

鋼中の水素挙動に関するトリチウム解析 (III)

—クロム・モリブデン鋼の電顕オートラジオグラフィ—

Tritium Analysis of Hydrogen Behavior in Steels (III)

—Electron Microscopic Autoradiography on Cr-Mo Steels—

浅 岡 照 夫**・斎 藤 秀 雄*・野 川 憲 夫***
森 川 尚 威***・石 田 洋 一*

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

1. はじめに

鋼中の水素挙動は他元素のそれと比較して検出手段にとぼしいことが大きな問題である。われわれは水素挙動のトレーサとしてトリチウム (^3H) を用い、電顕オートラジオグラフィや液体シンチレーションカウンターによる放出測定など、ほかの方法では期待できない観察・測定を行ってきた。¹⁾ 電顕オートラジオグラフィに関しては、これまでに純鉄や鉄合金についていくつかの観察報告があるが^{2), 3)}、実用鋼では水素トラップの挙動に関するデータがまだまだ積み上げられなければならない。これらは鋼中の水素の挙動に関連した現象の解明に有効な知見を与えるものと考えられる。前々報¹⁾には鋼中に陰極チャージにより導入されたトリチウムの放出、残留に関する基礎的データを報告した。本報では第3報とし電顕オートラジオグラフィを行うにあたっての問題点を整理する。本報の試料として SCM 435 を選んだのは、この系統の材料が水素環境下で压力容器等に使用され、熱処理組織中での水素の挙動が問題となっているためである。

2. 実験方法

(1) 試料調製：市販の SCM 435 (0.33 % C, 1.0 % Cr, 0.25 % Mo) を用い、つぎの3種類の熱処理により組織を変えた。

890°C, 30分保持後水焼入れ、焼入れ後それぞれ300°Cで30分、および600°Cで30分焼き戻した。

オートラジオグラフィの試料はレプリカ法やX線マイクロアナライザー (EPMA) による場合は10×10×1 mmのものを用い、薄膜法の場合には2.8φ×0.15 mmの薄片をジェット研磨により仕上げて用いた。

(2) 電顕オートラジオグラフィ：試料のトリチウム陰極電解チャージは0.1 Ci/ccのトリチウムを含む1 N NaOH 溶液中で、電流密度5 mA/cm²、2時間の条件で

行った。

原子核乳剤として ILFORD-L4 を用い、2倍の稀釈率でワイヤーループ法により単分子層膜を試料にかけた。露出は-20°Cで約30日間行い、Kodak D19で現像をしている。

(3) トリチウム放出測定：前報¹⁾ではオートラジオグラフィの露出条件を決めるために、チャージされた試料からのトリチウムの放出測定を行ったが、この放出過程は詳細に調べると材料中の水素挙動に関してオートラジオグラフィ結果と相補う情報を与える。ここではオートラジオグラフィと同じ条件でチャージした後、室温での放出過程を測定した。チャージした試料はジオキサン系シンチレーター10 ccを入れたバイアル中に移し、液体シンチレーションカウンターにて連続測定した。

3. 観察結果および考察

今回解析したクロム・モリブデン鋼の水素による脆化感度は低温焼戻し (<300°C) 組織および焼入れ組織で最も高く焼戻し温度が高くなるにつれ感度が低下した⁴⁾が、破面を観察すると苛酷な環境下での脆化材では旧オーステナイト粒界あるいはマルテンサイト・ラスに沿った割れがほとんどであり、また細長く伸びた介在物からの割れも見られている。このことからすると脆化のどの時点 (亀裂発生、伝播…) に効いているかは別として、これらの場所への水素の集積のあることが予想されている。分解能の最も低いマイクロアナライザーによるオートラジオグラフィで観察した場合、焼入れ材の旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトラス界面らしき場所に銀粒子が集積しているのが認められ、これは Ag-La₁ 線による X 線像によっても確かめられるが (Photo.1), レプリカ法、薄膜法オートラジオグラフィでさらに明瞭に確認できた (Photo.2, 3)。レプリカ・オートラジオグラフィによればさらに、焼戻し析出物の界面および MnS 系介在物とマトリックスの界面にも水素の集積が観察された (Photo.4)。

* 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

研 究 速 報



(a) SEM image (b) Ag-L α_1 image

Photo.1 Microanalyser Autoradiography of SCM 435 (as quenched)

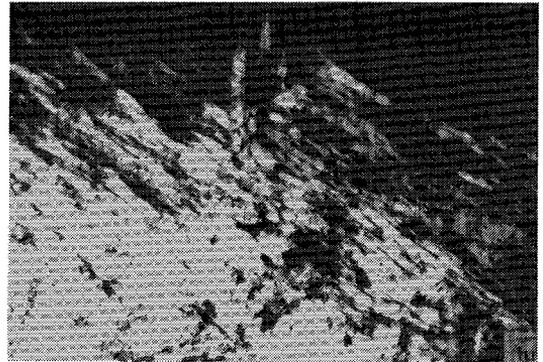


Photo.3 Thin foil transmission autoradiography of SCM 435 (as quenched)

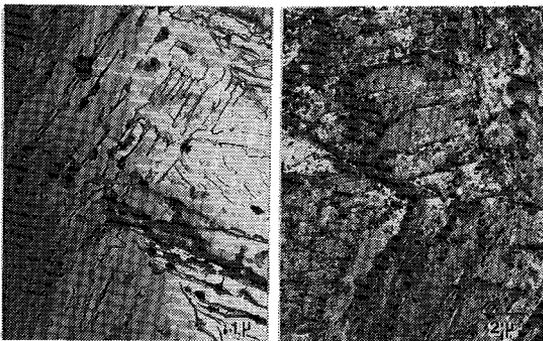


Photo.2 (a)(b) Replica autoradiography of SCM 435 (as quenched)

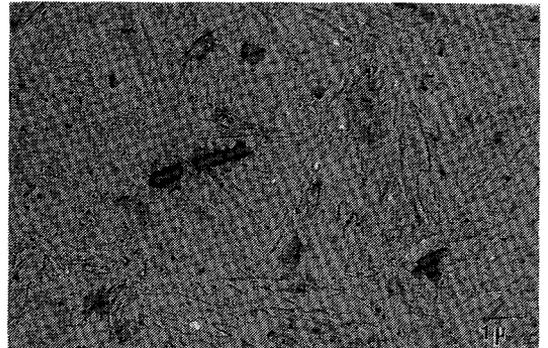


Photo.4 Replica autoradiography of SCM 435 (tempered at 300°C)

しかし旧オーステナイト粒界に関してはPの偏析の少ない材料では、このトラップは見られないという報告もあり、⁴⁾界面での偏析元素と水素の反応の問題を検討する必要がある。また粒界の方位差が水素の偏析に影響を与える可能性もあって、これらについては次報にて報告する予定である。焼戻し析出物では、低温焼戻しで出てくる細かな整合性のある析出物の周囲には水素のトラップが見られず焼戻し温度が高くなって析出物サイズがある程度大きくなるとトラップが見られるようになる。析出物へのトラップに関しては、析出物-マトリックス界面の整合歪みが問題になるのか、あるいは析出物と水素との間に化学的な反応があるのか明らかではないが、Fe-Ti材等で細長い針状あるいは板状の析出物へのトラップが界面に均一にはついていないこと³⁾などからみると前者の可能性が考えられる。MnS 介在物-マトリックスの界面は大きく剝離したような状態であることが多く、この場合のトラップは、その隙間に水素がたまった状態であろう。

電顕オートラジオグラフィにより観察できるのは、操作過程からみてチャージ後 70 時間くらいまでの間に試料から脱けてしまう拡散性および弱いトラップのトリチ

ウムを除いた、試料中に比較的強くトラップされているトリチウムの分布である。現在、水素による割れ形成に影響するのは転位と水素との動的な作用であろうという考え方の方向に向かっているが、オートラジオグラフィで検出されるのは静的な状態であって動的な反応を検出するのはこの方法では難しいと思われる。ただしオートラジオグラフィによる強いトラップの観察を放出過程の測定と組み合わせることにより、試料中に導入された拡散性水素と非拡散性水素とを定性的にも定量的にも分離して把握し、それらの性質を知ることはできる。高い表面圧にさらされている条件下では拡散性水素が常に供給されると考えられるが、あまり厳しくない条件下では拡散性水素はほとんど脱けていると考えてよい。

電解チャージ後室温で脱けてしまうトリチウムはオートラジオグラフィにはかからないが、放出過程は測定できるからこれらの性質を推測することができる。放出曲線の両対数をとってみると Fig.1のごとく焼入れ材、焼戻し材いずれもチャージ後 120 分前後を境にして 2 つの傾きの領域にわかれている。すなわち放出率の高い第 1 ステージと、放出率が急激に低下する第 2 ステージとである。これは拡散性のトリチウムが第 1 ステージである

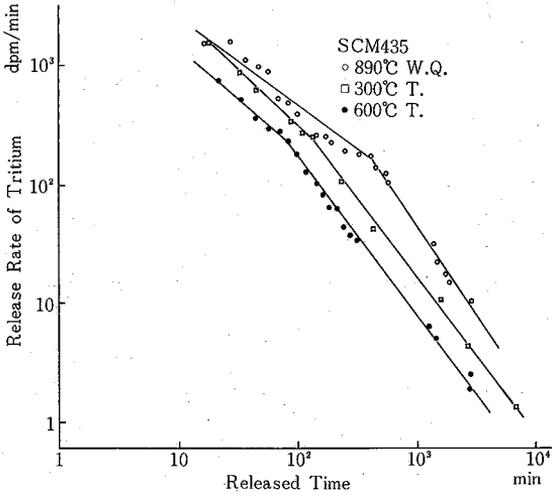


Fig.1 Tritium release characteristics in heat treated SCM 435

程度脱けてから、試料内の平衡圧が低くなった時点で何らかのサイトからのトリチウムの離脱が起こっているものと解釈できる。この第2ステージに寄与しているのが転位あるいは微小なボイドのようなトラップサイトから離脱したトリチウムであるのかどうかははっきりしないが、熱処理を変えた場合でもまた試料厚みを変えた場合でも、この傾斜がほとんど変わっていないことから、同一種類のサイトから出ていると見られる。ここで600°C焼戻し材に20%圧延を行った後放出過程を調べてみると、Fig.2に見るように第2ステージの傾斜が上がっていることから、このステージに対して転位および転位ループと反応したトリチウムが影響している可能性が大きい。70時間室温放置後オートラジオグラフィ操作を行った場合、密に堆積した転位やC、N等で固着されたと考えられる転位を除くと転位は必ずしも強いトラップを示さないことを合わせてみると、この放出第2ステージで転位からある程度のトリチウムが脱け出しているものと考えて良いようである。

4. 電頭オートラジオグラフィとその問題点

(1) 電頭オートラジオグラフィ操作上の問題点

電頭オートラジオグラフィの操作の詳細については、これまで報告したが、^{2),6)}最初はレプリカ透過法から始められ、バルク試料-走査電頭法、薄膜透過法と移ってきておりそれぞれに長所、短所がある。

レプリカ法はトリチウムをチャージした試料上に蒸着膜、乳剤を重ね、露出・現像した後に蒸着膜および乳剤を剝離して電頭観察するものであり、分解能や組織との対応は良好と言えるが、チャージした試料に蒸着膜をつけて再び剝離するという操作の間にオートラジオグラフ

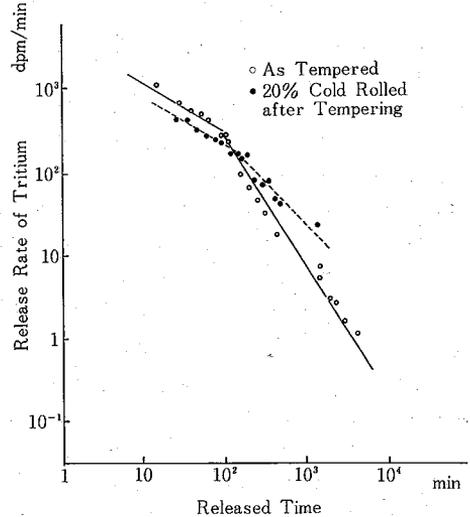


Fig.2 Effect of cold rolling on tritium release characteristics in SCM 435 (tempered at 600°C)

ィを損なう各種の問題点がある。また、後述するごとく露出期間中に試料内部からトリチウムが拡散して出てくる影響を配慮しなければならない。

走査電頭またはマイクロアナライザによる方法では、チャージした試料上にコロジオン膜および乳剤膜をのせて露出・現像した後、バルクの試料ごと直接観察するので剝離操作にともなう生ずる問題はなくなる。またマイクロアナライザではほかの元素も測定できるから、現像された銀粒子とそれ以外の酸化物等との区別が容易につけられるという利点もある。ただし、どちらも内部組織との対応がつけにくいことと、レプリカ法と同じく露出期間中の試料内部からのトリチウムの拡散を考えに入れなければいけないことがあげられる。

薄膜法ではあらかじめ薄くした試料にトリチウムをチャージし、その上にコロジオン膜、乳剤をのせて露出・現像し超高压電頭で観察するので、分解能および内部組織との対応は十分であるし、バルク試料のように内部からトリチウムが拡散滲出する影響も小さく最も良い方法と言えるが、試料を観察にもってゆくまでの操作が難しくまた薄膜試料はバルク試料とちがって露出時間が長いという欠点もあり、これまで十分な結果が得られなかった。現状では観察目的に応じてこれらを組み合わせ、お互いの結果を補うことが最良と思われる。

(2) 電頭オートラジオグラフィの原理上の問題点

上には電頭オートラジオグラフィの操作上の得失をいくつか挙げたが、それとも関連してこの方法の本質的な問題点をいくつか考えておかなければならない。

(a) 同位元素効果：電頭オートラジオグラフィで観

研究速報

観察されるトリチウムの挙動は水素のそれとは同じではない。たとえば拡散現象に関しては同位元素の拡散係数の比は、それぞれの質量の平方根の比で理論的には表される。水素とトリチウムの場合にはこの比は $1/\sqrt{3} \approx 0.6$ ということになる。電頭オートラジオグラフィ操作上で拡散係数の違いが問題となる例としては、チャージ時間に対して試料中の水素およびトリチウムが飽和に達する時間がどれほどかといったことであろう。これは時間を長めにとるような方策で対応できる。またオートラジオグラフィはその操作上長時間トリチウムを放出させた後露出を行うので、観察されるのは拡散性ではなく試料中に残留する非拡散性のトリチウムであることが多いため、この拡散係数の違いは実際のオートラジオグラフィの上ではあまり問題にならない。これに対し最近、鉄中の格子欠陥のトラップ作用で水素と重水素の間には結合エネルギーに差があるという報告があり⁷⁾注目されるが、しかし試料中にチャージされた水素と重水素の温度と放出量を質量分析で調べた結果では両者の挙動はほとんど重なっており、⁸⁾トリチウムを用いてもトラップサイトの確認に関しては水素の挙動との違いは無視できると考えられる。

(b) 試料内部から拡散してきたトリチウムによる黒化：電頭オートラジオグラフィ写真上に見られる銀粒子による黒化が、トラップされたトリチウムからの β 線によるものでなく露出期間中に内部から拡散してきたトリチウムによるものかどうかは、前報¹⁾に述べた実験方法を用いて試料表面近傍に残留してオートラジオグラフィに寄与するトリチウム量と、内部から拡散してきて放出されるトリチウム量とを比較すれば判断できる。トリチウムを含む溶液中で陰極チャージした試料のチャージ後のトリチウム放出過程を見てみると、鉄系合金ではいずれも放出量は時間とともに急激に減少し70時間後で $10^{-2} \sim 10^{-3}$ のオーダーに落ちてゆく。拡散性トリチウムの大部分および一部の弱いトラップからのトリチウムはこの間に試料から出てしまうと考えられる。オートラジオグラフィの操作過程でチャージ後70時間程度試料を放置してから乳剤をかぶせるのは、これらの拡散性トリチウムをオートラジオグラフィ中に取り込まないことを意味する。

SCM 435 の試料を例にとって、チャージして70時間後から始まる20日間の低温での露出期間中に試料から放出される全トリチウム量を放出特性曲線から概算した。一方長時間放出の終わった試料を溶解して残留トリチウム量を測定し、そのうちオートラジオグラフィに寄与する表面近傍(鉄中のトリチウムの最大飛程を考慮

0.9 μm 以内)に分布する量を概算して、この両者の比をとると後者が数倍から10倍程度多い結果となる。よってバルク状の試料を使用するレプリカ法や走査電頭、マイクロアナライザによるオートラジオグラフィでも、トラップサイトの確認自体には問題はないものと考えられる。薄膜法の場合には試料全体のトリチウム量が少なくなるが、内部から放出されるトリチウムの部分は無視できる。

(c) 表面効果：オートラジオグラフィの解釈にあたって、チャージによる腐食やその付着物があつたり表面になんらかの層が形成されていて、本来の内部のトリチウム分布状態を表していないという恐れが、バルクの試料を用いる場合には出てくる。特に後者の表面層に関してはまだ十分な検討がなされているとは言えない。しかしオートラジオグラフィ操作にあたって十分な時間チャージを行った後、表面研磨をして乳剤をのせた場合と表面に直接乳剤をかけた場合とで、オートラジオグラフィに少なくとも定性的には顕著な差は見られていない。チャージの際の腐食や酸化による偽像の問題は、液組成を選ぶこととマイクロアナライザで表面状態を調べランク・テストを行うことでチェックできる。

5. ま と め

以上、水素環境下での脆化が問題となっているクロム・モリブデン鋼についての実験結果を解析し、これをもとに電頭オートラジオグラフィを行うにあたっての問題点をまとめた。オートラジオグラフィ観察と放出過程の測定を組み合わせるにより、拡散性と非拡散性水素を分離し、どのような組織と水素とが反応しトラップサイトとして働くかが確かめられた。

(1984年1月24日受理)

参 考 文 献

- 1) 斎藤, 野川, 浅岡, 森川, 佐藤, 石田: 生産研究, 35(1983) p.36
- 2) J.P. Laurent, G. Lapasset: Int. J. of Applied Radiation and Isotopes, 24 (1973) p.213
- 3) T. Asaoka, G. Lapasset, M. Aucouturier, P. Lacombe: Corrosion NACE, 34 (1978) p.39
- 4) A.M. Brass, M. Aucouturier: Proc. 3rd Int. Congr. on Hydrogen and Materials, Paris (1982) p.863
- 5) T. Asaoka: Trans. JIM, 21 (1980) suppl. p.161
- 6) 斎藤, 浅岡, 野川, 森川, 佐藤, 石田: 第19回理工学における同位元素研究発表会要旨集 (1982) p.45
- 7) 永野, 林, 大谷, 一色, 井垣: 日本金属学会誌, 45(1981) p.178
- 8) I. Taguchi: Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Minakami (1979) p.225