

金属間化合物 Ni_3Al における トリチウム TEM オートラジオグラフィー Observation of The Hydrogen Trap Sites in Ni_3Al Intermetallic Compound by TEM Tritium Autoradiography

片 野 元*・斎 藤 秀 雄*・森 実*
Gen KATANO, Hideo SAITO and Minoru MORI

1. は じ め に

金属間化合物の中には高融点・高強度を有し、さらに強度の逆温度依存性を持つ優れた特性を持つものがあり、新時代の高温耐熱構造材料としての開発が期待されている。しかし、室温において、延性、靱性、に劣るという欠点のために、実用化には至っていない。「脆い」という欠点を持った金属間化合物が脚光を浴びたのは、1979年和泉らによって発見された、微量のボロン添加による Ni_3Al 多結晶体における常温延性の飛躍的な改善¹⁾であった。これ以後、 Ni_3Al は盛んに研究されてきた。初めは粒界構造に注目され、結晶構造そのものが本質的に脆い²⁾とされてきたが、最近の研究によると水素に起因する環境脆化という外的要因であると考えられる³⁾ようになっている。

水素脆化は結晶中の特定の部位に水素が集積したり、あるいは何らかの機構で結晶中を移動することで粒界などに集まることによって引き起こされるものと考えられる。結晶中において水素が集積する場所としては、結晶粒界、析出物や介在物と母相との界面、積層欠陥、転位等の格子欠陥及び微量不純物元素の偏析部が挙げられる。水素脆化の研究には、これらの結晶中の水素の捕捉サイトを知ることが重要である。トリチウムオートラジオグラフィーは微量の水素を検出し、捕捉サイトまでを決定する極めて有効な研究手法である。

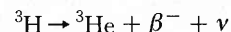
Ni_3Al の多結晶体で引っ張り試験を行うと、粒界で脆性的に破壊されることが知られている。これは結晶中の水素が初めから粒界に偏析しているか、あるいは応力がかかった時に粒界に集まるかのどちらかの機構によって水素脆性を引き起こすものと考えられる。しかしながらこれまでのオートラジオグラフィーによる研究では、水素は結晶粒内・粒界を問わず分布しており、極端な粒界偏析の様子は

観察されていない⁴⁾。むしろ、結晶中における様々な欠陥にトラップされている様子が観察されている。今回、粒界での黒化銀粒子の定量的評価と、結晶粒内のトラップサイトについて明らかになったいくつかの観察結果について報告する。

2. 原 理

水素はその質量の小さいが故に、どのような検出装置を用いても捕えることの難しい元素である。本研究で用いたトリチウムオートラジオグラフィーは、トリチウムの崩壊で生ずる β 線で写真乳剤を感光させることによって、水素の所在を感光した黒化銀粒子に置き換えて観察しようという手法である。

水素の放射性同位体であるトリチウム (^3H) は化学的性質は軽水素 (^1H) と同じであり生物分野ではトレーサーとして頻繁に用いられている。トリチウムは半減期が12.33年で、 β 崩壊して ^3He になる。



写真乳剤は β 線により感光するので、試料表面に写真乳剤を塗っておけば簡単に検出し、その位置を決定することができる。これがオートラジオグラフィーの原理である。

またトリチウムの崩壊で生ずる β 線のエネルギーは極めて小さく (18.6 keV)、トルエン中での平均飛程は0.5 μm となる。従って放射線の飛程が透過する物質の密度に依存しているとすると、試料中での β 線の飛程はわずかに0.1 μm 程度になる。このため0.1 μm 程度の細かい粒子の写真乳剤を用いることで、オートラジオグラフィーでは非常に精度の良い位置決定が可能となる。しかし、逆に深さ方向については情報が得られず表面近傍の様子を探ることしかできないという欠点もある。試料をあらかじめTEMで観察できる薄膜に仕上げておけば、オートラジオ

*東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

グラフを取って試料と重ね合わせたまま観察することで、内部組織とトリチウムのトラップされた位置を対照させながら観察することが可能になる。

3. 実 験 方 法

プラズマジェット溶解炉でボロンを添加したボタン状の Ni_3Al を作成した。Ni, Al はそれぞれ純度 99.99% 以上のものを用い、ボロン添加には Al-3.9 wt% B 合金を用いた。これをカッターを用いて 1 mm 程度の厚さにスライスし、さらに冷間圧延して、厚さ 0.15 mm の薄膜にした。TEM で観察できるように、ポンチで直径 3 mm の円盤状に打ち抜き、石英管に真空封入して熱処理を施した後、電解研磨して TEM 試料とした。熱処理は 1423 K で 1 時間均質化処理の後、ボロンを結晶粒界に偏析させるために 773 K で 2 時間焼鈍した。電解液には 10% 硫酸メタノール溶液を用い、ツイン・ジェット電解研磨装置で行った。

TEM 試料にトリチウムを陰極電解チャージ法で導入した。チャージ液には 1N の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。これにより試料中の水素は過飽和状態となるので、十分に室温放置した後に、コロジオン保護膜及び写真乳剤膜を添付した。写真乳剤には Ilford L4 を用いた。露光は窒素雰囲気にした暗箱中で 253 K に保持したまま 1 ケ月行った。露光後、現像・定着し、TEM で観察した。現像液には Kodak developer D-19 を、定着液には 15% チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いた。

4. 実 験 結 果

トリチウム TEM オートラジオグラフィーでは、ステンレス等の他の材料で、水素が粒界偏析する様子が示され⁵⁾ ている。 Ni_3Al においても粒界割れが支配的なことから、同様の結果が得られるものと予想された。しかし、粒界を中心にした観察を繰り返し行ったが、TEM により観察される黒化銀粒子の個数や密度を検討したところ、これまでのところ予想に反し顕著な粒界偏析は見られていない。むしろ粒内での転位や積層欠陥等の微細組織との関連性が明らかになった。

粒界での黒化銀粒子の個数の検討

金属材料組織と対応させたオートラジオグラフの TEM 観察例は少なく、その定量的評価法はまだ確立されていない。ここでは非常に単純化した計算モデルを作り各組織が母相中と比較してどの程度水素をトラップしているのかを比較し検討した。

観察した写真中には多くの黒化銀粒子を認めることができる。それらがそれぞれどのような組織と対応しているの

かを明確に知る必要がある。しかしながら、実際には黒化銀粒子だけが観察されることがある。観察条件によっては対応する組織が観察できない場合があるからである。つまり、観察された黒化銀粒子が、実際には何かの組織にトラップされているトリチウムに起因するもののだとしても、その本来トラップしていたはずの組織は観察されとは限らないということである。

従って、ある注目した組織以外の場所にはどのような微細構造があるのかは、直接知ることは難しい。そのため母相中と注目している微細構造中との黒化銀粒子の数の比較は単純には行うことができない。そこで、ここでは注目した組織上にあるもの以外をすべて母相中にあるものと単純化してこれらを比較検討してみる。

黒化銀粒子の評価には、その数と大きさを考慮に入れる必要がある。観察される黒化銀粒子には様々な大きさのものがあこれらを全て同一のものとしてカウントすることは非合理的である。直感的に、大きなものはいくつかの黒化銀粒子がつなぎ合わさったものと考えるのが妥当である。そこで黒化銀粒子の直径 R_{Ag} を一つのファクターとして評価する。写真上で数え上げることができる黒化銀粒子の総数 Ag_{total} は

Table 1 黒化銀粒子径に対する黒化銀評価計数

R_{Ag}	k_{Ag}
0.1 μm 以下	0.5
0.1 ~ 0.2 μm	1
0.2 μm 以上	2

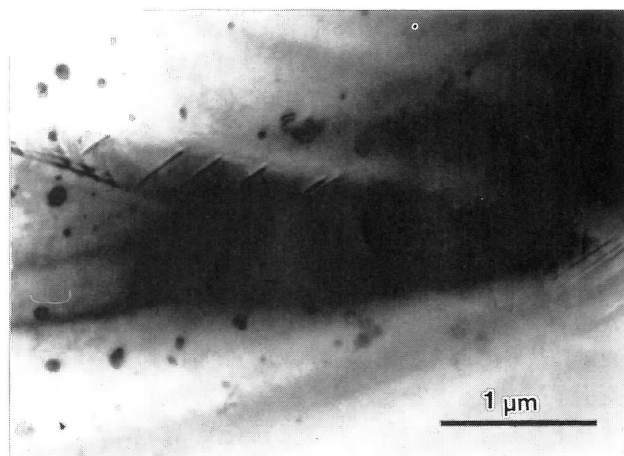


Fig. 1 粒界及びその周辺を観察したもの。粒界転位上に黒化銀粒子を観察することができる。

$$Ag_{total} = \sum k_{Ag}$$

とした。ただし、 k_{Ag} は黒化銀評価係数で、ここでは k_{Ag} の値を Table 1 のように仮定した。実験に使用した写真乳剤 Ilford L4 は粒子径が $0.12 \mu\text{m}$ である。従って写真中でそれ以上の大きさで観察されているものは 2 個かあるいはそれ以上の物が集合したものだともみなしてよい。このようにして計数したものを面積当りの個数として示した。

Fig. 1 は粒界及びその周辺を観察したもので、写真中での黒い点が現像された黒化銀粒子でトリチウムによりマーキングされた位置を示している。粒界にははっきりと粒界転位が観察され、粒界転位上に黒化銀粒子を観察することができる。また粒界近傍には多数の黒化銀粒子が観察される。黒化銀粒子の分布は粒界上に集中しているというよりは、むしろ粒界とは無関係にランダムな分布となっていると解釈したほうが自然である。実際に上記の方法で計数したところ、粒界上で $6.25 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 母相中では $3.98 \text{個}/\mu\text{m}^2$ となった。粒界では母相中の 1.57 倍である。このことは粒界は比較的水素を捕えやすいが、粒界と粒内の体積比を考えれば、粒内に圧倒的多数の水素が存在していることになり、粒界が粒内に比較して極端に強いトラップサイトであることを否定している。

粒内での微細構造との関連

粒内で、転位線・すべり線・積層欠陥等を観察した。これらの欠陥上にも黒化銀粒子が観察されており、結晶にトラップされる大部分の水素はこうした粒内の欠陥に関与している様子が示唆されている。

Fig. 2 では曲線状の転位線とその上に黒化銀粒子を観察することができる。この転位は、熱処理によって消失せず残ったもので、これにトリチウムがトラップされていることが示されている。Fig. 3 はすべり線を観察したものである。二本のすべり線が平行に走っており、その上にいくつかの黒化銀粒子を認めることができる。Fig. 4 は積層欠陥を観察したものである。積層欠陥上に多数の黒化銀粒子を観察することができる。

こうした各種欠陥での定量的評価はそれぞれの欠陥に対する広がりの評価をする必要があり、それに関しては今後の課題となっている。

5. 考 察

黒化銀粒子の統計的評価方法については得られているデータ数がまだ少ないことから、今後さらに多くの観察例を元に適正な評価方法を確立する必要がある。粒界は実際には試料面に対しある程度の角度を持っているので、写真

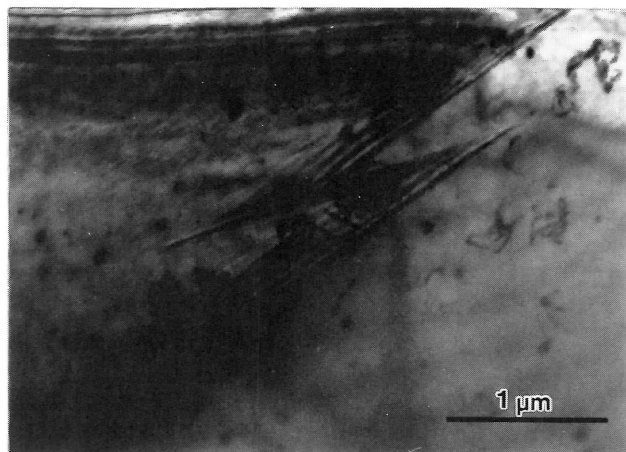


Fig. 2 熱処理によって消失せず残った曲線状の転位線と黒化銀粒子

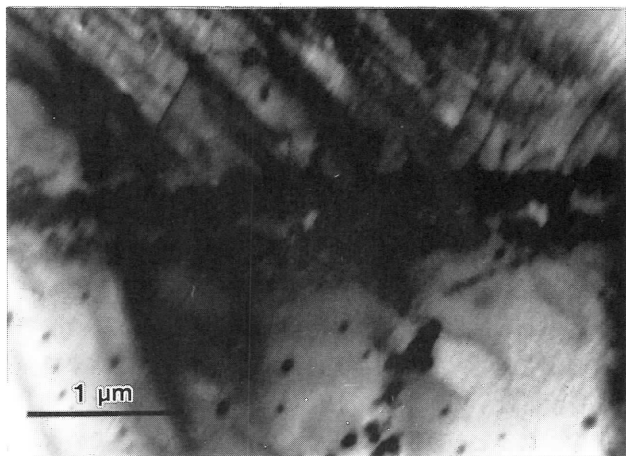


Fig. 3 すべり線を観察したもの。二本のすべり線にいくつかの黒化銀粒子を認めることができる。

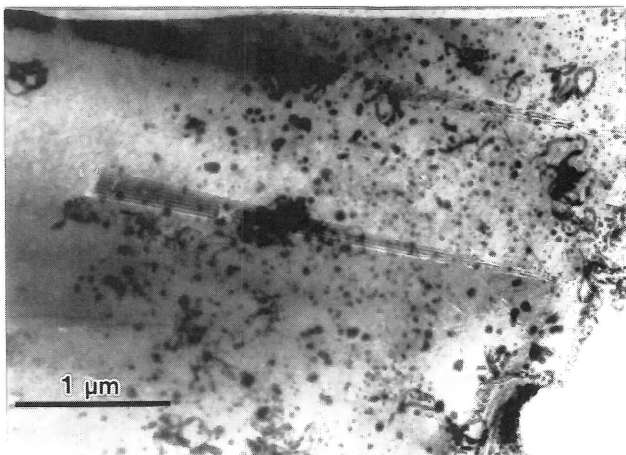


Fig. 4 積層欠陥を観察したもの。積層欠陥上に多数の黒化銀粒子がある。

研 究 速 報

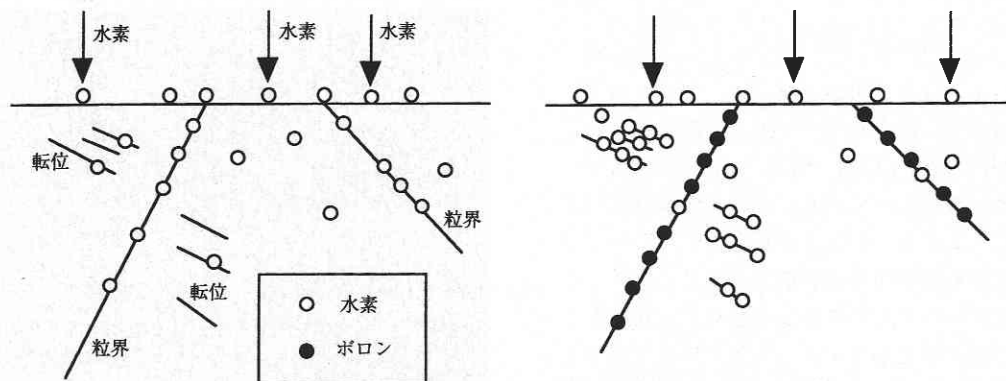


Fig. 5 水素とボロンの競争モデル

(左) ボロンがないときには水素は優先的に粒界にトラップされる。

(右) 粒界にボロンが偏析していると他の欠陥にトラップされ易くなる。

に写った面積から単純に計算するのはあまり厳密ではない。また試料の深さに比例して β 線は表面に届きにくくなるので、本来はこうした効果も考慮にいれなければならない。黒化銀粒子の大きさがトラップされているトリチウムの深さに関与している可能性はおおいにありうる。こうした様々なファクターの評価を今回は考慮に入れてないので、結果に関してはあくまでも参考程度のもと考えていただきたい。

予想に反し顕著な粒界偏析が見られないことは、一見粒界破壊の事実と矛盾するように考えられる。しかしながら微量のボロンを添加した Ni_3Al では、飛躍的な延性改善が行われている。即ち、粒界に偏析したボロンと本来粒界に偏析するはずの水素との間には、一方が入ることで他方が排除されるという関係が成り立つのであれば、この実験結果と極めてよく整合することになる。

一方で多くの欠陥は、熱処理の後の試料のハンドリング中、あるいはトリチウムの電解チャージなどで導入される。ボロンは熱処理によって粒界に偏析しており、ここで導入された新たな欠陥群にはボロンは偏析していない。従って、チャージによって導入されるトリチウムは、本来ならば粒界に優先的にトラップされなければならないのであるが、そこには既にボロンが偏析しているので、水素は入ることができない。そして次にトラップされ易い粒内の欠陥へと入り込んでいく、という水素とボロンの競争モデル (Fig. 5) を想定することができる。

破壊の機構を考えると、このようにボロンを粒界に偏析させることが、結果的に粒界への水素偏析を抑制するのならば、それは粒界での水素脆化の抑制になっているはずである。従って、応力をかけてもすぐに破断せず、何らかの機構により水素が粒界に運搬されることによって粒界がしだいに脆化し破断に至るのではないかと考えることがで

きる。こうした、粒内から粒界への水素の運搬機構を司っているのは応力場そのものなのか、あるいは転位運動によるものなのかははっきりしない。しかし、多くの水素が欠陥に捕捉されていることを考えると、転位運動による水素の運搬機構が存在していると考えるのが妥当な線である。

運ばれてきた水素が粒界に溜まると破断に至るものと考えられる。このため、材料にはある程度の変形能が備わることになる。

6. ま と め

1 ボロンを添加した Ni_3Al では、大部分のトリチウムは粒内にあり、粒界・粒界転位にはトリチウムの顕著な偏析は見られなかった。

2 粒内においては転位・すべり線・積層欠陥等でトリチウムがトラップされされている様子が観察された。

この研究の一部は東京大学生産技術研究所選定研究費によって行われました。また、試料作成段階ではシステム量子工学科の米岡俊明氏に、トリチウムの取り扱いにあたってはRI総合センターの野川憲夫氏に、それぞれ助言をいただきました。この場を借り深く感謝の意を表します。

(1996年6月10日受理)

参 考 文 献

- 1) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, 43 (1979), 358.
- 2) T. Takasugi, E. P. George, D. P. Pope and O. Izumi: Scripta Metall., 19 (1985), 551.
- 3) A. K. Kuruvilla and N. S. Stoloff: Scripta Met., 19 (1985), 83.
- 4) 片野 元, 斎藤秀雄, 森 実: 日本金属学会春期大会講演概要, (1996) 169.
- 5) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一: 日本金属学会誌, 55 (1991), 366.