

## アルファ線トラックエッチング法によるボロンの可視化(基礎編)

東京大学大学院工学研究科  
マテリアル工学専攻

朝倉健太郎、小関敏彦

### 1. ボロンの利用

ボロン (以下 B) は極微量でも金属材料の性質を向上させることが知られている。著者らは医療用照射設備や気送管設備を用いて熱中性子とボロン 10 の反応を利用した  $\alpha$  線トラックエッチング (Alpha-ray Track Etching, 以下 ATE と略) 法について研究を進めている。

### 2. ボロンの可視化

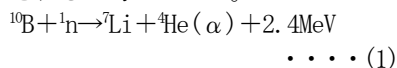
軽元素を定量分析し、状態分布を観察することは容易ではない。軽元素を分析するには電子線を利用した透過電子顕微鏡法 (電子エネルギー損失分光; EELS を含む)、オージェ分光分析法および電子線マイクロアナライザー (EPMA) が用いられてきた。また二次イオンを質量分析するイオンマイクロプローブアナライザー (IMMA) あるいは二次イオン質量分析 (SIMS) 法によっても分析されている。EPMA (WDS: 4Be~92U) では軽元素領域の B までの分析は原理的には可能である。しかし濃度が 0.2mass% 以下であると定量分析は難しい。他方、EELS で精度よく分析するには試料の最適膜厚が 50nm 以下と制限されるため、薄くした際に Bulk との組成比の相関性や、バックグラウンドが高いために微量元素の分析に適さないなどの問題もある。

ATE 法の場合にはボロンのみ元素が 1 ppm 以下で検出ができる高感度であり、1 回の照射で多数の試料が処理できる等のメリットがある。

### 3. 可視化の原理

ATE 法を用いるには、核反応により  $\alpha$  線をつくり出す必要がある。 $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応は、中性子照射によって熱中性子と対象とする元素との間で核反応を起こさせ、 $\alpha$  線の放射を生じさせる。この核反応が生じる頻度は放射化断面積によって表される。放射化断面積の大

き核種は  $^{10}\text{B}$  (4017barn) であり、 $^6\text{Li}$  (945barn)、 $^{17}\text{O}$  (0.4barn) がこれに続く。たとえば Li、O は鋼中の濃度が少ないため、他元素の影響を無視して、 $^{10}\text{B}$  のみが、(1) 式の  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応によって  $\alpha$  線が放射されると考えてよい。



核反応中に放射される  $\alpha$  線の鋼中の飛程は数  $\mu\text{m}$  であるため、ボロンの分布および形態情報は試料表面から数  $\mu\text{m}$  以内に存在したボロンといえる。

ATE 像撮影までの手順を図 1 に示す。試料を  $\sim 1\text{mm}$  厚に切り出し、鏡面に仕上げる。鏡面仕上げした面に酢酸メチルを滴下した後、工業用硝酸セルロースフィルム (以下フィルムと略) を試料に貼り付ける。中性子照射後、試料の残留放射能が減衰するのを待ち、試料からフィルムをはく離する。303K、 $2.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  の NaOH 溶液中で約  $1.2 \times 10^3\text{s} \sim 1.8 \times 10^3\text{s}$  程度エッチング処理を行う。フィルムを水洗後乾燥し、光学顕微鏡によって ATE 像を撮影する。

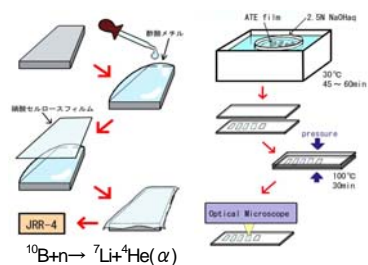


図 1 ATE 像の撮影までの手順

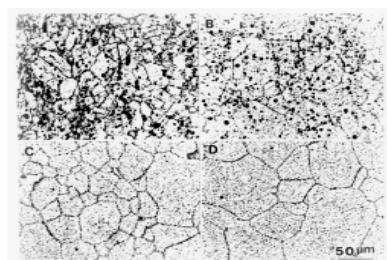
### 4. ATE 像の観察例

中性子照射は日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-4 (3.5MW) と JRR-3 の気送管を用いた。

10ppm+Fe 鋼の各溶体化温度における ATE 像を図 2 に示す。なお黒く見える点状、線状のものはすべてボロン由来のコントラストである。点状に見えるにはほう化物で、線状に見えるのは粒界偏析である。

この結果、950°C~1000°Cでは未固溶のほう化物が点状に観察される。1100°Cになると点状のものは消えて、結晶粒界に線状のコントラストが観察され、1200°Cではフェ

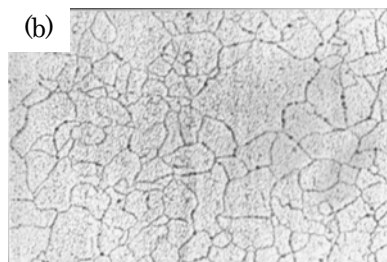
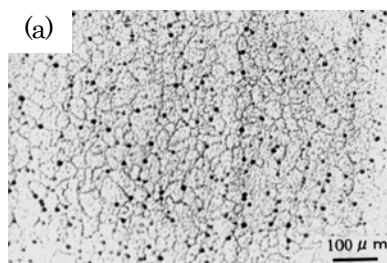
ライト粒界が粗粒化することがわかる。



(a) 950°C (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C

図 2 10ppm+Fe 鋼の各溶体化温度における ATE 像

図 3 の基本組成は 0.05C-0.25Si-3Mn-0.01Ti-0.0015N-Fe であり、B を単独に 10ppm 添加、さらに Mo を 0.5mass% 複合添加した。950°C から炉冷 (0.15°C/s) したときの ATE 像である。10ppmB 鋼では粒界偏析と鮮明に粒内析出が見られる。Mo 添加鋼では粒界偏析とわずかに粒界析出が見られる。このように Mo 添加によって、B 単独添加鋼と比べてボライドの析出量が少なくなる。



(a) 10ppmB (b) 10ppmB+0.5Mo

図 3 950°C 加熱後炉冷の ATE 像

### 参考文献

- 1) 朝倉・小関ら: 鉄と鋼: 93 (2007) 634-641

# 高Cr系耐熱鋼の長時間強度に及ぼすボロンの可視化（応用編）

東京大学大学院工学系研究科  
マテリアル工学専攻

朝倉 健太郎、小関敏彦

## 1. 緒言

9~12系Cr耐熱鋼において、B（ボロン）を最適添加すると高温強度が向上することが指摘されているが、Bを直接・間接的に可視化している論文は少ない。そこでクリープ破断強度と析出挙動の関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の化学成分

供試鋼の化学組成は11Cr鋼：0.09C-11Cr-2.5W-2.5Co-VNb-(47ppmB)と、9Cr鋼：0.035C-9Cr-2.5W-2Co-VNb-(70ppmB)である。

### 2-2 ボロン状態分布観察

Bの挙動は $\alpha$ 線トラックエッチング（ATE）法を用いて、析出形態および分布を調べた。ATE法によりBの存在位置（たとえば粒界、粒内）や形態（たとえば偏析、析出）を比較的容易に観察することができる。ATE用試料はクリープ破断した試験片を用いて観察した。中性子照射は日本原子力研究開発機構の原子炉JRR-4（3.5MW）を用いた。

## 3. 研究結果と考察

### (1) クリープ破断曲線の腰折れ挙動と逆S字挙動

11Cr鋼のクリープ破断曲線は、1000hを超えるあたりから腰折れ（強度低下）が認められる。これに対して9Cr鋼は1万時間付近でわずかに強度低下を示しながら逆S字クリープ破断現象（クリープ強度の復元化）を示した。このクリープ破断強度の違いをATE法によって調べた。ATE法で析出物を観察すると黒い点状に見える。

### (2) 11Cr鋼のATE像

B添加によって $M_{23}C_6$ やLaves相の粗大化が抑制され、MXが微細化されることを指摘している研究報告は多くある。他方で、Bは旧オーステナイト( $\gamma$ )粒界上や旧 $\gamma$ 粒界近傍

の $M_{23}C_6$ 中に濃化されており、Bの大半が $M_{23}C_6$ 中に含まれると報告されている。そこで11Cr鋼、650°C破断材のB分布状態をATE法によって調べた。この結果を写真1に示す。

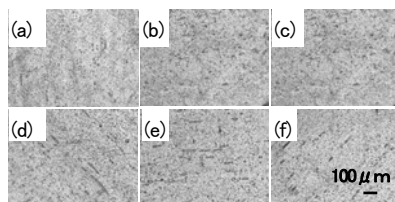


写真1 11Cr鋼における650°C破断材平行部のATE像  
(a)0.6h (b)16.9h (c)1,632h  
(d)3,030h (e)4,898h (f)7,168h

析出物は、0.6h~7,168h破断材のすべてに観察できる。倍率をあげて観察すると写真2のように3種類の形態が観察(4,898h破断材)できる。棒状、塊状（球状）、点状（黒点）である。棒状に見えたほう化物は、塊状析出物が連続的に連なったとも考えられるが、カーボン抽出レプリカによって確認観察をおこなった結果から、写真2の左下に示すような棒状析出物が観察できた。サイズは直径1~1.5 $\mu$ m、長さ10 $\mu$ mであった。電子線回折とEDS分析で調べた結果、 $SiO_2$ 、 $Fe_3(SiB)$ あるいは $SiB_6$ に相当する介在物であった。

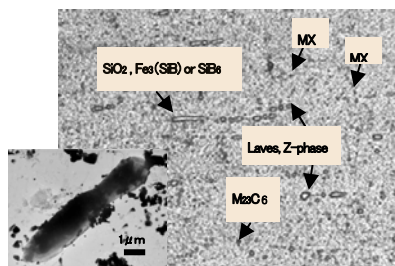


写真2 11Cr鋼における650°C-4898h破断材のATE像

### (3) 9Cr鋼のATE像

ATE法によって9Cr鋼のAs NTおよび650°C-5h~11,424h破断材のB分布状態を調べた。結果の一例を写真3に示す。球状析出物はAs NT~11,424h破断材のすべてに観察できる。また1600~2000h付近において析出物の再固溶（○領域で析出物減少）が認められ、その後、11,400h

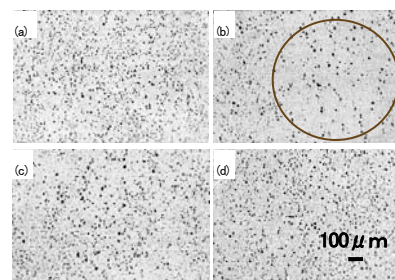


写真3 9Cr鋼における650°C破断材平行部のATE像  
(a)75.2h (b)2,168h (c)8,715h  
(d)11,424h

において再び析出物密度の上昇が認められた。この析出挙動の差が逆S字クリープ現象と関係していると考えられる。

高倍率観察の例を写真4に示す。11Cr鋼に見られたような棒状のほう化物はみられず、点状（黒点）に微細析出している。Bのマトリックス中への固溶については、マトリックスのコントラストからマトリックス中にも固溶していると推定できる。

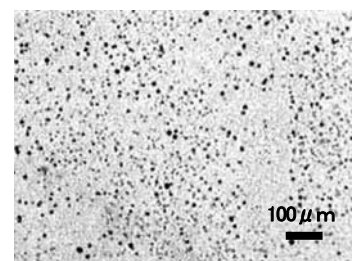


写真4 9Cr鋼における650°C-11,424h破断材のATE像

## 4. 結言

ボロンは主として析出物中、あるいは析出物とマトリックスの界面に偏析して、析出物の凝集粗大化を抑制（微細化）することによって、析出強化する事が明らかになった。

11Cr鋼のクリープ破断曲線が腰折れを示した原因は、長さ10 $\mu$ m程度の棒状析出物が直接・間接的に起因していると考えられる。

## 参考文献

- 朝倉健太郎、柴田浩司：鋼中微量ボロンの挙動と性質への影響、(社)日本鉄鋼協会、材料の組織と特性部会、(2003)、25-33