

## 論文

### 純鉄でのトリチウム・オートラジオグラフィ

草 開 清 志・久 保 孝・竹 田 美緒子  
大 岡 耕 之・松 山 政 夫\*・渡 辺 国 昭\*

富山大学工学部金属工学科  
\*富山大学トリチウム科学センター  
富山市五福3190

### Tritium Autoradiography for Pure Iron

Kiyoshi KUSABIRAKI, Takashi KUBO, Mioko TAKEDA,  
Takayuki OOKA, Masao MATSUYAMA,  
and Kuniaki WATANABE

Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,  
Toyama University, Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

\*Tritium Research Center, Toyama University

(Received December 25, 1984)

#### Abstract

In order to locate hydrogen trapped in the microstructure of stainless alloys and/or steels, tritium autoradiographical studies have been carried out. We improved the techniques for autoradiography with the use of a corrosion inhibitor,  $\text{NaNO}_2$ , during photographic processing, and obtained clear autoradiographs of tritium on iron. The techniques lead to the following conclusions:

- (1) The distinct autoradiographs for iron can be obtained by inhibiting the corrosion of the specimens by using a photographic processing solution containing sodium nitrite.
- (2) The resolution of the autoradiograph is higher than that obtained by the previous techniques, and the processing is simpler, because collodion film is not used.
- (3) The grain boundaries and inclusions in cold worked and annealed iron act as

trapping sites for hydrogen.

(4) By using the techniques improved in this study, TEM and SEM as well as optical microscopy can be used to identify the trapping sites of tritium in iron in connection with its microstructure.

## 1 結 言

鉄鋼材料の水素脆性や遅れ破壊は鉄鋼使用上の極めて重要な問題で、この問題解決のためには鉄鋼中の水素の挙動を解明することが必要不可欠である。筆者らは先にトリチウム昇温脱離法により、純鉄中にはエネルギーの異なる数種のトラップサイトのあることを明らかにしたが<sup>1)</sup>、本研究はこれらのトラップサイトと微視組織との対応を明白にすることを目的としている。

トリチウム・オートラジオグラフィはトリチウムを含む試料に写真乳剤を密着させ、トリチウムから放射される $\beta$ 線(最大エネルギー： $2.9 \times 10^{-15}$  J)により乳剤を感光させ、試料中に捕捉されているトリチウム即ち水素の分布状態を視覚的にとらえる方法である。トリチウム・オートラジオグラフィの金属学への応用は、Lacombe ら<sup>2)~4)</sup>、竹内ら<sup>5)</sup>、浅岡ら<sup>6),7)</sup>、及び飯島ら<sup>8)</sup>により鉄合金及びチタン合金について精力的に行なわれている。しかし、これまでの研究ではレプリカ法を用いる場合が多く、操作が煩雑な上に金属組織との関連づけが必ずしも充分でなかった。近年では、オートラジオグラフィにより銀粒子を析出させた薄膜試料を直接透過電子顕微鏡で観察し、トラップサイトと微視組織との対応を調べる直接法が開発され<sup>9),10)</sup>、対象が耐食性のある金属に限られているものの、その有効性が十分に立証された。他方、耐食性の低い炭素鋼や低合金鋼、とりわけ純鉄では現象処理中に試料面の腐食がおきるため直接法の適用は遅れていたが、最近、Le ら<sup>11)</sup>により写真乳剤及び定着剤中に亜硝酸ナトリウムを添加する方法が開発され、炭素鋼でも良好なオートラジオグラフが得られるに至った。

本研究では Le らの方法を改良し、純鉄試料についても腐食を伴わない良好なオートラジオグラフを得ることができたので、その結果を報告する。

## 2 実 験

### 2-1 トリチウムの吸蔵

#### (1) 装置

試料にトリチウムを吸収させるための装置(Fig. 1)はパイレックスガラス製で、油回転ポンプ及び油拡散ポンプにより  $1 \times 10^{-4}$  Pa まで排気できる。トリチウムガスは New England Nuclear 社製で、2Ci のトリチウムを軽水素で約30倍に希釈したもの( $1.67 \times 10^3$  Ci/mol)を Zr-V-Fe ゲッター(main)に吸蔵させてある。なお、図中の他のゲッター(sub)は使用後系内に残ったトリチウムを回収するためのものである。

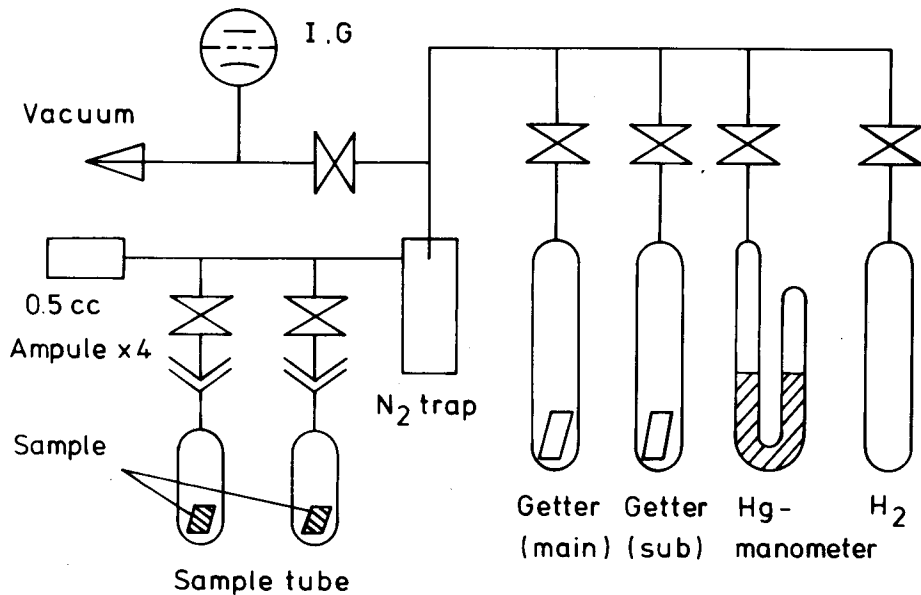


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus used to impregnate specimens with tritium.

### (2) 試料

使用した純鉄(C=20, Si=60, Mn<100, S=26, P=30, N=64wt.ppm)は、減面率70%まで冷間圧延されたもの及びこれを Ar 気流中で 1123K, 1.8ks(0.5h)焼なましたものである。これらを  $10 \times 10 \times 0.6 \text{mm}^3$  に切り出した後、エメリー研磨及びバフ研磨( $0.6 \mu\text{m}$  アルミナ)により鏡面に仕上げ、試料A(冷延材)及びB(焼なまし材)とした。

### (3) 操作

試料をアセトン中で超音波洗浄した後、ガラス製試料管に互いに重なり合わないようにして、数枚ずつ入れた。この試料を液体窒素トラップを介した拡散ポンプで約  $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$  まで排気した後、473K まで加熱し、約 7.2ks (2h)脱ガスした。次いで、トリチウムを吸蔵させてあるゲッター(main)を 680~780K の所定温度に加熱し、8~40Pa のトリチウム分圧で 7.2ks(2h)間試料に接触、吸収させた。

トリチウムを吸収させた後、試料を473K から室温まで冷却し、気相に残ったトリチウムガスを室温のゲッター(main 及び sub)で回収し、試料管を溶封した。これらの試料を必要に応じて取り出し、常温常圧で 173ks(2d)以上放置し、拡散性のトリチウムを脱離させた後、オートラジオグラフィに使用した。

### 2-2 オートラジオグラフィ

トリチウム・オートラジオグラフィの手順を Fig.2 に示す。上述のようにトリチウムを吸収させ、所定期間放置した試料を 3%ニタル(3% $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ )で腐食し組織を現出させた後、水、エタノールで洗浄、乾燥させた。このときの試料表面の比放射能は通常 40~700nCi/cm<sup>2</sup> であった。

暗室中、安全灯(富士 SLG No2B)の下で、ゲル状のオートラジオグラフィ用写真乳剤(サクラ NR-H2)を約 1cm<sup>3</sup> 分取し、328K の温浴で液化した後、5% $\text{NaNO}_2$  水溶液で30倍に希釈した。この乳剤をスポイトで試料面上に滴下して表面に均一に塗り、余分な乳剤は湿らせた濾紙で吸い取った後、室温で乾燥させた。その後、250K の冷暗所で 0.086~1.3 Ms(1~15d)間露出、感光させた。

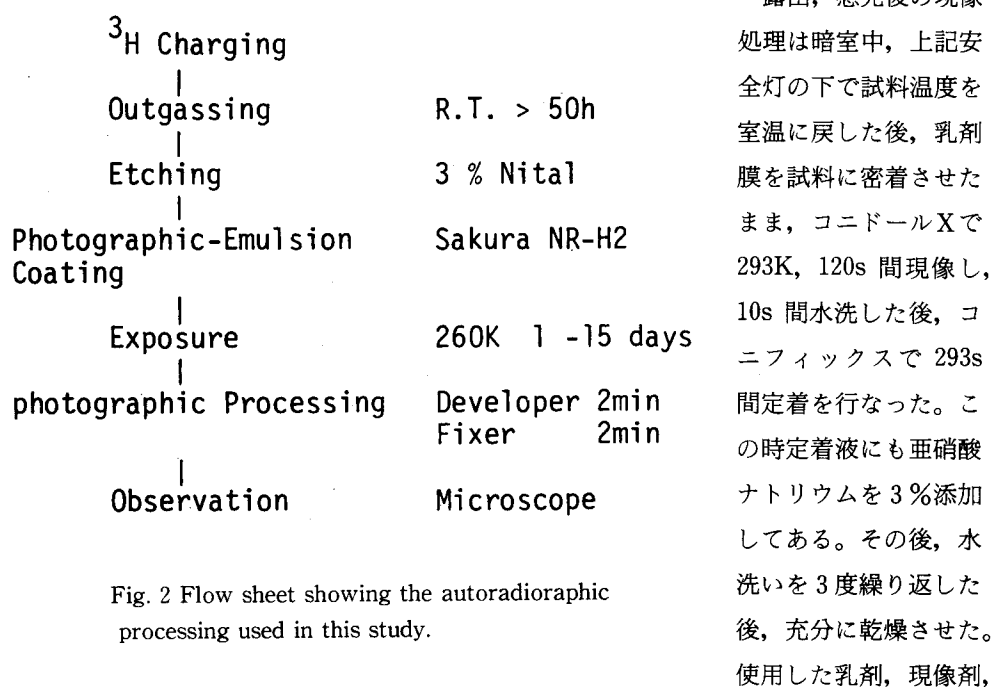


Fig. 2 Flow sheet showing the autoradiographic processing used in this study.

定着剤は小西六社製である。

得られた純鉄のトリチウム・オートラジオグラフは試料に密着させたまま、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡により、組織観察及びX線分析を行なった。

### 3 結果と考察

本研究では現像処理法として、処理中の純鉄試料の腐食防止のため、亜硝酸ナトリウムを添加しているが、このインヒビターを添加しない場合と添加した場合に得られる試料表面の状態を比較したものが Fig. 3 である。乳剤及び定着剤中に亜硝酸ナトリウムを加えずに現像処理した場合には、定着中に斑点状の腐食生成物が現われ、更に水洗直後から腐食が急速に進行するようになる。しかも乾燥後も腐食の進行が止まず、最終的に(a)のように

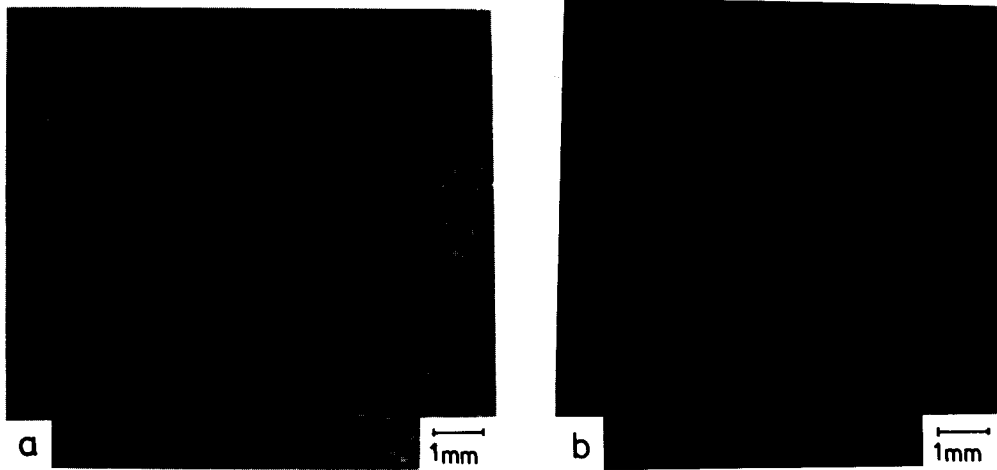


Fig. 3 (a) Photograph showing corrosion attack on the specimen by exposure to as-received emulsion/fixer solution.

(b) Photograph of the specimen after exposure to the emulsion/fixer solution containing the inhibitor.

試料全体が腐食生成物で被覆されてしまい、現像銀粒子ならびに純鉄組織の観察はほとんど不可能な状態になる。このような状況は処理剤の濃度、温度、時間等の現像処理条件を変え、また試料と乳剤膜の間にさまざまな厚さのコロジオン膜を介在させるなどして、腐食の防止を計ったが、殆ど改善されず、十分な成果を得ることはできなかった。一方、亜硝酸ナトリウムを添加した場合には、(b)のように現像処理中の腐食をほぼ抑制することができ、乾燥後の経時変化も殆どなく、良好な結果を得ることができた。

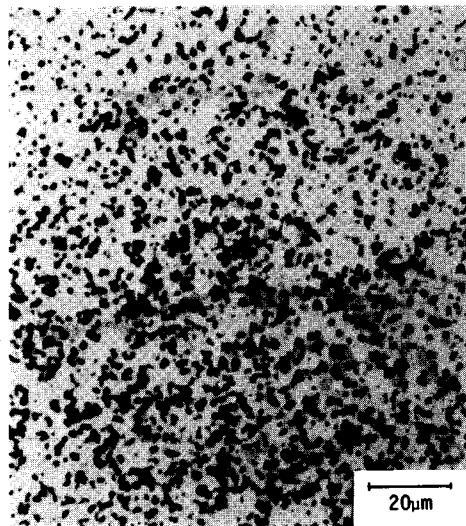


Fig. 4 Microphotograph of silver grains developed by photographic processing.

Fig. 4 は使用したオートラジオグラフィ用乳剤の現像銀粒子を示したものである。これはガラス基板に乳剤を薄く塗布して、光を短時間照射して感光させた以外、処理方法はオートラジオグラフィの手法と同じである。Fig. 4 によると、銀粒子は球状で、大きさは  $0.1\mu\text{m}$  程度であることがわかる。多量



Fig. 5 Microphotograph showing; (a) the microstructure after etching, (b) and (c) autoradiographs of the cold rolled specimen.

の光ないしは $\beta$ 線を受けた場合には団塊を形成して、大きく成長する傾向がある。鉄の微細組織との対応を明白にするためには、銀粒子はなるべく小径であることが望ましいが、一般に粒子径に比例して感度が低下することから、マイクロ・オートラジオグラフとしての使用ならびに露出時間を考慮すると、この程度のものが良好のようである<sup>12)</sup>。

Fig. 5 は試料(A)の冷間圧延材について得られた結果である。(a)は試料をナイトルでエッチングすることによって組織を現出させたものである。粒界の状況が明瞭に示されており、結晶粒は伸展されて圧延方向に50~70 $\mu\text{m}$ の大きさになっている。(b)は表面の比放射能が670nCi/cm<sup>2</sup>の試料で、147.6ks(41h)間の露出で得られたオートラジオグラフである。ここには(a)で認められない1 $\mu\text{m}$ 程度の球状の黒色粒子が全面にわたって分布しているのが観察される。これが試料中に存在していたトリチウムの $\beta$ 線によって感光した銀粒子である。また結晶粒界に沿って銀粒子が高密度に析出していることが明瞭に示されており、粒界が水素のトラップサイトの1つとして機能していることを示唆している。(c)は表面の比放射能が45nCi/cm<sup>2</sup>の試料で586.8ks(163h)間の露出で得られたオートラジオグラフである。

(b)と同様、粒界に沿って銀粒子が偏析していることが明瞭に認められ、また粒子中の介在物近傍にも銀粒子が析出していることが確認された。なお、黒色の球状粒子が銀であることは SEM による X線分析で確認されている。

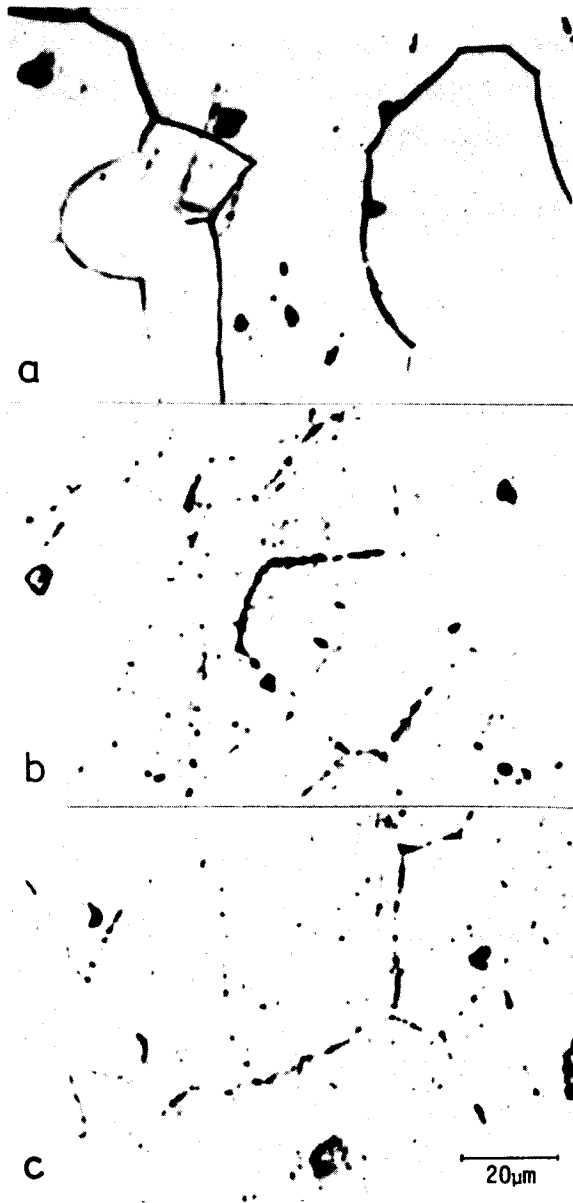


Fig. 6 Microphotograph showing; (a) the microstructure after etching, (b) and (c) autoradiographs of the annealed specimen.

Fig. 6 は試料(B)の焼なまし材について得られた結果である。(a)はナイトルによるエッチングによって組織を現出させたものである。焼なましによって結晶粒は  $50\mu\text{m}$  程度になっている。(b)は表面の比放射能が  $45\text{nCi}/\text{cm}^2$  の試料で  $410.4\text{ks}(114\text{h})$ 間露出で得られたオートラジオグラフである。冷延材の試料(A)で認められたと同様に結晶粒界に沿って銀粒子の高密度の析出が認められ、この場合も粒界が水素のトラップサイトとして機能していることを示唆している。(c)は表面の比放射能が同じく  $45\text{nCi}/\text{cm}^2$  の試料で  $410.4\text{ks}(114\text{h})$ 間の露出で得られたオートラジオグラフである。(b)と同様に粒界に沿った銀粒子の析出を明瞭に認めることができる。また冷延材の場合と同様に析出物の近傍にも銀粒子の析出していることが認められた。

以上、本研究によって Le による低炭素鋼のトリチウム・オートラジオグラフと同様に、純鉄についても、乳剤膜を試料に密着させたままの状態、腐食物や化学かぶりを生ずることなく、現像、定着処理すること

が可能であることが確認された。しかも、従来のような腐食物の生成を抑制する目的で、乳剤膜と試料との間に介在させていたコロジオン膜が無いために、オートラジオグラフの解像度が向上し、また、実験操作がより簡便になるなど本法の利点の大きいことが明らかとなった。本法のトリチウム・オートラジオグラフィの手法を用いて、光学顕微鏡のみならず、SEM あるいは TEM による観察を行ない、純鉄中の各種構造欠陥に対する水素の捕捉機能を明らかにし、また既に行なった昇温脱離実験のスペクトルの帰属を明確にして、鉄中の水素の挙動を解明していくことが今後の課題である。

#### 4 結 論

鉄中に捕捉された水素の挙動—分布状態—を明らかにする目的で、直接法による純鉄のトリチウム・オートラジオグラフィの手法について検討し、以下の事柄を明らかにした。

(1) 純鉄試料においても写真乳剤及び定着剤中に少量の亜硝酸ナトリウムを添加することにより、現像処理中に生じる腐食を抑え、しかも化学かぶりを生じることなく、鮮明なオートラジオグラフを得ることが可能である。

(2) 従来行なわれているような試料と写真乳剤との間にコロジオン膜を置く必要がないために、オートラジオグラフの解像度が良く、しかも実験操作がより簡便に行なえる。

(3) 純鉄の冷間圧延材および焼なまし材のオートラジオグラフが得られ、結晶粒界、介在物が水素の捕捉サイトとして機能していることが確認された。

(4) 純鉄試料に乳剤膜を密着させたまま、現像処理する手法が確立されたことから、光学顕微鏡のみならず、今後は SEM ならびに TEM による直接観察を行なうことにより、各種欠陥と水素の相互作用に関する有力な知見が得られると期待できる。

#### 謝 辞

本研究を実施するにあたり有益な助言をいただいた東北大学飯島嘉明博士、東芝セラミックス(株)松山豊和修士ならびに東京大学 R I 総合センター森川尚威博士に深甚なる感謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) 草開, 久保, 大岡, 松山, 渡辺 : 鉄と鋼, 70(1984) S 542.
- 2) J.P.Laurent, G.Lapasset, M.Aucouturier and P.Lacombe : C. R. Acad. Sci. Paris, 274(1972) 1549.
- 3) J.P. Laurent, G. Lapasset, M.Aucouturier and P.Lacombe : Hydrogen in Metals, Proc. Int. Conf. on Effects of Hydrogen on Materials Properties and Selection and Structural Design, Ed. by I.M.Bernstein and A.W.Thompon, ASM,(1974),559.
- 4) C.P.Oliveira, M.Aucouturier and P.Lacombe : Corrosion-NACE, 36(1980)53.
- 5) T.Takeuchi, O.Takayasu, S.Uchida and Y.Nakano : Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 26(1975) 736.



純鉄でのトリチウム・オートラジオグラフィ

- 6) T.Asaoka, G.Lapasset, M.Aucouturier and P.Lacombe : Corrossion-NACE,34(1978)39.
- 7) 斎藤, 浅岡, 野川, 森川, 森, 石田 : 日本金属学会 秋期大会 (秋田), 1983, 10月.
- 8) 斎藤, 飯島, 平野 : 日本金属学会 秋期大会 (秋田), 1983, 10月
- 9) G.V.Prabhu Gaunkar, A.M.Huntz and P. Lacombe : J. Mater. Sci.,11(1976)1439.
- 10) T.Asaoka, G.Lapasset, C.P.Pliveira, M.Aucouturier and P.Lacombe : Second Int. Congress on Hydrogen in Metals, Editions Science et Industrie, Paris, France,(1977).
- 11) T.D.Le and B.E.Wilde : Corrosion-NACE, 3 9 (1983)258.
- 12) 小西, 進藤, 津屋, 平田, 水平 : オートラジオグラフィ 肉眼から電顕まで, 医歯薬出版 1979.