

## 液体窒素温度のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ (Ⅲ)

Tritium Transmission Electron Microscopic Autoradiography of Liquid Nitrogen Temperature (III).

斎 藤 秀 雄\*・森

実\*・石 田 洋 一\*\*

Hideo SAITO, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

## 1. 緒 言

核融合炉壁材として利用が期待されているオーステナイトステンレス鋼 SUS316L 材は水素脆化など遅れ破壊が最近問題として提起され早急に解決しなければならない材料である。今回は水素の動きを止めやすい液体窒素温度によるトリチウム透過電顕オートラジオグラフィを透過電顕で観察し、定量的に水素挙動を明らかにすることが本研究の目的である。前回<sup>1)</sup>、液体窒素温度で露光したトリチウム集積サイトは粒界析出相と母相との界面にクロム炭化物の析出、非整合双晶界面のステップ状、または整合双晶境界と非整合双晶境界との交差部すなわち、双晶フアセットコーナーおよび転位芯等の欠陥構造を優先的に集積することを明らかにした。本研究は同一試料および同一露光条件により結晶粒界三重点近傍、整合双晶境界と母相との界面に析出したクロム炭化物、母相中に析出したクロム炭化物および非整合界面への高指数面にそれぞれトリチウム集積していることがわかった。また、単位面積あたりの銀粒子数を定量的に解析した。さらに、前報<sup>2)</sup>で述べた253K および液体窒素温度で露光したときの両条件による黒化銀粒子の潜像形成過程について解析した。

## 2. 実 験 方 法

## 2-1 薄膜透過電顕試料作成とトリチウム電解チャージ

オーステナイトステンレス鋼 SUS316L 材の組成、薄膜透過電顕試料作成および試料中に導入するトリチウム陰極電解チャージ法等は前報<sup>2)</sup>と同様の方法によって行った。すなわち、薄片試料を冷間圧延加工によって厚さ0.15mmにして、直径2.8mmを自作のパンチで作成した。作成後不透明のシリカチューブに真空封入し、1373Kで $3.6 \times 10^3$ s

溶体化処理してから酢酸 (950cc) と過塩素酸 (50cm<sup>3</sup>) との混合液を用い、この混合液を273Kに冷却しながらジェット研磨した。研磨後、薄膜透過電顕試料と白金線とのスポット溶接し、前報で示したように陰極電解チャージ法によってトリチウムを導入した。

## 2-2 原子核乳剤膜の貼布法および現像・定着と透過電顕観察

薄膜透過電顕試料はトリチウム電解チャージ直後に露光した。すなわち、拡散性のトリチウムを目的にしたトリチウム透過電顕オートラジオグラフィである。薄膜透過電顕試料中に原子核乳剤膜の貼布方法と露光処理方法および現像・定着と超高压透過電子顕微鏡による観察法は前報<sup>2)</sup>と同様の方法で行った。

## 3. 観 察 結 果

## 3-1 粒界三重点近傍へのトリチウム集積

結晶粒界三重点近傍にトリチウム集積が観察されたトリチウム透過電顕オートラジオグラフィを Fig. 1 に示す。これは同一粒界三重点近傍のところを試料の傾角を変えて回折パターンのよい条件を選定しながら透過観察した。この写真は明視野像ではほぼ真上から撮影し、結晶粒界上にさまざまなクロム炭化物 (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) が析出しており、この場所がトリチウム集積サイトになっている。この写真の a, b 上の粒界析出相の歪が小さいのは  $[110]_A // [10\bar{1}]_B$  に平行であることは共通な最稠密原子配列方位であることを示している。一方、粒界 b, d の歪はさらに大きく、トリチウム集積が粒界 a, d に比べて多いのは  $[10\bar{1}]_B // [104]_C$  に平行で原子配列の乱れの影響が大きいものと考えられる。また、トリチウム集積が多く集合している場所は  $\Sigma 9$  対称傾角粒界  $(4\bar{1}\bar{1})_A // (712)_B$  と  $\Sigma 3$  整合双晶境界  $(12\bar{1})_B // (\bar{2}11)_C$  および  $(1\bar{1}\bar{1})_A // (\bar{1}11)_B$  の交線状にある。した

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

\*\* 東京大学工学部

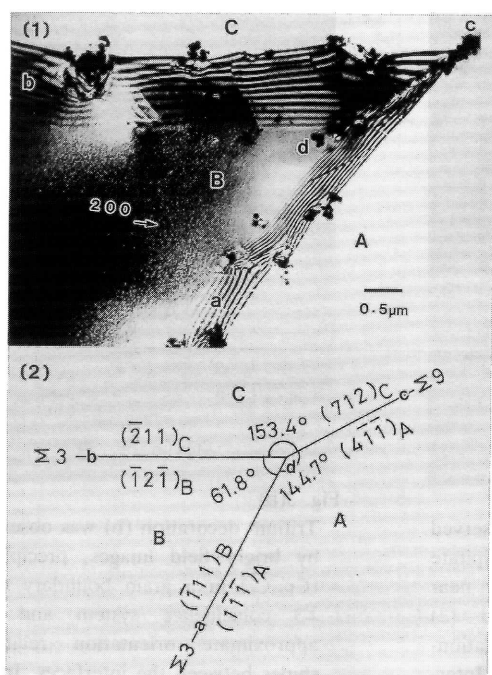


Fig. 1 (1)Tritium transmission electron microscopic autoradiograph was exposed at liquid nitrogen temperature. Tritium decoration at the facets with a precipitate in triple lines near  $\Sigma 3,3,9$  coincidence system and (2) approximate orientation relationships between the interfaces.

がって、結晶粒界三重点近傍の  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  に析出した場所がトリチウム集積サイトになっている。

このようにトリチウム集積している場所は結晶粒界の歪を形成している  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  に見られ、そこには小さな黒化銀粒子 (直径  $0.04\mu\text{m}$ ) の集合からなっている。界面にはほぼ垂直な粒界転位は薄膜試料作成後に何らかの影響で変形され格子転位の発生が生じ、この粒界転位芯のサイトはトリチウム集積が見られない。また、粒界に対して斜めに対して生成した粒界転位にはトリチウム集積がないのは  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ <sup>3)</sup> の生成が見られないためと考えられる。

### 3-2 双晶界面へのトリチウム集積

整合双晶でも  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  が析出したところにトリチウム集積が観察された一例を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は明視野像、(b) はトレース解析を示し、その試料傾角はほぼ  $12.0^\circ$  である。トリチウム集積サイトを考えると、写真 (a) は  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  の析出像として見られる場所にトリチウム集積が観察されている。(a) (b) 両者から ab, ef および ij 共平行、bc と de は等しく、gh と hi 付近に  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  が析出しており、ここにトリチウム集積が見られている。また、矢印で示した整合界面と非整合界面との析れ曲がった先端

にもトリチウム集積が見られた<sup>3)</sup>。ただし、cd と gh は平行であるが、cd の界面には  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  が析出していないためトリチウム集積が見られない。この A・B 間の結晶粒方位関係を解析すると  $[011]$  軸まわり、 $1.05\text{rad}$  ( $60.0^\circ$ ) 回転しており整合双晶界面から  $0.03\text{rad}$  ( $2.0^\circ$ ) ずれた方位関係にある。その粒界面は  $(310)_A // (130)_B$  面に平行であることがわかった。この写真の同一視野を試料傾角を変えて透過観察すると、gh と hi との間に  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  が次第に析出してくるが、他のトリチウム集積されていないサイトには析出されていないことがわかった。したがって、双晶界面でも  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  が析出しているところにトリチウム集積していることを明らかにした。ここに集積された黒銀粒子を数えて見ると約 9 個程度の銀粒子の集合からなっている。

### 3-3 粒界析出相/母相界面へのトリチウム集積

結晶粒界に析出した  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  と母相との界面にトリチウム集積が観察された写真を Fig. 3(a), (b) に示す。この両写真は試料傾角を変えると同一結晶粒界上に見られ、それぞれ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。図に示した A・B 間の両結晶粒方位関係を解析すると  $[111]$  軸まわり、 $1.05\text{rad}$  ( $60.0^\circ$ ) 回転しており整合双晶から約  $0.007\text{rad}$  ( $0.4^\circ$ ) ずれた方位関係にある。その粒界面は  $(121)_A // (12\bar{1})_B$  面に平行である。このトリチウム集積は両者共析出物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) に集積している。写真 (a) の界面に集積している面方位 a, b は  $(32\bar{1})_B$ , b, c は  $(221)_B$ , および c, d は  $(122)_B$  に存在している。一方、写真 (b) の a, b 面方位は  $(2\bar{1}2)_A$ , b, c は  $(\bar{1}23)_A$  の界面にそれぞれトリチウム集積場所となっているが、低次の指数面  $(1\bar{1}1)_A // (\bar{1}11)_B$  および  $(0\bar{1}1)_A // (\bar{1}10)_B$  面にはトリチウム集積はない。この  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  に集積している銀粒子数を数えてみると  $0.11\mu\text{m}^2$  あたり約 45 個の集合のかたまりからなっており、2 重、3 重に重なり合ったトリチウム透過電顕オートラジオグラフである。したがって、このトリチウム集積は粒界析出相/母相との界面の表面に頭を出した析出物そのものにトラップされているトリチウム透過電顕オートラジオグラフの観察例を示した。

### 3-4 母相中に析出したクロム炭化物へのトリチウム集積

母相中に析出したクロム炭化物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) にトリチウム集積が多量に観察された一例を Fig. 4 に示す。これは試料傾角を変えて回析条件のよい同一視野を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。このとき試料傾角は  $17.0^\circ$  で撮影した。母相中に析出した



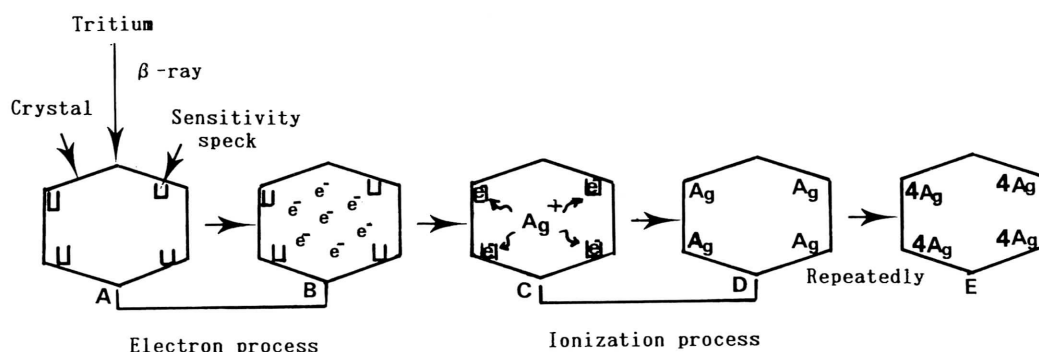


Fig. 6 process of latent images formation by liquid nitrogen temperature and 253K.

- (2) 整合界面に析出した  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$
- (3) 整合界面と非整合界面との折曲がり先端
- (4) 粒界析出相/母相との界面
- (5) 母相に析出した  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$

Fig. 5 はトリチウム集積された黒化銀粒子を単位面積当たりの粒子を定量的に解析した。図の双晶界面（ステップ）、粒界面および析出相についてそれぞれ比較した。この図の縦軸は単位面積あたり  $0.11\mu\text{m}^2$  のサイトごとの銀粒子数、横軸は解析した個数を表した。したがって、双晶界面は11個の界面について調べた結果である。また、粒界面および析出相はそれぞれ13個、7個である。これらの結果から平均的な銀粒子数を求めると、双晶界面では約10個、粒界面は15個、析出相は35個程度のトリチウム集積からなっている。したがって、析出相の方が双晶界面および粒界面より多くトリチウム集積していることがわかった。

#### 4-2 液体窒素温度および253K による潜像形成過程

253K の露光条件<sup>2),3)</sup>よりも液体窒素温度で露光するとトリチウム透過電顕オートラジオグラフは小さい黒化銀粒子の畳重なった集積からなっていることがわかった。しかし、前報<sup>2),3)</sup> 253K の温度で露光すると花柄模様を呈した銀粒子が生成することを述べた。この両温度における黒化現象に関する潜像形成過程について示した。これを Fig. 6 に示す<sup>5),6)</sup>。この図から光電子により1個の電子がハロゲン化銀粒子の伝導帯（数 eV）に励起される。この励起電子は電子トラップへの捕獲、格子間銀イオンによる電荷の中和という銀原子の核となり、この過程の繰り返しによって銀核が形成される。すなわち、一般的には潜像核を形成する過程において電子過程（AB）とイオン過程（CD）とがある。臭化銀結晶は銀イオンと臭素イオンとから構成されている。この結晶内にトリチウム（β線、平均入射電子数 6keV）が入射すると、多量の2次電子が発生する。トリチウムからのβ線は光に比べてはるかに大きいエネルギー

を持っているので電子の発生量が多く、電子が感光核に移動する過程はこの電子過程と電子が格子間銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) を吸収して銀原子となるイオン過程とに分けられる。常温に近い253K で露光すると、まず移動性の格子間銀イオンと電子が結合して1つの銀原子が生成され、CDE 間の過程を繰り返して4つの銀原子が集合してはじめて潜像核1つを作る<sup>4),7)</sup>。253K の露光温度では液体窒素温度より格子間銀イオンの移動速度が早いのでより多くの潜像核が作られる。多くの潜像核を有するハロゲン化銀が現像されるため、微小な銀粒子の集合からなる現像核が形成されるものと考えられる。

一方、液体窒素温度における潜像形成過程は253K とほぼ同一過程であるが、253K と比べて格子間銀イオンが移動しにくくなるため電子との結合は難しくなる。したがって、形成される潜像核の数は少ないものと思われる。潜像核の少ないハロゲン化銀粒子の場合、現像開始点が少なくなることから形成される現像銀粒子のサイズはより小さいものになると考えられる。このため同一現像条件においても黒化の成長速度が遅く小さな黒化銀粒子となる。Fig. 3 (a), (b) に示すように試料の傾斜角を変えて観察すると黒化銀粒子の形状<sup>8)</sup> および数種類・少種々な銀粒子が重なり合ったトリチウム集積が見られることはこのためと推察される。最後にトリチウム電解チャージは東京アイソトープ総合センター共同利用で行った。

(1994年8月22日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 斎藤秀雄, 石田洋一: 生産研究, 43(1991), 235.
- 2) 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一: 生産研究, 46(1994), 290.
- 3) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一: 日本金属学会誌, 55(1991), 366.
- 4) 水平敏和: オートラジオグラフィから電顕まで, (1978).
- 5) 菊池真一: 写真化学, 共立全書, 21(1969).
- 6) 笹井明: 写真の化学, 写真工業出版社, (1973).
- 7) 田中俊夫: 日本放射線技術学会雑誌, 34(1979), 747.