

α 線トラック・エッチング法による Mo 中の B の可視化

Visualization of Boron into Molybdenum by α -rays Tracked Etching Methods

斎 藤 秀 雄*・森 実*

Hideo SAITO and Minoru MORI

1. は じ め に

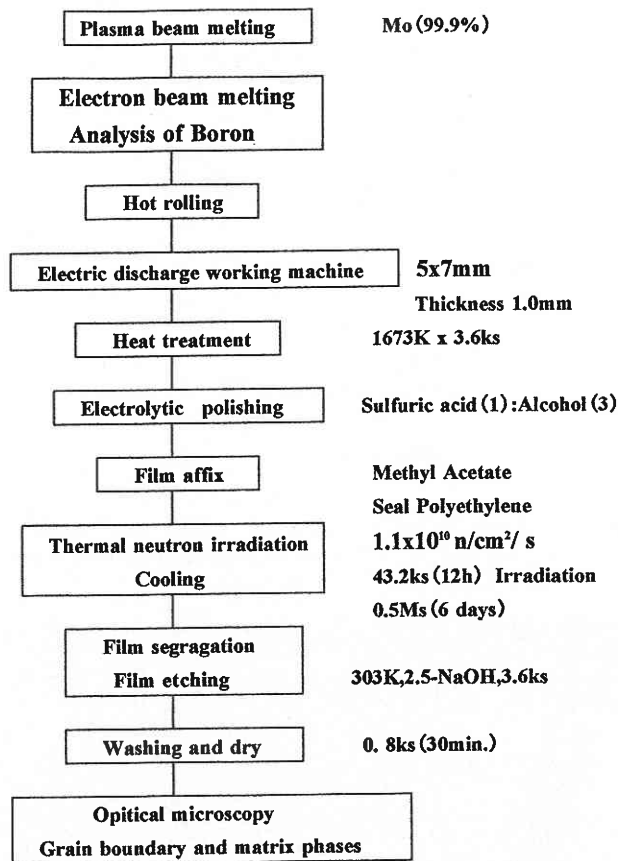
耐熱性および耐食性に優れた材料として知られているモリブデン (Mo) はボロン (B) の添加によって粒界破壊制御の効果があることを示されている。B が結晶粒界に偏析すると結晶粒界のエネルギーが低下し、結晶粒界の結合力が強くなって粒界割れが制御されると言われている。これらの研究は鉄鋼材料中に B を添加した α 線トラック・エッチング法 ($^{10}\text{B}(\text{n}\alpha)^7\text{Li}$) の研究成果はすでに柴田¹⁾らによって発表されているが、Mo 中の B の可視化はまだ発表されていない。今回は Mo 中に数 ppm から数百 ppm の B をドーブした試料を立教大学原子炉研究所 (サーマルカム) で照射した。B は結晶粒界または粒内 (母相) に偏析し、B の挙動を定量的に解析した。また冷間圧延後の Mo 中の B の可視化についても試みた²⁻³⁾。

2. 実 験 方 法

供試料 Mo (99.9%) 中に 0.02, 1.3, 2.5 mass ppmB を添加してプラズマ溶解装置によって作成した。Table 1 には試料作成から光学顕微鏡観察までの過程を示した。図に示したようにバルク試料の大きさは $5 \times 7 \text{ mm}$ に成形した。その後、試料は 1673 K で 3.6 ks 溶体化処理したものと、铸造したままの 140 および 160 mass ppm B を添加した 2 種類の試料を用いた。この試料の表面を硫酸 (1) とアルコール (3) との混合液を用いて電気化学的に鏡面にした。鏡面後 (Fig. 1), 試料表面に酢酸セルローズ (厚さ $40 \mu\text{m}$) を酢酸メチル水溶液によって密着した。乾燥後はポリエチレン袋に密封した後、立教大学原子炉 (熱中性子 $1.1 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$) で 2.6 Ms (12 時間) 照射した。照射後、約 1.3 Ms Cooling 後、試料から酢酸セルローズを剥離した。剥離後 2.5 N-NaOH (恒温槽の温度 303 K) で約 3.6

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

Table 1 Experimental methods of α -rays tracked etching techniques.



ks エッチングした。その後、水洗い (1.8 ks) してから光学顕微鏡で透過観察した。

3. 観 察 結 果

3.1 鑄造後の B の検出

Mo 中に 140 mass ppmB を添加後、B の検出を α 線トラ

研 究 速 報

ック・エッチング法によって可視化した。この一例を Fig. 2 に示す。B は結晶粒界（平均粒径約 $1000\mu\text{m}$ ）に沿って偏析し、粒内にも僅かに見られている。これは試料の先端の箇所を撮影したもので、結晶粒界の一部が途切れている箇所も見られている。右下の湾曲の線状のものは酢酸セルローズのしわが生じたものと考えられる。図の左側の太い線状のものは試料の先端である。

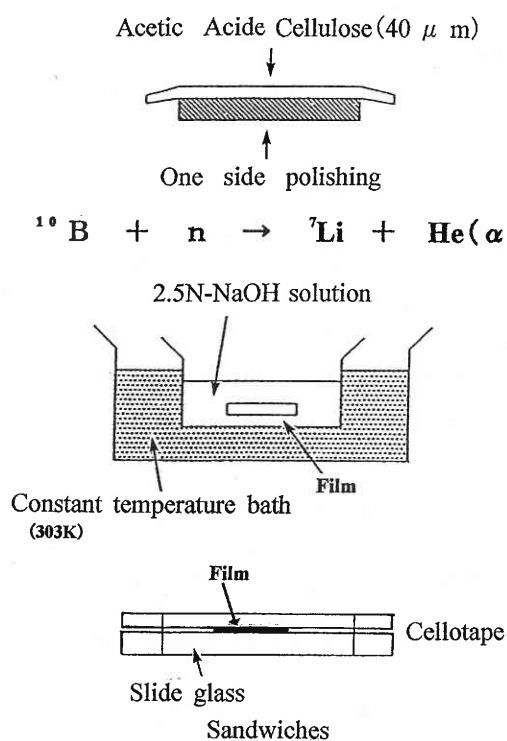


Fig. 1 A plaster methods of acetic acid cellulose in molybdenum, etching methods of film and its observation methods of film were shown a part of experimental process.

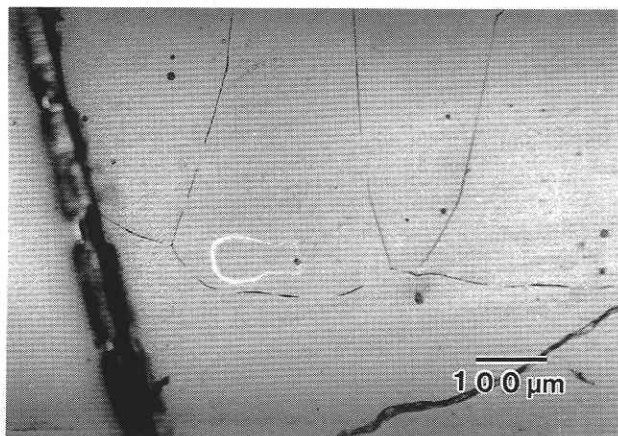


Fig. 2 Visualization of boron (140 mass ppmB) in molybdenum of after colded rolling.

3.2 溶体化処理後のBの検出

Mo 中に 0.02 mass ppm B をドープした試料を 1673 K で 3.6 ks 溶体化処理後の B の可視化を α 線トラック・エッチング法によって観察した一例を Fig. 3 に示す。B は ^{10}B ($\text{n}\alpha$) ^7Li 反応によって生成し、結晶粒界（黒い線状）または粒内（点状）にも B が偏析している。これは主に非平衡状態によって偏析したものと考えられる。Fig. 3 は低倍率（200 倍）で観察すると、結晶粒界にほぼ均等に B が偏析しているように見られるが、Fig. 4 のように粒界三重点近傍を約 1500 倍に拡大して示すと、粒界三重点の B は不均等分布が見られている。

3.3 結晶粒界およびマトリックス中への B 量の定量的分布

Fig. 4 に示した左側の結晶粒界三重点付近について調べると、二方の粒界がほぼ同一に B 分布を示しているのに対して、一方の粒界が非常に少ないことに着目した。

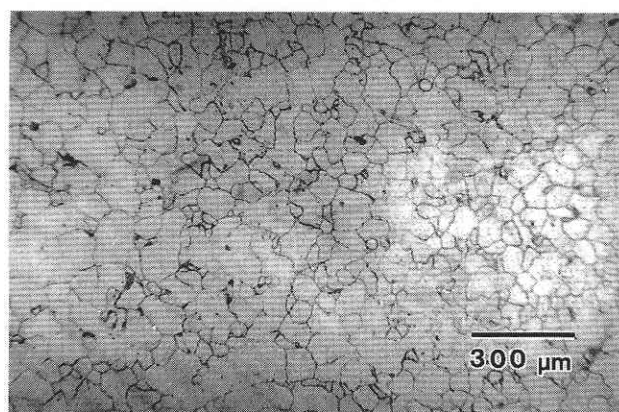


Fig. 3 Visualization of boron (0.02 mass ppmB) in molybdenum of annealing treatment conditions.

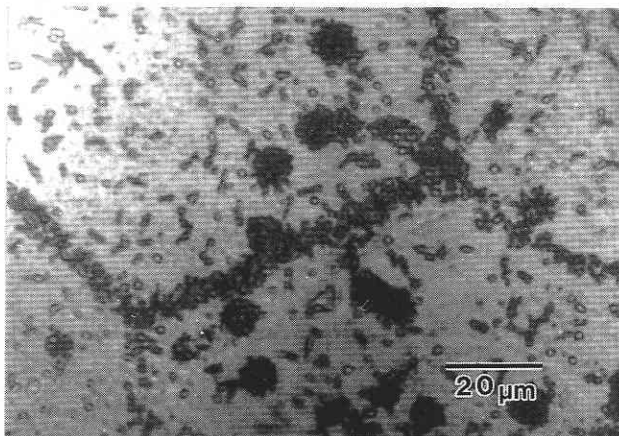


Fig. 4 Visualization of boron (0.02 mass ppmB) in molybdenum was magnified in the vicinity of the grain boundaries shown in Fig. 2.

この点に着目すると、それぞれの結晶粒界によって異なることが分かった。すなわち、粒界三重点から $10\mu\text{m}$ 離れた $10\mu\text{m}$ 正方形の単位面積当たりの B 量を定量的な頻度分布を調べた。Mo 中の 0.02 mass ppmB の例を見ると、粒界三重線のうちで最も少ない値 (ρ_{\min})、粒界三重線の B のトータル量の平均値 ($\bar{\rho}$) を最小値の B 量で割った値を横軸に ($\rho_{\min}/\bar{\rho}$)、縦軸は結晶粒界の個数 (100 - 160 個以上) について調べた結果を Fig. 5 に示す。この頻度分布から 0.7 - 0.8 に多いのは結晶粒の二方がほぼ同じで、一方の粒の方が僅かに少ないことを示している。また、図の 1.0 は三方の結晶粒共 B がほぼ均等に分布しているのに対し、図の 0.5 以下は一方の粒が二方の粒に比べて非常に少ない状態を示している。一方、粒内について調べた結果は Fig. 6 に示す。この結果から図の 1.0 に多いのはマトリックス中にほぼ均等に分布していることを表わしている。Fig. 7 (a) (b) は結晶粒界またはマトリックス中における B 量の頻度分布を 0.02, 1.3 および 2.5 mass ppmB について定量的に解析した。図 (a) の結晶粒の場合は添加した B 濃度の高い方が低い方に比べて粒界三重線にほぼ均等に分布していることが分かる。しかし、B 濃度の低いものより高い方が比較的均等に分布している。また、(b) について調べた結果、B 濃度の高い順にマトリックス中に均等に分布していることが分かった。したがって、この両者の結果から B 濃度の高い方が低い方に比べて結晶粒界またはマトリックス中にほぼ均等に分布していることを明らかにした。

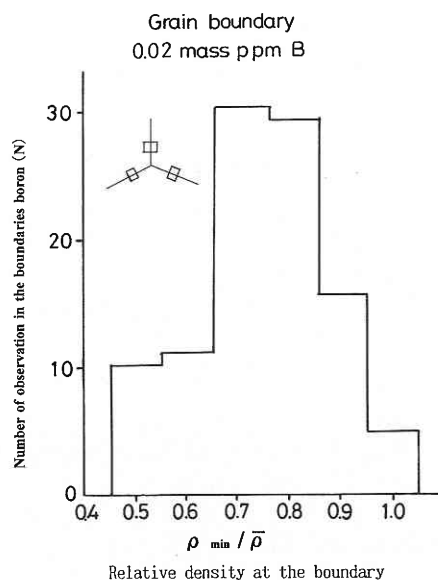


Fig. 5 Frequency distribution of boron (0.02 mass ppmB) quantity in the vicinity of the grain boundaries.

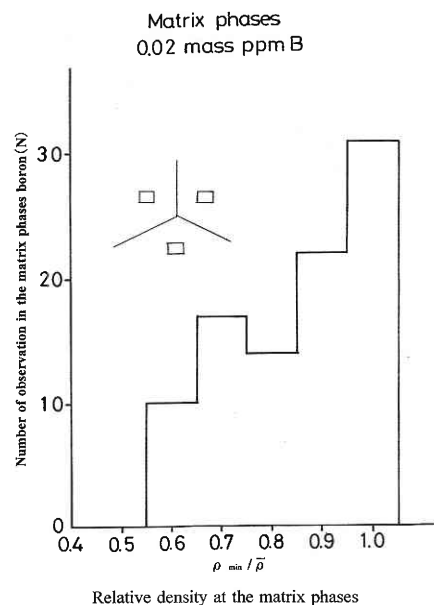


Fig. 6 Frequency distribution of boron (0.02 mass ppmB) quantity in the matrix phases.

3.4 Mo 中の方角解析

α 線トラック・エッチング法によって得た Mo 中の結晶粒方位関係を FE-SEM 装置によって解析した。その結果を Fig. 8 に示す。この表からランダム粒界は全体の 40 %を示しており、 $\Sigma 11$ は 30 %、 $\Sigma 5$ は 15 %それぞれ占めている。したがって、この Mo 中における B の可視化に対する結晶粒方位関係は大角粒界を示し、ランダムな結晶粒の多いことを示している。

4. ま と め

α 線トラック・エッチング法によって Mo 中の B の可視化を熱中性子照射 $^{10}\text{B}(n\alpha)^7\text{Li}$ 反応によって明らかにした。その結果、結晶粒界またはマトリックス中に B が偏析していることが分かった。また、結晶粒界三重点付近の B 量を定量的に解析すると、B 濃度の低い方が粒界三重線に沿って不均等分布を示しているのに対し、濃度の高い方が粒界三重線に沿って均等に分布していることを明らかにした。一方、粒内に偏析した B は濃度に相違に関わらず、ほぼ均等に偏析していることが多く、B 濃度の違いが見られなかった。さらに Mo 中の結晶方位関係を解析すると、ランダム粒界の多い結晶粒であることを明らかにした。

最後に、この試料作成、酢酸セルローズおよび試料の熱中性子照射等で御教授下さった科学技術庁、金属材料技術研究所 森籐文雄先生、東京大学大学院金属工学部 柴田浩司先生と朝倉健太郎先生および立教大学原子炉研究所の原沢進先生にそれぞれ感謝の意を表す。また、FE-SEM

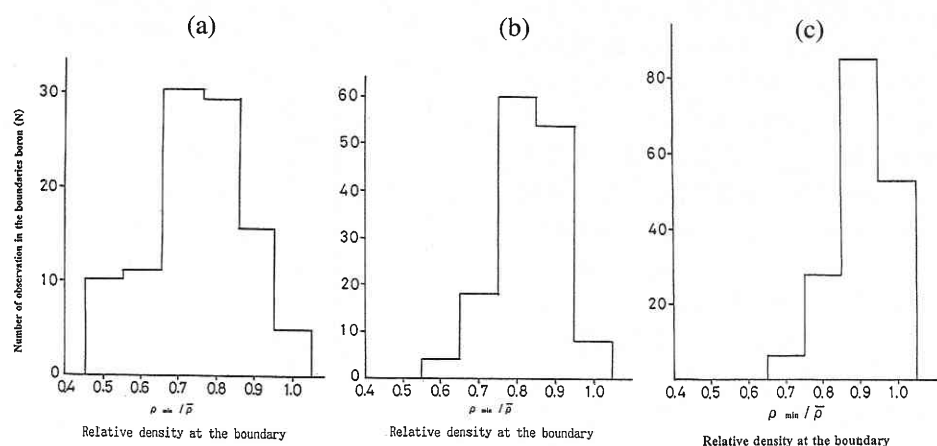


Fig. 7(a) Frequency distribution of boron (0.02(a), 1.3(b) and 2.5(c) mass ppmB) quantity in the grain boundaries.

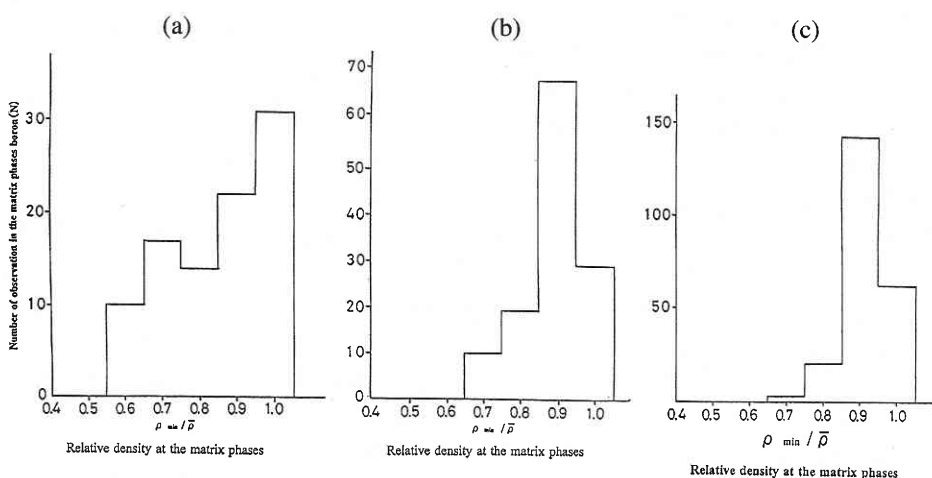


Fig. 7(b) Frequency distribution of boron (0.02(a), 1.3(b) and 2.5(c) mass ppmB) quantity in the matrix phases.

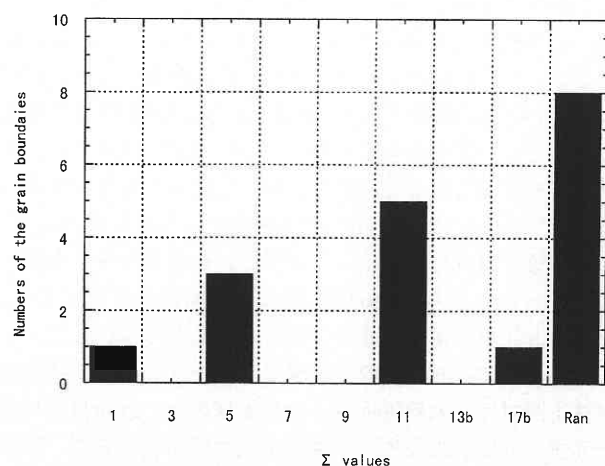


Fig. 8 The orientation relationship of the boundaries in molybdenum was analyzed by FE-SEM apparatus.

装置によって結晶粒方位解析に関する研究はファインセラミックスセンター（名古屋）の瀧川順庸先生，この研究に協力して下さった東京大学大学院工学系研究材料の宮沢薫一先生に厚く感謝の意を表します。

(1998 年 12 月 1 日受理)

参 考 文 献

- 1) 柴田；Radioisotopes 46 (1997), 413.
- 2) 斎藤，森藤，森，朝倉；日本金属学会秋期大会，9 (1998)，260.
- 3) 斎藤，森；東京大学原子力研究総合センターシンポジウム（山上会館），1997，12，3.