

鋼中の水素挙動に関するトリチウム解析 (VII) ——過時効ステンレス鋼の透過電顕オートラジオグラフィ——

Tritium Analysis of Hydrogen Behavior in Steel (VII)

—transmission electron microscopic autoradiography of an overaged stainless steel—

斉藤 秀雄*・宮沢 薫**・森 実*・石田 洋一*
Hideo SAITO, Kun-ichi MIYAZAWA, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

溶体化処理したオーステナイトステンレス鋼の結晶粒界や双晶境界の欠陥構造に水素が優先的に捕捉された状態の透過電顕オートラジオグラフィーに関しては、すでに前報で報告^{1,2)}した。このとき問題となったのは水素の捕捉が、直接粒界ではなく、粒界に析出したクロム炭化物(Cr₂₃C₆)による捕捉らしい。析出相が捕捉に関与しているのではないかということであった。この事情を明らかにするために試料を長時間時効処理し、オートラジオグラフィー解析が適用できるような粗大組織を作成し、これを解析した。結晶粒界や母相に析出したクロム炭化物がいずれも水素捕捉するか、捕捉サイトは析出相自身かそれとも析出相と母相との界面か明らかにしようというのが、今回の実験である。

オーステナイトステンレス鋼にクロム炭化物が析出すると応力腐食割れなど材料の性質に大きく影響することが知られているが、クロム炭化物による水素捕捉はこれまであまり詳細に調べられたことはなく、基礎的にも重要な知見が得られると期待される。

2. 実験試料

オーステナイトステンレス鋼 (SUS 316 材) を鍛造圧延後、表面を切り出して 27φ×300 mm の丸棒を得た。Table 1 にはその化学組成を示す。試料は 2.8 mmφ×0.17 mm の薄板材料に成形し、1373 K に 1800 秒保持したのち、水焼入れし、その後 923 K で 7.8×10⁶秒等温時

Table 1 chemical composition of the specimen

(wt. %)

material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
SUS316	0.04	0.49	1.55	0.03	0.001	0.29	12.16	16.41	2.03

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京大学工学部助手

効した。この試料を前報²⁾で述べたようにジェット研磨してから有機溶媒で洗浄した。その後、試料を白金ワイヤー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した。このときに使用したトリチウム水溶液は 1 規定の NaOH 液、比放射能は 0.1Ci/cc、電流密度および電解時間はそれぞれ 5 mA/cm²×7.2×10⁶秒である。チャージ後、ただちに露光した場合とチャージしてから 3 日間室温放置して露光を行った場合とがある。試料には厚さ約 10 nm のコロジオン膜を貼布し、十分乾燥してから 2 倍に稀釈した単原子層膜厚の原子核乳剤、Ilford L4 をループ法によって試料表面に貼布した。十分乾燥してから少量のシリカゲルを入れた露出容器に入れ、真空引きにしてからただちに 253 K 1 気圧の高純度窒素ガス雰囲気中 5.4×10⁶秒あるいは、2.6×10⁶秒間放置後 9.7×10⁶秒という 2 つの条件で露光した。露出終了後、前報²⁾で述べたように現象・定着、水洗し、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 結晶粒界に析出したクロム炭化物のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィー

Photo 1,2 の銀粒子は β 電子によって黒化されたもので、電解チャージ後 2.5×10⁶秒室温放置後およびチャージ直後にそれぞれ露出した試料である。Photo 1 は暗視野像、Photo 2 は明視野像である。前者は結晶粒界³⁾および母相中にクロム炭化物が塊状になって析出しており、その周囲および、となり合うクロム炭化物と母相との境界に水素が強く捕捉されていることを示している。また、後述するように母相中にも捕捉が見られる。

後者は同一の熱処理条件で試みた試料で、結晶粒界に沿って大きなクロム炭化物を作り、その周辺およびその近傍に水素が多量に捕捉されている。したがって水素は結晶粒界に析出したクロム炭化物の付近に強く捕捉されていることがわかった。

研 究 速 報

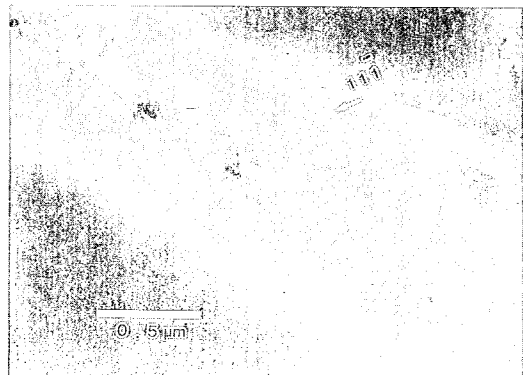


Photo 1 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph, the trapped sites are the trapped sites at the chromium carbide precipitate along the grain boundary

After tritium cathodic charging, the specimen foil was held at room temperature for three days

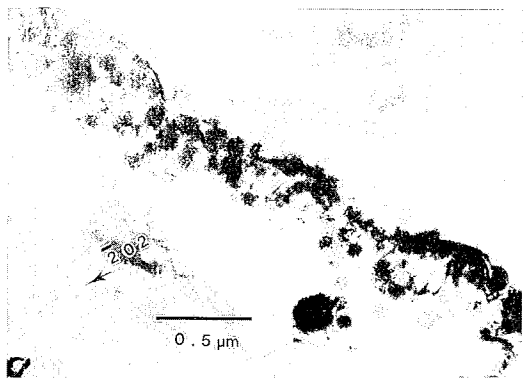
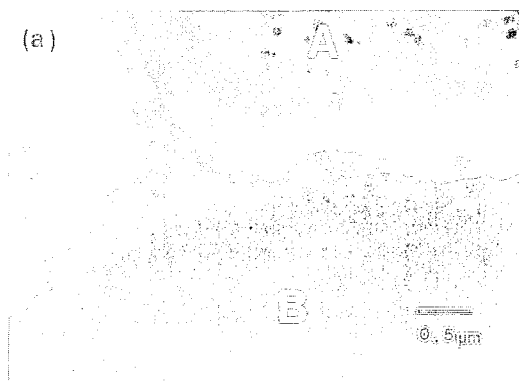
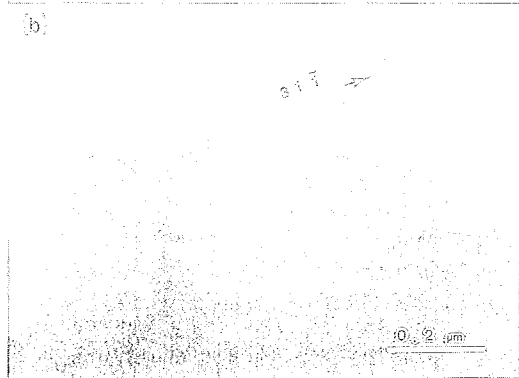


Photo 2 The specimen foil was exposed immediately, after tritium charging

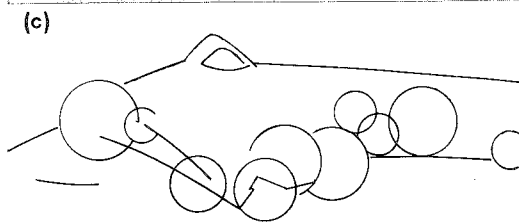
Photo 3 (b) は Photo 3 (a) で矢印で示した $Cr_{23}C_6$ の一部を拡大して示した。この写真は、水素が非整合界面に捕捉されていることを示している。Photo 3 (c) の \circ 印は黒化銀粒子の位置を示したものである。ファセット形状を示し母相に整合析出した $Cr_{23}C_6$ の界面とは反対側の非整合界面に優先的に捕捉されていることが明らかである。この試料を傾斜して三次元解析した結果、結晶粒 A, B は $\Sigma 3$ にごく近い大角粒界を形成し、平均時の粒界方位は $(011)_A // (1\bar{1}2)_B$ 、すなわち上側の結晶粒 A は $Cr_{23}C_6$ と整合関係をもちやすい (011) 面が粒界に平行になっていることがわかった。結晶粒 A と $Cr_{23}C_6$ は整合



(a)



(b)



(c)

Photo 3 Tritium TEM autoradiography was shown trapped sites condition of the blackened silver particle

Dark field-image observed triple line of the grain boundaries, enlarged (b) a part of arrow (a), hydrogen trapping sites of incoherent twin boundaries (c)

界面を形成している結晶粒 B では $(011)_{Cr_{23}C_6}$ 面は整合性の悪い異相界面を形成し銀粒子はそこに捕捉されている。黒化銀粒子はしたがって析出して $Cr_{23}C_6$ 自身ではなく、 $Cr_{23}C_6$ と母相との界面、それも非整合界面の側に集まっていると考えられる。この面方位関係はすでに晶癖面をもっている $(011)_A // (011)_{Cr_{23}C_6}$ 面の格子重ね合わせ図を書いてみると Fig 1 になる。この両結晶格子点 (011) 面の投影を見ると γ 鉄 (111) 面と $Cr_{23}C_6$ の (111) 面

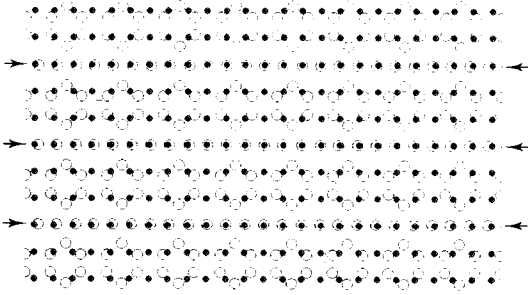


Fig 1 Schemes of the lattice file of $(011)_\gamma // (011)_{Cr_{23}C_6}$, (011) plane (○ chromium Carbide, ● gamma Iron)

が矢印で示したところで周期的に一致している。プレーンマンチングが生じていることがわかった。

Photo 4 はもうひとつの例である。結晶粒界に析出されたクロム炭化物の一部を拡大して示した。水素は塊状になったクロム炭化物の周りおよびその周辺に捕捉されている。水素の捕捉は○印で示した。同一粒界上または塊状にあるクロム炭化物のところに干渉場が見られる。これは原子面同志がほぼ等間隔で重なったときに生ずるもので、モアレフリンジの間隔は 6.63 nm. この場合エビタクシーがあるためモアレフリンジに対して g は垂直である。この写真の結晶粒では 511 からとったもので、ほぼ垂直であるが、ここには示していないが、試料の傾きを変えた 311 の同一視野では 0.6 ぐらいずれが生じている。この値は大森⁴⁾らの値とほぼ一致している。この結晶粒の方位関係を解析すると、 $(012)_\gamma // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Cr_{23}C_6}$ 面からなっていることがわかった。

3-2 母相に析出したクロム炭化物のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ

Photo 5 は母相中の格子欠陥の一例で、 $Cr_{23}C_6$ がここに集中している。 $Cr_{23}C_6$ と水素捕捉との関係を示す手がかりとなる。この場合、試料傾斜角を変えて同一視野を観察すると水素は母相中に析出した $Cr_{23}C_6$ の周辺に沿って均等に捕捉されている。Photo 6 は別の試料を観察したもので、粒内に析出した板状の $Cr_{23}C_6$ の傾きを変え、2重・3重に折り重なった板状の $Cr_{23}C_6$ の周辺に強く水素が捕捉されている。写真 (b) にはモアレフリンジが見られており $Cr_{23}C_6$ と母相との整合性が示されている。写真 (c) は水素捕捉位置を○印で示した。この $Cr_{23}C_6$ の面方位は $(112) // (011)_{Cr_{23}C_6}$ 面である。(a) はモアレの間隔は平均 10.1 nm でフリンジに対して $g = 11\bar{1}$, (b) は $g = 022$, (c) は $31\bar{1}$ である。

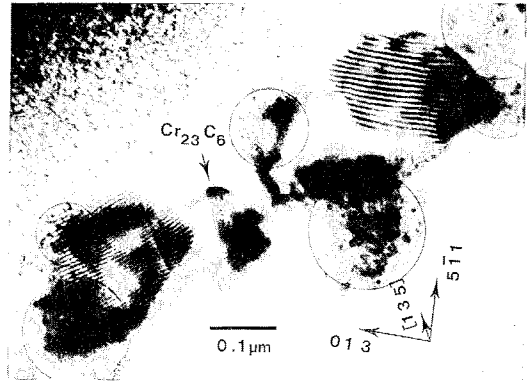


Photo 4 Moire fringe the epitaxial of the precipitate



Photo 5 Tritium TEM autoradiograph of the chromium carbide precipitated at the matrix phases

4. 考 察

結晶粒界および母相に生じたクロム炭化物は一方の結晶粒と平行な結晶方位関係にあって、その関係がモアレフリンジに対して g はほぼ垂直であることがよく知られている。しかし、実際は Photo 3, 4, 5 から生じた

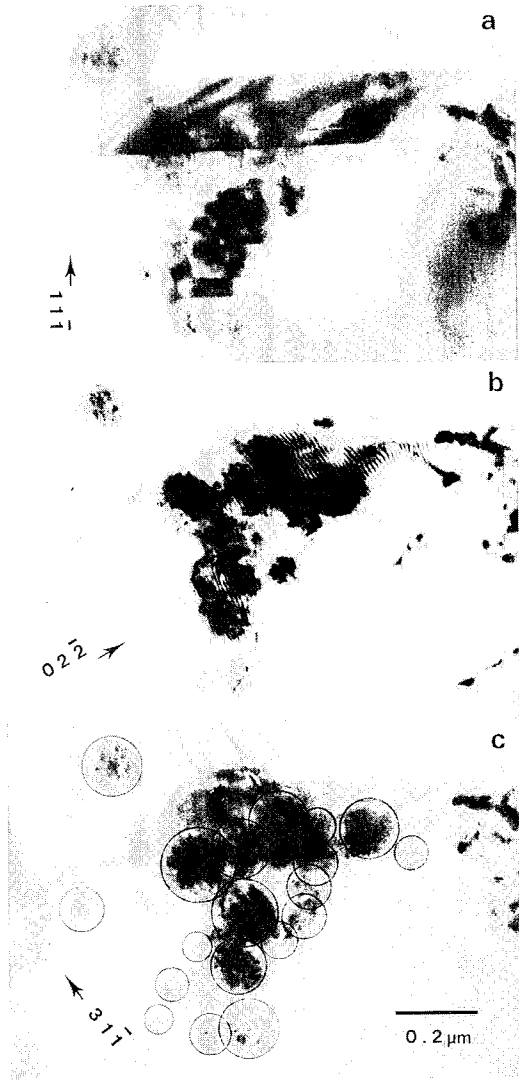


Photo 6 Tritium TEM autoradiograph of plates precipitated in the matrix phases

Table 2 Mesurable value of moire fringe

Theoretical value Å	Experimental value Å
(6.66)	(6.63)
(9.28)	(9.38)
(6.93)	(7.1)

$(011)_A // (011)_{Cr_{23}C_6}$, $(4\bar{2}1)_A // (111)_{Cr_{23}C_6}$ および $(112)_A // (011)_{Cr_{23}C_6}$ のモアレフリンジの法線は \bar{g} ベクトルとほとんど平行であった。平行なモアレフリンジの間隔 l は次式によって求められる⁹⁾。

$$l = \frac{d_{Fe_1} d_{Fe_2}}{\Delta d} = \frac{d}{\Delta d} \quad (1)$$

ここで $\Delta d = d_{Fe} - d_{Cr_{23}C_6}$ である。 d_{Fe_1} と d_{Fe_2} はそれぞれ注目する回折面の面間隔である。 X 線回折によって求めた γ_{Fe} 相および $Cr_{23}C_6$ の格子定数は 3.613 と 10.679 Å を用いれば (1) 式によって $(011)_\gamma$, $(4\bar{2}1)_\gamma$ および $(112)_\gamma$ について、 l の値は表 2 に示す。この値は実験値と非常によく一致している。

5. 結 論

結晶粒界および母相に析出した $Cr_{23}C_6$ はそれ自体ではなく周辺、母相との界面あるいは微小相のとき水素を捕捉しやすいことがわかった。また整合界面よりも非整合界面側に捕捉されやすいことは注目される。

(1986年8月19日受理)

参 考 文 献

- 1) 齊藤秀雄, 田嶋晋二, 石田洋一: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, 一般講演概要, (第94回), 1984, 246
- 2) 齊藤秀雄, 市野瀬英喜, 石田洋一: 生産研究, 36, 8, 1984, 354~357
- 3) 平賀啓一郎, 石川圭介: 日本金属学会誌, 48, 1984, 950~957
- 4) 大森靖也, 前原泰裕: 鉄と鋼, 3, 1984, 428~435
- 5) 谷野満: 日本金属学会会報, 11, 1973, 203~220