

討28 トリチウムによる鋼中の水素挙動の研究

東京電機大 浅岡照夫 東大生研 斎藤秀雄
東大RIセンター 野川憲夫 森川尚威 東大生研 石田洋一

1 緒言

水素による脆化促進現象の解明のため、鋼中の水素の挙動に関しては様々の手法を用いた研究がなされている。我々はトレーサとして ^3H を用い、その特性を利用して他の手法では期待出来ない観察・測定の結果を得てきた。ここではその手法のあらましを述べいくつかの結果をまとめて ^3H を使用する手法の有効性や限界について考察する。

2. トリチウム放出過程の測定と電顕オートラジオグラフィ

^3H を利用するメリットの1つは β 線カウンタにより試料より放出されるかなり微量の ^3H の動きまで長時間にわたって追うことが出来る点であり、もう1つは β 線の写真感光特性から試料中に含まれた ^3H の分布状態の直接観察が出来る点である。

2-1) トリチウム放出過程の測定とその問題点

チャージされた試料からの ^3H の放出過程の測定は、チャージ後試料から脱け出してしまう拡散性の ^3H と長時間にわたって試料中に残留する非拡散性の ^3H とを分離するという意味においても重要である。液体シンチレーションカウンタによって微量の ^3H の放出を長時間測定することが出来るが、この測定法として2通りがある。1つはチャージした試料を直接シンチレータに浸漬し時間毎の変化を液シンで測定する方法、もう1つはガラス管中に試料を置きキャリアガスを流して一定時間内に試料から出た ^3H をコールドトラップに捕集しそれを液シン測定する方法である。低温や高温での放出を測定する場合はこの同位測定法を用いる。室温では連続測定が容易な直接浸漬法が有利である。同一条件の試料についてこの2つの方法で測定したところ全く差がなかった。

一方チャージ後長時間 ^3H を放出させた後もなお試料中に残留している ^3H の量を知るためには試料を溶解する必要はあるが、我々は次の様な方法で測定を行っている。試料は He キャリアガス中で HNO_3 溶液を用いて溶解し、溶解した液は反応フラスコに貯め溶解時に出てくるガスは吸収管及びコールドトラップで捕集する。反応フラスコ中の溶解液はアンモニアを加えて中性とした後濾過し、濾過液にシンチレータを加えて液シン測定する。また吸収管及びコールドトラップに捕集された分も同様にシンチレータを加えて液シン測定を行ない、これらを合計して残留 ^3H 量とする。この放出 ^3H 測定及び残留 ^3H 測定は単に各試料の拡散性、非拡散性 ^3H の割合を知るというだけでなく、次に述べるように電顕オートラジオグラフィの意味の解釈の基礎ともなっている。

2-2) 電顕オートラジオグラフィとその問題点

試料中の ^3H の分布状態を直接観察するにはオートラジオグラフィ(以後ARGと略す)の手法を用いるが、微細組織と ^3H の対応の観察のためには電顕レベルの分解能が不可欠である。電顕ARG操作の詳細についてはこれまでの報告に⁽¹⁾⁻⁽³⁾中ずるが、基本的には H と共に ^3H を含む試料に原子核乳剤の単分子層膜をかぶせ、特定の組織に集合した ^3H からの β 線で感光した Ag 粒子を組織と共に電顕観察することによって特定のトラップの種類及びその分布を知ろうというものである。この手法には次のような問題点がある。

(i) 同位元素効果

ARGで観察される ^3H の挙動は H のそれと正確には同じではない。例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わされ、Hと³Hに関する実験値は理論値に近いという結果が得られている⁽⁴⁾。またARFは長時間³Hを放出させた後露出を行なうので、観察されるのは拡散性の³Hではなく試料中に残留する非拡散性の³Hであることが多い。最近、鉄中の格子欠陥のトラップ作用でHと³Hの間には結合エネルギーに差があるという報告が⁽⁵⁾あり注目されるが、しかし試料中にチャージされたHと³H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殆んど重なっており⁽⁶⁾、³Hを用いてもトラップ・サイトの確認に関してはHの挙動との違いはないと考えられる。たゞARFと放出分析から定量的にトラップエネルギーを求めよう場合には差が問題となってくるであろう。

(ii) 内部から拡散してきたトリチウムによる黒化

ARF写真上に見られるAg粒子の黒化がトラップされた³Hからのβ線によるのではなく露出期間中に内部から拡散してきた³Hによるものかどうかは、前節の実験方法を用いて、試料表面近傍に残留してARFに寄与する³H量と内部から拡散してきて放出される³H量とを比較すれば判断出来る。0.2 Ci/cm²の³Hを含む1N NaOH溶液中で5mA/cm²、2Rの条件で陰極チャージをした試料(SCM435 W.Q.材, 純鉄, Fe-Ti合金: 10×10×1.5mm)のチャージ後の放出過程をプロットしてみると、図1のようにいずれの試料も

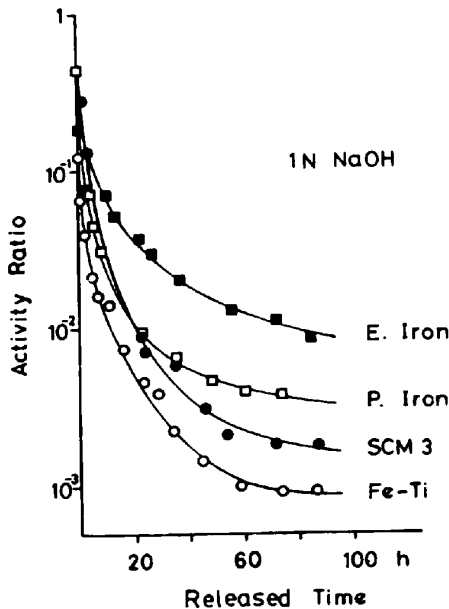


図1 チャージ後の³H放出過程(I)

チャージ終了直後から放出量は急激に減少し、70R後で $1/10 \sim 1/10^2$ のオーダーに落ちて飽和してゆく傾向を示している。拡散性³Hの大部分及び一部の弱いトラップからの³Hはこの間に試料から出てしまうと考えられるが、ARFの操作過程でチャージ後70R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³HをARF中に取り込まないことを意味する。チャージして70R後から始まる15日間の露出期間中に試料から放出されるトータルの³H量を図1の曲線から概算してみると、露出中の温度は-20℃～-30℃であるので内部からの拡散による放出は1オーダー～2オーダー落ちていると考えてSCM435の場合で $8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}$ の値である。一方、試料を溶解して測定した残留³H量は次の通りである。

表1. 試料中の残留³H量

試料	チャージ後経過時間	溶解液中のactivity	エマルジョン中のactivity
SCM435	63 (day)	$4.4 \times 10^{-3} (\mu\text{Ci/g})$	$5.0 \times 10^{-4} (\mu\text{Ci/g})$
純鉄	21	2.4×10^{-3}	1.0×10^{-4}
Fe-Ti	25	7.4×10^{-3}	9.0×10^{-5}

この残留³H量のうちARFに寄与するのは、³Hの鉄中での最大飛程を考えると表面から0.9μmの距離範囲内に分布しているものだけと考えなければならぬ。ここで液シン測定開始時のカウント量はこの表面近傍に存在する³Hのactivityであると考慮されるので、これを時間に対してプロットしてみると図2のように露出期間中におけるactivityはSCM435で $3 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}$ (cpmより換算)程度であることがわかる。これがARFに直接関与する³Hの量ということになり、拡散により放出される量より数倍程度多い。また実際にチャージ直後の試料を-60℃～-70℃に冷却して放出³H量を測定してみると、拡散係数の低下割合から予想されるよりも近い放出しか測定されず、両者を比較するとARF乳剤の黒化に対し露出期間中に内部から拡散してきて寄与する³Hの量は少ないと考えてよいであろう。よってバルク状の試料を焼くレアリカARFやSEM, EPMAによるARFでもトラップ・サイトの確認に問題はないものと考えられる。薄膜ARFの場合には試料全体の³H量が少なくなるが、内部から放出される³Hは無視出来るであろう。定量的な問題に関しては、操作過程で起る傷痕を抑えまたARFに寄与する表

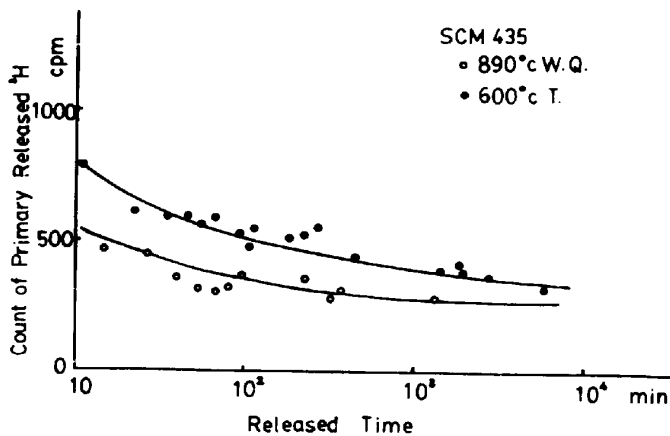


図2 チャージした試料表面の液シムカウント値

は言えない。しかし ARG 操作にあたって充分な時間チャージを行な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 ARG に顕著な差異は見られていない。チャージの際の腐食や酸化による傷痕の問題は液組成を選ぶこと、また EPMA で表面状態を調べブランクテストを行うことでチェック出来る。

3. 放出測定及び ARG がもたらすもの

3-1) 拡散性水素と非拡散性水素の分離

電頭 ARG によって観察出来るのは前述の操作過程からもわかるように、チャージ後 70R 位までの間に試料から脱けてしまう拡散性及び弱いトラップの ^3H を除いた、試料中に比較的強くトラップされている ^3H の分布である。現在、脆性の問題となるような材料でその脆化機構に直接関与するのは転位などと反応する比較的動き易い水素であろうという考えの方向に向かっているが⁽⁸⁾、ARG でその反応を検出するのは特別な場合を除いて難しいと思われる。ARG の特長である強いトラップの観察という点からすれば、これらを拡散性水素から定性的にも定量的にもまき分離して把握しそれらの性質を知ることでより、例えば最も強いトラップサイトが均一分布している場合の脆性への動き方を見るというような点での貢献が可能であろう。

一方、放出過程測定からは拡散性 ^3H と非拡散性 ^3H の割合を知ることが出来るが、この過程を詳細に見

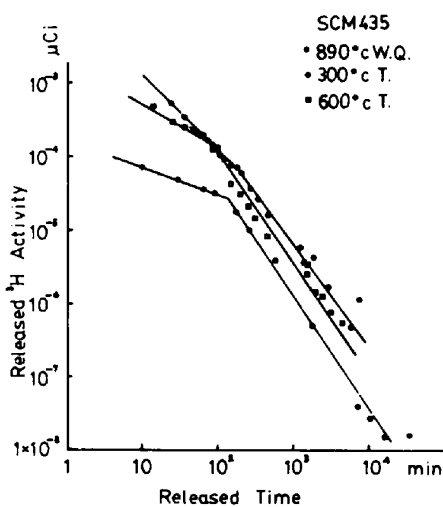


図3 チャージ後の ^3H 放出過程(II)

面の activity のレベル昇がわかれば、多数の試料を統計的に処理することにより各種のサイトに集まる ^3H の濃度やトラップサイトの結合エネルギーの強弱についての情報を得ることが可能である。

(iii) 表面効果

ARG 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ったり表面に何らかの層が形成されていて本来の内部の ^3H 分布状態を表わしていないという恐れがある。特に著者の表面層に関しては未だ充分な検討がなされていると

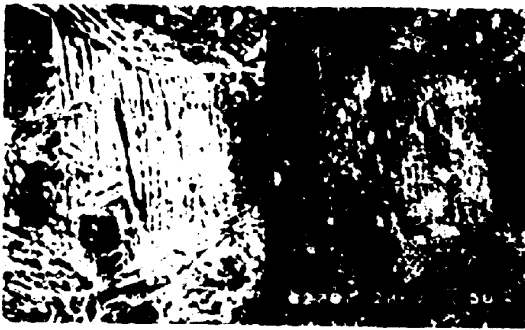
てみると図3に示す如く両対数をとった時の傾きが2つの領域に別かれ、またその傾き自体も組織によって変化する傾向が見られる。これら拡散性 ^3H 及び弱いトラップの ^3H についてさらに詳しい検討が必要である。

3-2) トリチウムのトラップサイト

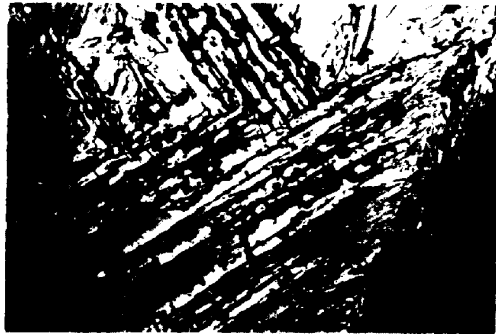
これまでに Fe-Ti 合金などで粒界や種々の形状・組成の析出物算入の ^3H の集合が確かめられ、粒界ではその性質によって同一試料中でもトラップのされ方が異なり、析出物では形状・組成によりやばりトラップの様子が異なること昇が直接観察されている。

この Ti を含む細かい析出物は無害なトラップサイトであって、マトリックスへの均一な分布は脆化を押し退けると言われており⁽⁹⁾、これと同様な考え方は実用鋼中の介在物の形状を制御して脆化を軽減するという方向でもとられている。

実用鋼では特に焼入れ焼戻し処理をした SCM 435 について、



(a)



(b)



(c)

写真1. マルテンサイト・ラスへのPHトラップ
(SCM435, 890°C焼入材)

- (a) EPMAによるARG
左はSEM像, 右はAgのL_α線像
- (b) レオリカ ARG (x3000)
- (c) 薄層 ARG

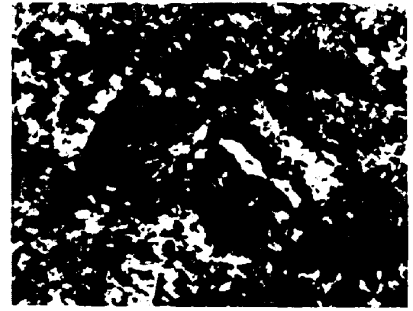


写真2 MnS介在物へのトラップを示すレオリカ ARG
(SCM435, 600°C焼入材) (x3000)

そのトラップ挙動が調べられてきた。焼入材ではマルテンサイト・ラス界面や旧オーステナイト粒界に沿ってPHのトラップが見られるが(写真1), 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⁽⁹⁾, 界面での偏析元素と水素との反応の問題を検討する必要がある。現在我々はこの方向に沿ってFe-C-P系合金のARG観察を進めている。

焼入材では成長した炭化物にPHトラップが見られ, またどの材料でも長く伸びたMnS介在物は顕著なトラップを示すことがわかっている。(写真2) チャージにより試料に導入された非拡散性の水素の量はトラップサイトの数によって変化するのであり, それは従来よりのガス分析による測定からも示されるが, このようなARGによるトラップ分布の観察から各種のサイト別のトラップ量の比較が可能である。

文 献

- (1) T. Asaoka, M. Aucouturier, P. Lacombe : Corrosion-NACE, Vol.34(1978)39
- (2) M. Aucouturier, G. Lapasset, T. Asaoka : Metallography, Vol.11(1978)5
- (3) 飯島, 平野 : 日本金属学会報, Vol.17(1978)42
- (4) 飯島, 平野 : *ibid*, Vol.14(1975)599
- (5) 永野, 林, 大谷, 一色, 井垣 : 日本金属学会誌, Vol.45(1981)178
- (6) I. Taguchi : Proc. 2nd JIM Int. Symp. on 'Hydrogen in Metals', Minakami (1979) 225
- (7) T. Asaoka : *ibid*, 161
- (8) 南雲 : 日本金属学会報, Vol.21(1982)672
- (9) G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein : Carnegie Mellon Univ. Technical Report, No.036-099-5
- (10) A.M. Brass et al. : Proc. 3rd Int. Congr. on 'Hydrogen and Materials', Paris (1982) 863