

# 鋼中の水素の挙動に関するトリチウムの解析 (IV)

## —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 Steels (IV)

—Transmission electron microscopy autoradiography of a stainless steel—

斉藤 秀雄\*・市野瀬 英喜\*・石田 洋一\*

Hideo SAITO, Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

### 1. ま え が き

水素が金属材料微細組織のどこに存在するか、水素による脆化現象である粒界遅れ破壊がいかなる機構で生じているかは、金属・鉄鋼および核融合炉関係者に永年問題とされてきたことである。<sup>1-3)</sup>本研究は水素の同位体であるトリチウムを電解チャージしてトリチウム透過電顕オートラジオグラフィにより水素のトラップの状況を観察した。<sup>4,5)</sup>

薄膜透過電顕法は生物試料ではその技術が確立されているが、<sup>6,7)</sup>金属材料では十分でない。乳剤膜中のAgBrの試料による還元や薄膜試料の現象・定着時の溶出が問題であった。本研究はこれらの問題を技術的に解決した最初の実験として評価されよう。試料としては核融合炉の壁材としての利用が考えられているSUS 316 Lを用いた。結晶粒界などに水素が優先的にトラップされ、粒界割れを引き起こす過程を粒界欠陥構造を直接解析できる薄膜透過電顕法で観察したところに本実験の意義がある。

### 2. 実験方法

#### 2-1 薄膜試料の作成とトリチウム電解チャージ

Fig.1は試料の作成と電顕観察までの過程を簡単に示したものである。試料はSUS 316 L (0.24 wt.% Ti) 合金試料を用い、厚さ0.17  $\mu\text{m}$ を直径2.8 mm  $\phi$ に打ち抜き、有機溶媒で洗浄後、真空封入して1100°Cで1時間熱処理した。この試料をテヌポールで両面から研磨した。研磨液は酢酸(950 cc)：過塩素酸(50 cc)の混合液、15°C前後で研磨し、十分洗浄してから研磨されていないところの試料の周辺と白金線(0.15  $\phi$   $\times$  30 mm)とをスポット溶接した。これはトリチウム電解チャージしやすいようにするためである。その後、1N-NaOHトリチウム水溶液中に吊し、トリチウム陰極電解チャージを2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/cm<sup>2</sup>である。電解チャージ後、アセトンやアルコールで洗浄し、3日間室温放置した。この間に鋼中の拡散性のトリチウムはほとんど放出してしまう。したがって、本実験は非拡散性のトリチウム検出を目的にして試みたことになる。その後、鉄合金試料はコロジオン膜(コロジオン(1)：エチルエーテル(6)：エチルアルコール(6))厚さ0.1  $\mu\text{m}$ 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(Ilford L4)を白金ワイヤループ法によって試料表面にかぶせた。このとき液体乳剤(冷蔵庫保管)は45°Cで約20分間、温湯バスに浸漬して溶かし、乳剤は陶器製のうつわに入れ換え、スライドガラス上(20 mm  $\phi$ )に数個試料を置いて乳剤をかぶせる方法である。乳剤が十分乾燥してから試料はシリカゲルを少量入れたプラスチック製の小箱に入れて、3.5 mm  $\phi$ の穴をあけ、小箱ごとに真空引きできる露出容器(80  $\phi$   $\times$  110 mm)に入れた。容器は真空にしてから高純度窒素ガス(99.9995%)雰囲気中で、-20°Cの冷凍庫に入れて71日間露光した。

#### 2-2 現像・定着および透過電顕観察

露光後、試料は常温(2時間)に戻してからKodak D19現像液(20°C, 3分間)、定着はアルカリ性水溶液中(15%のハイポ, 5~10分間)で処理し、その後水洗した。さらに試料はアセトンまたはアルコール水溶液に静置して洗浄した。原子核乳剤中にゼラチンが入っているためそのまま電顕観察すると黒い膜ができて観察しにくい。これを取り除くため有機性の水溶液で溶かした。この際、トリチウムが結晶粒界などにトラップされた臭化銀粒子が移動しないで試料は鮮明に観察できる。この試料は東京大学総合試験所の超高压電子顕微鏡(JEM 1250)で観察した。

### 3. トリチウムの核特性

トリチウムは大気圏中の核反応等により天然にわずかながら存在する放射性同位体であり、トリチウムを含めた水素の同位体である。トリチウム<sup>3</sup>Hの壊変過程を

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

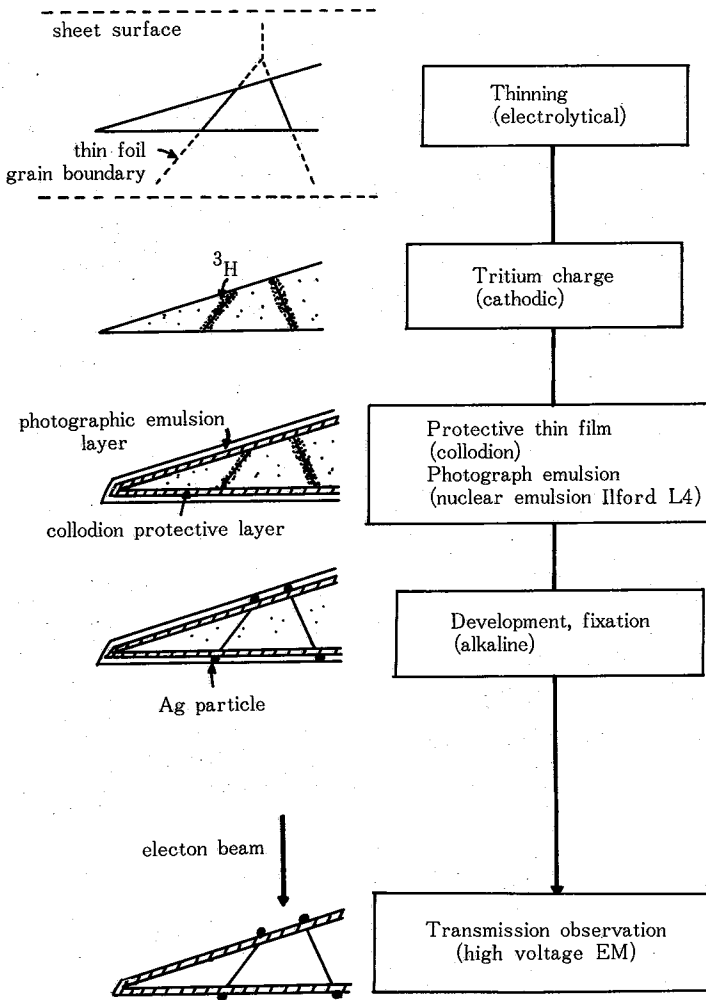


Fig.1 Specimen preparation processes

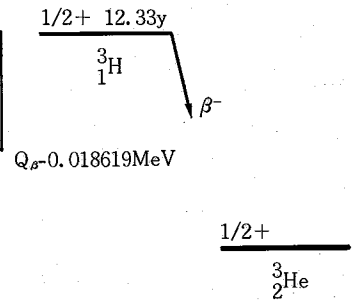


Fig.2 Decay scheme of tritium

Fig. 2 に示す。トリチウムの物理的半減期は 12.33 年で  $\beta^-$  壊変して安定な  ${}^3\text{He}$  になる。このときのトリチウムの最大エネルギーは 18.6 keV で、平均エネルギーは約 6 keV で連続スペクトルを持っている。原子核乳剤中および鉄合金試料中での最大飛程はそれぞれおおよそ 2.5  $\mu\text{m}$ , 0.9  $\mu\text{m}$  で短く、取り扱い上最も安全な核種である。<sup>8)</sup> また  $\beta$  線のみであるため、解像力が高く、電子顕微鏡観察に適している。なお電解チャージ後、3 日間室温放置しているので、実際のトリチウムは  $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{Ci/cm}^2$  のオーダーである<sup>10)</sup> から臭化銀粒子を黒化に必要な積算電子数は  $10^6 \text{個/cm}^2$  と理論的に示されている。<sup>11)</sup> したがって金属中から局所的にトリチウムが放出される条件で、しかも長時間露出しないと黒化しない。

#### 4. 観 察 結 果

##### 4-1 結晶粒界への水素トラップの暗視野像による観察

薄いながら実体を透過観察していることを暗視野像で示したのが Photo.1 である、トリチウムによって臭化銀粒子が黒化されるが、この黒化された臭化銀粒子を回折パターンでとってみると多結晶を意味するリング状のパターンが見られる。Photo.1 (a), (b) は同じ結晶粒界を観察しているが、試料の傾きを変え、片方が回折する条件を選んで観察している。(a) の写真では結晶粒界の試料の角度を約 23.8° 傾けて右側の回折パターンに合わせて観察した。そのときの回折パターンは左上に示している。また (b) の写真も同様に試料を 13.0° 傾け左側の

研究速報

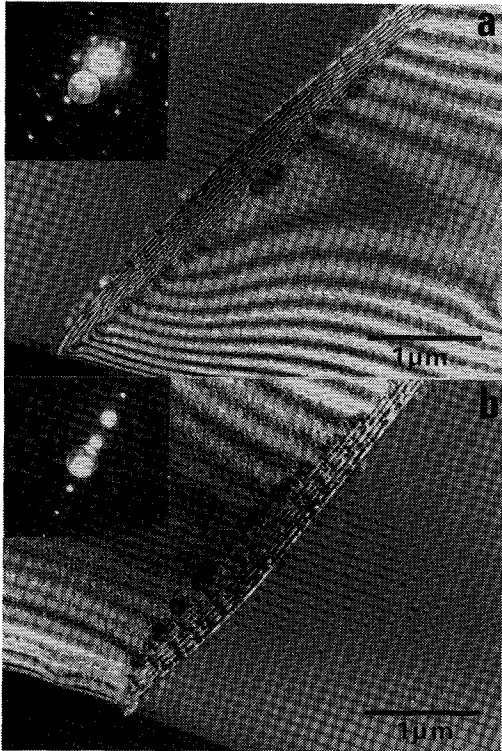


Photo.1 Dark field transmission electron micrographs of the same area

結晶粒の回折パターンで観察した。水素が結晶粒界の界面および転位らしき像のところにトラップされていることがわかる。この結晶粒界の方位関係を解析したところ  $[-0.65, 0.76, -0.06]$  軸に  $65^\circ$  回転した双晶に近い結晶粒であることが判明した。

このように結晶粒界に水素がトラップされている場合、見る試料の角度を変えながら回折条件を選んで水素のトラップサイトの構造を解析することができる。

4-2 明視野像による結晶粒界への水素観察

Photo.2 (a), (b), (c) は明視野像で観察した水素のトラップ状況を透過電顕で観察したものである。試料の傾角はそれぞれ約  $10^\circ, 20^\circ, 32^\circ$  である。写真(a)はたいへん複雑な結晶粒界を示している。結晶粒界上に転位が斜めに入っているものと、粒界に直線的に入っているものと2種類ある。この写真をよく観察すると、真直よりも斜めに入っている方に水素がトラップされていることがわかる。真直に入っているものは焼鈍後、試料の加工および変形などの外部からの応力によって後になって入ったものと考えられる。斜めのもは試料を焼鈍したときに結晶粒界の転位のところに Ti 濃度のたかいクロム炭化物、あるいはマルテンサイト相が析出して、そのと

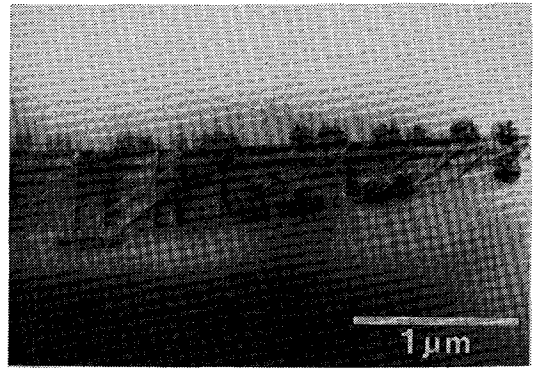


Photo.2 (a) Observation of hydrogen trapping by boundary dislocations



Photo.2 (b) Trapping limited to boundary dislocations with large strain field

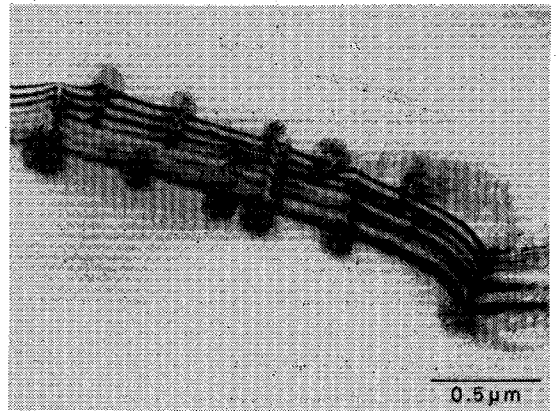


Photo.2 (c) Grain boundary precipitates trapping hydrogen

ころに水素がトラップされたものと考えられる。水素を吸蔵しやすいチタンが水素を捕捉したものと思われる。

写真(b)は水素の捕捉と粒界歪について述べる。結晶粒界中の大きな歪場に水素がトラップされているが、これは試料を焼鈍した場合、熱処理により粒界にチタン濃

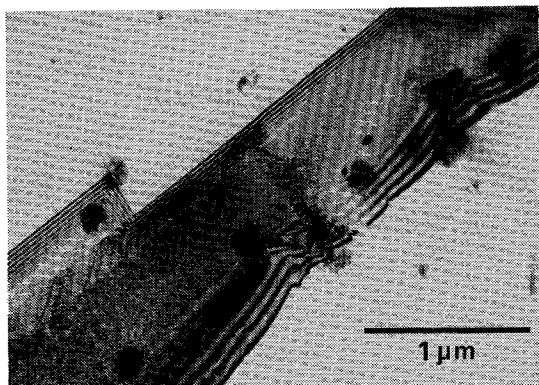


Photo.3 Hydrogen trap sites in twin boundaries.  
Facet corners are the preferred trapping sites

度の高かいクロム炭化物が析出して、歪場が大きくなったものと考えられる。歪み場像が途中で見えなくなっているものもあるが、粒界上析出のために強度のある像になったものと考えられる。粒界上の欠陥には非常に細かい微細な転位が見られるが、このところには水素がトラップされていない。大きな歪場は途中で減少しており、細かい転位が不規則に並んだ構造というよりはチタン濃度のたかいクロム炭化物の析出による像と思われる。チタンにより水素がトラップされたものと考えられる。この写真から銀粒子が試料の両側に見られるのは、液体乳剤を試料の片面にかぶせたとき、試料の端部では裏面にもまわり込んだためと考えられる。金属微細組織と銀粒子との相互関係がこれを証明するものとして利用される。

写真(c)は同じ試料で別の粒界を見たものである。結晶粒界のところに転位がとぎれているのは、析出物とからんでおり、結晶粒界の欠陥に水素がトラップされている。なお核研究用生乳剤の臭化銀粒子径は  $0.12 \mu\text{m}$  とされており、トラップされた粒子は現像するとわずかに拡大する。写真(a), (b), (c)共  $0.2 \mu\text{m}$  の大きさになっている。

#### 4-3 双晶境界における水素捕捉

双晶は変形双晶と焼なまし双晶とがあり、Photo.3 の場合は双晶の界面が双晶面自体となっているため焼鈍双晶である。この双晶境界について水素のトラップについて観察してみた。整合双晶境界、整合双晶境界にある格子転位および比整合双晶上の非常に細かい双晶転位には水素がついていないが、双晶境界の折れ曲がった角の両端に銀粒子が見られる。これは角のような比較的歪の大

きいところにトリチウムが優先的にトラップされることを示す。

#### 5. ま と め

オーステナイトステンレス鋼にチタンを含む SUS 316 L の薄膜試料のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィーを観察した結果、結晶粒界上の歪の大きな粒界転位および双晶境界の折れ曲がった角に水素が捕捉されることが明らかにされた。このように水素捕捉の検出に透過電顕オートラジオグラフィーが有効であることが実験的に証明された。

今回の研究で明らかにしたのは、あくまでトラップ(捕捉)サイトであり、電解チャージされた可動水素がどこにいるかを明らかにするには、水素の動かない低温度で露光させる実験が必要である。

#### 6. 謝 辞

SUS 316 L を提供して下さった日本原子力研究所、白石健介博士、電顕観察には芝浦工業大学の卒論生田嶋晋二、結晶粒界方位解析には森実講師、トリチウム電解チャージに際しては東大・アイソトープ総合センター森川尚威助教授、同センターの野川憲夫教務技官、および同研究所の研究員である浅岡照夫氏の各位に厚く感謝の意を表します。

(1984年4月20日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) I. Taguchi; proc. JIMIS 2, Hydrogen in metals, 225, 1978
- 2) T. Asaoka, G. Lapasset, C. Oliveira, M. Aucouturier and P. Lacombe; Second international congress on hydrogen in metals, 6-1/VI/1977 Paris-France
- 3) H. Ohma, G.P. Tiwari, Y. Iijima and K. Hirano; proc. JIMIS 2, Hydrogen in metals 229, 1978
- 4) 斉藤, 田嶋, 石田; 日本金属学会(第94回)習志野大会, p.246, 1984, 4
- 5) 斉藤, 浅岡, 石田ら; 日本金属学会(第93回)秋田大会, p.247, 1983, 10
- 6) M.A. Williams; J of microscopy 128, 79, 1982
- 7) 水平敏知; オートラジオグラフィーの肉眼から電顕まで, 医師薬品出版 KK, 1978, 3
- 8) J.A. Gledhill; J. phys. A, 6, 1420, 1973
- 9) アイソトープ便覧; 日本アイソトープ協会編, 丸善, 1970
- 10) 斉藤, 浅岡, 石田ら; 生産研究, 35(1), 36~39, 1983
- 11) 斉藤, 辻, 佐藤; 生産研究, 30(1), 2~4, 1970