をラジオルミノグラフィ法により観察するとともに、波長分散型 X 線分析法(WDX)によりこの合金中の鉄濃度分布を調べ、水素分布と鉄分布を比較することにより、局所的な領域における水素濃度と鉄濃度との関係についてより詳細に調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料は V-5 mol%Fe 合金であり、純バナジウム(99.95%)および電解鉄(99.9%)をそれぞれ秤量した後、アルゴン雰囲気中にてアーク溶解法により溶製した。得られたボタン状のインゴットを真空中にて 1273 K で 24 h 熱処理した後、厚さ 1 mm の板状、あるいは 5 mm × 5 mm × 10 mm の角柱状に切り出し、実験に供した。板状試料は、エメリー紙による研磨およびアルミナを用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた後、この研磨面から水素を添加して、水素添加面における水素分布の観察を行った。角柱状試料は上面を鏡面に仕上げ、側面および底面をエポキシ樹脂にて絶縁被覆して、上面のみから水素を添加した。その後、試料を縦方向に切断し、断面を鏡面仕上げして IP に露光し、試料の深さ方向における水素分布の観察を行った。

試料への水素の添加は、電気化学的陰極チャージ法により

^{*1} 2000年10月2日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 室蘭工業大学大学院生(Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

行った．電解液として 3.7 PBq/m^3 のトリチウムを含む 0.1 kmol/m^3 の NaOH 水溶液を用い，室温にて電流密度 200 A/m^2 で水素添加を行った．このときの電解時間は，板状試料では 2 h ，角柱状試料では 1 h とした．なお，この電解液中のプロチウムに対するトリチウムの比率は 3.1×10^{-5} であり，試料中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の観察面をイメージングプレート (IP, TR 2040) に密着し，試料中のトリチウムから放射される β 線に 24 h 露光した．露光後，IP リーダー (FDL5000) を用い，IP に記録された β 線量およびその分布を読み取ることで，試料表面におけるトリチウムの 2 次元分布を観察した．このとき，トリチウム濃度が既知であるマイクロスケールを試料と同時に IP に乗せて露光を行い，マイクロスケール中のトリチウム濃度を基準とし， β 線の飛程を考慮し

て⁹⁾，試料中のトリチウム濃度を求めた．さらに，試料に添加されたトリチウムとプロチウムの原子数の比が本研究で用いた電解液中でのそれらの比から変化しないと仮定して¹⁰⁾，試料中のトリチウム濃度を水素 (プロチウム + トリチウム) 濃度に換算した．

ラジオリミノグラフ観察を行った後，試料中のトリチウムを放出させ，波長分散型 X 線分析装置 (WDX) により水素分布観察面における鉄の分布を調べた．

3. 結 果

3.1 水素添加面における水素分布の観察

水素添加前後における試料の結晶構造は，前報⁶⁾の X 線回折測定の結果で示したように BCC 相のみであり，水素化物

Fig. 1 (a) Tritium radioluminograph of V-5 mol%Fe alloy on the hydrogen added surface. The contrast from red to blue contrast corresponds to high to low tritium concentration, respectively. (b) iron distribution by WDX in the same specimen.

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the relation between the hydrogen-charged surface and the radioluminograph-observed surface, (b) cross sectional tritium distribution in V-5 mol%Fe alloy by the radioluminography exposed for 24 h to imaging plate after two days of hydrogen equilibration, (c) iron distribution by WDX in the same surface in (b).

の形成は認められない。また、水素添加による回折ピーク位置の変化は見られなかったことから、水素固溶量は格子面間隔に影響を与えるほどには多くない。すなわち、本研究では水素化物が形成されないような水素濃度範囲における水素分布を観察している。

Fig. 1(a)は水素添加面から得られたラジオルミノグラフである。トリチウム濃度は16階調のカラーを用い、高濃度から低濃度にかけて赤-黄-緑-青-黒と表示されている。このように、ラジオルミノグラフ法により、トリチウムをトレーサーとして水素のマッピング像を得ることができる。試料の水素添加面における水素の分布は不均一であり、微細組織に対応するような水素の分布が観察された。この不均一な水素分布が生じる原因を調べるために、WDXにより試料上での鉄の分布を観察した。Fig. 1(b)はFe-K α 線を用いた鉄のマッピング像である。鉄の偏析が生じていることが確認され、試料中の不均一な水素分布は試料の溶製時に生じた鉄の偏析に起因することがわかった。なお、この鉄の偏析は、試料の溶製時に形成された铸造組織に関係すると思われる。

3.2 試料の深さ方向における水素分布の観察

試料はボタン状のインゴットから切り出した柱状試料であり、側面および底面をエポキシ樹脂にて絶縁被覆して、上面のみから水素を1h添加した。水素添加後、室温で2日間放置し、Fig. 2(a)に示すように、水素を添加した面に対して垂直に試料を切断し、切断面をバフ研磨により鏡面に仕上げた。水素添加面から最も離れた下側部分はアーク溶解時に銅鑄型に接していた熱影響部で、溶解中に固相のままであった領域であり、中間の急冷部をはさんで上側は最後に凝固した徐冷部である。Fig. 2(b)は水素添加2日後からIPに24h露光して得られた試料のラジオルミノグラフである。試料の断面全体にわたってトリチウムが観察され、水素は試料内部に浸透したことが確認される。また、水素濃度の高い領域と低い領域が観察された。ここで、試料の水素添加面に近い部分での水素濃度は0.25 mol%であり、それから反対側に離れた部分では0.24 mol%と、ほぼ等しいことから、水素は試料全体にわたって十分に拡散しており試料中の水素分布は平衡状態にある。室温におけるバナジウム中の水素拡散係数 D は $D=5\times 10^{-9}$ m²/sであるので¹¹⁾、室温にて $t=24$ h放置したときの拡散距離 X を $\sqrt{Dt}$ で見積もると、 $X=20.8$ mmとなり、水素は試料の端まで拡散していることが計算からも確かめられる。従って、試料中での水素濃度の違いは試料中の位置により平衡水素濃度が異なるためと考えられる。WDXにより鉄の分布を調べたところ、水素添加面における水素分布の観察の場合と同様に、鉄の分布に対応して水素の分布が不均一になっていることがわかった。この水素分布と鉄分布の関係を明確にするために、断面全体における試料中の鉄濃度分布をWDXにより調べた。Fig. 2(c)に鉄のマッピング像を示す。両者を比較すると、水素濃度の高い領域では鉄の濃度が低く、鉄濃度の低い領域では水素固溶量が多いといえる。試料中の平衡水素濃度は鉄の分布と相関のあることがわかった。

Fig. 3にFig. 2(c)中のA-Bにそった幅0.2 mmの領域に

Fig. 3 Line profiles of hydrogen concentration and iron concentration along the line indicated by A-B in Fig. 2(c).

Fig. 4 Relation between iron concentration and hydrogen concentration in the specimen.

における水素と鉄の濃度プロファイルを示す。鉄濃度の高い領域では水素濃度は低く、鉄濃度の低い領域では水素濃度は高いことがわかった。このラインプロファイルの数値データを用いて得られた試料中の水素濃度と鉄濃度の関係をFig. 4に示す。鉄濃度が高くなるに従って水素濃度は低くなっており、鉄濃度が3 mol%から4.3 mol%にかけて水素濃度はなだらかに低下した。4.3 mol%から5 mol%の鉄濃度の領域では水素濃度はあまり変化しなかった。

最後に、本研究ではラジオルミノグラフ法による水素マッピング像とWDX法による構成元素のマッピング像の比較から、一つの試料中での局所的な領域における水素濃度と合金組成との関係が得られることを示した。本手法を応用することにより、水素吸蔵合金などの実用材として最適な組成を調べる事が可能になると考えられる。

4. ま と め

トリチウム・ラジオルミノグラフ法によりV-5 mol%Fe合金中の水素分布を定量的に観察するとともに、波長分散型X線分析装置(WDX)により鉄の濃度分布を観察した。水素分布は不均一であり、局所的な平衡水素濃度は鉄の偏析と対応していた。水素分布のラインプロファイルの解析から、水

素濃度と鉄濃度の関係を定量的に得ることができた。鉄濃度の高い領域では水素濃度は低く、鉄濃度の低い領域では水素濃度が高いことがわかった。

本研究は文部省科学研究費補助金特定領域研究 A「プロチウム新機能」および基盤研究 B の補助を受けて行われた。

文 献

- 1) *Hydrogen in Metals II*, ed. By G. Alefeld and J. Volkl, (Springer-Verlag 1978) pp. 11-71.
- 2) Y. Osumi: *Suiso Kyuzou Goukin*, (AGUNE Co.LTD. 1999) pp. 309-310.
- 3) M. Tsukahara: *Materia Japan* **36**(1997) 109-112.
- 4) T. Tamura, T. Kuriwa, T. Amemiya, T. Fuda, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada: *Mater. Trans., JIM* **40**(1999) 431-434.
- 5) A. J. Maeland, G. G. Libowitz, J. F. Lynch and G. Rak: *J. Less-Common Metals* **104**(1984) 133-139.
- 6) H. Homma, H. Saitoh, T. Misawa and T. Ohnishi: *J. Japan Inst. Metals* **64**(2000) 295-298.
- 7) H. Saitoh: *Saishin no Suiso no Kensyutuhou to Suisozeika Bousihou*, (Japan Inst. Metals 1999), 33-39.
- 8) H. Saitoh: *Zairyo-to-Kankyo* **49**(2000) 277-281.
- 9) H. Saitoh, T. Misawa, Y. Noya and T. Ohnishi: *Mater. Trans., JIM* **40**(1999) 692-695.
- 10) H. Saitoh, H. Naganuma, T. Misawa, T. Tamura, T. Kuriwa, A. Kamegawa, M. Okada and T. Ohnishi: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999) 1085-1088.
- 11) T. Schöber: *Diffusion and Defect Data* **49-50**(1996) 357-422.