

鋼中の水素の挙動に関するトリチウムの解析(V)

—鉄—燐合金試料の電顕オートラジオグラフィ—

Tritium Analysis of Hydrogen Behavior in Steels

—Electron Microscopic Autoradiography of Fe-P alloy—

斉藤 秀雄*・浅岡 照夫**・石田 洋一*

Hideo SAITO, Teruo ASAKA and Yoichi ISHIDA

1. ま え が き

鉄鋼粒界の燐偏析による焼戻し脆性は水素の存在にも強く影響されているらしいということが最近言われている。¹⁻³⁾これを組織学的に検討するため、水素の同位体であるトリチウムを鉄—燐合金に導入し、燐の偏析した結晶粒界やマトリックスに、これがどのようにトラップされているか透過電顕により観察した。⁴⁾⁻⁶⁾各粒界における燐濃度のちがいを結晶粒界の構造を手がかりとして考察した。

2. 実験方法

2-1 試料と熱処理

鉄—燐合金試料は硫酸電解鉄とフェロリンをアルゴン雰囲気中でアーク熔解して作成し、熱間圧延して板状にした。Table 1はトリチウム電顕オートラジオグラフィに用いる鉄—燐合金試料の化学成分と熱処理方法、試料の大きさおよび観察法について示した。この表からわかるように燐の濃度に応じて熱処理をかえている。

2-2 液体シンチレーションカウンターによる放出解析

鉄—燐合金試料にトリチウムを導入した薄膜透過電顕観察用および電子線マイクロアナライザー (EPMA) 観察用試料はトリチウムの初期条件と露出条件をきめる目的で放出特性曲線を求めた。すなわち、この両試料は電極チャージ後ただちにアセトン、アルコール等で洗浄し、ジオキサン系シンチレーター 10 cc を入れたバイアル瓶の中に銅線で吊るし、シンチレーターに放出されてくるβ電子を液体シンチレーションカウンターで測定した。最初は 0.5 分間ずつ約 10~20 回連続測定し、その後もジオキサンシンチレーターと測定時間を適宜に変えて連続測定した。このように一つのバイアル瓶に入れた試料は連続測定すると計数率は時間とともに増大し、この特性から時間と平均計数率が求まる。この結果からトリチウム放出の特性曲線が求まる。

2-3 電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた観察

試料の直接観察は前報⁶⁾と同様の操作で行った。表 1 に示した熱処理条件で試みた。パルク試料は EPMA で観察する場合、2 次電子および AgLa₁ の両者を用いて観察した。燐の含有量濃度が低い試料についても検出することができた。

2-4 透過電顕観察

鉄—燐合金試料を冷間圧延し、厚さ 0.07 mm にダイスで打抜き、1150°C で 1 時間熱処理した。炉冷後ジェット研磨し、アルコールで十分洗浄してから薄膜試料と白金ワイヤーとスポット熔接した。その後、1 N-NaOH のトリチウム水溶液中に吊るし、陰極電解チャージを 1 時間行った。このときのトリチウムの比放射能は 0.1 Ci/cc (全容量 5 cc)、電流密度は 5 mA/cm² である。燐の薄片試料は 10 個まとめて電解チャージし、3 日間室温放置してから、コロジオン膜 (厚さ 0.1 μm 以下) を保護膜としてかぶせ、2 倍に稀釈した液体状の単分子層膜厚の原子核乳剤 (IlfordL4) を白金ワイヤーループ法によって試料表面の片側に貼布した。十分乾燥後、真空引きの露出容器 (80φ×110mm) に入れた。この場合、容器内の湿度を少なくするため、プラスチック製の小箱に穴をあけ、そのところに試料を置いてフタをした。露出容器全体を真

Table 1 Composition of Fe-P alloys

Composition	Heat treatment	Specimen size	Observation
Fe-wt.% 0.02P	1423K×1h(W.Q)	10×10×1mm	EPMA
	1423K×1h(W.Q) 773K×100h(F.C)	2.8φ×0.07mm	TEM
Fe-wt.% 0.1P	1423K×1h(W.Q) 773K×100h(F.C)	10×10×1mm	EPMA
Fe-wt.% 0.7P	1423K×1h(W.Q) 773K×100h(F.C)	〃	〃
Fe-wt.% 0.07P	1423K×1h(W.Q)	2.8φ×0.07mm	TEM

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 東京電機大学・理工学部

研究速報

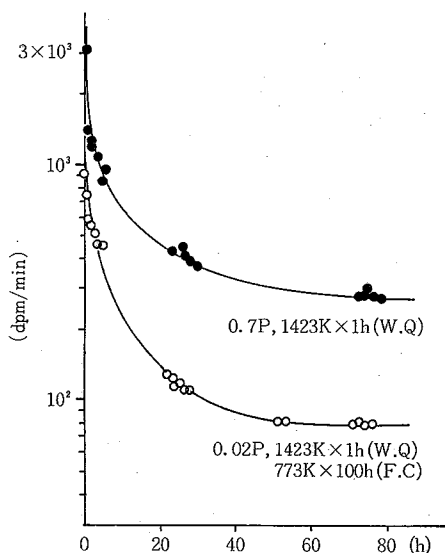


Fig 1 (a) Characteristics of release from Fe-P bulk specimen

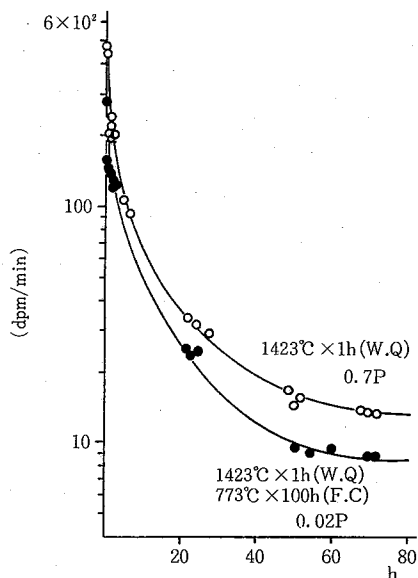


Fig 1 (b) Characteristics of ^3H release from thin foil in Fe-P alloy

空引きしてから高純度窒素ガス (99.9995%) 雰囲気にし、 -20°C の冷凍庫に入れて露光した。

露光後、前報^{6,7)}と同様に露出容器全体を常温(2時間)に戻してから KodaK D19 で現像、定着(15%ハイボ)、水洗し、その後有機性の溶媒に入れて洗浄し、十分乾燥後、透過電顕観察した。

2-5 電子チャンネルングパターンによる解析

鉄-燐合金のバルク試料はカーボン蒸着してから EPMA でトリチウム・オートラジオグラフィ観察した後、試料中に貼布されている原子核乳剤およびカーボン蒸着膜を剝離し、軽く電解研磨して試料を鏡面にした。トリチウム・オートラジオグラフィを観察した同一結晶粒界に対し電子チャンネルングパターンを撮り結晶方位関係を解析した。

3. 観察結果と考察

3-1 鉄-燐合金からのトリチウム放出特性

鉄-燐合金試料の露出条件をきめるためにトリチウムの放出特性を調べた。Fig 1 (a), (b) はその結果を示したもので(a)はバルク試料で(b)は薄膜試料の特性である。前報⁶⁾で述べたように電解チャージした後ただちにジオキサン系シンチレーター水溶液中に試料を銅線で吊るし、ジオキサンシンチレーターに溶出してくるトリチウム (β 線 18 keV 平均エネルギー 6 keV) を液体シンチレーションカウンターで測定した。両者の特性から 72 時間前後で飽和に達し、燐濃度が低いと小さくなってい

る。すなわち、(a)バルク試料の場合、3日後の試料表面からのトリチウム積算電子数は焼戻しの場合、60 dpm であるから 20 日露出すれば 3.5×10^6 個/cm² となる。しかし $10^7 \sim 8$ 個/cm² 以上でないと黒化しないことが、筆者らによって計算されているので、局所的な濃度があれば銀粒子を黒化する筈である。

一方、鉄-燐合金薄膜試料は前述したように 10 個まとめてトリチウム電解チャージしたもので、実際 1 個当たりのトリチウムの飽和値は、この特性の 1 桁小さい値である。したがって両特性ともトリチウムの電子数は 1 個当たりに換算すると 1~1.5 dpm となり、バルク試料の 1 桁以上も低い、それだけ露出時間も長くする必要がある。

3-2 厚板試料表面のトリチウム・オートラジオグラフィ

結晶粒界あるいはマトリックスにおける偏析を調べる目的で EPMA 観察を試みた。Photo 1, 2 は燐濃度がそれぞれ 0.02, 0.7 wt.% で試料と乳剤を重ねて感光させ、EPMA で観察したトリチウム・オートラジオグラフである。Photo. 1 (a) は SEM 像で (b) はその試料の表面を AgLa_1 で走査したときの銀のみによるトリチウム・オートラジオグラフである。両者共結晶粒界、マトリックス双方に水素がトラップされている。(a)では乳剤膜の一部が観察されている。一方、Photo. 2 は同様の方式によって求めたもので写真(a)では SEM 像で結晶粒界を観察したもので、結晶粒界およびマトリックスの位置に水

素が多量に捕捉されている。写真(b), (c)の両者はその写真の一部分を拡大(矢印)して示したもので、(c)は銀の La_1 によるトリチウム・オートラジオグラフである。

Photo. 3 は焼入れ、焼戻し材にしたバルク試料で左側の写真は2次電子像で撮ったもので、右側の写真はその一部分を $AgLa_1$ で走査したときのトリチウム・オートラジオグラフである。このときの燐濃度はそれぞれ0.02(a), 0.1(b), 0.7(c)wt. %である。これらの写真から0.7 wt. %の場合は結晶粒界およびマトリックスにほぼ均一に分布する傾向にある。また、この焼入れ、焼戻し材と Photo.1 に示した熱処理条件との両者を比較すると、燐の濃度が同一であるにもかかわらず、水素の捕捉状況はほぼ同様の観察結果が得られた。

3-3 バルク試料の電子チャンネルングパターン

Photo. 4(a), (b)は結晶方位関係を解析した燐濃度、それぞれ0.02(a), 0.7(b)wt. %の試料である。後者の試料は水素が結晶粒界またはマトリックスに局所的に捕捉されている。この両者から規則粒界の対応方位関係を

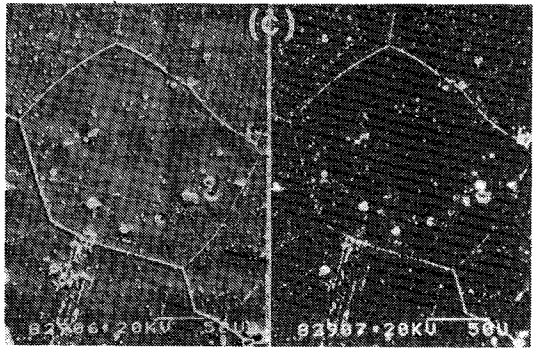
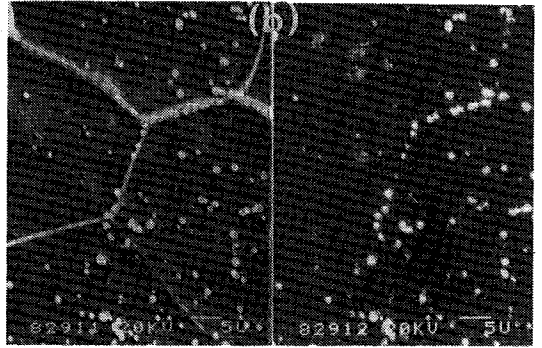
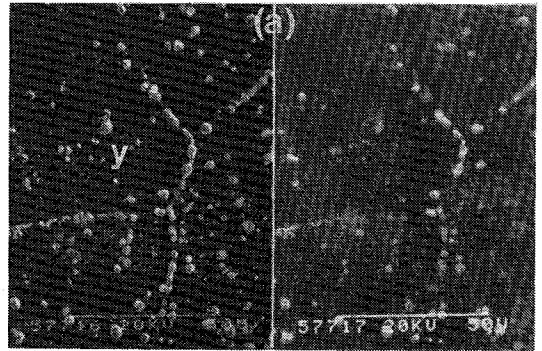


Photo. 3 Tritium autoradiography after tempering the Fe-alloy as a function of P concentration

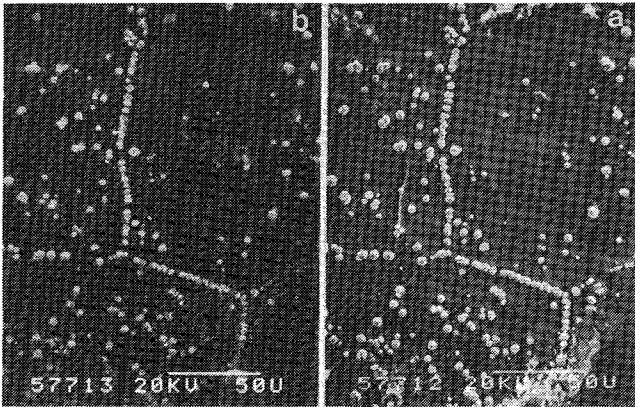


Photo. 1 Tritium autoradiography of Fe-P alloys, SEM image(a), $AgLa_1$ image(b) (exposure 24 days)

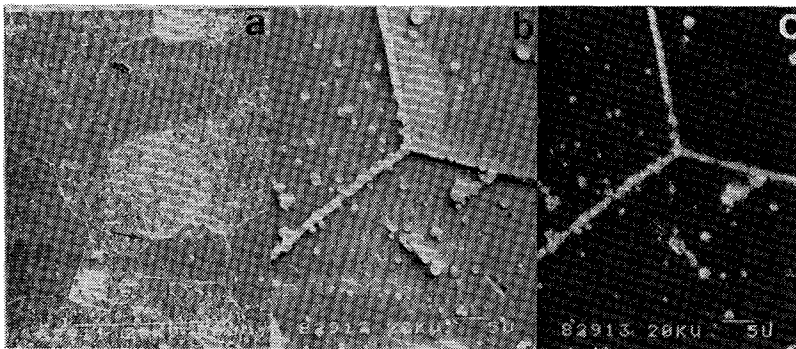


Photo. 2 Tritium autoradiography of Fe-P alloys, SEM image(a), enlarged SEM image (b), enlarged $AgLa_1$ image (c)

研究速報

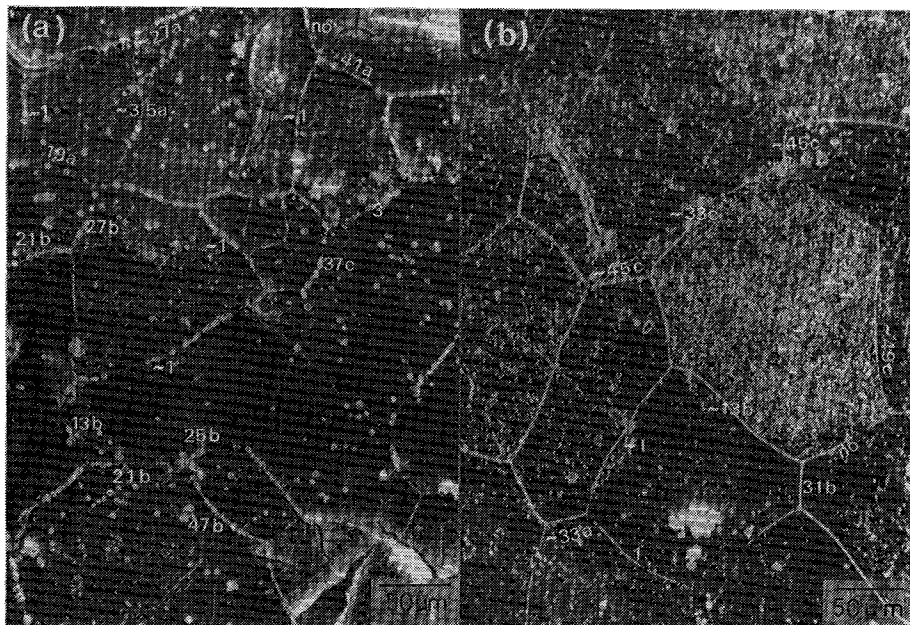


Photo. 4 Electron channeling patterns of Fe-0.02 wt.%P and Fe-0.7 wt.%P alloys.

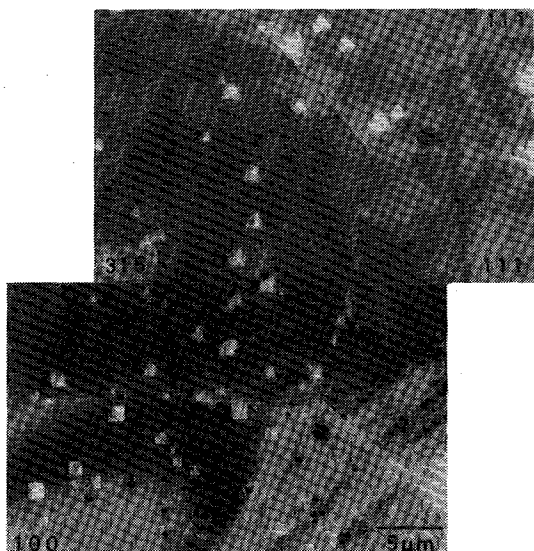


Photo. 5 Tritium autoradiography of an Fe-0.04% C, 0.07%P alloy, thin foil transmission electron microscopy method, (exposure 47 days)

解析したところ水素と燐との偏析にはあまり深い方位は関係がなかった。

(a)の露出時間は24日で、(b)は31日である。

3-4 鉄-燐薄膜試料の透過電顕観察

鉄-燐合金薄膜試料の透過電顕観察について試みた。

Photo. 5はその結果を示したもので、燐濃度は0.07

wt.%で1150°C、1時間焼鈍した試料である。この写真から結晶粒界およびマトリックスに水素がトラップされること。また、対応方位関係が高次の粒界としては他のマトリックスと比べて多量に捕捉される傾向にあることがわかった。

謝 辞

Fe-P合金試料を提供して下さった新日本製鉄株式会社藤井利光氏、およびトリチウム電解チャージの際にご協力下さった東大・アイソトープ総合センターの森川尚威助教授および野川憲夫教務技官、電子チャンネルングパターンの解析に協力した森実講師に厚く感謝の意を表します。

(1984年7月9日受理)

参 考 文 献

- 1) T. Rasso, G. Torti and R. L. Colombo Memories Scientifiques Rev. Metallurg; LXIX N°12, 1972
- 2) 船橋, 安田ら, 日本金属学会講演概要, P 52, 1984(習志野大会)
- 3) 早川, 木村ら, 日本金属学会講演概要, P 51, 1984(習志野大会)
- 4) 斉藤, 石田, 東大原子力研究総合センター, UTKCN-K-11, P 277~281 1981
- 5) 斉藤, 浅岡, 石田ら, 日本金属学会シンポジウム講演予稿, 348(P 384), 1983(秋田大会)
- 6) 斉藤, 浅岡, 石田ら, 生産研究, 36, 4, 188~91, 1984
- 7) 斉藤, 石田ら, 生産研究 36, 8, 1~4 1984