

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(II) ——界面からずれた黒化銀粒子の解析——

Tritium Transmission Electron Microscopic Autoradiography of Liquid Nitrogen Temperature (II)
——Analysis of blackened silver particles shifted from interfaces——

齋藤 秀雄*・野川 憲夫**・森 実*・石田 洋一*
Hideo SAITO, Norio NOGAWA, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

I. 緒 言

鋼中の水素は室温における拡散が問題で遅れ破壊の際の亀裂先端部における水素分布など材料学上古くから知られている課題である¹⁻³⁾。この条件で行くと水素が拡散移動するので実際の測定には不可能である。今回は前報⁴⁾に引きつづき液体窒素温度による水素捕捉サイトの解析と乳剤膜面の方位関係および低温露光した黒化現象について解析した。

II. 実験方法

II-1 透過電顕試料作成について

オーステナイトステンレス鋼SUS316L材は前報⁴⁾と同様、直径2.8mm、厚さ0.17mmに作成した。その後、試料は真空封入後、1373Kで3.6ks熱処理を施し、その後炉冷した。この試料をジェット研磨してから前報⁴⁾に示したようにトリチウム陰極電解チャージした。トリチウム導入後ただちに露光した。この場合、露光前に試料両面にコロジオン膜(分離膜、厚さ10nm)を貼布し、つづいて単分子層膜厚の原子核乳剤をループ法によって試料表面に貼布した。この分離膜は試料の酸化および腐食を防止し、また乳剤膜の均一性を保つためにも有効であることが実験的に確かめられた。

II-2 低温露光について

長期間低温露光するので試料は前報⁴⁾に示したように円筒状のボルト式ステンレス製の密封容器に収容した。容器内は三段式になっており各段に試料を入れて7.2~7.8Ms(83~90日間)液体窒素温度下で露光した。露光期間中、露光容器内壁面にできる結露および試料の酸化・腐食防止のためシリカゲルを容器底に入れた。また擬似黒化の防止のため0.1MPaの高純度窒素ガスを充填して露光した。

*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

露光後は前報⁴⁾と同様、露光容器全体を液体窒素温度から取り出し、容器内の内圧を下げた後、現像・定着・水洗、さらに試料を乾燥後、透過電子顕微鏡(JEM-1250)で観察した。

III. 観察結果

III-1 界面に沿った水素捕捉の解析

結晶粒界に偏析した水素の捕捉場所は試料の表面に貼布した乳剤面上に黒化銀粒子として現われる。この銀粒子の分布を統計的に解析した。Figure 1は液体窒素温度で露光したときの明視野像(a)、(c)および暗視野像(b)の一例で回析条件を変えて同一視野を観察した。この試料の傾角は5度、25度および-49度に回転して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A・B間の結晶方位関係を解析すると[114]軸まわり3.1rad(180度)回転している。Σ9対応粒界から0.05rad(3度)ずれた方位関係にある。この粒界面は(110)_A//(110)_Bに平行である。Figure 2はFigure 1の結晶粒界に捕捉された黒化銀粒子と界面との位置関係をトレースした。入射ビームが試料面に対してほぼ垂直に入射したとき黒化銀粒子は界面に沿って観察される。しかし、ここでは試料の傾斜が5度(Figure 2(a))であるため黒化銀粒子は界面から一部ずれが見られる。このずれは粒界面がビーム方向に垂直な角度で撮ったもので、見かけ上界面から離れて見られる。界面から離れて見られる黒化銀粒子はFigure 2(a)の2, 7~17で、1, 3~6の粒子は界面に沿って捕捉されている。さらに、この試料の傾角を25度に変えると、写真(b)のように黒化銀粒子が完全に2種類に分類できる。すなわち、この粒界面と試料薄膜表面との交線を図に示したようにAラインおよびBラインと名づける。この界面には微細な転位列が規則的に配列しており、銀粒子1~6まではAライン、7~17はBラインに沿って配列している。Figure 2(c)のように傾角を大きく変化させるAラインとBラインが逆転し

研究速報

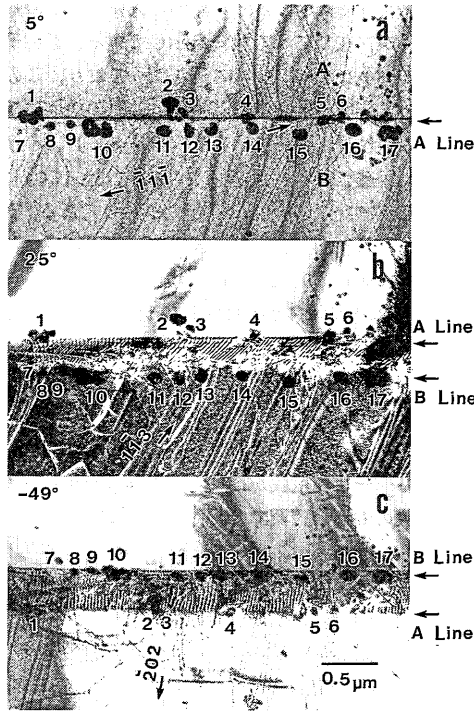


Figure 1 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph exposed with liquid nitrogen temperature. The tilt of the specimen were changed respectively at 5.0, 25.0 and -49.0 degrees.

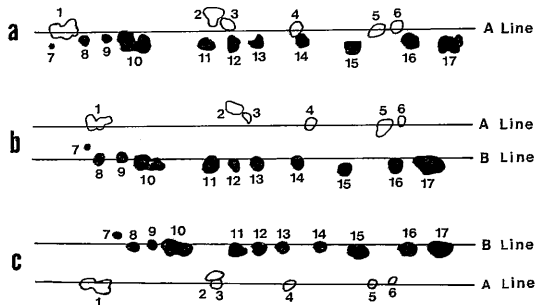


Figure 2 Blackened silver particles along the grain boundaries was traced in Figure 1.

て7~17までの黒化銀粒子は上側の界面, 1~6は下側の界面に観察される。したがって, 7~17(黒印)を仮に乳剤膜を貼布した面とすれば, 1~6(白印)は裏面である。このように試料の両面に黒化銀粒子が見られるのは液体状の原子核乳剤を試料の表面に貼布したのにも

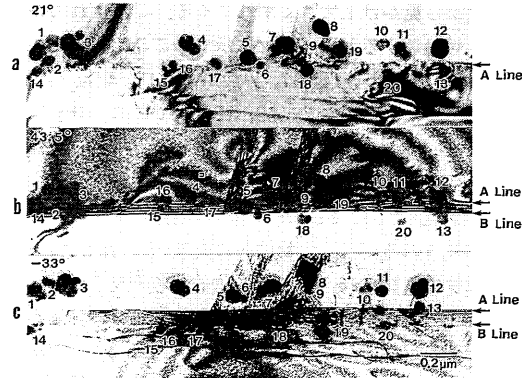


Figure 3 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph of large rotation angle. The tilt of the specimen were changed respectively at 21.0, 43.5 and -33.0 degrees.

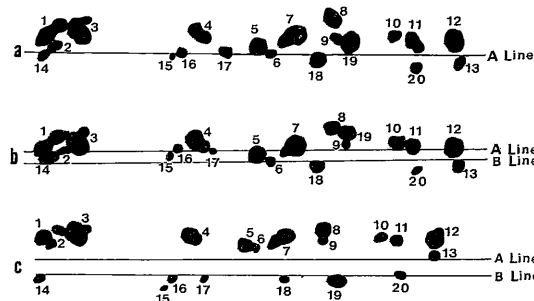


Figure 4 Blackened silver particles along the grain boundaries was traced in Figure 3.

かかわらず裏面にも回り込んだものと考えられる。

一方, 粒界面に捕捉されている小さな銀粒子はFigure 1のNo. 3~9とNo. 11~16に相当し, その平均粒径は約0.04~0.06μmである。また1, 2, 10, 17の粒径が大きいのは小さい銀粒子の集積で, その全体の黒化銀粒子の大きさは約0.12~0.24μmである。

Figure 3は試料傾角を最初から大きく変えたときのトリチウム透過電顕オートラジオグラフについて調べた。この試料傾角はそれぞれ21.0度, 43.5度および-33.0度に回転し, 界面と積層欠陥近傍の場所をそれぞれ明視野像で観察した一例である。この結晶粒A・B間の方位関係を解析すると, [011]軸まわり2.46rad(141.06度)回転している。Σ9対応粒界から0.01rad(0.585度)ずれた方位関係にあることがわかった。この界面は(011)_A//(011)_Bに平行である。Figure 3(a)は試料の傾角を大きく回転すると銀粒子の位置は界面から約0.1~0.2μmずれが見られる。これは回転角が大きいと銀粒子捕捉位置

研 究 速 報

も界面から見かけ上大きくずれてくる。このずれの銀粒子をトレースするとFigure 4に示す。ここで界面に沿っている銀粒子は6, 14~17, 界面からずれた銀粒子(Figure 4(a))は1~5, 7~13, 18~20である。さらに試料傾角を同一方向に43.5度回転すると、界面に平行な干渉縞が数本見られ、粒界面と試料薄膜表面との交線上に銀粒子が見られる。Figure 3(b)は粒界に対して斜めの転位が見られるが、この転位芯の両端(8, 18と12, 13)または片側(10, 16, 19)に銀粒子が若干見られる。また積層欠陥近傍(5~9)にも捕捉が見られる。さらに同じ界面を反対側から観察したのがFigure 4(c)である。Figure 4(c)はFigure 2(c)と違って傾斜角と界面が直角方向で観察しているためである。すなわち、AおよびBラインの界面から銀粒子がみかけ上大きくずれている。特にAラインのずれが大きい銀粒子は1~12で、界面から約0.17 μm 離れている。14~20の銀粒子はほぼBラインに沿って捕捉されている。その平均粒径は約0.05 μm である。

III-2 黒化銀粒子の立体的な分布

Figure 5およびFigure 6はFigure 1, 2とFigure 3, 4で求めた黒化銀粒子の位置関係を解析した。すなわち界面からずれた距離を測定し、その距離を試料傾角に対して垂直な方向に線を引き、3本共交叉する銀粒子の位置が界面から離れた場所を示す。したがって、Figure 5

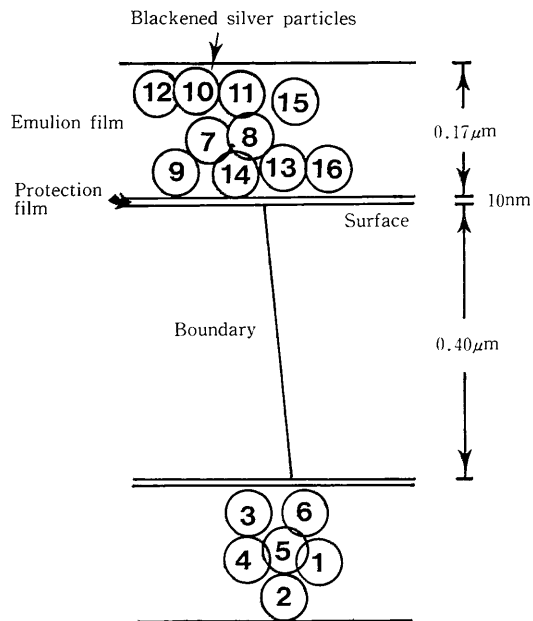


Figure 5 Analysis of three dimensional orientation relationships of the blackened silver particles in Figure 1.

の界面は試料面に入射すると、試料の両側(裏と表)に黒化銀粒子が存在している状況を示している。銀粒子は試料表面から約0.17 μm 以内におさまっており、この厚さは原子核乳剤膜厚とほぼ同等に近い。試料表面に捕捉されている銀粒子(7~16)は裏面(1~6)より多い。表裏間との距離は約0.4 μm で、これはFigure 1(c)に示したA・Bライン間の距離に相当するものである。Figure 6は1~12は表面上に、13~20までは裏面に見られ、いずれも界面から約0.1 μm 以内に集中している。

試料両面にはコロジオン膜厚約10nmを保護膜として貼布した。この保護膜は乳剤膜がはじけないようにするのが目的であるが、この厚さが厚すぎると β 線(電子)の吸収効果が大きく、臭化銀まで達しなくなる恐れもあるので、なるべく薄く貼布する必要がある。ここで解析した限りでは原子核乳剤膜がほぼ均一な厚みを持っており、この保護膜の効果が確認できた。

IV. 考 察

IV-1 界面からずれた黒化銀粒子の観察

界面および粒界転位から見かけ上ずれた銀粒子は試料傾角を変えて同一視野を観察すると銀粒子の位置、形状および組織が異なってくる。Figure 7(a), (b), (c), (d)はその観察例を示した。図(a)はFigure 1(a)およびFigure 3(a)に、図(b)はFigure 1(b)とFigure 3(b), 図(c)と図(d)はそれぞれFigure 3(c)およびFigure 1(c)の位置で観察している。すなわち図(a)はAラインの界面から銀粒子が約0.1~0.2 μm 離れており、試料傾角が大きいと界面から銀粒子が見かけ上大きく離れて見える。図(b)は両ライン共見かけ上ずれた銀粒子の一例である。入射ビーム方向の異なる両ラインが見えた場所

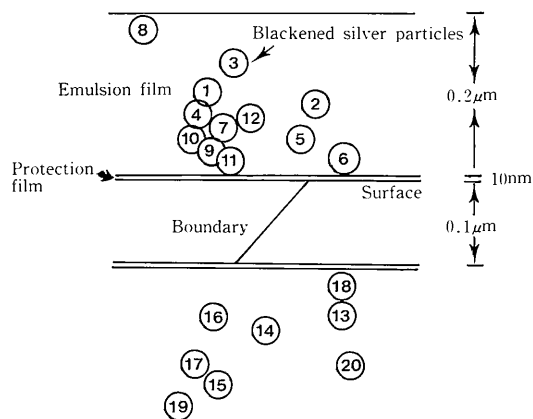


Figure 6 Analysis of three dimensional orientation relationships of the blackened silver particles in Figure 3.

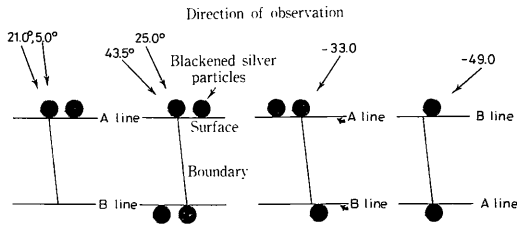


Figure 7 Observation of transmission electron microscopy of hydrogen trapping sites.

で観察している。

IV-2 液体窒素露出による黒化の原理

銀結晶内にβ線が入射すると露光期間中でもイオン化作用によってハロゲン化銀粒子が生成して、電子(e⁻)はごく短時間に銀結晶内で自由に動いてよりエネルギーの低い感光核に捕まえられる。電子を捕まえた感光核は移動性の格子間銀イオン(Ag⁺)と結合して、約4原子^{7),8)}以上の銀原子が生成し、銀結晶内でいくつも潜像(現像核)を作る。このように銀結晶内で生成した潜像核の粒径は約0.12μmとなる。これは前報^{4),6)}で述べた253K(-20°C)温度で露光した条件のもと同一である。したがって格子間銀イオンと電子との相互作用および潜像生成過程をFigure 8に示した。これは鋼中でのトリチウム(18.6 keV, 平均飛程6 keV)の最大飛程は約0.1μmであるから、この範囲からのβ線照射によって潜像の生成が見られる。ここで最も潜像生成が大きいのはトリチウムの捕捉の位置の真上およびその近傍に接している銀粒子であると考えられる。したがってその他の銀粒子はほとんど潜像が生成されないものと推察される。

一方、液体窒素温度による潜像生成過程は253Kとほぼ同一過程であるが、253Kと比べて潜像生成は少ない。すなわちFigure 9に示す低温露光の場合、格子間銀イオンの移動が少ないため電子との結合も多くはない。したがって、小さい潜像核が生成されても、その銀粒子数は少ないと思われる。このように低温露光中に起る潜像生成過程は確立的には少ないため、銀粒子の成長は少ない。こ

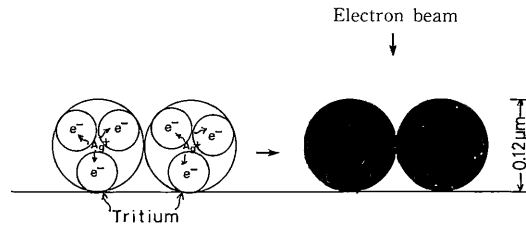


Figure 8 Principle of the blackened silver particle exposed at room temperature.

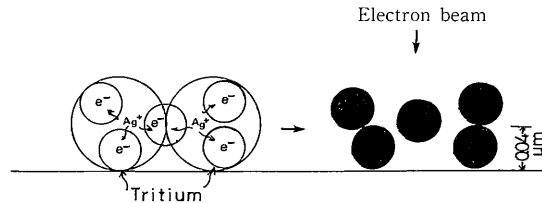


Figure 9 Principle of the blackened silver particle exposed with liquid nitrogen temperature.

のため同一の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。したがって、Figure 9に示すように電子ビームをあてると傾斜角の変化によって形状の異なる銀粒子および重り合ったトリチウム集積が見られるものと推察される。
(1991年10月14日受理)

参 考 文 献

- 1) 花田黎門; 日本金属学会会報, 20, 10, (1981), 823
- 2) 平賀啓二郎, 石川圭介; 日本金属学会誌, 46, 9, (1982), 892
- 3) 栗林宗孝, 岡林久喜; 日本金属学会誌, 47, 4, (1983), 368
- 4) 斎藤秀雄, 石田洋一; 生産研究, 43, 5, (1991), 235
- 5) 斎藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一; 日本金属学会誌, 55, 4, (1991), 366
- 6) 斎藤秀雄, 石田洋一; アイソトープ総合センターニュース, 21, (1990), 4
- 7) 田中俊夫; 日本放射線技術学会雑誌, 34, 6, (1979), 747
- 8) 水平敏知; 医歯薬出版株式会社, 3, (1978), 16