

反跳粒子検出法によるオーステナイト系合金中の水素の研究

吉田, 孝
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

竹中, 稔
九州大学応用力学研究所

佃, 昇
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

蔵元, 英一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17314>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 15 (3), pp.281-284, 1993-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

反跳粒子検出法によるオーステナイト系合金中の水素の研究

吉田 孝[†]・竹中 稔*
佃 昇[‡]・蔵元 英一[‡]

(平成5年8月31日 受理)

Study of Hydrogen Atoms Implanted to Surface Region of Austenitic Alloys by Elastic Recoil Detection Method

Takashi YOSHIDA[†], Minoru TAKENAKA*
Noboru TUKUDA[‡] and Eiichi KURAMOTO[‡]

Depth profile of hydrogen atoms implanted to the surface region of austenitic alloy Fe-16Cr-17Ni was measured by means of elastic recoil detection method. Hydrogen atoms were implanted in the alloy by cathodically charging method. The thermal release of hydrogen atoms retained in the alloy was studied by the isochronal annealing up to 900°C.

1. 目 的

核融合炉の構造材として、オーステナイト系合金が注目されている。その理由としては材料の性能もさる事ながら、豊富な工学的データが上げられる。しかしながら核融合炉内では、さらに多くの問題を抱える事になる。核融合プラズマの環境下において材料は様々な影響を受けるが、その一つとして水素（重水素）の挙動が上げられる。水素は、材料中に侵入、拡散、放出等のメカニズムにより、一度照射された水素が再びプラズマ中に戻る現象がある。この水素リサイクリングのメカニズムを解明する必要がある。水素を分析する方法としては、核反応分析法（Nuclear Reaction Analysis）、二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry）、反跳粒子検出法（Elastic Recoil Detection）等が上げられる。NRAは、スペクトルの分離が難しく、水素濃度の絶対値の決定が困難である。SIMSは破壊分析であり、これも定量分析が困難である。その点ERDは、非破壊分析であり、又水素濃度の絶対値を決定できる点で有利である¹⁾。本研究では材料に水素を注入し、反跳粒子検出法によって、その水素の分布を確認する。さらに、材料に様々な損傷や、

熱負荷を加えて水素の情報を得る事が、この目的である。

2. 方 法

対象となる試料は、Fe-16Cr-17Ni（12mm×16mm×3mm）、分解能測定用にSi（10mm×14mm×6mm）、及び水素濃度補正用としてMylar（10mm×12mm×25μm）を使用した。実験装置は、HVEE社製1MVタンデム加速器及びオリジン電気社製低エネルギーイオンビーム照射装置である。試料のSiは、単結晶のインゴットから切断、片面を鏡面仕上げにして洗浄したものである。Fe-16Cr-17Niは、九大応力研でゾーンレベリング法によって合金を製作し、切断、圧延、研磨、洗浄等を行ったものである。合金用化学研磨液として、HCl:HNO₃:HF:H₂Oを15:30:10:45の割合の混合液を使用した。Si及びMylarは、そのまま加速器による分析を行うが、合金は水素の注入を行った後分析を行う。水素の注入は、電解注入法により室温、3.6Nの硫酸、128mA/cm²、22時間の条件で行った。加速器による測定はFig. 1に示すように、3MeVのHeビーム（1mmφ）を使って入射角16°反跳角14°で測定した。SSBDにはHeとHが入射するが、Hだけを分析するためにSSBDの前面にフィルターとしてAl（2μm）+Mylar（12μm）を取り付けた。反跳粒子検出法においてスペクトルを分離する方法としては、

[†] 高エネルギー物質科学専攻修士課程

* 応用力学研究所

[‡] 高エネルギー物質科学専攻

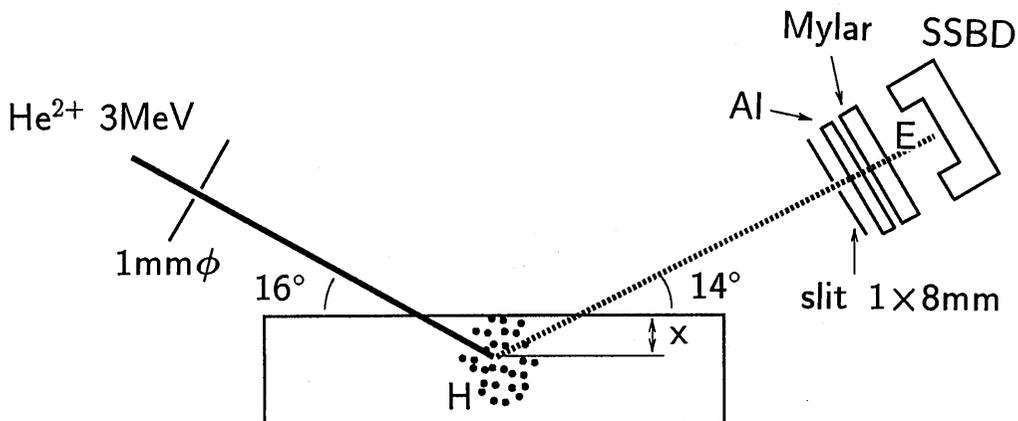


Fig. 1 Schematic representation of the principle of ERD method

アブソーバ (フィルター) 法, dE-E テレスコープ法, 磁気分離法, TOF 法等が用いられるが, 本研究ではアブソーバ (フィルター) 法を用いた. ERD の測定結果を解析するためには, 電子によるエネルギー損失を計算する必要があるが, これについては Biersack の論文²⁾を参考にした. 昇温回復実験では真空中で, 60℃, 100℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 900℃で20分間の等時焼鈍を行った.

3. 結果と考察

Fe-16Cr-17Ni の測定に先だって単結晶の Si を測定する目的は, 第1に表面 (深さ 0nm) を決定するためであり, 第2に深さ分解能を把握することである.

Fig. 2 を見ると, 表面が 912keV であり, 分解能の FWHM が 54keV であることが分かる. 一般に反跳粒子検出法の深さ分解能は余り良くないことが知られているが, その中でも良い方の部類に属するのではないかと思う. 測定の条件 (入射角, 反跳角等) が変わると分解能が変わるために, 条件を変えた時は無論, 条件が同じ時でも定期的に測定することで条件の変化を把握できる.

測定したカウントを濃度に変換するために, 一般には次式が使用される.

$$Y = QN(x) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega \Delta x$$

ここで Y は検出器に入る粒子数, Q は入射イオン

の総数, $N(x)$ は求める濃度, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ は反跳微分断面面積, $\Delta\Omega$ は検出器の立体角, そしと Δx は各エネルギーにおける 1 channel に相当する深さである. 反跳微分断面面積が分かれば, 測定値 Y から濃度 $N(x)$ を求めることができる. 反跳微分断面面積については, Szilágyi らによって NRA と ERD の比較と言う形で報告されている³⁾. しかしながら, それが全てではなく最近になっていくつかの報告がある. そこで我々は, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ を単なる定数とみなし既知のサンプルを測定することによりこの定数を決定することとした.

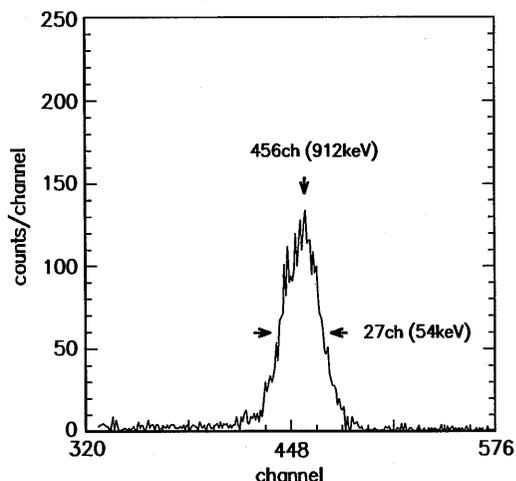


Fig. 2 Energy spectrum of the silicon obtained by using the absorber of Al ($2 \mu m$) and Mylar ($12 \mu m$)

そこで使用したのが Mylar である。Fig. 3 が Mylar を測定したものであり、Fig. 4 が濃度に変換したものである。Fig. 4 の結果から分解能を考慮して、さらにデコンボリューションを行うことも不可能ではないが、現時点で正確な分解能を測定できるのは、試料の表面だけであり、試料の内部の分解能まで測定はできない。よって、分解能が深さによって変わる以上、この結果をデコンボリューションする事は困難であり、濃度の深さ依存性の解析は Fig. 4 までとした。

Fe-16Cr-17Ni における最大検出深さは、450nm であるが、深さが深くなると（すなわち、反跳エネルギーが小さくなると）データの信頼性が欠けるため、350nm までとした。Fig. 5 から分かるように表面付近に鋭いピークがある。又、100nm より深い所では水素がほぼ一定に分布している事が分かる。Fig. 6 は、室温、真空中における Fe-16Cr-17Ni 中の水素の濃度を時間を追って調べたものである。この結果から、水素の拡散係数は、表面では $\approx 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、内部（200nm）では $\approx 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ という結果が得られた。拡散係数は表面についてはガウス分布として計算し、内部はほぼ一定であることを考慮すると誤差関数が使用できるので、次式によって求めた⁴⁾。

$$C(x, t) = C \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

このグラフから、初期の段階で比較的自由な水素が急速に拡散、放出され、その後の緩やかな拡散は、粒子や欠陥に捕獲されたものと考えられる。

等時焼鈍による回復実験の結果を Fig. 7 に示す。焼鈍温度の上昇に伴い内部では水素濃度は単調な減少を示すのに対し、表面では400℃から500℃で急激な減少が認められる。この温度で表面の水素がガスとして多量に放出されると考えられる。

以上の結果をまとめると、

1. 電解注入法によって注入された Fe-16Cr-17Ni 中の水素は表面にピークがあり、内部（100nm 以上）ではほぼ均一である。

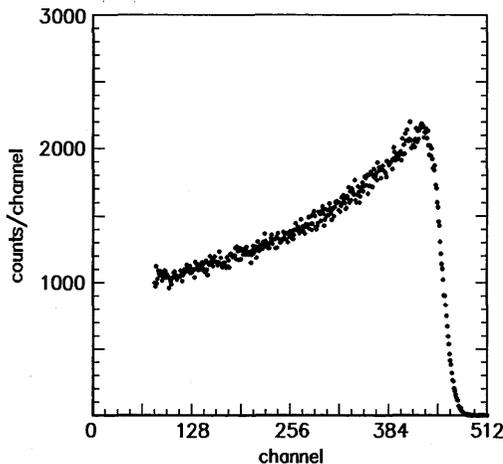


Fig. 3 Energy spectrum of the mylar film

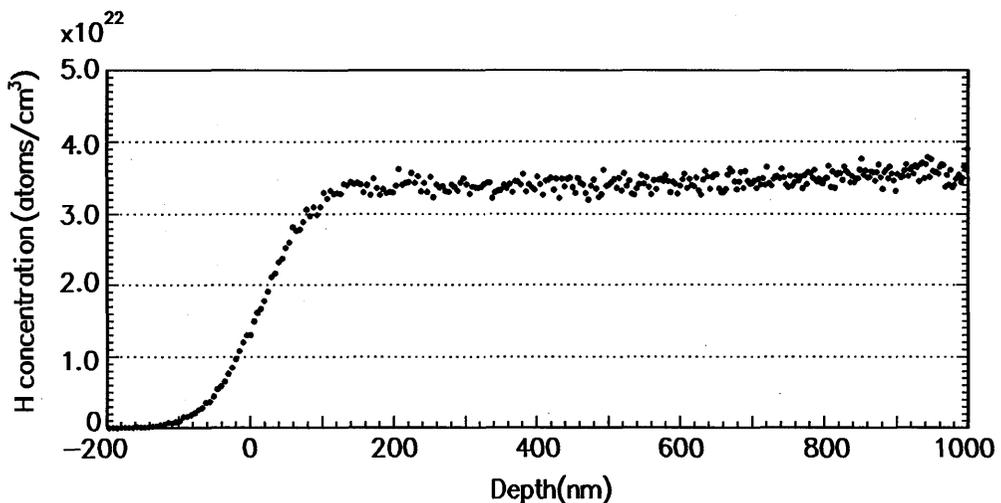


Fig. 4 Hydrogen depth profile in the mylar film

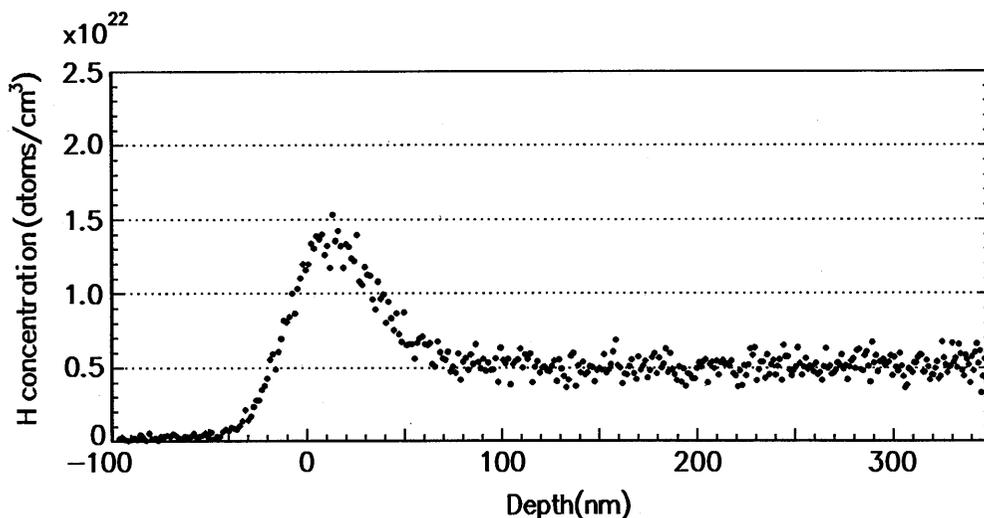


Fig. 5 Hydrogen depth profile in the Fe-16Cr-17Ni

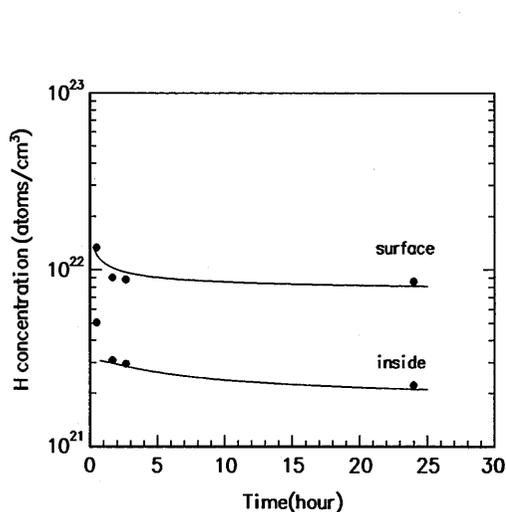


Fig. 6 Time dependence of the hydrogen concentration in the surface region and the inside region (about 200nm) of the Fe-16Cr-17Ni

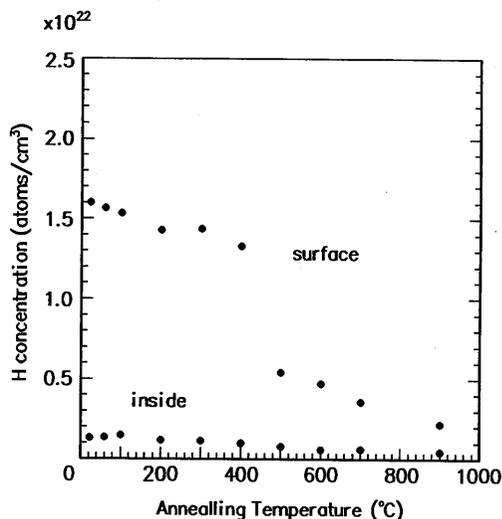


Fig. 7 Decay of hydrogen concentration in the surface region and the inside region (about 200nm) of the Fe-16Cr-17Ni through the isochronal annealing for 20min

2. 昇温により内部の水素は徐々に拡散するのに対し、表面の水素は400℃付近で著しく減少する。

ということがわかった。さらに詳しい拡散係数等については、今後の課題である。

参考文献

1) S. Nagata, S. Yamaguchi, Y. Hori, N. Sugiyama and K.

Kamada, Nucl. Instr. and Meth. **B6** (1985) 533
 2) J. P. Biersack and L. G. Hagmark, Nucl. Instr. and Meth. **174** (1980) 257
 3) E. Szilágyi, F. Pászti, A. Manuaba, C. Hajdu and E. Kótai, Nucl. Instr. and Meth. **B43** (1989) 502
 4) Paul G. Shewmon, "DIFFUSION IN SOLIDS", McGraw-Hill Book Company (1963)
 笛木和雄, 北澤宏一共訳 "固体内の拡散" コロナ社 (1976)