

高強度鋼のトリチウムオートラジオグラフィ

花田, 人士
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

中嶋, 英彦
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

佐々木, 新治
核燃料サイクル開発機構 | 九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

早川, 正夫
物質・材料研究機構材料研究所

他

<https://doi.org/10.15017/16653>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 24 (1), pp.9-14, 2002-06. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：



高強度鋼のトリチウムオートラジオグラフィ

花田 人士^{*1}・中嶋 英彦^{*2}・佐々木 新治^{*3}

早川 正夫^{*4}・坂本 寛^{*5}・杉崎 昌和^{*5,†}

(平成14年3月31日 受理)

Tritium Autoradiography of High Strength Steel

Hitoshi HANADA, Hidehiko NAKASHIMA, Shinji SASAKI,
Masao HAYAKAWA, Kan SAKAMOTO and Masayasu SUGISAKI

[†]E-mail of corresponding author: sugistne@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

The hydrogen distribution in high strength steel was observed by making use of tritium microautoradiography. The obtained results were related to the tempered martensitic structure. Hydrogen atoms were accumulated beside cementite on the boundaries of lath, block, packet and the prior γ grain boundaries. They were also accumulated beside cementite precipitated inside the laths. They were also accumulated anisotropically around the MnS inclusions and on the block boundary near the MnS inclusions.

Key words: *Tritium, Autoradiography, High strength steel, Tempered martensite, JIS-SCM440, Delayed fracture, Hydrogen, Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)*

1. 序 論

近年、建造物の大型化に伴い鉄鋼材料を高強度化するため、種々の研究がなされている。高強度の鉄鋼材料には、「遅れ破壊」と呼ばれる荷重が付加されてからある時間経過後に突然脆性破壊が生じる問題があり、その克服が求められている。この現象に関しては鋼中を室温で拡散しうる拡散性水素の拡散・集積が密接に関係していると考えられており、鋼中の水素の定量的分析とともに、鋼中の水素の分布状態を明らかにすることは遅れ破壊の発生機構を解明する上で不可欠である。しかし、鋼中の水素は微量であり拡散速度も速いため現段階では水素の分布状態の十分なデータは得られていない。

鉄鋼材料中の水素の分布状態を知る方法としては、二次イオン質量分析法、水素マイクロプリント法、トリチウムオートラジオグラフィなどがある。二次イオン質量分析法¹⁾は、高強度鋼のような微細な組織に対応可能な空間分解能が得られず、水素マイクロプリント法²⁾については、高い空間分解能を有するといわれて

いるが未だ高強度鋼における報告例²⁾³⁾は少ない。一方、本研究で用いたトリチウムオートラジオグラフィは、高い解像度を有し、鉄鋼材料の微細な組織との対応が可能であり、また液体窒素温度で露光することによって室温で拡散しうる、いわゆる拡散性水素の存在位置を観察できる有効な方法である⁴⁾⁵⁾。トリチウムは低エネルギーの β 線（最大エネルギー18.6keV、平均エネルギー5.7keV）を放出するので、その分布をオートラジオグラフィにより高い分解能で知ることができる。マイクロオートラジオグラフィでは、トリチウムを含む試料の表面に粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細なAgBr粒子を含む乳剤膜を塗布し、トリチウムからの β 線に感光した銀粒子の分布よりトリチウムの分布を知る。このとき、銀粒子を試料に密着させたままその分布を観察することにより、試料の微細組織とトリチウムの分布の関係を知ることができる。高強度鋼のトリチウムオートラジオグラフィは過去に報告例⁶⁾⁷⁾もあるが、遅れ破壊と関係の深い拡散性水素と高強度鋼の微細組織との対応については、ほとんど明らかになっていない。

本研究で用いた代表的な高強度鋼であるJIS-SCM440鋼は、通常焼入れ焼もどし処理を行うことにより、焼もどしマルテンサイト組織を有している。この組織の模式図をFig.1に示す。この組織は、組織の最小単位であるラス、同じ結晶方向と晶へき面を持つ

^{*1} 先端エネルギー理工学専攻博士課程

^{*2} 先端エネルギー理工学専攻修士課程

^{*3} 先端エネルギー理工学専攻修士課程
(現在 核燃料サイクル開発機構)

^{*4} 物質・材料研究機構 材料研究所

^{*5} 先端エネルギー理工学専攻

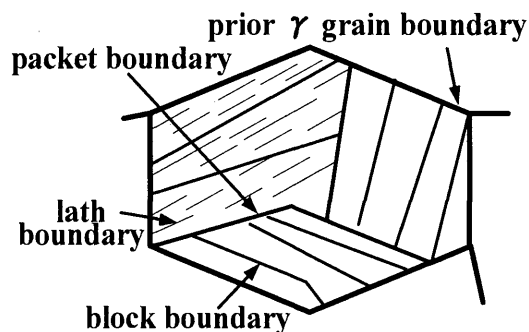


Fig.1 Schematic drawing of the construction of lath martensitic structure within a prior austenite grain.

ラスの集合であるブロック，同じ晶へき面をもつブロックの集合であるパケット，数個のパケットに分割された旧 γ 粒から構成されており，ラス境界，ブロック境界，パケット境界，旧 γ 粒界上には焼もどしによって析出したセメンタイトが存在している．早川ら¹⁰⁾によるとJIS-SCM440鋼の焼もどしマルテンサイト組織は，ブロックの平均幅が $0.61\mu\text{m}$ と非常に微細であり，本研究で用いたトリチウムオートラジオグラフィを用いることなしに，水素の分布と組織との対応をとることは不可能である．

本研究では，JIS-SCM440鋼試料中へのトリチウムのチャージは試料を室温で塩酸中に浸漬することによって行い，トリチウムオートラジオグラフの作製は液体窒素温度で露光することによって行った．

2. 実験

2.1 供試材

供試材として新日本製鐵鉄鋼研究所より提供された，代表的な高強度鋼であるJIS-SCM440鋼棒材を用いた．化学成分をTable1に示す．この棒材は焼もどしマルテンサイト組織を有しており，引張り強さは1372MPa，マイクロビッカース硬さHv(2.94N)は417であった．この棒材を $\phi 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ のディスク状に加工して試料とした．

2.2 組織観察

JIS-SCM440鋼の組織を観察するために試料表面をSiC研磨紙で研磨し，バフ研磨を施して鏡面仕上げとした．観察面としては，3%ナイトール液で5s間エッチングした面と，旧 γ 粒界を現出する目的でピクリン酸

Table1 Chemical composition of JIS-SCM440 steel(mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.40	0.21	0.79	0.01	0.02	1.20	0.21

飽和水溶液に界面活性剤を加えたもので3.6ks間エッチングした面を用意した．これらのエッチングを施した試料を，電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した．

2.3 トリチウムチャージ

Fig.2にトリチウムチャージに用いた装置の模式図を示す．試料を 370TBq/m^3 のトリチウムを含む0.1N HCl水溶液へ室温で3日間浸漬し，試料にトリチウムを導入した．この装置は大きく分けて反応槽とトリチウムトラップ系に分けられる．反応槽は透明のパイレックスガラス製で，その周囲はガラス管保護のため樹脂製の容器で覆われている．試料の取り付け，取り外しには反応槽上部のフランジを取り外して行う．このフランジには，シリコンゴム製のO-リングが取り付けられており，チャージ中は反応槽内を密閉しトラップ系以外の部分からのトリチウムの漏洩が一切ないようにになっている．浸漬中は，試料表面では酸化反応により水素分子状態(HT, T_2)のトリチウムガスが，液面からは蒸発したトリチウム水(HTO , T_2O)が発生する．本装置にはこれらのトリチウムを捕集するための二つの直列につないだトラップ系が設けてある．トラップ系はホブカライトを充填した部分とシリカゲルを充填した部分からなっている．前者は473Kに加熱されており，水素分子状態のトリチウムガスはここで酸化されトリチウム水となる．このトリチウム水をシリカゲルで捕集し，最後に水中にバブリングさせ，シリカゲルで捕集できなかったトリチウム水を水に溶解させ捕集する．

トリチウムチャージ後，試料表面に付着したトリチウムを取り除くために，脱イオン水で5分間の超音波洗浄を5回繰り返した．その後，直ちに試料表面の腐食層をSiC研磨紙で研磨することによって除去し，バフ研磨を施して鏡面仕上げとした．

2.4 試料中にチャージしたトリチウムの放出挙動

本実験では室温で拡散しうる拡散性水素の分布を観

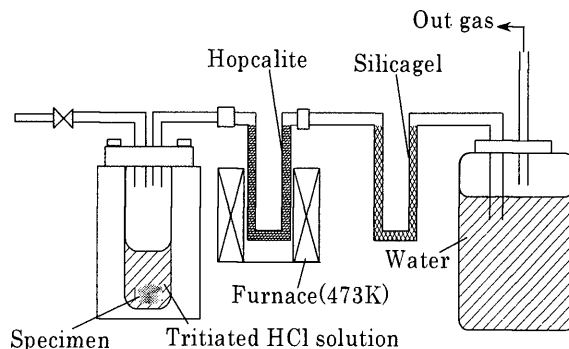


Fig.2 Schematic drawing of the tritium charge apparatus.

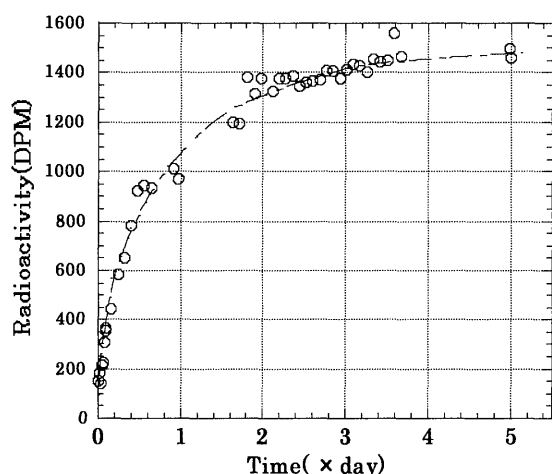


Fig.3 Tritium release curve after charging.

察するため、液体窒素温度でオートラジオグラフィの露光を行う。しかしながら、試料にトリチウムを導入した後、液体窒素温度に冷却するまでに、試料研磨等である程度の時間がかかってしまうため、その間に拡散性水素の大部分が放出されてしまい、オートラジオグラフィが行えなくなってしまう可能性もある。そこで、トリチウムを導入した試料からトリチウムが放出される過程を確認するため、超音波洗浄後の試料をシンチレーターカクテルに浸漬し、液体シンチレーションカウンターで試料内部から漏れ出てくるトリチウム量の推移を調べた。

Fig.3にその結果の一例を示す。検出される β 線は3daysからほぼ一定となっており、試料に吸収された拡散性のトリチウムは3daysでほぼすべて放出されることがわかる。また、試料中から放出された水素量の合計は約0.2mass.ppmであった。本研究においてトリチウムを含む0.1N HCl水溶液から試料を取り出してから液体窒素温度での露光を開始するまでにかった時間は約7hoursであり、Fig.3を見る限り試料中にはまだ半分以上の拡散性水素が残っていることがわかる。

また、室温では放出されない非拡散性水素量を測定するために放出が完全に終了した7days後の試料について高温抽出を行い、非拡散性トリチウム量の測定を行った。その結果、非拡散性トリチウムの測定量はバックグラウンドとほぼ同程度であり、非拡散性トリチウムの有意な量は測定できなかった。本研究で用いたトリチウム分析装置のバックグラウンドは鋼中の水素量に換算すると0.004mass.ppm程度であり、試料中の非拡散性水素量はこれ以下であると考えられる。この

ため、トリチウムオートラジオグラフィで観察される銀粒子の大部分は拡散性水素によるものと考えられる。

2.5 トリチウムオートラジオグラフィ

トリチウムを導入し、観察面を鏡面仕上げとした試料をナイトールに5s間浸しエッチングを行った。エッチングした試料は、エチルアルコールで40倍に希釈したコロジオン液中にいったん浸漬させた後、余分なコロジオン液をろ紙に吸い取らせることによりコロジオン膜を試料表面上に塗布した。この手法で得られるコロジオン膜は厚さ約20nmであり、コロジオン中でのトリチウムから放出された β 線の最大飛程 $2.0\mu\text{m}$ と比較して十分に薄い。コロジオン膜が乾燥した後、写真乳剤の塗布はワイヤーループ法で行った。Fig.4にワイヤーループ法の概念図を示す。ワイヤーループ法とは、ステンレス線などで試料の直径よりもやや大きいループを作り、このループに単層の乳剤膜をすくいとり、Fig.4に示すように試料をループ中に通すことによってすくい取った乳剤を試料表面に単層かつ密に塗布する方法である。乳剤にはコニカNR-M2(平均臭化銀粒子径 $0.17\mu\text{m}$ 、平均現像銀粒子径 $0.3\mu\text{m}$)を用いた。暗室内の安全灯下でゲル状の乳剤を318Kに昇温し、融解させた。融解させた乳剤を同じ温度の脱イオン水で5倍に希釈し、直径0.5mmのステンレス線で作成したループ径15mmのワイヤーループを用いて乳剤を研磨面に塗布した。乳剤塗布後試料を直ちに露光容器に入れ、容器内の空気を窒素に置換し、容器を液体窒素内に入れ、液体窒素温度で50日間露光を行った。

露光終了後、暗室中で試料を露光容器から取り出し、現像定着処理を行った。現像液には、コニカドールXを用い、293Kで270s間現像処理を施した。現像後、15%チオ硫酸ナトリウム水溶液に60s間浸漬して、停止処理とした。さらに別の15%のチオ硫酸ナトリウム

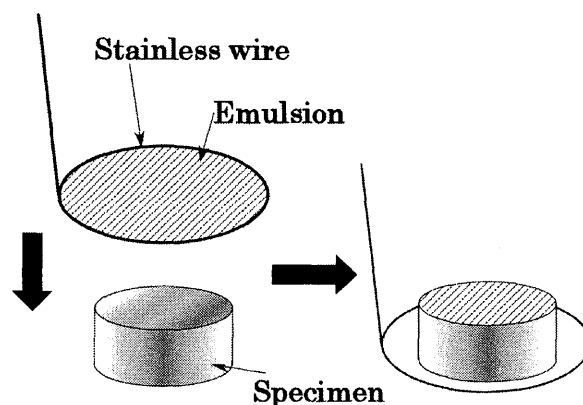


Fig.4 Wire loop method.

水溶液に600s間浸漬して定着処理を施し、1.2ks間水洗した。拡散性水素が試料からほぼ完全に抜け出る7days以上待った後、FE-SEMで試料の微細組織と銀粒子の分布の関係を観察した。また、オートラジオグラフにおける銀粒子の同定や各種介在物や析出物の組成の同定にはエネルギー分散型X線分析装置（EDX）を適時利用した。

3. 結 果

3.1 組織観察

Fig.5(a)とFig.5(b)にナイトールエッチング面とピクリン酸飽和水溶液エッチング面のFE-SEM写真を示す。ナイトールエッチング面では、パケットやブロック、ラスが観察され、旧 γ 粒界も判別できる部分がある。またラス境界、ブロック境界、パケット境界、旧 γ 粒界上にセメンタイトの析出が観察され、ブロック内の一部にもセメンタイトの析出が観察される。一方、ピクリン酸飽和水溶液エッチング面では旧 γ 粒界がはっきりと観察され、切断法により平均粒切片長さを求



Fig.5(a) Martensite laths in JIS-SCM440 steel.

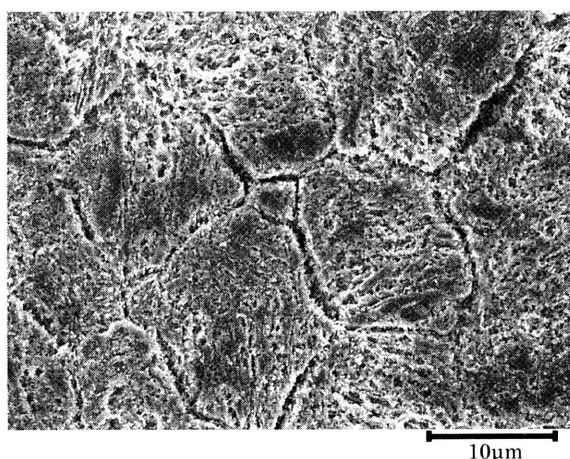


Fig.5(b) Prior austenite boundaries in JIS-SCM440 steel.

め、これを1.18倍した公称粒径は約 $11\mu\text{m}$ であった。

3.2 トリチウムオートラジオグラフの観察

3.2.1 焼もどしマルテンサイト組織に対応したオートラジオグラフ

Fig.6にオートラジオグラフのFE-SEM写真を示す。FE-SEM観察では銀粒子は、粒子径 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ の強い白の輝点として観察される。エッチングで現出したセメンタイトも同じく白く観察されるが、その大きさ・形状と明るさの違いから銀粒子との判別は容易であるが、念のためEDXを用いて確認した。Fig.6をみると、銀粒子はラス境界、ブロック境界、パケット境界、旧 γ 粒界などの焼もどしマルテンサイト組織の各境界部分に並んで集積していることがわかる。Fig.7に、より高倍率で観察したオートラジオグラフを示す。銀粒子は、焼もどしマルテンサイト組織の各境界部分に集積しているが、大部分の銀粒子は各境界部分に沿って析出したセメンタイトとフェライトとの界面に集積しているように見える。特にブロック内においては、銀粒子は析出したセメンタイト上にのみ存在している。

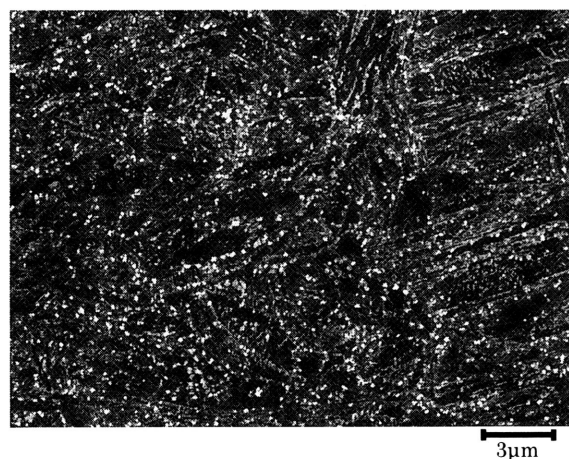


Fig.6 Tritium autoradiograph of JIS-SCM440 steel.

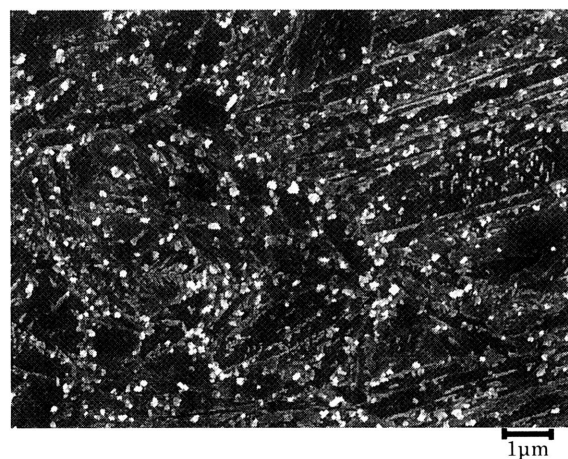


Fig.7 Tritium autoradiograph of JIS-SCM440 steel.

JIS-SCM440鋼の焼もどしマルテンサイト組織の炭化物組織観察によると¹¹⁾、炭化物の各境界における被覆率は、ブロック境界→パケット境界→旧 γ 粒界の順に高くなっている。銀粒子はセメンタイトとフェライトとの界面に集積しているので、銀粒子密度はブロック境界→パケット境界→旧 γ 粒界の順に高くなっているはずである。確かに、Fig.7を見ると、境界ごとに銀粒子の集積度は異なっており、境界種別と銀粒子の集積度との間になんらかの定量的な関係があるようだが、今回の研究ではそこまでは明らかにすることができなかった。

3.2.2 介在物、析出物周辺のオートラジオグラフ

本研究の供試材であるJIS-SCM440鋼中の介在物、析出物をEDXを用いて同定した結果、MnS、 Al_2O_3 、 Cr_{23}C_6 などが観察された。Fig.8は、MnS周辺のオートラジオグラフである。MnSとマトリックスの片側の界面周辺に極めて高密度の銀粒子の集積が観察される。また、Fig.8を見るとMnS片側界面近傍のブロック境界でも他の部分のブロック境界と比べてかなり高密度の銀粒子の集積が観察される。Fig.9は、 Al_2O_3 周辺のオートラジオグラフである。 Al_2O_3 においては、マトリックスとの界面のほぼ全周にわたって銀粒子が集積しているが、銀粒子の集積は界面のみに限られており、周辺に銀粒子が高密度に集積している領域は存在しない。Fig.10は、 Cr_{23}C_6 周辺のオートラジオグラフである。 Cr_{23}C_6 においても銀粒子は、高密度で集積しているが、銀粒子が界面に集積しているのか内部に集積しているのかははっきりしない。 Cr_{23}C_6 においてもMnSのように周辺に銀粒子が高密度で集積している領域は存在しない。

4. 結 論

代表的な高強度鋼であるJIS-SCM440鋼にトリチウムオートラジオグラフィを行い、焼もどしマルテンサイト組織に対応した水素分布を観察した。

1. 水素は、焼もどしマルテンサイト組織の各境界部分であるラス境界、ブロック境界、パケット境界、旧 γ 粒界に析出したセメンタイトとフェライトとの界面にその多くが集積していた。
2. ブロック内においても水素はセメンタイトとフェライトとの界面に集積していた。
3. MnSにおいて、MnSとマトリックスとの片側の界面に極めて高濃度の水素の集積が観察された。また、MnS片側近傍のブロック境界でも他の部分のブロック境界と比べてかなり高濃度の水素の集積が観察された。

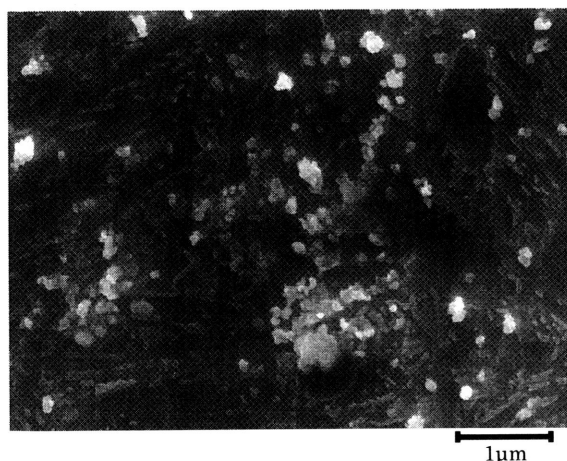


Fig.8 Tritium autoradiograph near MnS in JIS-SCM440 steel.

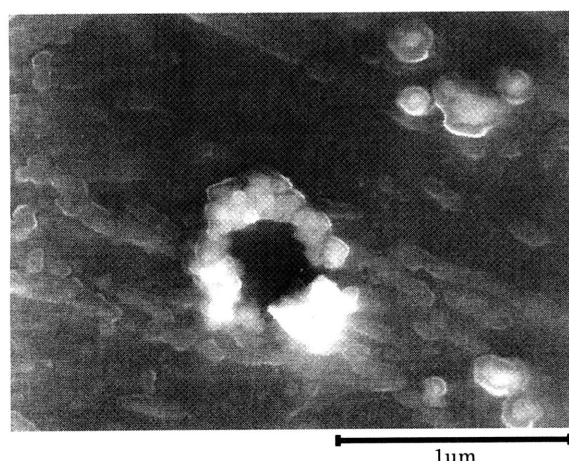


Fig.9 Tritium autoradiograph near Al_2O_3 in JIS-SCM440 steel.

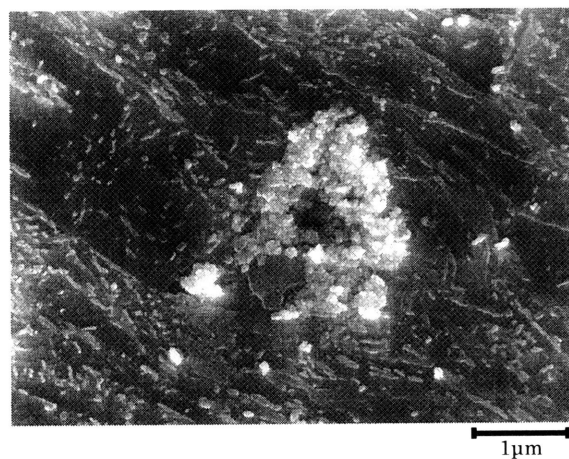


Fig.10 Tritium autoradiograph near Cr_{23}C_6 in JIS-SCM440 steel.

4. Al_2O_3 や Cr_{23}C_6 とマトリックスとの界面においても水素の集積が観察されたが、MnSにみられたような周辺ブロック境界での水素の過度の集積はみられなかった。

参 考 文 献

- 1) 高井健一, 関 純一, 山内五郎, 本間芳和 : 日本金属学会誌, **58**(1994), 1380.
- 2) Luppo, M. I., and Ovejero-Garcia, J. : J. Mater. Sci. Let., **14**(1995), 682.
- 3) Luu, W. C., and Wu, J. K. : Corrosion Science, **38**(1996), 239.
- 4) Isobe, K., Hatano, Y., and Sugisaki, M. : J. Nucl. Mater., **248**(1997), 315.
- 5) Isobe, K., Hatano, Y., Sugisaki, M., Hayashi, T., Nishi, M., and Okuno, K. : J. Nucl. Mater., **271&272**(1999), 326.
- 6) Pase de Oliveira, C., Aucouturier, M., and Lacombe, P. : Corrosion, **36**(1980), 53.
- 7) Tuyen, D. Le, and Wilde, B. E. : Corrosion, **39**(1983), 258.
- 8) 浅岡照夫, 斉藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一 : 日本金属学会誌, **51**(1987), 194.
- 9) Katano, G., Ueyama, K., and Mori, M. : J. Mater. Sci., **36**(2001), 2277.
- 10) 早川正夫, 原 徹, 松岡三郎, 津崎兼影 : 日本金属学会誌, **64**(2000), 460.
- 11) 早川正夫, 松岡三郎, 津崎兼影 : 日本金属学会誌, **65**(2001), 734.