

# 界面上の面状欠陥および粒界析出相へのトリチウム 透過電顕オートラジオグラフィ

Tritium Transmission Electron Microscopic Autoradiography of Precipitate in a Grain Boundary and Plane Defect Structure of Interfaces

斎藤 秀雄\*・森 実\*・石田 洋一\*\*

Hideo SAITO Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

## 1. 緒 言

一般に鉄鋼材料中に微量の水素が導入されると遅れ破壊や水素脆性が起こり脆くなる現象が古くから知られている。この微量水素の検出する方法として、従来から知られているガスクロマトグラフ<sup>1)</sup>、電気化学的方法<sup>2),3)</sup>、電気抵抗測定<sup>4)</sup>、質量分析装置<sup>5),6)</sup>、中性子ラジオグラフィ<sup>7)</sup>およびトリチウム・イオンビーム<sup>8)</sup>等が上げられる。これらの水素検出は鋼中に含まれる水素の全量および水素の微量分布状態を知ることができるが、いずれも分解能に乏しく、材料中に導入された水素と金属微細な欠陥構造との対応関係は解析できない。そこで筆者らはこれまで鋼中に含まれている水素分布状態を検出するために水素の放射性同位元素であるトリチウムをトレーサーとしてオーステナイトステンレス鋼 SUS 316L 材に導入し、トリチウム透過電顕オートラジオグラフィの技法を用い、水素と欠陥構造との対応関係を透過電子顕微鏡によって観察した。

水素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<sup>9)</sup>、積層欠陥<sup>10)</sup>、転位などの格子欠陥<sup>11)</sup>および微量不純物元素の偏析部<sup>12)</sup>等に観察されたが、その他に今回、界面上に観察された線状欠陥構造長さ3.2 $\mu$ m程度のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィが観察された。これらの線状欠陥を解析するとクロム炭化物と深いつながりがあることがわかった。

## 2. 実験方法

### 2-1 透過電顕試料の作成と陰極電解チャージ法

薄膜透過電顕試料の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は前報<sup>9)</sup>と同様の方法によって行った。すなわち、ここで使用した SUS316L 材の組成

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*東京大学工学部

Table 1 Chemical composition of the specimen (SUS316L)

(mass %)										
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	
0.017	0.47	0.83	0.031	0.009	0.26	12.06	16.17	2.03	0.24	

(Table 1) は核融合炉壁材に使用する材料として選定した。この材料はチタン0.24mass%含有してあり、直径27mm、長さ300mmの丸棒から厚さ5mmのコイン状に切断して、これを冷間圧延加工した。このときの試料の厚さは0.15mmにした。この薄片板を25mm<sup>2</sup>角に切り出し、直径2.8mmの薄片試料を自作のパンチで作成した。薄片試料はアセトンおよびアルコールで洗浄後、乾燥してから不透明のシリカチューブに真空封入し、1373Kで3.6 $\times$ 10<sup>3</sup>s焼純してからその後炉冷した。これは界面にクロム炭化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)が析出しやすいためにに行った。薄片試料は酢酸(950cm<sup>3</sup>)と過塩素酸(50cm<sup>3</sup>)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。研磨した薄膜透過電顕試料はアルコール洗浄後薄膜透過電顕試料の周辺部に白金線(直径0.15mm、長さ30mm)をスポット溶接した。これは後述する薄膜透過電顕試料中にトリチウムを導入しやすくするために行ったものである。

次に薄膜透過電顕試料中にトリチウムを導入するため陰極電解チャージ法によって行った。この装置の詳細のことは前報<sup>9)</sup>で示したが、ここで使用したトリチウム電解水溶液濃度は1Kmol/m<sup>3</sup>-NaOH液5cm<sup>3</sup>を用い、その中のトリチウム比放射能は3.7 $\times$ 10<sup>15</sup>Bq/m<sup>3</sup>(0.1Ci/cm<sup>3</sup>)でトリチウム電解チャージした。このときの電流密度および電解時間はそれぞれ50A/m<sup>2</sup>、7.2 $\times$ 10<sup>3</sup>sである。この薄膜透過電顕試料中に残留しているトリチウム濃度は7.40Bq/cm<sup>2</sup>である。

## 2-2 原子核乳剤の貼布・露光・現像および定着

薄膜透過電顕試料はトリチウムチャージ後、アセトンやアルコールで洗浄してから約 $2.6 \times 10^5$ s (3日間)室温放置させた。この条件で放置すると、試料中に導入された拡散性のトリチウムはほとんど放出される<sup>12)</sup>。したがって、本研究は試料中に強く捕捉されている非拡散性のトリチウムを目的に検出することになる。露出期間中に試料の腐食および酸化を防ぐため、後述するように単分子層膜厚の原子核乳剤 (Ilford L4) が容易に貼布できるように試料表面にコロジオン膜を貼布した。ここで使用したコロジオン膜厚は10nm程度である。貼布後は十分乾燥してから Fig. 1 に示すように薄膜透過電顕試料表面に原子核乳剤を貼布する過程を示した。これはいずれも暗室の安全灯下で原子核乳剤をあらかじめ用意した恒温槽318K に $3.6 \times 10^3$ s (30分)保温すると原子核乳剤はゲル状の乳剤から次第に流動状の乳剤になり、この乳剤を蒸発皿に移し変え、ループ状の白金ワイヤーで原子核乳剤を吸い上げると乳剤膜がループ状になる。この単分子層膜厚の原子核乳剤を透過電顕試料表面に貼布する。貼布後、十分乾燥させてからあらかじめ用意した円筒状の露出容器 (Fig. 2) に收容した。露出容器は銅合金からなり、真空引きできるように三方コルクを取り付け高純度窒素ガス雰囲気中で253K ( $-20^\circ\text{C}$ )の

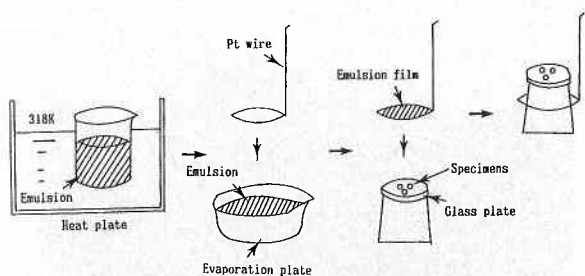


Fig. 1 The surface of the thin foil specimens were coated with photographic nuclear emulsion containing a monogranular layer film produced by Pt wire loop method.

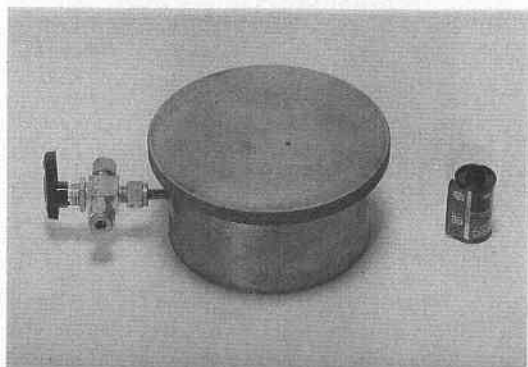


Fig. 2 Vessel exposure of tritium autoradiography

冷凍庫に入れて約 $7.8 \times 10^6$ s (90日間)露光した。露光後は前報<sup>9)</sup>で述べたように現像・定着および水洗した後、超高圧電子顕微鏡 (JEM-1250) で透過観察した。

## 3. 観察結果とその解析

### 3-1 界面上の面状欠陥へのトリチウム集積

Fig. 3 ①②③は試料の傾角を変えて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。これらのトリチウム透過電顕オートラジオグラフからA・B間の結晶粒方位関係を解析すると $[012]$ 軸まわり、 $2.299\text{rad}$  ( $131.81^\circ$ )回転しており、整合双晶の方位から $0.0079\text{rad}$  ( $0.455^\circ$ )ずれた関係にあることがわかった。この粒界面は $(\bar{1}\bar{1}0)_A // (0\bar{1}1)_B$ 面に平行である。写真①は入射ビームに対して垂直に照射するとトリチウム集積は粒界面と母相との界面に沿って面状欠陥構造長さ $3.23\mu\text{m}$ の帯状になって観察された。ここで通常観察される黒化銀粒子の平均粒径は1ヶ当たり約 $0.1\mu\text{m}$ であるから、それらが集積となって線状に見られる。さらに、同一視野のところを $10.5^\circ$ または $26.5^\circ$ に回析パターンを変えて観察すると、線状のものが、板状に見られ、2種類に分離されたトリチウム透過電顕オートラジオグラフが観察される。すなわち、ad ①の面状欠陥構造からabcd ②の板状の

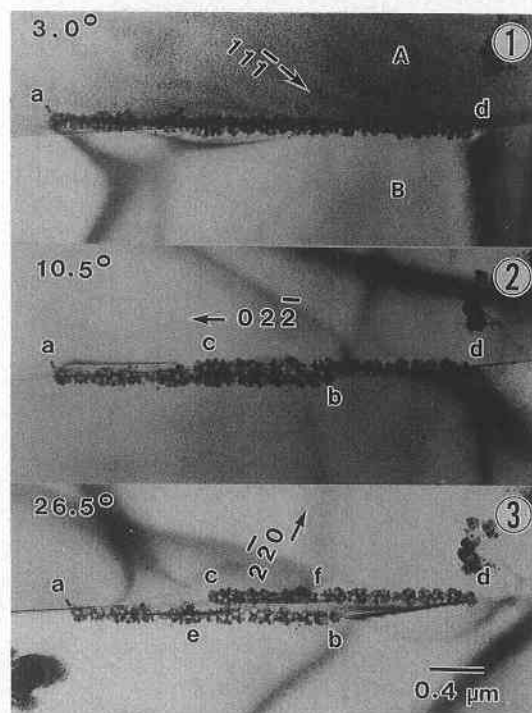


Fig. 3 ①②③ Tritium decoration at linear with a precipitate in a grain boundary near twin boundaries coincidence system

研究速報  
 欠陥構造が見られ、③のように acef と dbef の2種類の整合双晶境界の2つのバリエントが生じている。写真(③)では cd および ab の線状に集積した黒化銀粒子数を数えてみると、それぞれ約16ケずつの粒子からなっている。したがって、①に示すように ad の線状の界面には32ケ以上の黒化銀粒子からなっているものと推察される。

3-2 粒界析出相と面状欠陥へのトリチウム集積

同一界面上に粒界析出相および面状欠陥構造の場所にトリチウム集積した2種類のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィが観察された。これを Fig. 4 ①②に示す。これはいずれも明視野像で撮影したもので、回転角を29.0度および-16.0度にそれぞれ変えて観察した。写真のB結晶粒側は粒界析出相 abc およびA結晶粒側の de は帯状欠陥構造を示し、その場所にトリチウム集積サイトになっている。その長さは1.53μm の銀粒子の集積からなっている。このA・B間の結晶粒方位関係を解析すると [011] 軸まわり、1.23rad (70.52度) 回転しており、整合双晶方位から

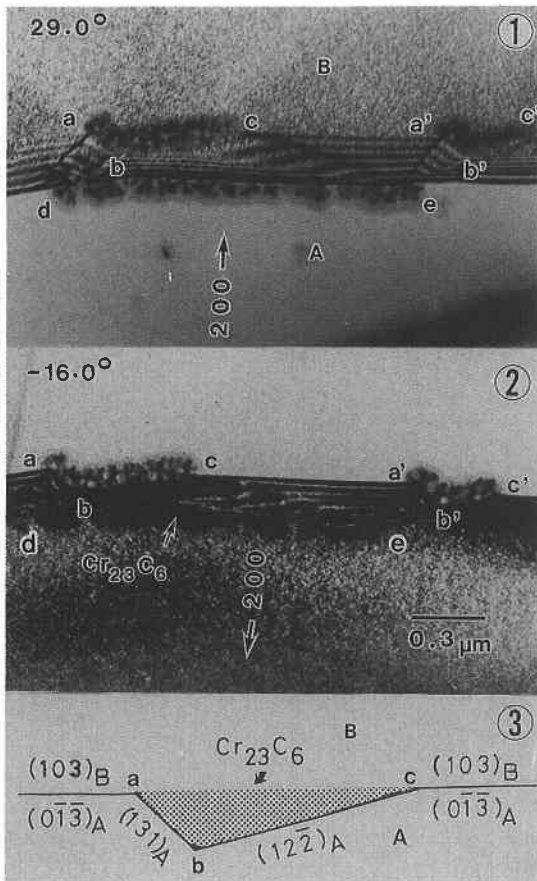


Fig. 4 ①② Tritium decoration at facets and linear defect with a precipitate in a grain boundary near twin boundaries coincidence system and ③ approximate orientation relationships between the interfaces.

0.0073rad (0.42度) ずれた関係にある。このA・B間の粒界面は  $(0\bar{1}1)_A // (0\bar{1}1)_B$  面に平行であることがわかった。

写真②の粒界析出相 abc と a' b' c' は共に同一性格を示すもので、粒界析出相と母相との界面に水素集積したようすが見られた。その abc および a' b' c' 面をトレース解析したのは Fig. 4 ③に示す。このトリチウム集積した指数面 ab は  $(131)_A$  面および bc は  $(122)_A$  面の高次の指数面を持つ界面に粒界フリッジの乱れがあり原子配列が不規則であることを示している。したがって、そのような場所にはクロム炭化物 ( $Cr_{23}C_6$ ) が析出しているものと推察される。また、整合性のよい  $(0\bar{1}\bar{3})_A // (103)_B$  には水素集積が見られない。

3-3 界面上の粒界析出相へのトリチウム集積

界面に析出したトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ

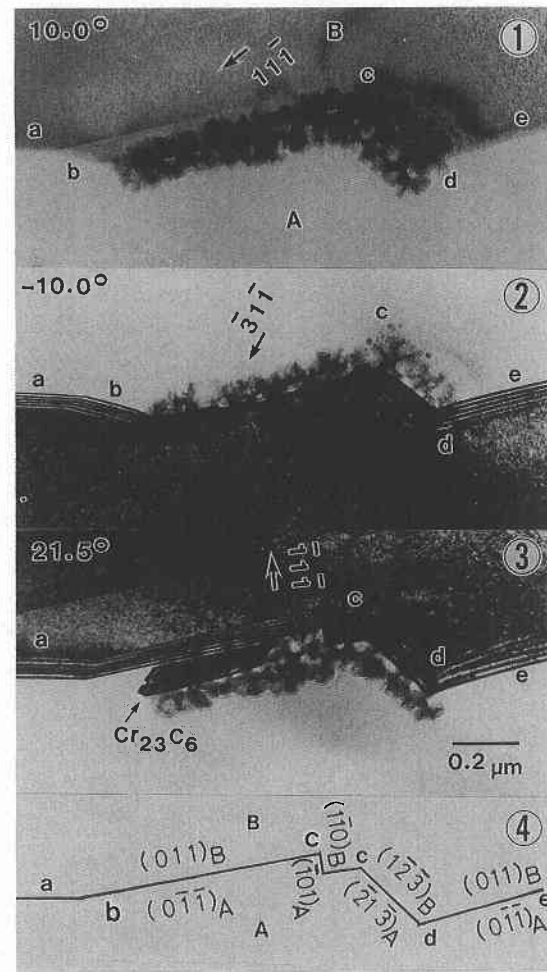


Fig. 5 ①② Tritium decoration at facets with a precipitate in a grain boundary near twin boundaries coincidence system and ③ approximate orientation relationships between the interfaces.

のところを回析パターン変え、それぞれの明視野像で観察した例を Fig. 5 ①②③に示す。②③はA結晶粒側およびB結晶粒側をほぼブラック条件でそれぞれ観察すると、トリチウム透過電顕オートラジオグラフはトリチウム集積と欠陥構造との対応関係がわかりやすい写真となっている。しかし、A・Bの両結晶粒を明視野像(①)で観察すると水素集積との関係がわかりにくい写真となっている。したがって、微細な欠陥構造と水素との関係は傾角が10.0度または-10.0度よりも21.5度の方が水素集積と微細な欠陥構造との関係を解析しやすいことがわかる。このA・B間の結晶粒方位関係を解析すると[011]軸まわり、0.679rad(38.94度)回転しており、 $\Sigma 9$ の対応方位関係から0.01rad(0.5度)ずれた関係にあることがわかった。このA・B間の粒界面は $(0\bar{1}\bar{3})_A // (013)_B$ 面に平行である。すなわち、水素集積されている場所をトレース解析すると、Fig. 5 ④から整合性のよいab, bcまたはde面にトリチウム集積がなく、非整合界面のcdの高次の指数面 $(2\bar{1}\bar{3})_A // (1\bar{2}\bar{3})_B$ にある。しかし、低指数面 $(011)_A // (0\bar{1}\bar{1})_B$ および $(\bar{1}01)_A // (1\bar{1}0)_B$ には水素集積はないが、この同一の場所において $(0\bar{1}\bar{1})_A // (011)_B$ 面の界面に平行なクロム炭化物( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )と母相との界面に沿って連続的にトリチウム集積が観察されている。したがって、非整合界面と $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ との界面にトリチウム集積があつまりやすいことがわかった。

#### 4. 考 察

界面上の線状欠陥構造は今までに観察されなかったトリチウム透過電顕オートラジオグラフである。その長さは1~3.2 $\mu\text{m}$ 程度で、これをFig. 3とFig. 4に示した。これらは同一視野の場所を回析パターンを変えて観察するとクロム炭化物( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )が検出されることがFig. 3 ③および

Fig. 4 ②から判明した。

一方、粒界析出相と母相との界面にクロム炭化物( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )が析出し、これが水素集積場所となっている。この水素集積した指数面はFig. 4のB結晶粒側およびFig. 5の高指数面に強くトリチウム集積していることがわかった。これらの粒界析出相と母相との界面における試料傾角を変えて水素集積状況を観察すると $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ との関係が結び付くこともわかった。また、この水素集積場所は母相に対して特定の晶癖を持っており、クサビ状のabcまたはa'b'c'界面に沿ってトリチウム集積していることがわかった。最後にトリチウムチャージは東京大学アイソトープ総合センター共同利用で行った。(1994年2月17日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 吉田四郎, 山川宏二: 防食技術, 24 (175), 365.
- 2) 田口勇: 第30回腐食防食シンポジウム資料, (1980), 30.
- 3) 羽木秀樹, 林安德: 日本金属学会誌, 51 (1987), 591.
- 4) 荒井修, 阿部富士雄, 花田黎門, 木村宏: 日本金属学会誌, 55 (1991), 254.
- 5) J. Y. Choi: Met. Trans., 1 (1970), 911.
- 6) M. grossbeck, P. Williams, C. Evans and H. Bionbaum: Phys. Status Solidi (a) 34 (1976), k97.
- 7) H. Rauch and A. Zeilinger: At. Eng. Rev., 15 (1977), 249.
- 8) G. M. Padawer, D. J. Larson and P. N. Adler: Met. Trans., 2 (1971), 2287.
- 9) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一: 日本金属学会誌, 55 (1991), 366.
- 10) 斎藤秀雄, 森 実, 石田洋一: 第3回水素機能研究会要旨集, 名古屋工業大学 10 (1993)
- 11) 斎藤秀雄, 野川憲夫, 浅岡照夫, 森川尚威, 石田洋一: Radioisotopes, 39 (1990), 249.
- 12) 斎藤秀雄, 野川憲夫, 浅岡照夫, 森川尚威, 石田洋一: Radioisotopes, 39 (1990), 95.