

JRR-3 及び JRR-4 の気送管設備を用いた α 線トラックエッチング法による鋼中ボロンの状態分布観察法の確立と問題点

朝倉 健太郎*・小関 敏彦*・川手 稔*²・石本 光憲*²

Establishment and Problem of the Observing System for Boron in Steels by Alpha-particle Track Etching Method Using Pneumatic Tube of JRR-3 and JRR-4

Kentaro ASAKURA, Toshihiko KOSEKI, Minoru KAWATE and Mitsunori ISHIMOTO

Synopsis : The addition of small amount of boron to steel is often employed to improve various properties of steel, but there are still many uncertainties in the behavior of boron in steel. It is necessary to clarify the precipitation and segregation behaviors of boron to develop advanced steels. Alpha-particle track etching (ATE) method is effective to observe the behaviors of boron, but as the irradiation equipment of Japan Atomic Energy Agency (JAEA) has been more intensively used for medical research and treatment purposes recently, time available for the ATE method has been limited. In this study, ATE method using the pneumatic tube is investigated to make the analysis of boron in steel easier under such condition.

Results indicate that JRR-3 "PN-3" equipment of JAEA is the most applicable to the ATE method using the pneumatic tube. Since the ratio of cadmium of PN-3 is 290, the thermal neutron flux is sufficiently high with low level of background. Boron containing precipitates can be detected as dark spots and the grain boundary segregation of boron as dark lines. It is found, however, that the size of the spots in ATE images is not exactly the same as that of actual precipitates. When the ATE images are compared with TEM images using carbon extraction replica, borides are exaggerated as about hundred-times larger precipitates in the ATE images.

Key words: Boron; alpha-particle track etching; ATE; precipitation; segregation; pneumatic tube; thermal neutron flux; cadmium ratio; JRR-3; JRR-4.

1. 緒言

ボロンを極微量添加することによって鉄鋼の諸性質を向上させる研究は盛んに進められている^{1,2)}。ボロンを可視化する手法である α 線トラックエッチング (ATE) と略称) は、Hughes と Rogers によって最初に報告された³⁾。応用として古くは Armijo らの論文があるが、当初はオーステナイト鋼中のボロンを検出するために使用された⁴⁾。またボロン添加鋼における焼入れ性とオーステナイト粒界へのボロンの非平衡偏析⁵⁾や、粒界偏析におけるボロン欠乏域の幅から非平衡偏析が説明されている^{5,6)}。さらにボロンは Nb の有無によりそれらの効果が異なることが明らかにされてきた⁷⁾。しかし鋼中のボロンの挙動については不明な点が多く、さらに高性能な鋼を開発するためには、ボロンの詳細な挙動を明らかにする必要がある。

一方で、ボロンのような軽元素の可視化や、定量分析を機器分析で行うことは容易ではない。最近 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 検出器の高性能化に伴い、X

線吸収の少ない有機高分子膜の UTW (Ultra-Thin Window) が開発され、ボロンまでの分析は原理的には可能であるが、濃度が 0.2 mass% 以下であると定量分析は難しい。他方、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) で精度よく分析するには試料の最適膜厚が 50 nm 以下と制限されるため、薄くした際にバルクとの組成比の相関性や、バックグランドが高いために微量元素の分析には適さないなどの問題もある⁸⁾。

ATE 法は中性子照射による $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応を利用することにより、ppm オーダー以下で検出できる高感度を有している唯一の可視化法である。このための中性子照射源を有した立教大学原子炉は、2000年3月をもって閉鎖された。この問題に対応できる機関として、我が国では日本原子力研究開発機構 (JAEA と略称) しかない。著者らは JAEA において、これまで立教炉で行われてきたような便利さで、ATE 法が利用できるシステムを立ち上げることを目指して実験を行い、医療用照射設備を転用することで、従来とくらべて遜色のない鋼中ボロンの ATE 像が得られる照射条

平成 19 年 3 月 20 日受付 平成 19 年 6 月 27 日受理 (Received on Mar. 20, 2007; Accepted on June 27, 2007)

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

* 2 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻 (Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo)

件を明らかにしてきた^{9,10)}。

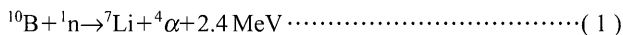
しかし近年、JAEA炉の医療用照射設備は医療本来の需要、ないしは動物実験のマシントイムが優先されるため、ATE法の割り当て時間が減少される傾向にある。そこでJAEA炉の照射設備として比較的容易に使えるJRR-4の簡易設備Tパイプ、Nパイプについて検討したが、秒単位で照射時間をコントロールすることができなかった。このため気送管による照射を試みたが、気送管照射によるATE像は医療用照射に比べて著しく劣っていた。また気送管照射の短所として、①炉心まで輸送している途中に振動（衝撃）が原因でフィルムのはく離が生じる、②照射線源に対して試料が平行であった場合、α線の放射化確率が低下する、③ボロン像を観察するには、非常に正確な照射時間が必要である。④速中性子束（ファストニュートロン）やガンマ線量が高いなどの理由から気送管による照射を断念してきた経緯があった¹⁰⁾。

本論では、今後とも医療用照射設備のマシントイムの制限が続くと考えられるため、気送管照射の照射条件を左右する中性子フルエンス及びカドミニウム比などの影響に加え、ATE像の解釈に大きな影響を及ぼすエッチング条件や析出物サイズの差異について研究を行った。

2. 実験方法

2.1 ATE法によるボロン分布の観察

ATE法を用いるには、核反応によりα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、α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い核種は ^{10}B (4017 barn)であり、 ^6Li (945 barn)、 ^{17}O (0.4 barn)がこれに続く。Li、Oは鋼中の濃度が少ないため、 $^6\text{Li}(n,\alpha)$ 反応や $^{17}\text{O}(n,\alpha)$ 反応を生じる同位体の量も小さい。したがって、他元素の影響を無視して、 ^{10}B のみが、(1)式の $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応によってα線を放射させると考えて良い。



核反応中に放射されるα線の鋼中の飛程は数μm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μm以内に存在したボロンといえる。

ATE像の撮影までの手順をFig. 1に示す。試料を0.2~1mm厚に切り出し、片面のみをエメリー紙研磨にて粗研磨を行い、その後、鏡面に仕上げる。鏡面仕上げした面に酢酸メチル、あるいはアセトンを滴下した後、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が、フィルムと試料表面の間に気泡が入らないようにする。中性子照射後は、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

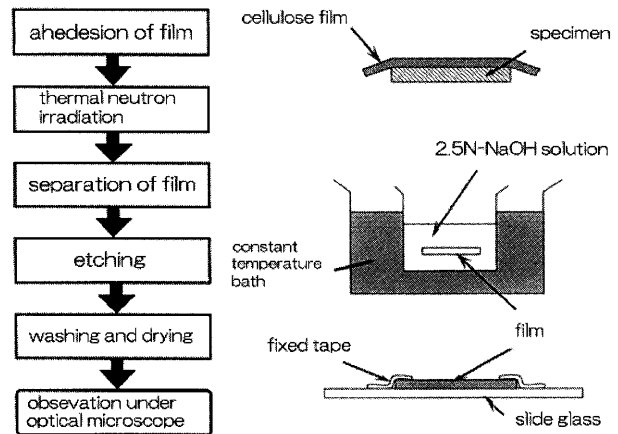


Fig. 1. Procedure of ATE method.

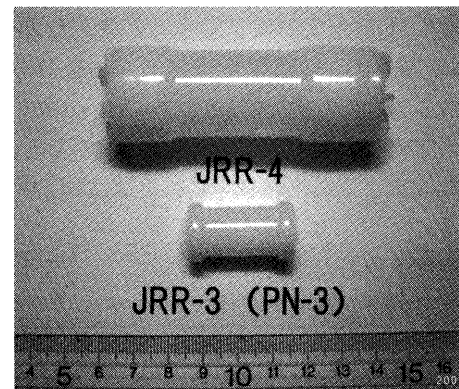


Fig. 2. Container for pneumatic carrier.

NaOH溶液中で約 $1.2 \times 10^3 \sim 2.4 \times 10^3$ s程度エッチング処理を行う。その後、フィルムを水洗、乾燥し、光学顕微鏡によってATE像を撮影する。観察倍率は100~200倍程度が最適である。

2.2 中性子照射装置

ATE法のための照射条件をJAEA炉で見出すには、中性子フルエンスおよびカドミニウム比を選定しなければならない。カドミニウム比は、共鳴中性子が熱中性子中にどの程度混在するかを知る簡便な方法としてカドミニウム被膜の有無による中性子検出器における計数の比が用いられている。共同利用者らが使える気送管としては原子炉JRR-3M（出力20 MW）とJRR-4（出力3.5 MW）がある。しかしJRR-4のカドミニウム比は3.6と低い。JRR-3の気送管にはPN-1、PN-2の照射設備があり、カドミニウム比は23である。また、同じ気送管でもPN-3は放射化分析用照射設備として用いられ、カドミニウム比は290と高い。

気送管による照射は、Fig. 2に示すキャプセル内に対象試料（以下試料と略）を入れて窒素ガスで炉心に送り、任意の時間照射した後、再び窒素ガスを流して試料取出し口にキャプセルを戻す。気送管照射は短時間で照射が終了するため、照射料金も安価ですむという利点がある反面、窒素ガスで炉心まで送気するため、試料からフィルムがはく

Table 1. Chemical composition of the specimen used (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Co	Nb	V	B	Ti	T.N
B10	0.004	0.21	0.01	0.0045	0.0045	—	—	—	—	—	—	0.0019	0.009	0.043
B140	0.035	0.36	0.50	0.0010	0.0010	9	0.14	2.5	1.8	0.07	0.19	0.0143	—	0.007

Table 2. Relation between irradiation time and thermal neutron flux in pneumatic tube of JRR-3.

	Irradiation time (sec)	Neutron fluence ($10^{14}n\cdot cm^{-2}$)	cadmium ratio
PN-1	30	15.60	23
PN-2	30	14.00	23
PN-3	30~40	4.50~6.00	290
	43	6.45	290
	46~53	6.90~7.95	290

離しやすいという欠点もある。これまでの実験の経験上から、確率的に30%程度がはく離すると考えた方が無難である。なおJRR-3の気送管キャプセルの内径はPN-1用($\phi 23.5\times 72L$), PN-2用($\phi 28.5\times 82L$), PN-3用($\phi 10\times 21L$)であり、JRR-4の気送管キャプセルが $\phi 20.5\times 67L$ である。なお、キャプセルの大きさに拘わらず試料重量は10g以下に制限されている。

2.3 熱中性子照射の準備

2.3.1 化学成分と熱処理条件

用いた供試鋼の化学成分をTable 1に示す。熱間圧延材を施したB10鋼は、ボロン濃度が19ppmの極低炭素1.7Mn鋼である。B140鋼はボロン濃度が140ppmの0.035C-9Cr-0.14Mo-2.5W-1.8Co-0.07Nb-0.19V-Feのフェライト系耐熱鋼である。両鋼はボロン濃度が大きく異なる。熱処理条件はB10鋼が1373K、 3.6×10^3s 加熱後、空冷処理を施した。B140鋼には1373K、 3.6×10^3s 焼ならし、1053K焼戻し処理を施した。

2.3.2 試料照射と照射時間

JRR-3の気送管による中性子照射条件は、Table 2で示すように中性子フルエンスを制御するために照射時間を調整した。なお中性子フルエンスは、これまで立教炉で行ってきた最適と考えられる $6.5\times 10^{14}n\cdot cm^{-2}$ を参照にした。以下、このフルエンスを“参照フルエンス”と呼ぶ。PN-1とPN-2の最小照射時間は原子炉の構造上から30sであるため、それぞれ $14\times 10^{14}n\cdot cm^{-2}$ と $15.6\times 10^{14}n\cdot cm^{-2}$ であり、参照フルエンスの2倍以上になっている。PN-3の熱中性子束は $4.4\times 10^9n\cdot cm^{-2}s^{-1}$ であるため、中性子照射を30~53sの間で照射を行ったが、計算上は43sが参照フルエンスにもっとも近い。

JRR-4の気送管による熱中性子照射条件をTable 3に示す。前述したようにカドミニウム比が3.6と小さい。照射時間を10~28sとすると中性子フルエンスは $(3.2\sim 8.96)\times 10^{14}n\cdot cm^{-2}$ になる。参照フルエンスにもっとも近い照射時間は20s($6.4\times 10^{14}n\cdot cm^{-2}$)である。なお、フィルムをはく離するまでの冷却時間(放射能減衰)は、JRR-3および

Table 3. Relation between irradiation time and thermal neutron flux in pneumatic tube of JRR-4.

Irradiation time (sec)	Neutron fluence ($10^{14}n\cdot cm^{-2}$)	cadmium ratio
10~18	3.20~5.76	3.6
20	6.40	3.6
22~28	7.04~8.96	3.6

JRR-4ともに 3.6×10^5s 以上とした。

2.4 SEM像によるATE像の観察

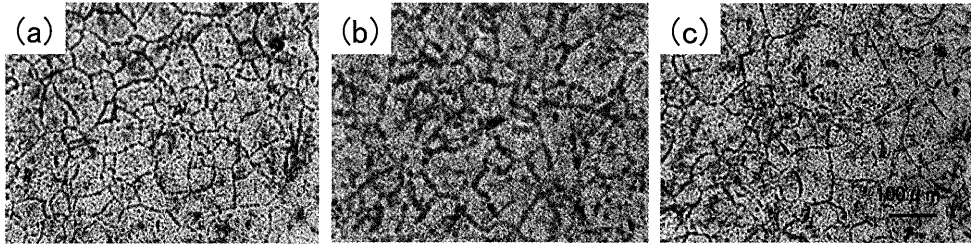
照射条件を最適に選択すれば、微量ボロンの分布状態をフィルム上で観察できるので、NaOHエッチング液による痕跡はすべてボロン由来の分布および形態情報と考えられる。しかし、熱中性子照射によってフィルムにつけられた痕跡は、光学顕微鏡レベルの倍率では黒点あるいは白点として観察されるが、その実像は不確定である。そこでSEMによってATE像を可視化した。

観察した試料はB10鋼を用いた。1323Kで加熱後、水冷(冷却速度:230K/s)および空冷(冷却速度:13K/s)処理を行った。PN-3(JRR-3)の参照フルエンスで中性子照射した後、所定の手順でフィルムにつけられた α 線トラック(痕跡)を、ATE像とSEM像によって比較した。なおSEM像は試料に貼り付けたフィルム面側を、カーボン蒸着を施してから観察した。

2.5 析出物サイズの比較

析出物(ほう化物)や介在物粒子のサイズを知ることによって、材料の特性や強化メカニズムを議論する重要な情報となる。ATE像からは前述したようにボロンの粒界偏析やほう化物の粒界析出、および粒内偏析や粒内析出などの状態分布などを知ることができる。

他方、析出物サイズを正確に知るにはカーボン抽出レプリカ法や透過電子顕微鏡(薄膜透過像)法が使われているが、ATE法のようにボロンの固溶やボロンの状態分布を知ることにはできない。そこでATE法とカーボン抽出レプリカ法¹¹⁾によって求めた析出物サイズの誤差について検討を行った。なお、カーボン抽出レプリカ法で作製した析出物



(a) PN-1(30sec irradiated) (b) PN-1(30sec irradiated); floating film (c) PN-2(30sec irradiated)

Fig. 3. ATE image of Steel B10 irradiated at PN-1 and PN-2 pneumatic tube of JRR-3.

サイズは、薄膜法によって作製したときの析出物サイズと同じであることから真の析出物サイズを反映している¹²⁾。

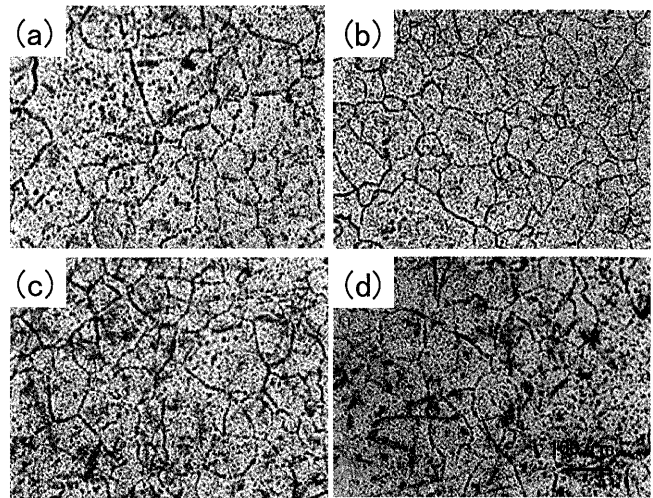
3. 実験結果

3.1 B10鋼のATE像

PN-1 (JRR-3気送管照射)におけるB10鋼のATE像をFig. 3に示す。中性子フルエンスは参照フルエンスの2倍以上あったので、ATE像はFig. 3(a)で示すように、粒界析出、粒内析出および粒界偏析が不鮮明であった。ただし試料とフィルムが密着していない場合は、Fig. 3(b)に示すように粒界がより不鮮明になるので、ATE像の良否については容易に識別できる。もちろんフィルムが試料からはく離した場合には、ATE像を観察することはできない。PN-2 (JRR-3気送管照射)におけるATE像をFig. 3(c)に示す。PN-1に比べて、ほぼ似たような結果を示したが、鮮明さはPN-1に比べて良好であった。

PN-3 (JRR-3気送管照射)におけるATE像をFig. 4に示す。30s照射における中性子フルエンスは $4.5 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、参照フルエンスに比べて約70%低い。Fig. 4(a)に示すように粒界析出、粒内析出および粒界偏析を確認することができたが、わずかにフェライト粒界は太めで、析出物が大きめに観察された。33~36sでは粒界・粒内析出物が比較的鮮明に観察できた。またFig. 4(b)に示すように40s ($6.9 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$)において、最も鮮明にATE像を観察することができた。また43s以上になるとフィルム面上に、トラック以外のしみ状の影響が顕著になる。これらの結果から参照フルエンスには妥当性があると指摘できる。

JRR-4の気送管照射ではFig. 5に示すように、PN-3の結果(Fig. 4)に比べて、10~28sの照射時間(中性子フルエンス： $3.2 \sim 8.96 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$)の全範囲においてATE像は不鮮明であった。なかでも20~24s照射におけるATE像はFig. 5(d)~(e)に示したように不鮮明さが顕著であった。20s前後の照射時間は参照フルエンスにほぼ一致していることから、本来であれば鮮明に観察されるはずである。他方、28sではFig. 5(f)に示したようにATE像の鮮明さがわずかに回復する。これらのことからATE像の像質が不鮮



(a) 30sec irradiated (b) 40sec irradiated
(c) 43sec irradiated (d) 53sec irradiated

Fig. 4. ATE image of Steel B10 irradiated at PN-3 pneumatic tube of JRR-3.

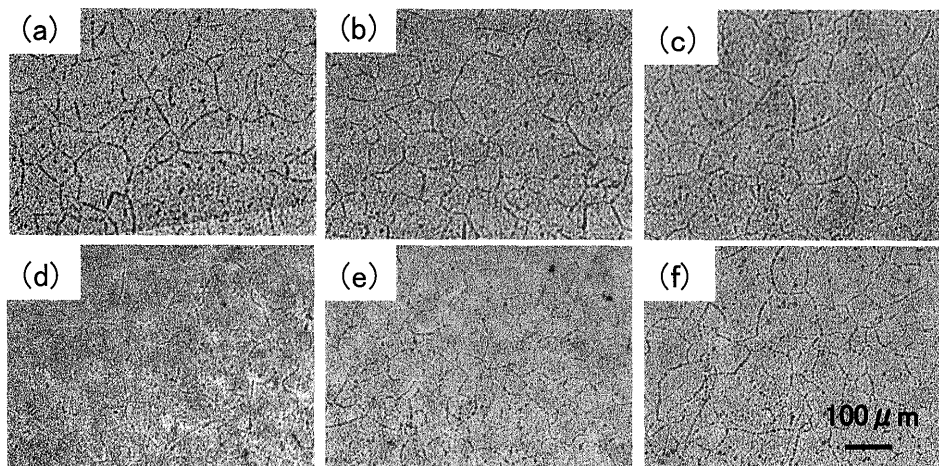
明に見えた理由は、“気送管照射の短所”で述べたように、照射線源に対して試料が偶然にも平行になったため、α線の放射化確率が低下したものと考えられる。

3.2 B140鋼のATE像

PN-1 (JRR-3気送管照射)におけるB140鋼のATE像をFig. 6(a)に示す。B140鋼のATE像はB10鋼に比べて、ボロン濃度が7倍以上高いことから、また後述するカーボン抽出レプリカ像からもわかるように、多くの析出物(ほう化物)が粒内に観察できる。旧オーステナイト(γと略称)粒界には、それほど鮮明ではないが $\phi 10 \mu\text{m}$ 程度の大きさの析出物と粒界偏析が観察できる。これらの結果より、粒内析出と粒界偏析を確認することができた。中性子フルエンスは、前述したように2倍以上であったがATE像は比較的良好に観察できた。

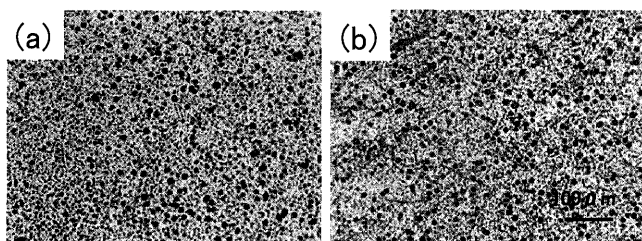
PN-2 (JRR-3気送管照射)におけるATE像をFig. 6(b)に示す。鮮明さについては、B10鋼と同じようにPN-1に比べて良好であった。

PN-3 (JRR-3気送管照射)におけるATE像をFig. 7に示す。参照とした中性子フルエンス($6.5 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$)に最も



(a) 10sec irradiated (b) 14sec irradiated (c) 18sec irradiated
(d) 20sec irradiated (e) 24sec irradiated (f) 28sec irradiated

Fig. 5. ATE image of Steel B10 irradiated at pneumatic tube of JRR-4.



(a) PN-1(30sec irradiated) (b) PN-2(30sec irradiated)

Fig. 6. ATE image of Steel B140 irradiated at PN-1 and PN-2 pneumatic tube of JRR-3.

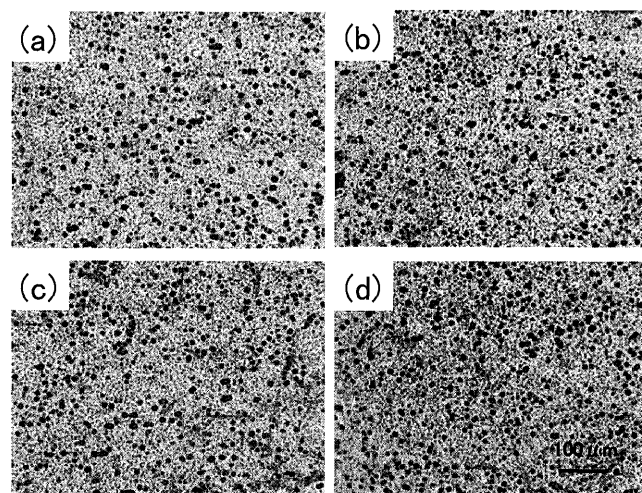
近い照射時間は43sであるが、36~53s（中性子フルエンス： $5.25\sim 7.95\times 10^{14}\text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）の範囲においても、粒界偏析と粒内析出物が比較的良好に観察できた。

他方、JRR-4による気送管照射においてはFig. 8に示すように、B10鋼と同じように、10~28sの照射時間の全範囲においてATE像は不鮮明であった。JRR-3気送管照射のPN-1~PN-3で観察された粒界偏析が、JRR-4気送管照射では観察されなかった。

3・3 SEMによるATE像評価

B10鋼における冷却速度230K/sのATE像は、Fig. 9(a)に示すように旧 γ 粒界にボロンの偏析が見られる。また、同じように空冷した場合は、Fig. 9(b)のように粒界偏析と粒内析出物（ほう化物）が観察できる。1323Kから空冷（13K/s）したときに見られる粒界偏析の状態は、たとえばFig. 4とは異なり、未固溶のほう化物も観察できる。

Fig. 9(a)に示したATE像の粒界偏析をSEM観察すると、Fig. 9(c)に示すように、フィルム表面には多くの穴が観察できる。結晶粒内にも多くの穴が観察できるが、とくに粒界に沿った領域には微細な連続穴が空いており、結晶粒界への偏析（表記a）と理解できる。また、Fig. 9(b)に示したATE像の粒界析出物、あるいは粒内析出物をSEM観察

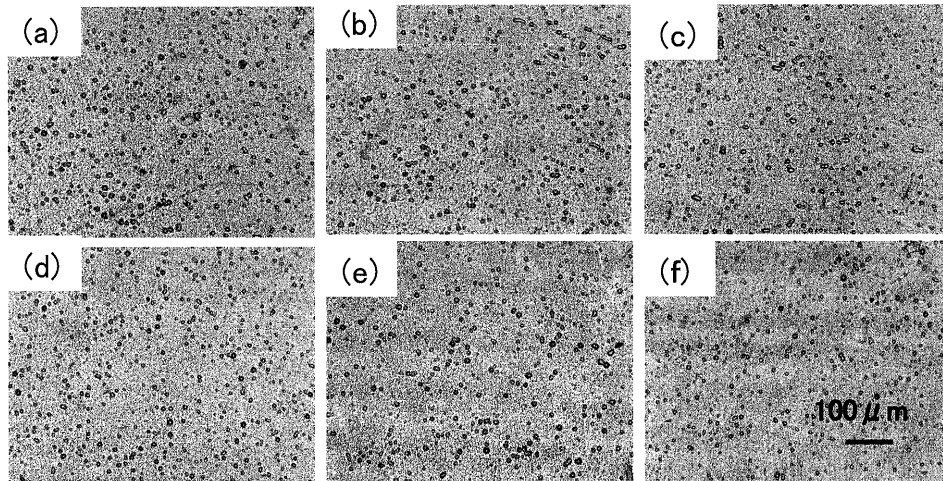


(a) 30sec irradiated (b) 40sec irradiated
(c) 43sec irradiated (d) 53sec irradiated

Fig. 7. ATE image of Steel B140 irradiated at PN-3 pneumatic tube of JRR-3.

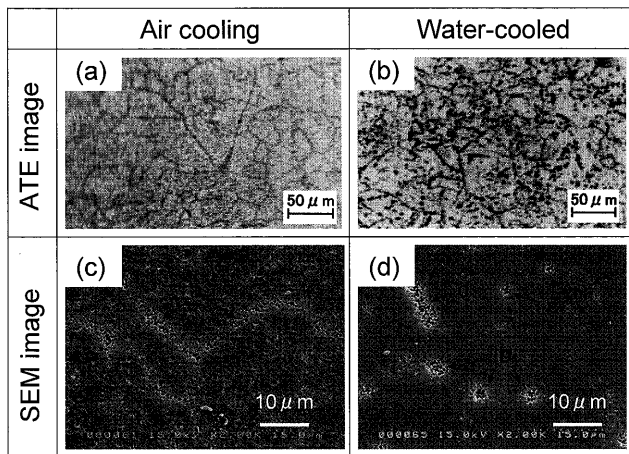
するとFig. 9(d)に示すように、フィルム表面には孤立した大きな穴（表記bおよび表記c）と、連続した穴（表記d）が観察できる。これら表記bは粒界析出物、表記cは粒内析出物、そして表記dは粒界偏析に相当する。Fig. 9(c)および(d)を拡大したSEM像をFig.10に示す。1 μm 程度の大きな析出物ほど、析出物中に固溶している ^{10}B が α 線を四方八方に放射するため、大きな穴を形成していることがわかる。

このようにATE像は、フィルムにつけられた α 線トラックをNaOHエッチング液によって痕跡を広げることにより、光学顕微鏡で可視化できる。したがってATE像はFig.10に示すように「穴」の状態変化からボロン偏析や、析出状態を間接的に観察していることがわかる。つまり金属組織のように試料をエッチングして観察した直接像では



(a) 10sec irradiated (b) 14sec irradiated (c) 18sec irradiated
(d) 20sec irradiated (e) 24sec irradiated (e) 28sec irradiated

Fig. 8. ATE image of Steel B140 irradiated pneumatic tube of JRR-4.



(a), (c): segregation on grain boundary (cooling rate 230K/s)
(b), (d): precipitation in grain boundary (cooling rate 13K/s)

Fig. 9. Observation of ATE image and SEM image in irradiated Steel B10.

なく、間接像にすぎない。とはいえ、ボロンの状態分布を1 ppm濃度オーダーで捉えることができる情報源としては、何ものにも代え難い観察手段である。

4. 考察

ここでは気送管の照射特性と、ATE像から得られた析出物サイズの誤差、ATE像のコントラストなどについて考察した。

4.1 気送管の照射特性

JRR-3気送管(PN-1~PN-3)とJRR-4気送管を用いてATE像を比較した。比較した気送管におけるカドミニウム比の違いは3.6, 23および290であった。この結果、Fig. 3~Fig. 8に示したように、カドミニウム比が高いPN-3 (JRR-3)の像質が最も優れており、カドミニウム比の低かったJRR-4

の像質は著しく不鮮明であった。一つのトラックは(1)式の $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応に対応しているために、熱中性子の照射条件を最適化することによって、ppm以下という微量濃度のボロンでも検出可能である。

カドミニウム比は、その照射孔における共鳴中性子に対する熱中性子の存在割合を示すので、カドミニウム比が高いPN-3の照射孔は、熱中性子の相対的割合が高いといえる。他方、ATE像のバックグラウンドは $^6\text{Li}(n,\alpha)$ 反応や $^{17}\text{O}(n,\alpha)$ 反応により放出される α 線の影響のほかに、速中性子によるフィルム中のCやHの反跳があげられる。さらに $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応は、速中性子よりもエネルギーの低い熱中性子の照射により生じる反応であるため、ATE像の観察としてはカドミニウム比の大きい方が優れていた。

事実、JAEA炉によるATEの像形成としては、カドミニウム比が高いPN-3の照射設備を用いることにより、最もきれいなATE像を得ることができた。この理由を考えるとボロンは熱中性子に対する放射化断面積が大きいので、熱中性子のフルエンスが増えれば鋼中の ^{10}B と熱中性子が反応する確率が増えるために、結果として(n, α)反応によって放出される α 線が多くなるためと考えられる。

さらに重要なことは、原子炉の出力(熱中性子束)は常に変動している。JRR-3照射設備は連続運転であるため、熱中性子束が非常に安定しており、変動率は約1%程度である。他方、JRR-4は毎日6時間の定時運転であるため出力は1回照射当たり $\pm 4\%$ 、1日の照射中においても $\pm 10\%$ の出力変動が生じることがJAEAの調査でわかっている。この変動要因は原子炉の臨界を一定に保つために、絶えず制御棒C1~C5のうちC5を小刻みに動かしており、これが原因でフラックスが変動する。またC5の稼働範囲を越えるとC1~C4を動かすが、出力変動はこのときに顕著になる。

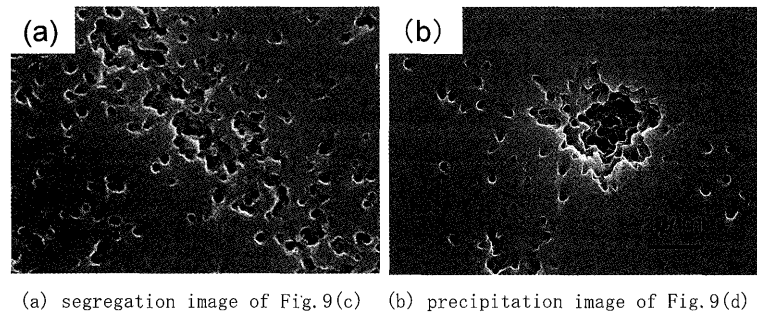
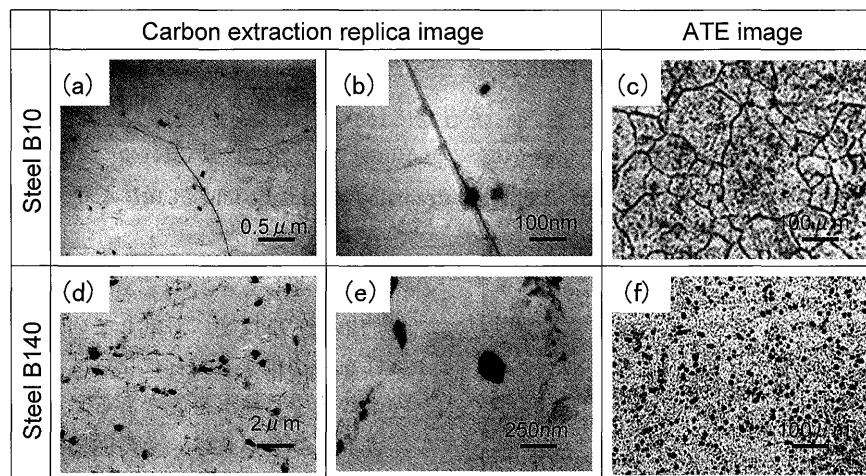


Fig. 10. Enlarge SEM image of Fig. 9(c) and (d).



(a),(b) and (c) Steel B10 (d),(e) and (f) Steel B140

Fig. 11. Comparison between carbon extraction replica image and ATE image of Steel B10 and Steel B140.

このような出力変動があるため照射日によって出力変動が生じ、熱中性子束にも変動が生じる。このため ATE 像からボロンのマトリックスへの固溶、偏析、それに析出物の状態分布を議論する場合は同じ照射ロッドで、フィルムのエッチング温度、時間を同じにすることが重要である。

4.2 ATE 像による析出物サイズの誤差

B10 鋼と B140 鋼のカーボン抽出レプリカ像と ATE 像を Fig.11 に示す。B10 鋼の析出状態をカーボン抽出レプリカ法¹¹⁾によって観察すると Fig.11(a) および Fig.11(b) になる。B10 鋼の析出物の多くは中央部に見えるフェライト粒界には観察されず、結晶粒内に微細分布する。しかし倍率を上げて観察すると、わずかではあるが Fig.11(b) に示すようにフェライト粒界にも観察できる。析出物サイズは約 25 nm と小さい。B10 鋼の ATE 像は Fig.11(c) に示すように結晶粒界には、ボロンの粒界偏析が観察され、粒内には微細析出物が多く観察できる。この微細析出物サイズを単純に倍率換算すると、約 5~10 μm になる。ATE 像による析出物の大きさと、カーボン抽出レプリカ像から得られた析出物サイズを比較すると、200~400 倍の大きさになる。

また B140 鋼の析出状態を、カーボン抽出レプリカによって観察すると Fig.11(d) および Fig.11(e) に示すようになる。微細析出物サイズは 100 nm 以下であるが、粗粒にな

ると約 1 μm の大きさが観察できる。Fig.11(e) には 250 nm サイズ (中央部) と、20 nm サイズ (右上) の析出物が混在して観察できる。ATE 像は Fig.11(f) に示すように、多くの微細析出物からなる。粒界にはボロンの偏析が観察され、粒内には微細析出物が多く観察できる。B10 鋼と同じように析出物サイズを倍率換算すると 1 μm の場合は 13 倍、250 nm の場合は約 50 倍、25 nm の場合は 650 倍と開きが大きくなる。Fig.11(f) で観察された粒内の超微細な点状析出物 (母相を黒くしている要因) を 1 μm として換算すると、1~65 倍に縮まる。

B10 鋼と B140 鋼のカーボン抽出レプリカ像から、ATE 像の析出物サイズを比較すると、Fig.12 に示すように両者は大きく異なる。また析出物 (ほう化物) のサイズは、ボロン濃度によって誤差が広がる傾向を示す。具体的には、ボロン濃度が高い (放射化確率が高い) B140 鋼の場合、100 nm サイズのほう化物が ATE 像では、5~6 μm の大きさに観察できる。他方、ボロン濃度が低い B10 鋼の場合には、100 nm サイズのほう化物が 15 μm にもなる。この理由はエッチングによって可視化する際に、ボロン濃度が低い (放射化確率が低い) と、人為的にエッチング時間をより長くする傾向にあるため、見掛けのサイズが大きくなるものと考えられる。Fig.12 の結果から、B10 鋼と B140 鋼の曲

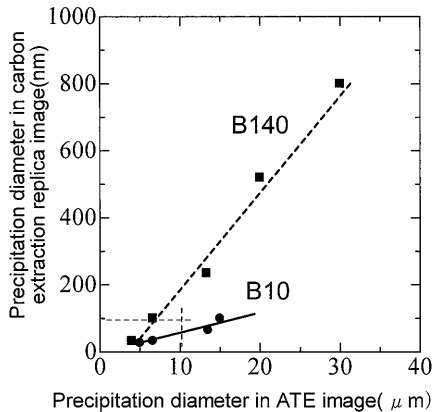
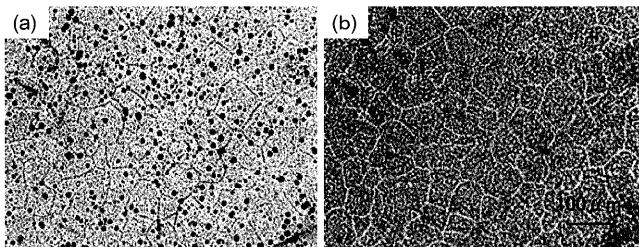


Fig. 12. Comparison of precipitation sizes in ATE image and carbon extraction Replica image.



(a) black line contrast (b) white line contrast

Fig. 13. Black and white line contrast of same position in Steel B10 heated at 1373 K.

線の中点から求めたカーボン抽出レプリカ像の100 nmのほう化物は、ATE像では10 μ mの大きさになり、おおよそ100倍程度のサイズ誤差が生じる。

4.3 ATE像のコントラスト

ATE像を観察する際に注意することは、焦点合わせとコントラストの選択である。これまで示したATE像の写真から、ボロンが結晶粒界に偏析している場合は黒い線、析出物(ほう化物)であると黒点として観察してきた。しかし、本当に正しい像コントラストであるかを確認する必要がある。たとえば、B10鋼を通常コントラスト(ブラックコントラストと略)で観察するとFig.13(a)に示すようになる。しかし、観察場所を変えないで焦点位置だけを変化させると、粒界偏析はFig.13(b)のように白い線(ホワイトコントラストと略)として観察できる。どちらのコントラストも正しいように思われるかもしれないが、よく見るとホワイトコントラストには黒点の析出物が観察されていない。つまり本当は存在するはずなのに、あたかも存在していないようなコントラストになっている。フィルム表面をSEM観察した結果、Fig. 9に示したように多数の穴があいていたことから、黒線あるいは黒点がATE像としては正しいコントラストであることが理解できる。

5. 結言

日本原子力研究開発機構において、ATE法が利用できる気送管システムを立ち上げるための実験を行った。結果をまとめると以下ようになる。

(1) ATE用照射設備としては、PN-3気送管(JRR-3)の像質が優れており、JRR-4気送管の像質は不鮮明であった。カドミニウム比はそれぞれ290, 3.6であった。

(2) カドミニウム比は、その照射孔における共鳴中性子に対する熱中性子の存在割合を示すので、カドミニウム比が高いPN-3の照射孔は、熱中性子の相対的割合が高いといえる。

(3) JRR-4気送管の20~28 s間でATE像が不鮮明であった原因は、照射線源に対して試料が偶然に平行になったため、 α 線の放射化確率が低下し、像質が不鮮明になったものと考えられる。

(4) カーボン抽出レプリカ像からATE像のほう化物(析出物)サイズを比較すると、両者で大きく異なる。ATE像によるほう化物の大きさは、真の大きさよりも約100倍のサイズ誤差を生じる。

(5) ほう化物の大きさはボロン濃度によっても誤差を生じる。これはエッチングによって可視化する際、ボロン濃度が低いあるいは放射化確率が低いと人為的にエッチング時間を長くする傾向にあり、見掛けのサイズが大きくなるためと考えられる。

(6) フィルム表面に観察できるコントラストは黒点が析出物(ほう化物)、黒線は粒界偏析に相当する。

本研究は日本原子力研究開発機構における「原子力機構施設利用総合共同研究」により行った。また研究遂行と討論に協力いただいた東大原子力専攻の澤幡浩之氏に感謝します。

文 献

- 1) 鉄鋼材料の組織と特性に及ぼすボロンの影響, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999).
- 2) 鋼中微量ボロンの挙動と性質への影響, 日本鉄鋼協会, 東京, (2003).
- 3) J.D.H.Hughes and G.T.Rogers: *J. Inst. Met.*, **95** (1967), 299.
- 4) J.S.Armijo and H.S.Rosenbaum: *J. Appl. Phys.*, **385** (1967), 2064.
- 5) X.L.He and Y.Y.Chu: *Appl. Phys.*, **16** (1983), 1145.
- 6) X.L.He, Y.Y.Chu and J.J.Jonas: *Acta Metal. Mater.*, **37** (1989), No. 1, 147.
- 7) X.L.He, M.Djahaz, J.J.Jonas and J.J.Jonas: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), No. 1, 2295.
- 8) 朝倉健太郎, 平坂雅男, 為我井晴子編著: 失敗から学ぶ電子顕微鏡試料作製技法Q&A, アグネ承風社, 東京, (2006), 199.
- 9) K.Asakura, K.Shibata, H.Sawahata, M.Kawate and S.Harasawa: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 369.
- 10) K.Asakura, K.Shibata, S.Harasawa, H.Sawahata and M.Kawate: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 375.
- 11) 堀内繁雄, 弘津禎彦, 朝倉健太郎編著: 電子顕微鏡Q&A, アグネ承風社, 東京, (1996), 174.
- 12) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita and T.Sato: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys Japan Society for the Promotion of Science, **47** (2006), 329.