

# 過時効処理材のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィによる 水素集積サイトの観察

Observation of Hydrogen Trapping Sites

by Tritium TEM Autoradiography of an Overaged Stainless Steel

斎藤 秀雄\*・野川 憲夫\*\*・森 実\*・石田 洋一\*\*\*

Hideo SAITO, Norio NOGAWA, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

## 1. 緒 言

溶体化処理材として施したオーステナイトステンレス鋼 SUS316L 材のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィは結晶粒界に粗大化した粒界転位と母相との界面、結晶粒界上の欠陥構造、粒界三重点、粒界三重点近傍、非整合双晶境界と整合双晶境界との交叉部（双晶ファセットコーナー）、非整合界面上の面上欠陥、粒界析出相と母相との界面、ステップ上の双晶欠陥、粒界転位芯、積層欠陥、整合双晶の線状欠陥、析出物や介在物と母相との界面等の微細な欠陥構造にそれぞれトリチウム（水素）集積していることを、すでに報告した<sup>1)~4)</sup>。ここで問題になったのは溶体化処理後炉冷（F.C）しているため、微量の析出相が水素集積の原因に関与しているという、うたがいを持っているためである。この因果関係を明らかにするために長時間時効処理を施してトリチウム透過電顕オートラジオグラフィの解析が適用できるような粗大組織を形成した。すなわち、結晶粒界および母相にクロム炭化物（Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>）を析出させ、この状態で水素集積するか、集積サイトは析出相自身か、それとも析出相と母相との界面なのか、または析出相近傍に集積するのかを明らかにすることが、この実験の目的である。

今回の実験は過時効処理を施したオーステナイトステンレス鋼 SUS316材の薄膜透過電顕試料中にトリチウムチャージ直後（拡散性水素）およびトリチウムチャージしてから3日間室温放置後（非拡散性水素）のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィについて解析した。そのトリチウム透過電顕オートラジオグラフィから定量的に解析した結果によると非拡散性水素よりも拡散性水素の方がほぼ7~8倍多いことが分かった。

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*東京大学アイソトープ総合センター

\*\*\*東京大学名誉教授・九州工業大学物質工業科材料コース

## 2. 試料の作成と実験方法

オーステナイトステンレス鋼 SUS316材の溶解鋳造圧延後、表面を切り出して直径27 mm、長さ300 mmの丸棒を得た。Table. 1にはその化学組成を示す。丸棒試料は厚さ5 mm ずつ切断し、その試料を冷間圧延加工によって、厚さ0.15 mmの薄片試料を得た、この薄片試料を自作のパンチで直径2.8 mmの薄板材料に形成し、アセトン、アルコール等で超音波洗浄器によって汚染を除去した。乾燥後、薄片試料はシリカチューブに入れて真空封入した。封入後、1373Kで1.8 ks保持後、水焼き入れし、その後923Kで7.8 Ms（3ヶ月間）等温時効した。この薄片試料を前報<sup>1),5)</sup>で述べたように288Kの露光温度でジェット研磨してから有機溶媒で洗浄した。その後、薄膜透過電顕試料を白金ワイヤー（直径0.15 mm）とスポット溶接してからトリチウムを陰極電解チャージ法によって導入した。このときに使用したトリチウム水溶液濃度は1規定のNaOH、トリチウムの比放射能は $3.7 \times 10^6$  GBq/cm<sup>3</sup>（0.1Ci/cm<sup>3</sup>、使用量5 cm<sup>3</sup>）、電流密度および電解時間はそれぞれ5 mA/cm<sup>2</sup> × 7.2ksである。トリチウムチャージ直後に露光した場合およびチャージしてから $2.6 \times 10^5$  s（3日間）室温放置後に露光したトリチウム集積サイトについて解析した。薄膜透過電顕試料表面には厚さ10 nmのコロジオン膜を貼布し、十分乾燥してから2倍に稀釈した単分子層膜厚の原子核乳剤（Ilford L4）を白金ワイヤーループ法によって薄膜透過電顕試料表面に貼布した。十分乾燥してから

Table. 1 Chemical composition of austenitic stainless steel SUS316.

materials	( wt. % )								
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
SUS 316	0.04	0.49	1.55	0.03	0.001	0.29	12.16	16.41	2.03

## 研究速報

少量のシリカゲルを露出容器の底に入れ、真空引きしてから0.1 MPaの高純度窒素ガス雰囲気中で $2.6 \times 10^5$ s(3日間)室温放置した試料は253Kの露光温度で9.7Ms(112日間)およびチャージ直後の試料は7.8Ms(90日間)の露光を行った。露光終了後、前報<sup>1),2)</sup>で述べたように現像・定着・水洗後、東大・総合試験所の超高压電子顕微鏡(JEM-1250)で透過観察した。

## 3. 観察結果

## 3.1 過時効処理材のトリチウム放出特性

過時効処理材のトリチウム透過電顕オートラジオグラフを観察する場合、オーステナイトステンレス鋼 SUS316材にどの位のトリチウム量が試料から放出しているかを液体シンチレーションカウンター(Parcard社3355)によって解析した。すなわち薄膜透過電顕試料を10個まとめて電解チャージし、チャージ終了後アルコール等で洗浄してから約5分後に測定を開始した。その後3日間連続的に試料とシンチレーター(ACS-II, 10 cc)を適宜に変えて測定した結果をFig. 1に示す<sup>6)</sup>。この放出特性曲線から薄膜透過電顕試料中に導入された拡散性のトリチウムは1~2日後にほとんど放出されるが、3日後になるとトリチウム放出量がほぼ一定の状態になってくる。この一定状態を非拡散性水素の領域と言っている<sup>7)</sup>。したがって後述するようにFig. 1の矢印①で示した拡散性水素を目的にしたトリチウム透過電顕オートラジオグラフはトリチウムチャージ直後のトリチウム集積を示している。これに対して非拡散性水素②のトリチウム透過電顕オートラジオグラフはチャ

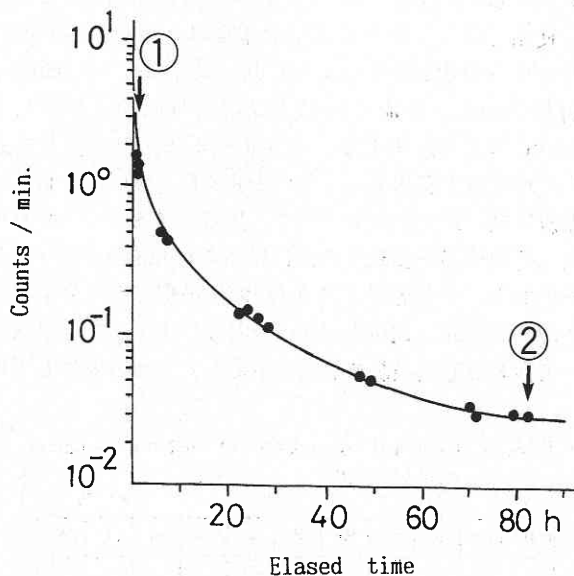


Fig. 1 Characteristics of released tritium in overaged stainless steel by liquid scintillation counter.

ージしてから約3日間室温放置し、拡散性水素がほとんど放出後のトリチウム集積サイトの結果を以下に示している。ただし1個当たりの薄膜透過電顕試料中から放出される拡散性および非拡散性のトリチウム放出量はそれぞれ0.1 ppm, 0.009 ppmであり、実際に低温露光を行っているためトリチウム放出量はさらに少なく、トリチウムが金属微細な欠陥構造に局所的に存在し、しかも長時間露光をすれば、検出可能である。

## 3.2 拡散性のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ

トリチウム電解チャージ直後のトリチウム透過電顕オートラジオグラフをFig. 2に示す。このトリチウム透過電顕オートラジオグラフはFig. 1の矢印で示した拡散性水素を目的にして露光したトリチウム集積サイトの観察結果を示した。このときの薄膜透過電顕試料の傾角は28.0度の際の明視野像で観察したトリチウム透過電顕オートラジオグラフである。図中の矢印①, ②は結晶粒界(G.B)またはマトリックス相に析出したクロム炭化物( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )にトリチウム集積した状況を低倍率で撮影した。Fig. 2①は約5万倍に拡大したもので結晶粒界に析出した $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の周辺またはその近傍に沿ってトリチウム集積が観察されている。このときの黒化銀粒子の平均粒径は $0.12 \mu\text{m}$ である。この結晶粒AB間の方位関係を解析すると、 $[011]$ 軸まわり、 $0.697 \text{ rad}$  ( $70.53^\circ$ )回転しており、整合双晶から $8.7 \text{ mrad}$  ( $0.4^\circ$ )ずれた方位にあることが判明した。この粒界面は $(10\bar{1})_A // (10\bar{1})_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} // (\bar{1}\bar{1}2)_B$ にそれぞれ平行である。この黒化銀粒子が $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ に沿って集積している。A結晶粒よりもB結晶粒側および $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ の整合性の良い界面(A粒側、矢印)にはトリチウム集積が集まりにくく、非整合界面(B粒側)に集積し易いことが分かった<sup>1),2),4)</sup>。

Fig. 2②はマトリックス相に析出した $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ にもトリチウム集積が観察された。Fig. 2②は約16万倍に拡大し、

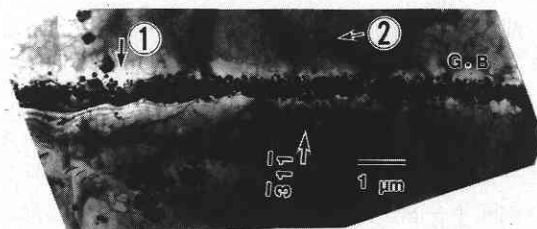


Fig. 2 After tritium charging, tritium TEM autoradiograph was exposed immediately (diffusing tritium). Hydrogen trapping sites were observed a many great accumulation at the chromium carbide precipitated along the grain boundaries and its interfaces of matrix phases.

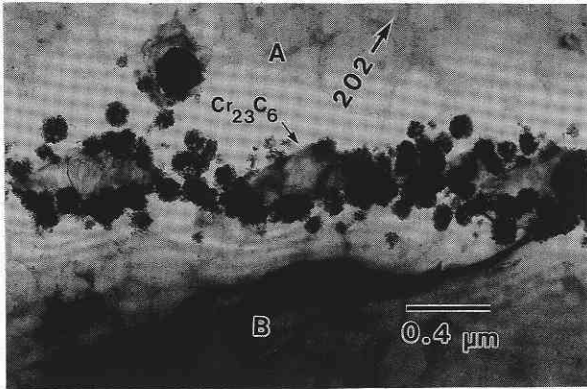


Fig. 2 ① Tritium accumulation sites were observed along the circumference and in the vicinity of the precipitated chromium carbide (enlarged x50000 in Fig2).

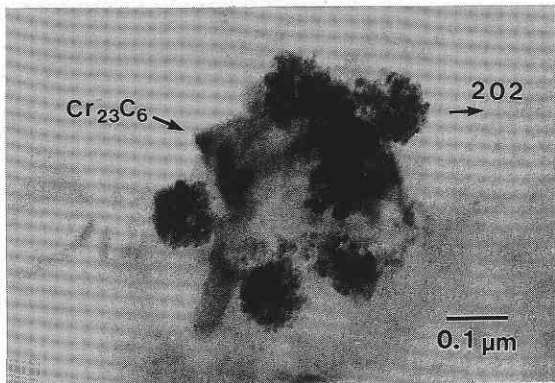


Fig. 2 ② Tritium TEM autoradiograph precipitated at the chromium carbide in matrix phases (enlarged x160000 in Fig2).

g=202方位で観察した。トリチウム集積の平均粒径は約0.1 μm, これより大きいトリチウム集積は2個以上の集合からなり, 単一のCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>にもトリチウム集積が幾つも観察されている。すなわち, この長方形のようなCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の面積は約131.3 cm<sup>2</sup>中に7~8個のトリチウム集積が観察されている。この写真からも分かるようにCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の非整合界面と母相との界面にトリチウム集積していることが分かった。したがってマトリックスに析出したCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の非整合界面と母相との交叉する界面およびCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のその近傍に非常に強くトリチウム集積していることが明らかにされた。

### 3.3 非拡散性のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ

トリチウム電解チャージ後3日間室温放置したトリチウム透過電顕オートラジオグラフィはFig. 3に示す。すなわ

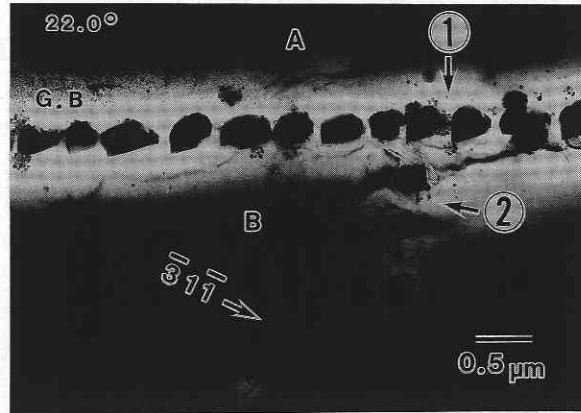


Fig. 3 After tritium charging, tritium TEM autoradiograph held at the room temperature for three days (nondiffusing tritium). Hydrogen trapping sites were observed barely at the chromium carbide precipitated along the grain boundaries and its interfaces of matrix phases.

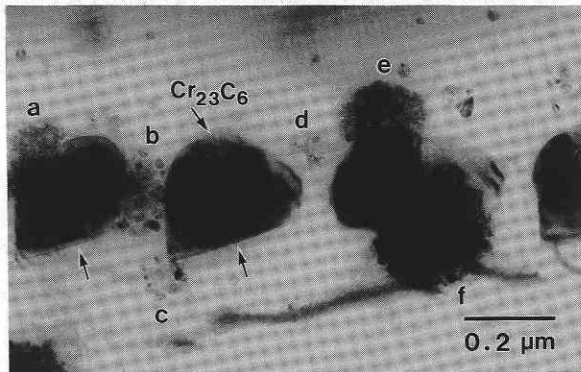


Fig. 3 ① Tritium accumulation sites was observed at the noncoherent interfaces of the chromium carbide, but coherent interfaces not observed (enlarged x130000 in Fig3).

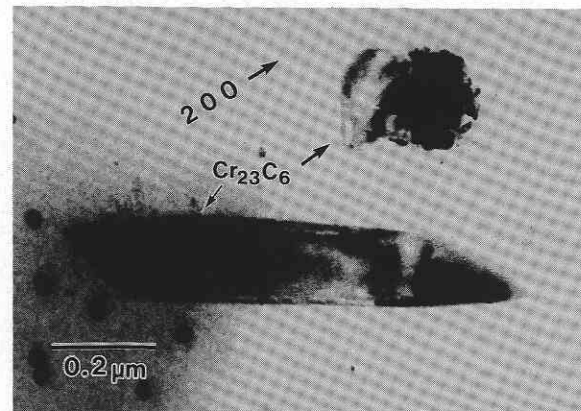


Fig. 3 ② Tritium TEM autoradiograph of matrix precipitated chromium carbide. Tritium accumulation not obtained at good coherent interfaces(enlarged x100000 in Fig3).

研究速報

ちトリチウム電解後、拡散性のトリチウムが放出してからのオートラジオグラフを観察しているため、トリチウム量はトリチウム直後に比べて約3桁 (Fig. 1) も小さくなっている。この写真は薄膜透過電顕試料の傾角を22.0度に変えたときのトリチウム集積状況を示したもので、 $g=3\bar{1}\bar{1}$ 方位で観察し、明視野像で撮影した。このAB間結晶粒の方位関係を解析すると、 $[111]$ 軸まわり、1.047 rad (60.0度)回転しており、整合双晶境界から9 mrad (0.5度)ずれた方位関係にあることが分かった。この粒界面は $(\bar{1}\bar{3}2)_A // (\bar{1}\bar{3}2)_{Cr_{23}C_6} // (1\bar{2}0)_B$ に平行である。この非拡散性トリチウムを目的としたトリチウム透過電顕オートラジオグラフは拡散性に比べてトリチウム集積が非常に少ない。すなわち Fig. 3の矢印の①②をそれぞれ拡大して示すと、Fig. 3.①は結晶粒界の一部を約13万倍に拡大して示した。この場所におけるトリチウム集積は $Cr_{23}C_6$ と母相との交叉する界面に見られ、その小さい方の粒子の大きさは $0.1 \mu m$ 、大きい方は2個以上 ( $0.2 \mu m$ )の集合から成っている。すなわち、粒界に沿って見られたトリチウム集積は $Cr_{23}C_6$ の非整合界面 (a, e, f),  $Cr_{23}C_6$ の先端 (c) および $Cr_{23}C_6$ と $Cr_{23}C_6$ との接合間 (b, d)に見られ、それぞれ粒子の大きさが異なっている。ただし、b, cは非常に小さい粒子 ( $0.01\sim 0.02 \mu m$ )の集合から成っている。したがって、3日間室温放置したトリチウム透過電顕オートラジオグラフは $Cr_{23}C_6$ の非整合界面およびその付近に観察されていることが分かった。ただし、整合性の良い界面 (矢印)にはトリチウム集積が見られない<sup>1)</sup>。

Fig. 3②はB粒界側のマトリックスに析出したトリチウム透過電顕オートラジオグラフを約10万倍に拡大した。この試料傾角は $-32.0$ 度であるから試料の反対側の方向から観察した結果を示したものである。この写真から整合性の良い界面 (下の $Cr_{23}C_6$ )にはトリチウム集積がほとんど

見られなく、上の小さい $Cr_{23}C_6$ に約 $0.2 \mu m$ 程度のトリチウム集積が観察されている。したがって、3日間室温放置したトリチウム集積は非常に少ないことを明らかにした。

#### 4. 考 察

過時効処理材を施したオーステナイトステンレス鋼 SUS316 材のトリチウム透過電顕オートラジオグラフは非拡散性よりも拡散性のトリチウムを目的にした方が結晶粒界またはマトリックスに析出したクロム炭化物の周辺およびその近傍に沿って多量のトリチウム集積が示された。またこのトリチウム集積も定量的に解析できることも明らかにした。一方、非拡散性を目的としたトリチウム集積サイトは非整合界面に見られ、整合性の良い界面には見られなかった。非拡散性または拡散性のトリチウム集積量はほぼ1:7の割合であり、拡散性トリチウムの方が多量であることも分かった。なお本研究のトリチウム電解チャージは東京大学アイソトープ総合センターの共同利用を使用した。

(1996年5月17日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一; 日本金属学会誌, 55 (1991), 366.
- 2) 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一; 生産研究, 46 (1994), 290.
- 3) 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一; 日本金属学会 水素機能研究会 会議録; 第1回~第3回 (1993), 281.
- 4) 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一; 日本金属学会誌, 59 (1995), 910.
- 5) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 森 実, 石田洋一; 生産研究, 38 (1986), 479.
- 6) 斎藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一; Radioisotopes, 40 (1991), 99.
- 7) 森川尚威, 金属と水素 (1983) 私電.