

鋼中の水素挙動に関するトリチウム解析(II)

—レプリカ法による電顕オートラジオグラフィ—

Tritium Analysis of Hydrogen Behavior in Steels(II)

—Electron Microscopic Replica Autoradiography—

斉藤 秀雄*・浅岡 照夫**・野川 憲夫***

森川 尚威***・石田 洋一*

Hideo SAITO, Teruo ASAOKA, Norio NOGAWA, Naotake MORIKAWA and Yoichi ISHIDA

1. ま え が き

鉄鋼材料の破壊、特に遅れ破壊や応力腐食割れは水素の影響を強く受ける。これは鉄鋼材料中に固溶した水素原子が結晶粒界、析出物や介在物と母相との界面、積層欠陥および転位などの格子欠陥に捕捉され、亀裂先端でその位置を変えるからで、その挙動は微量不純物の偏析などに強く影響され、定量的解析が十分にされていない。この水素捕捉を検出する局所解析法としてトリチウム電顕オートラジオグラフィが注目される。

今回は単純なフェライト結晶粒界を持つ純鉄¹⁾およびFe-Ti合金²⁾を用い、従来使用されているレプリカ法によって解析した結果を報告する。

2. 試料の作成と観察法

試料として用いた純鉄は市販のものを用い、Fe-wt.% Ti合金は電解鉄にスポンジチタンをアーク溶解して作成した試料である。この両試料の熱処理条件は前報³⁾で述べた方法と同じにした。Fig. 1は鉄合金試料の作成方法と電顕観察までの過程を簡単に示したものである。Fig. 2はトリチウム・オートラジオグラフィの観察方法を示したもので、以下に述べる3つの方式に分けられる。

2-1. レプリカ観察

鉄合金試料を冷間圧延し、10×10×1.0 mmの大きさに切断して、その試料のコーナーに0.5 mm φの穴をあけ、電解研磨して鏡面にし、その試料に白金線または銅線をつるしてトリチウム陰極電解チャージ(1 N NaOH, 比放射能0.1 Ci/cc)を1時間行った。このときの電流密度は5~10 mA/cm²である。電解チャージ後、アセトンやアルコールで洗浄してから1~3日間室温に放置した。その後、軽くエッチングして、その表面にカ

ーボン蒸着し、これを保護膜とした。カーボン蒸着後、単分子層膜厚の原子核乳剤(Iford L 4)をループ状にはった白金線ですくいとり、リング状になった乳剤膜を鉄合金試料の片面にかぶせた。カーボン蒸着膜は鋼試料の表面組織を写し取る意味でも有効であった。乳剤をかぶせた鉄合金試料はシリカゲルを入れた露出容器に入れて、10^{-3~4} Torrまで真空引きにした後、高純度窒素ガス(99.9995%)1気圧の雰囲気とし、約-20°Cに冷却した冷凍庫に入れて10~50日間放置露出させた。露光後、現像液(20°C) Kodak D 19で現像して、定着、水洗した。乾燥後、乳剤をつけたまま、網目状にナイフで切り、10%のナイトール(硝酸(1), エチルアルコール(90%))を作成した水溶液に入れると乳剤とカーボン膜が剝離する。これを電顕用メッシュですくい上げて、透過型電子

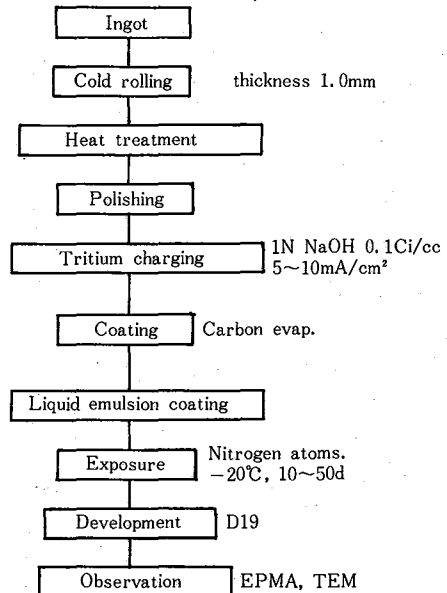


Fig. 1 Experimental procedure

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 東京電機大学理工学部

*** 東京大学アイソトープ総合センター

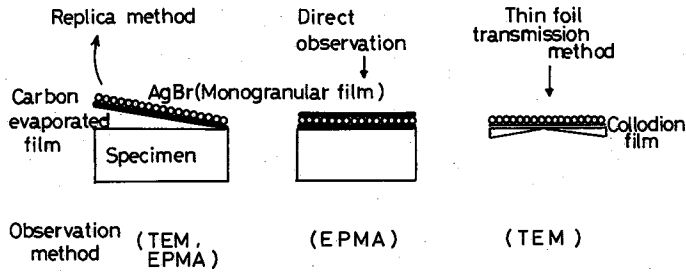


Fig. 2 Observation method of tritium autoradiography

顕微鏡 (TEM) または X 線マイクロアナライザー (EPMA) で観察した。

2-2. バルク試料の EPMA 観察

上述したレプリカ法とほぼ同様の操作であるが、最終過程が異なる。すなわち現像・定着、水洗後に試料はエチルアルコールに入れて洗浄してから冷風により乾燥させる。乾燥後、バルク試料と乳剤をつけたまま、さらにその表面上にカーボン蒸着膜を貼布する。これは EPMA で観察する際、二次電子が乳剤の表面に当たると電荷がたまって像が乱されるのを防ぐためである。乳剤の一部が剝離を起こし、使用装置内を汚染することを防ぐためにも有効である。EPMA 直接観察では乳剤膜とカーボン膜でサンドイッチにして観察していることになる。

2-3. 薄膜試料の透過電顕観察

鉄合金試料を冷間圧延して薄膜状にし、これを非常に薄く研磨してトリチウム陰極電解チャージした。乳剤と薄膜試料を重ねて透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察する方法である。この方法を用いるとトリチウムがトラップした場合、結晶粒界、析出物と母相との界面などの欠陥に集積されることが観察できる。現在この方式は確立されていない。本報では比較に必要な程度にとどめ、その詳細は別報で述べることにする。

3. 実験結果と考察

3-1. オートラジオグラフィーの高倍率観察

試料を電顕レベルで観察する場合、現像・定着にも工夫がいる。通常の場合では臭化銀粒子が成長して繊維状⁴⁻⁶⁾のかたまりになり、その大きさが分解能をきめる。Photo. 1 は鉄合金試料をトリチウム電解チャージした試料表面に貼布したときの臭化銀粒子の均一性を調べる目的で液体乳剤 (Ilford L 4) を 2, 4, 8 倍に希釈して調べたものである。この写真から臭化銀粒子がほぼ均一に分布している 2 倍の希釈率が最適であることがわかる。定着は 15% のハイポによって処理すると丸味をおびた臭化銀粒子が観察され、⁷⁾ 繊維状のかたまりより分解

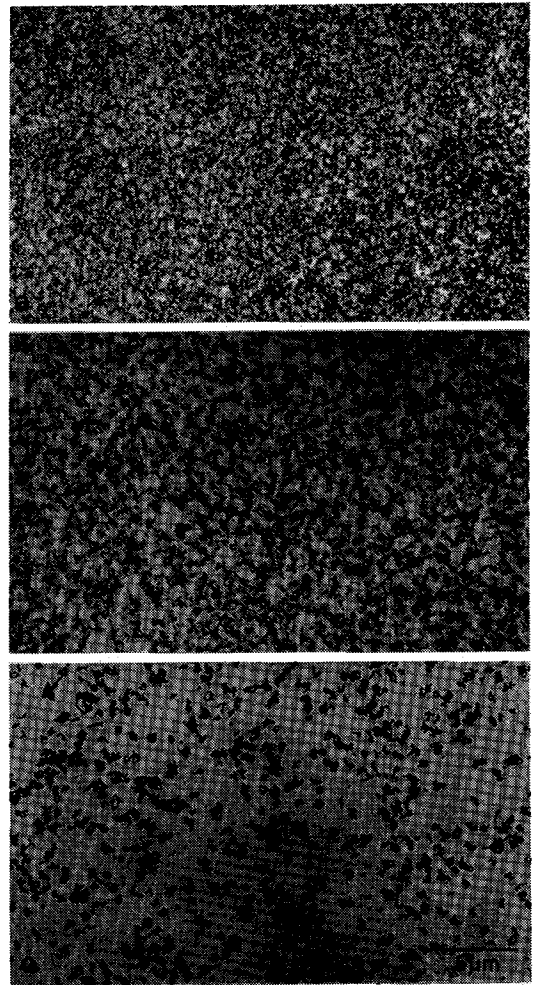


Photo. 1 Dilution rates in emulsion, twice(a), quadruple (b), octuple(c)

能がよい。そこで本実験では約 15% のハイポを用いて処理した。

研 究 速 報

3-2. 金属試料の電顕オートラジオグラフィ

生物試料ではほぼ確立されているが、金属たとえば本実験に用いる鉄合金試料は通常の現像・定着処理では酸化され薄膜とフィルム（乳剤膜）と重ねた透過電顕観察は困難である。特に鉄合金試料の場合は長い露出時間のうちに酸化がおこる。これは真空引きをした高純度窒素ガス雰囲気中で露光すると防止できることが実験的に明らかになった。また、一般の定着を使用している酸性水溶液 (PH 3) では試料が酸化されることがわかったが、約 15% (中性) 前後のハイポを用いれば酸化されないことが明らかになった。

不純物元素の多い鉄-燐合金の場合には 15% 前後のハイポおよび水洗のときに酸化されるが、含有量が微量の場合には酸化されにくいことが判明した。

3-3. 純鉄試料における観察

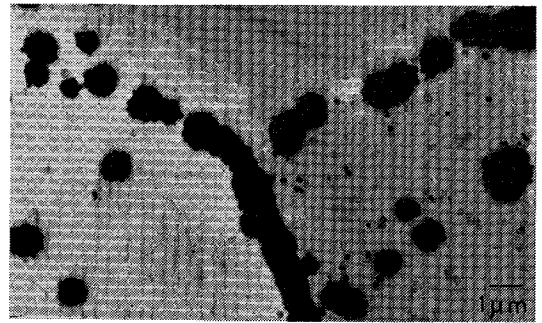
トリチウム・オートラジオグラフィによる鉄または鉄合金中のトリチウムトラップサイトは析出物と母相との界面や種々の格子欠陥などがあるが、これらは試料中の添加元素や不純物元素の種類や量に依存し、また熱処理によっても変化する。ここでは実験のはじめとして焼鈍状態の組織のもの同志を比較した。

Photo. 2 はレプリカ法によって観察された純鉄のトリチウム・オートラジオグラフである。このとき陰極電解チャージ後、1 日室温放置して 10 日間露光したものである。両者共 EPMA で観察したもので、(a) は SEM 像、(b) はこれを $AgLa_1$ で走査した銀粒子のみによるトリチウム・オートラジオグラフである。この写真から結晶粒界三重点付近にトリチウム捕捉サイトが見られ、銀粒子が不連続的に集積していることがわかる。二次電子像 (a) では点状の黒化像が認められているが、銀像では、銀粒子の集合であることが観察された。⁸⁾

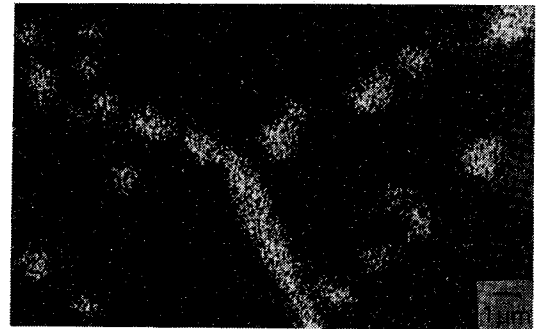
Photo. 3 は電解チャージ後 3 日間室温放置後 43 日露光したものである。写真は結晶粒界の位置がカーボン膜によって写し取られ、結晶粒界によって丸味をおびた銀粒子が観察されている。Photo. 4 (a) は銅メッシュですくい上げた試料を二次電子像で観察したもので、銅メッシュの一部が観察されている。Photo. 4 (b) は同一像を $AgLa_1$ で観察したものである。メッシュ像は消失してしまい、結晶粒界およびマトリックスにもトリチウムトラップサイトが観察される。

3-4. Fe-Ti 合金による観察

不純物元素 Ti は水素をよく捕捉する系として選んだものである。Photo. 5 はレプリカ法を用いた Fe-1.5 wt. % Ti 合金によるトリチウム・オートラジオグラフである。この場合の露出時間および電流密度はそれぞれ 10 日間、 10 mA/cm^2 である。この写真からトリチウムが結晶



(a)



(b)

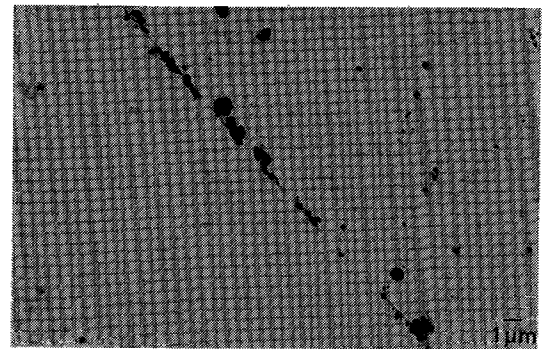
Photo. 2 Tritium autoradiography of pure iron, Replica Method. SEM image, $Ag(La_1)$ image

Photo. 3 Tritium autoradiography of pure iron, Replica Method.

粒界に沿って不連続的に捕捉されていることが観察される。これはチタンの水素化物が粒界および粒内に沿って生じているためと考えられる。Photo. 6 はチタンの析出物でその周りに強くトリチウムがトラップされている。飯島ら⁹⁾のまとめ上げた実験観察とほぼ同様の結果が見られた。

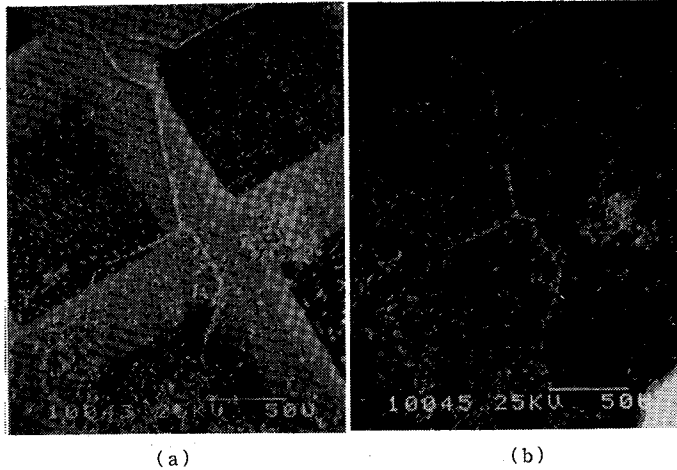


Photo. 4 Tritium autoradiography of pure iron, Replica Method. SEM image(a), $\text{AgI}\alpha_1$ image(b)

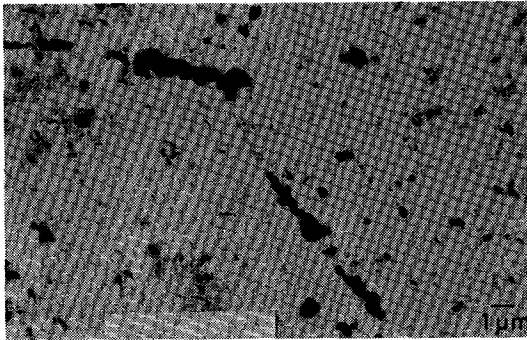
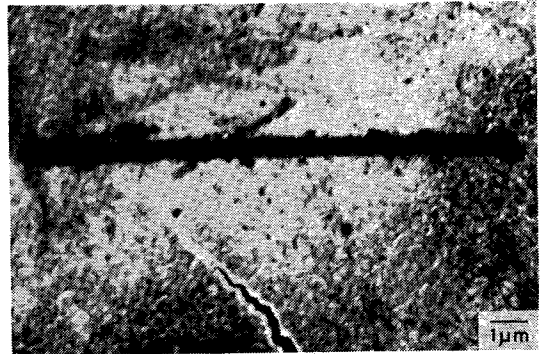


Photo. 5 Tritium autoradiography of Fe-Ti alloy, Replica Method.



Fe-1.5 wt.% Ti

Photo. 6 Tritium autoradiography of Fe-Ti alloy, Replica Method.

このように鉄または鉄合金試料のちがいによってトリチウムのトラップが異なり、純鉄の場合には結晶粒界、Fe-Ti 合金試料の場合には結晶粒界または析出物などにトラップされることが判明した。

以上、これらの観察結果を粒界脆化と関連させるには、不純物レベルを制御した詳細な研究が必要であることが示された。
(1984年1月17日受理)

参 考 文 献

- 1) I. Taguchi : Proceedings of Second JIM International Symposium on Hydrogen in metals, Minakami, Gunma Pref. Japan, 1979.
- 2) T. Asaoka, G. Lapasset Pass de C. Obiueira, M. Aucouturier, P. Lacombe ; Second International Con-

gress on Hydrogen in metals. 6/11/VI/1977 Paris-France

- 3) 斉藤秀雄, 野川憲夫, 浅岡昭夫, 石田洋一ら, 生産研究, 35, (1), 36~39, 1983
- 4) 水平敏知, オートラジオグラフィーの肉眼から電顕まで, 医歯薬品出版 kk 1978, 3, 5
- 5) J. P. Laurent and G. Lapasset ; International Journal of Applied Radiation and Isotopes. 24, 213~230, 1973
- 6) Э. РОДЖЕРС; АВТОРАДИОГРАФИЯ, АТОМЙЗДАТ, Москва, 1972
- 7) 石田洋一, 斉藤秀雄, 東大原子力研究総合センター, UTRCNK-13, 277~281, 1982
- 8) О. И. ЕПИФАНОВА, В. В. ТЕРСНИХ, А. Ф. ЗАХАРОВ; РАДИОАВТОГРАФИЯ, Москва, 1977.
- 9) 飯島嘉明, 平賀賢一 ; 日本金属学会会報 17(1)1978