

マグネシア-アルミナ系酸化物の耐照射損傷性に関する研究

福元, 謙一
Graduate School of Engineering, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3075444>

出版情報：九州大学, 1993, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：



第3章 中性子照射した α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中における 欠陥集合体の形成・成長過程

3-1 はじめに

酸化物セラミックスである MgO 、 α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は第1章で述べたように非照射材料の特長から融合炉の絶縁体およびRF加熱装置窓の候補材料として期待されている。しかし一般に照射下または照射後の材料の特性は著しく変化する可能性があり、照射効果は核融合材料において考慮しなければならない問題である。例えば図1-4に示したように α - Al_2O_3 は 10^{26}n/m^2 の中性子照射線量で核融合炉設計における許容以上の5~6%に及ぶスエリングを示す[40,43]。また中性子照射によって形成される転位ループやポイドなどの欠陥集合体の存在により、機械的および熱的性質は更に劣化する[5]。一方、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のように 10^{27}n/m^2 以上の中性子照射においてもほとんどスエリングを示さず、機械的および熱的性質もほとんど劣化しない材料もある[40,43,74,75]。Clinardらは α - Al_2O_3 でのスエリングおよび諸特性の劣化は、転位ループ形成と、形成される転位ループが完全転位であることから完全転位が格子間原子にたいして強いシンクとして働いてポイド形成を促し、ポイドスエリングを生じるためであると説明した。また彼は $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ でのスエリングが生じない理由を極端に低い転位ループ形成率と、転位ループが不完全転位であるため格子間原子にたいして強いシンクとして作用せず、空孔と格子間原子の再結合を促進させているためであると説明した[40,46]。しかしながら彼らはなぜ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において転位ループ形成が抑制されているかについては明らかにしていない。 α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は構成元素の質量、密度およびイオン結合性においても大差なく、さらに α - Al_2O_3 は $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の構成要素である。にもかかわらず両結晶の中性子照射によるスエリング量の差はこれらの結晶の結晶学的な構造の相違によるものと考えられる。これらの結晶におけるスエリングの機構を明らかにすることにより耐照射損傷性セラミックス材料の開発指針を得ることができるといえる。

本章で、Joyo炉およびFFTF (Fast Flux Testing Facility) において中性子照射した

α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の微細組織変化を透過電子顕微鏡を用いて観察し、欠陥集合体の性状、サイズ分布および密度の照射線量および温度の依存性について情報を得る。これらの情報から中性子照射によって α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される転位ループの核形成・成長過程を明らかにする。また中性子照射下で示される α - Al_2O_3 の異方性スエリングおよび $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐スエリング性の機構について検討する。

3-2 実験方法

3-2-1 試料

試料として単結晶および多結晶 α - Al_2O_3 (京セラ) と化学量論組成に近い単結晶 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Linde社) [40]を準備し、これらの試料をJoyo炉および米国のFFTF (Fast Flux Testing Facility) を用いて中性子照射した。本実験で行った照射温度および照射線量などの照射条件を表3-1に記す。原子炉内照射後、放射化した試料の放射能の減衰を待たため2~5年保管した後、粉末法により電顕用試料を作製した。これらの試料の組織観察は、九州大学アイソトープ総合センター箱崎地区実験室内の透過電子顕微鏡JEM-2000EXを用いて室温で行われた。観察にあたっては200keV電子線を用い、主として弱ビーム暗視野法により欠陥集合体に対応する像を撮影した。

Joyo炉およびFFTF照射は、2章で述べた従来型温度制御法により行われた。以下にJoyo炉における照射温度履歴を初めとした照射環境について詳しく示す。

3-2-2 Joyo炉における照射環境[76-78]

Joyo炉は高速増殖炉の実験炉であり、液体Naを熱媒体および冷却材として用いている。このため照射開始前においても試料は570K程度の温度になる。照射試料の温度制御は γ 線加熱および中性子発熱を用い、キャプセルホルダーのギャップ幅の調整およびキャプセル内封入ガスであるArとHeの混合比の調節によって行われる。このため試料の照射温度は原子炉の熱出力の変化に追随することになる。本実験での試料温度は無計測であるため、試料位置での温度について正しい情報は得られていないが、原子炉容器出口部のNa温度によって試料温度の履歴を推測することができる。図3-1はJoyo炉の起動時の原子炉熱出力および炉容器出口部のNa温度の履歴を示す[76]。図より照射温度は照射前の570Kから出力の上昇とともに目標の照射温度まで徐々に上昇することがわかる。Joyoの運転サイクルは約30~40日であり、また運転時の異常によるスクラムなどがあるため、高線量照射実験では温度変動照射を数回受けることになる。表3-1には照射条件とともに各照射条件での運転中の原子炉起動回数が示してある[76,78]。 10^{26}n/m^2 以上の線量での

表3-1 Joyo炉およびFFTF炉で行った中性子照射の照射条件。

Irradiation conditions in Joyo

| Irradiation Number | Irradiation Temperature (K) | Neutron Fluence ($\times 10^{24}$ n/m ²) (E>0.1MeV) | Neutron Fluence ($\times 10^{24}$ n/m ²) (Total) | Number of start-up of reactor in operation |
|--------------------|-----------------------------|--|---|--|
| PNC1 | 673 | 0.76 | 4.1 | 1 |
| PNC2 | 673 | 7.5 | 24.5 | 1 |
| PNC3 | 773 | 7.5 | 24.5 | 1 |
| PNC4 | 873 | 7.5 | 24.5 | 1 |
| PNC5 | 673 | 63 | 173 | 10 |
| PNC6 | 773 | 61.5 | 170 | 10 |
| PNC7 | 673 | 54.9 | 182 | 6 |
| PNC8 | 773 | 54.9 | 182 | 6 |
| PNC9 | 873 | 54.9 | 182 | 6 |

Irradiation conditions in FFTF/MOTA

| Irradiation Number | Irradiation Temperature (K) | Neutron Fluence ($\times 10^{24}$ n/m ²) (E>0.1MeV) |
|--------------------|-----------------------------|--|
| 111-4A | 1023 | 2170 |
| 111-4B 100-1C | 658 | 2290 |

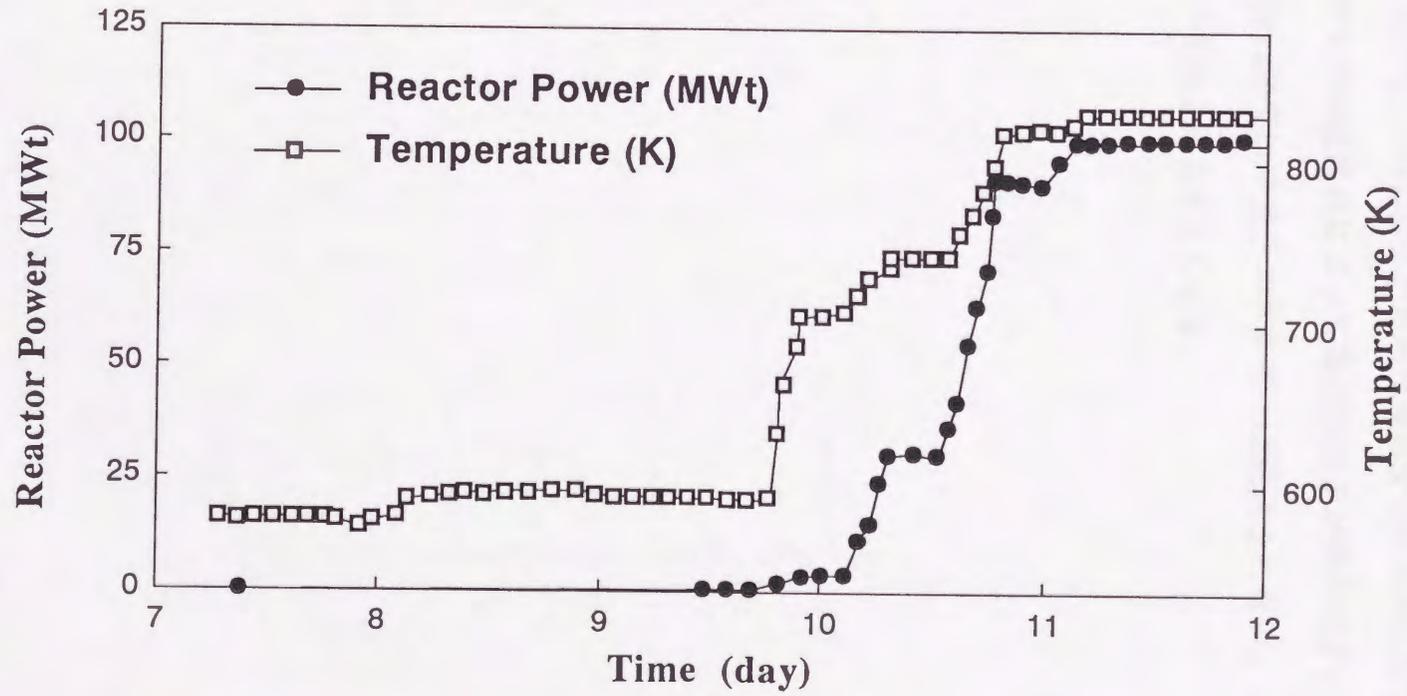


図3-1 Joyo炉での照射開始時における原子炉熱出力と炉出口部でのNa温度の時間変化。Na温度は照射温度に対応する。

照射では数回の原子炉起動・停止が行われた。照射記録から温度変動時の照射線量は全照射線量の1~2%と見積もられた。

一方中性子スペクトルは図3-2に示す様に、JMTRの中性子スペクトル（図2-6）に比較して熱中性子成分が非常に少なく、1keV~1MeVの中速、高速中性子成分がスペクトルの大半をしめている[77]。これはJoyo炉が高速増殖炉であるのに対し、JMTRは軽水炉であるためである。JMTRでは減速材によって高速中性子が熱中性子にまでエネルギーを減速されるのに対し、Joyo炉では中性子エネルギーは減速されない。このためJMTRの熱中性子束密度はJoyo炉のそれよりも大きくなる。



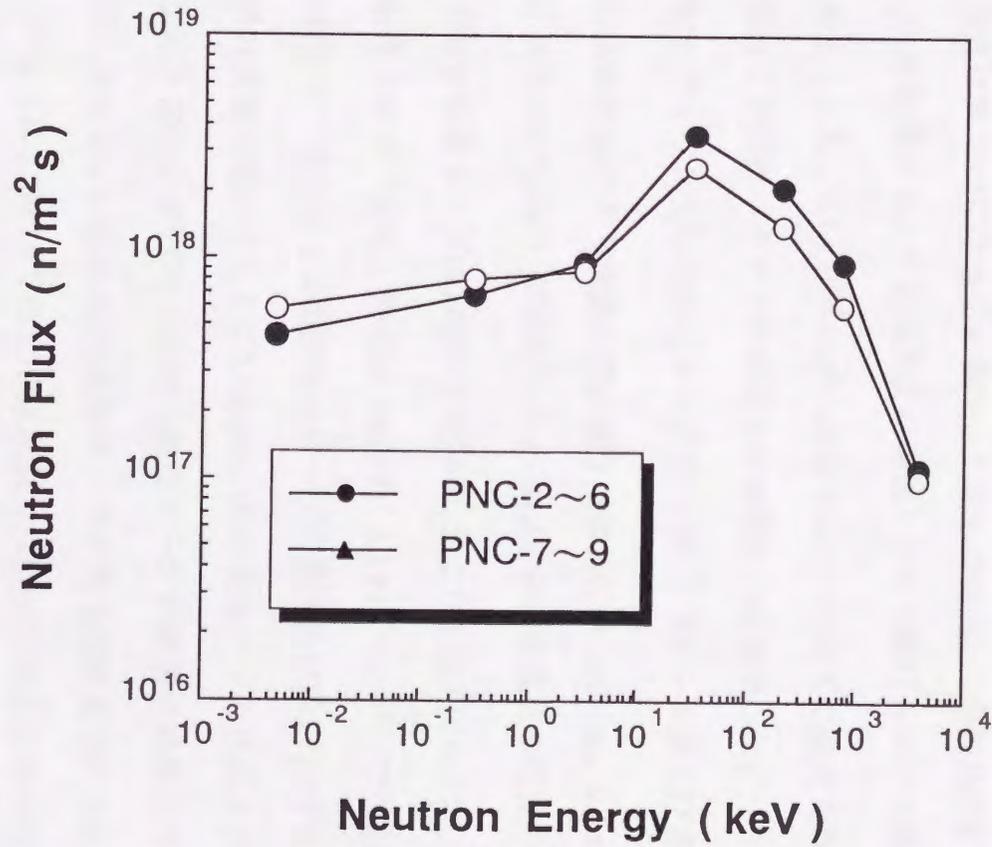


図3-2 Joyo炉での照射 (PNC-2~6およびPNC-7~9) における中性子エネルギースペクトル。

3-3 実験結果および考察

3-3-1 Joyo炉およびJMTRで照射した α - Al_2O_3 中の微細組織変化

図3-3にJoyo炉で中性子照射を行った α - Al_2O_3 の弱ビーム暗視野法による微細組織写真を示す。写真中に見られる多量の白黒コントラストおよび、ループ状のコントラストは照射によって形成された転位ループに対応している。この転位ループは照射温度および照射線量の増加とともに成長している。転位ループの体積数密度は極めて高く、転位ループの成長に伴い結晶全体に歪が生じ等厚干渉縞による厚さ測定が行えなかったため、高線量、高温側での体積密度は明らかになっていない。しかしながら、2章のJMTRでの673Kまでの中性子照射 Al_2O_3 の結果からみて照射温度の増加とともに転位ループの数密度は減少する方向にあると考えられる。6.5x10²⁵n/m²の線量では873K以下の温度ではポイドおよび析出に相当する像および回折パターンの変化などは認められなかった。

Joyo炉で照射した α - Al_2O_3 中の転位ループのバ-ガ-ズベクトルおよび晶癖面を $g \cdot b$ 解析法およびトレース解析法により決定した。図3-4はPNC-1 (673K、2.1x10²⁴n/m²) からPNC-4 (873K、9.1x10²⁴n/m²) で照射した α - Al_2O_3 中の各性状の転位ループの直径分布を示す。形成された転位ループは1/30001および1/3<1100>[1100]型のフランク型格子間原子型転位ループである。PNC-1 (673K、2.1x10²⁴n/m²) で照射した試料の場合1/3[0001]型転位ループと1/3<1100>型転位ループの数の比は約1対3であるのに対し、照射線量および照射温度の増加とともに1/3[0001]型転位ループの存在比が増加している。図3-4からわかるようにPNC-4では1/3[0001]転位ループが顕著に成長している。このことから照射の進行にともない1/3[0001]型転位ループの成長が優先的に行われると考えられる。2章で述べたように、JMTRでの1073K照射では(0001)面上に乗った転位ループが60~100nmにまで成長している。しかしながらこの転位ループは(0001)面上に乗っているにもかかわらず[0001]のバ-ガ-ズベクトルを持たず、またループ内には積層欠陥のない完全転位の様相を示している。このことから100nmまで成長した(0001)面上の転位ループは1/3<1101>(0001)型転位ループであると考えられる。この転位ループの形成機構については3-3-2で示す。

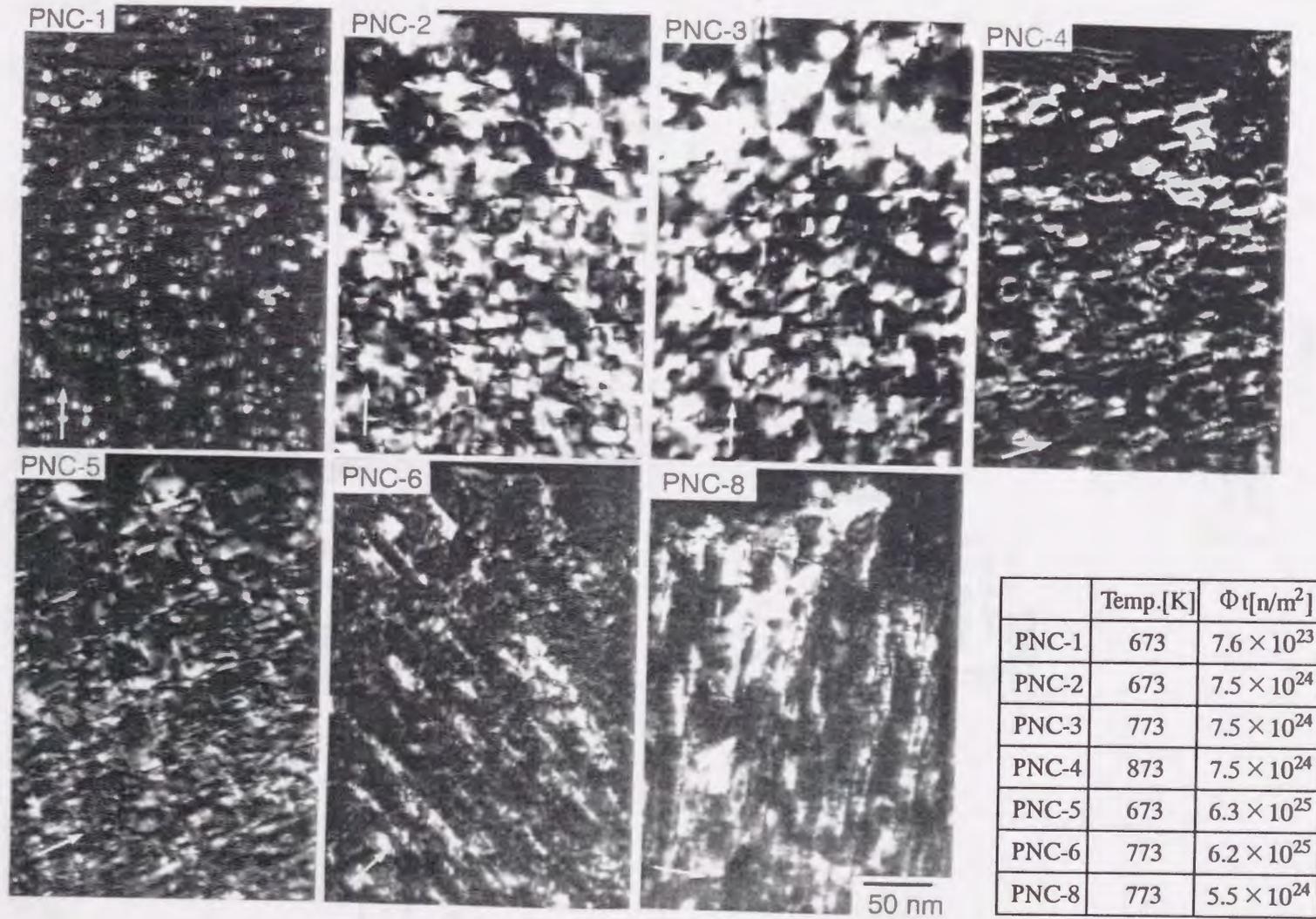


図3-3 Joyo炉で中性子照射した α -Al₂O₃中の微細組織を示す弱ビーム暗視野法写真。各記号に対応する照射条件は右表に示されている。矢印は0001方向を示している。

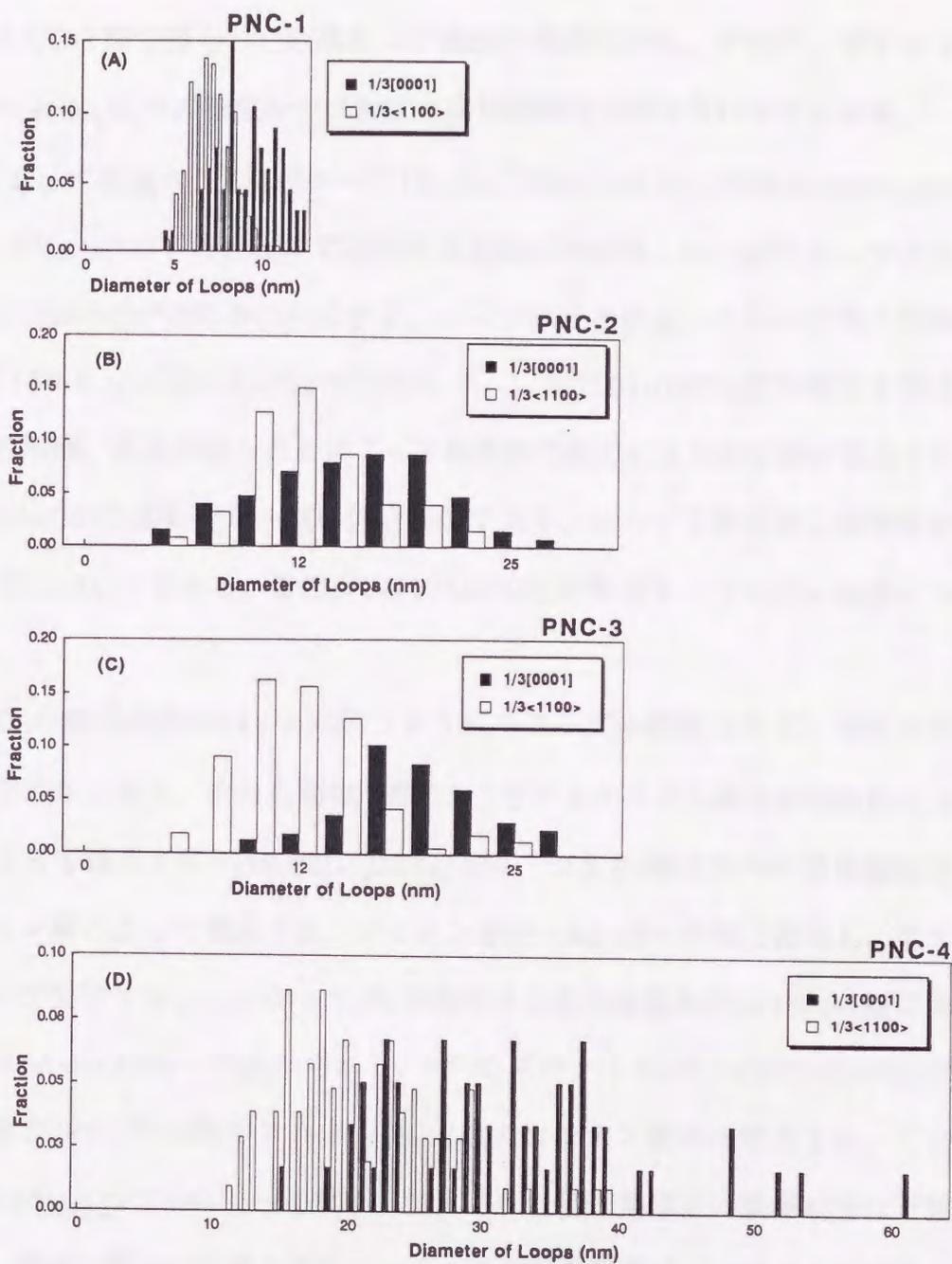


図3-4 Joyo炉で中性子照射した α - Al_2O_3 中に形成される $1/3[0001]$ 型および $1/3\langle 1100 \rangle$ 型転位ループの直径分布。
 (A) PNC-1 (673K, $0.76 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)、(B) PNC-2 (673K, $7.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)、
 (C) PNC-3 (773K, $7.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)、(D) PNC-4 (873K, $7.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)。

3-3-2 中性子照射 α - Al_2O_3 中の転位ループ形成機構

2章および3-2節で得られた結果および過去の報告例から、中性子、電子およびイオン照射下での α - Al_2O_3 中の転位ループ形成・成長機構は次のように考えられる。

照射によって形成される転位ループは $1/3\langle 1100 \rangle\{1100\}$ と $1/30001$ の2種類であり、 $0.7 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以下の低線量では核形成頻度はほぼ等しい。転位ループの成長とともに $1/30001$ が優先的に成長する。ループの成長によってループ間の接触が生じ、 $1/3\langle 1100 \rangle\{1100\}$ と $1/30001$ が反応して、 $1/3\langle 1101 \rangle(0001)$ 完全転位を形成する。さらに転位の増殖、成長が進むことによって転位間の反応により転位網が形成される。ここで $1/3\langle 1101 \rangle(0001)$ 型転位ループは完全転位であり、ループを構成する積層構造は母相の配列を乱さないものである。この $1/3\langle 1101 \rangle(0001)$ 型転位ループの形成機構について以下に述べる。

α - Al_2O_3 の結晶構造は図3-5に示すようにコランダム構造であり、最密六方構造の酸素原子のアニオン層と、その八面体空隙の2/3をアルミニウム原子が規則的に占めるカチオン層によって構成される[79,80]。[0001]方向、つまりc軸方向への積層配位はアニオン層とカチオン層によって構成され、アニオン層が…ABAB…の順で配位し、カチオン層が…abca bc…で配位する。したがってc軸方向の単位胞の積層配位は12枚の層によって形成され…AaBbAcBaAbBc…で表わされる。バガズベクトルが $1/30001$ である格子間原子型転位ループは2枚のアニオン層と2枚のカチオン層から構成され、その積層配位は…AaBbAcBaAb/BaAbBc…となる。挿入された格子間原子の積層成分は下線部で表わしており、積層不整は/で表わされている。この積層不整は、カチオン副格子上のみに見られ、アニオン副格子は乱れていない。

次に $\langle 1100 \rangle$ 方向の積層配位について考える。 $\langle 1100 \rangle$ 方向のプリズム面では、酸素原子によって構成されるアニオン層A'とB'の2層と、アルミニウム原子によって構成されるカチオン層a'、b'、c'の3層の積層によって構成され、その積層配位は…A'a'B'b'A'c'B'a'A'b'B'c'…の12枚の積層によって構成される。 $1/3\langle 1100 \rangle\{1100\}$ の格子間原

子型転位ループは、2枚のアニオン層と2枚のカチオン層から構成され、その積層配位は…A'a'B'b'A'c'B'a'A'b'/B'a'A'b'B'c'…となる。この場合も[0001]の場合と同じく、カチオン副格子のみに積層不整を持つことになる。バ-ガ-ズベクトルが $1/3[0001]$ および $1/3\langle 1100 \rangle$ の転位は、両者ともにアニオン副格子に乱れを生じずカチオン副格子にのみ積層不整を生じさせている。ここで $1/3\langle 1100 \rangle$ 部分転位と $1/3[0001]$ 転位の反応について考えると、

$$1/3[0001]+1/3[1100]=1/3[1101] \quad (3.1)$$

の関係が成立する。 $1/3\langle 1101 \rangle$ 転位は完全転位であり、アニオン層およびカチオン層に乱れを生じさせない。この反応は $1/3[0001]$ の積層配位で $1/3\langle 1100 \rangle$ 方向にカチオン原子をシフトさせるとカチオン原子位置が $a \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ の順に移動し新しい積層として…AaBbAcBaAbBcAaBb…となり完全転位化する。 $1/3[0001]$ 転位、 $1/3\langle 1100 \rangle$ 転位および $1/3\langle 1101 \rangle$ 転位のバ-ガ-ズベクトルの大きさはそれぞれ0.43nm、0.27nmおよび0.51nmであり、完全転位化は転位エネルギーを大きくする方向に進んでいることを示している。

一方、転位ループの自由エネルギーは、各転位ループの歪エネルギーと積層欠陥エネルギーの和で表わされる。転位のバ-ガ-ズベクトルが b で半径 R の円形の転位ループの自由エネルギー、 W は次式で表わされる[81]。

$$W = \frac{(2-\nu)\mu b_s^2 R}{4(1-\nu)} \left[\ln\left(\frac{4R}{\rho}\right) - 2 \right] + \frac{\mu b_n^2 R}{2(1-\nu)} \left[\ln\left(\frac{4R}{\rho}\right) - 1 \right] + \pi R^2 \gamma \quad (3-2)$$

ここで、 b_n および b_s はそれぞれ転位ループ面に垂直方向のバ-ガ-ズベクトル成分と転位ループ面に水平方向のバ-ガ-ズベクトル成分を表わし、また ν はポアソン比、 μ は剛性率、 ρ は転位芯パラメーター (cut-off parameter; Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では $\sim b/8$) および γ は積層欠陥エネルギーを表わす。(3-2)式の前2項が転位線エネルギーを示し、第3項目がループの積層欠陥エネルギーを示す。

Howittらは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電子線照射実験の結果より転位ループ全体の自由エネルギー変化の計算を(3-1)式を用いて行い、完全転位化するループの挙動から $1/3\langle 1100 \rangle$ 転位ループと $1/3[0001]$ ループの積層欠陥エネルギーを計算している。その結果、完全転位化

するときのループの半径はほぼ50nmであり、 $1/3[0001]$ 転位ループの積層欠陥エネルギー γ_B は約320mJ/m²、 $1/3\langle 1100 \rangle$ 転位ループの積層欠陥エネルギー γ_P は約750mJ/m²、であると報告されている[71]。本研究では $1/3\langle 1100 \rangle$ 転位ループの完全転位化は観察されなかった。一方Joyo炉でPNC-4 (873K、 7×10^{24} n/m²)の条件での照射では(0001)面上に乗った転位ループのバ-ガ-ズベクトルは $1/3[0001]$ であったのに対し、2章で示したJMTRでの1073Kで 6.6×10^{24} n/m²の条件での照射では(0001)面上に乗った転位ループのバ-ガ-ズベクトルは $1/3\langle 1011 \rangle$ であり、 $1/30001$ 型転位ループの $1/3\langle 1101 \rangle(0001)$ 型転位ループへの完全転位化が生じていることが観察された。Joyo炉でのPNC-4の照射による転位ループ径とJMTRでの1073Kの照射によるループ径の対比により、この(0001)面上での転位ループ完全転位化の臨界半径は20~30nmであることがわかり、 $1/30001$ の積層欠陥エネルギー γ_B の値として490mJ/m²~700mJ/m²の値が得られる。 $1/30001$ 型転位ループは $1/3\langle 1100 \rangle$ 型転位ループよりも小さな径で完全転位化することから $1/3\langle 1100 \rangle$ 型転位ループよりも不安定であるといえ、また過去の研究で予想されていたループ径よりも小さな半径で完全転位化することが明らかになった。イオン性結晶では、積層欠陥の導入によって積層欠陥内および完全結晶との積層面上でアニオン間およびカチオン間の原子間距離が完全結晶の場合より接近し、クーロン力の反発が強まりまた結合原子の配位数が局所的に乱れるため、積層欠陥内の原子配列は不安定となる。このことよりイオン性結晶での積層欠陥エネルギーは、電気的中性条件および化学量論組成に大きく影響されるものである。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では転位ループ形成頻度が高く、また800Kから1000Kでは転位ループの成長が著しいため、成長した転位ループ同士の接触が生じる確率が高い。このため $1/3\langle 1100 \rangle[1100]$ 転位ループと $1/30001$ 転位ループの接触により、(3.1)式の反応による完全転位化が生じる。 $1/30001$ 型転位ループの完全転位への変化は $1/3\langle 1100 \rangle[1100]$ の完全転位化よりもループの径の小さなときから生じるため、基底面上の $1/3\langle 1101 \rangle(0001)$ 型転位ループは格子間原子にたいして強いシンクになり基底面のループの成長が $1/3\langle 1100 \rangle[1100]$ 型転位ループよりも著しくなる。このため基底面上の転位ル

ープの集積が顕著になると考えられる。

以上のことから α - Al_2O_3 の転位ループの形成機構は、 $1/3\langle 1100 \rangle\{1100\}$ と $1/30001$ 型転位ループの形成から $1/30001$ 型転位ループの優先的な成長を経て、 $1/30001$ 型転位ループが半径 20~30nm の直径において $1/3\langle 1101 \rangle(0001)$ 型転位ループに完全転位化することが明らかになった。この基底面上の転位ループの完全転位化は過去の報告よりもそのループ径が小さいときに生じることがわかった。このため転位ループの基底面上への集積が顕著になると考えられる。

3-3-3 中性子照射 α - Al_2O_3 の異方性スエリングの要因

α - Al_2O_3 は 673K 以下の温度での中性子照射においてはほぼ等方性スエリングを示すが、照射温度の上昇にともない c 軸方向に 3~5% の顕著なスエリングを示すのに対し、a 軸方向には 1% 以内の伸びにとどまる (図 1-5)。一般に金属、合金系の材料ではスエリングは主にボイドスエリングによって生じる。しかしながら結晶構造に異方性を持つ α -Zr などでは転位ループの集合組織の方向性によってスエリングが生じると報告され、スエリングの発現機構はボイドによるものと転位ループの蓄積によって生じるものに分けられる。ここでは α - Al_2O_3 の異方性スエリングの機構を検討する。

第 2 章の図 2-19 に示したように、1073K 中性子照射した α - Al_2O_3 中にはボイドが c 軸に沿って列をなしている。結晶全体に歪が生じており等厚干渉縞を用いた厚さ測定を行えなかったため正確なボイド数密度は不明である。しかしボイド列のボイド間の距離 (10nm) とボイド列間の距離 (30~50nm) を見積もることにより、ボイド数密度は $5 \sim 10 \times 10^{22}$ voids/m³ 程度であると概算される。しかしながら Joyo 炉照射では 873K 以下の温度でボイドは形成しておらず、また過去の報告においても 925K 照射ではボイドは報告されていない [40]。高線量率照射である 1000keV 電子線照射では 900K 以上の照射温度においてはじめてボイドが観察される [82-84]。一般に α - Al_2O_3 のような酸化物セラミックスでは、酸素イオン空孔の移動の活性化エネルギーはカチオンイオン空孔のそれより大きく、 Al_2O_3 の酸素イオン空孔の移動活性化エネルギーは約 2.0eV であると報告されている

[66]。計算機実験においてもアルミニウムイオン空孔の移動の活性化エネルギーは1.77eVで酸素イオン空孔のそれは1.81eVである[85]。1000K近傍のポイド形成の臨界温度はこの酸素イオン空孔の移動活性化エネルギーに支配されているものと思われる。以上の結果を踏まえて α - Al_2O_3 のスエリング異方性と微細組織の相関性について検討する。

図1-5に示されるように、ポイドスエリングの異方性は600K以上の照射温度で温度の上昇とともに連続的に大きくなっていることがわかる。一方、ポイド列の形成が始まる900Kにおいてすでにスエリングの異方性は顕著に強くなっており、c軸方向に沿ったポイド列形成が異方性スエリングの原因であることは考えにくい。そこで異方性スエリングが生じてくる600K~800Kでの α - Al_2O_3 の微細組織変化について着目してみると、この温度範囲では照射温度の増加とともにc面に乗っている $1/3[0001]$ 型転位ループがプリズム面に乗っている $1/3\langle 1100 \rangle$ 型転位ループより顕著に成長している。つまりc面上の $1/3[0001]$ 転位ループの集積によりc軸方向へ伸びが生じているものと考えられる。また完全転位の成長にともない空孔のバイアス効果が大きくなり、ポイドは900K以上の高温でのスエリングを大きくする役割を担うと考えられる。このことから照射温度の上昇に伴いポイドスエリングと転位の集積によるスエリングが重畳し、さらに大きなスエリングを高温で生じさせる。この転位の集積とポイドの重畳により α - Al_2O_3 は MgO や $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などの酸化物とは異なって大きなスエリングを生じるものといえる。

本研究では600~800Kまでの中性子照射による α - Al_2O_3 の組織変化ではポイドは観察されず、転位ループの基底面上への集積が観察された。照射温度の上昇および照射線量の増加に伴いこの傾向は強くなった。また1073Kでの中性子照射ではC軸に沿ったポイド列が形成された。600~800Kでのスエリングは転位ループによるものであり、C軸への顕著な伸びは基底面上への転位ループの集積によることが明らかになった。一方、900K以上では完全転位ループの基底面への蓄積にともなう空孔のバイアス形成と空孔の移動が生じる。この時a軸方向に比べC軸方向にポイドが稠密に並んだポイド列が形成され、a軸方向に比べてC軸方向に大きなポイドスエリングが生じる。このことから α - Al_2O_3 の照射温度の上昇によってスエリング率が増加する傾向は、転位ループのC面への蓄積とポイドス

エリングの重畳によるものである、と結論づけられる。

3-3-4 中性子照射MgO・Al₂O₃の微細組織変化

図3-6はJoyo炉を用い種々の条件で中性子照射を行ったMgO・Al₂O₃の微細組織写真を示す。PNC-1 (673K、0.76x10²⁴n/m²) の照射条件では転位ループ等の欠陥集合体は形成されていなかったが、PNC-2~PNC-8 (673K~873K、7.5x10²⁴n/m²~6.3x10²⁵n/m²) では転位ループに相当するコントラストが観察された。g・b解析、内外コントラスト法およびトレース法によって転位ループの性状を同定したところ格子間型転位ループであり、Joyo炉照射においては析出物およびボイドの形成は認められなかった。

まず照射によって形成された転位ループの直径分布および数密度を測定した。各照射条件の結果を図3-7~図3-9に表わす。図3-7はPNC-2 (673K、7.5x10²⁴n/m²) でのループの直径分布を示している。PNC-1 (673K、0.7x10²⁴n/m²) からPNC-4 (873K、7.5x10²⁴n/m²) までの照射条件では図に示すように転位ループの直径はほぼガウス分布を示している。一方、PNC-6 (773K、6.3x10²⁵n/m²) およびPNC-8 (773K、5.4x10²⁵n/m²) の照射条件のように照射線量が高くなるとループ径の分布はバイモーダルになる。すなわち図3-8および図3-9で見られるようにPNC-6では15nmと300nmでループ径分布のピークを持ち、PNC-8では同じく40nmと90nmで分布のピークを持っている。このようにして求められた転位ループの平均直径および数密度の照射温度、照射線量依存性をそれぞれ図3-10および図3-11に示す。照射温度および照射線量の増加にともない転位ループが成長する。一方、転位ループ数密度は673K照射では線量の増加にともない増加するが、773K照射では線量の増加によって減少している。

中性子照射下でのMgO・Al₂O₃の損傷組織は α -Al₂O₃あるいは金属・合金のそれと大きく異なる。10²⁶n/m²程度の線量の照射を受けた α -Al₂O₃あるいは金属・合金の場合、一般に転位網やボイドが多量に形成され、中性子照射による損傷が多量の欠陥集合体として蓄積する。しかしながらMgO・Al₂O₃中の組織には10²⁶n/m²程度の線量の照射を受けても転位網やボイドなどの損傷組織はみられず、また形成される転位ループの数密度が α -Al₂O₃あるいは金属・合金のそれと比較して非常に小さい。この違いを定量的に示すため、はじき出しによって形成される点欠陥数に対する転位ループ形成に寄与する点欠陥数の比

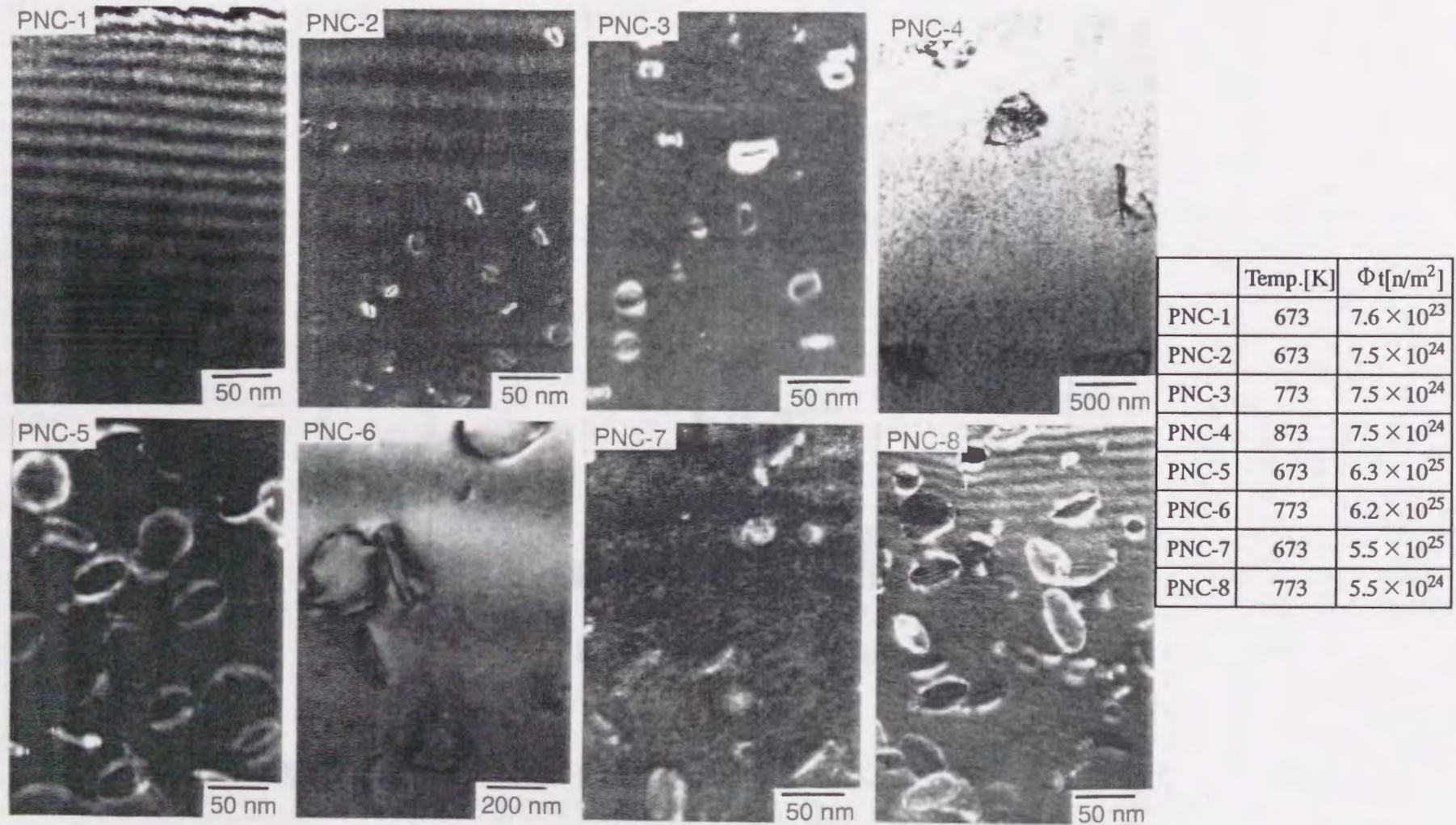


図3-6 Joyo炉で中性子照射したMgO・Al₂O₃中の微細組織を示す弱ビーム暗視野法および明視野法写真。各記号に対応する照射条件は右表に示されている。

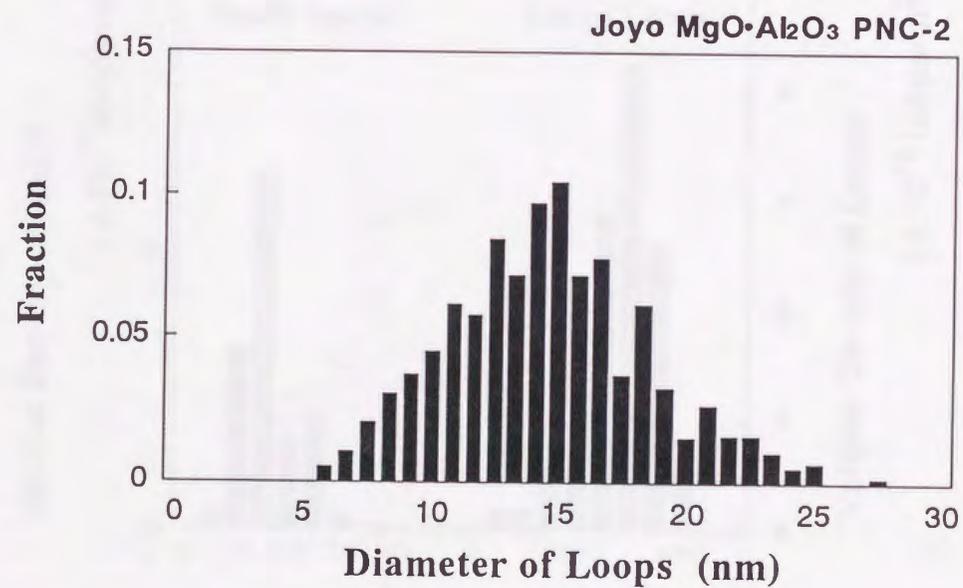


図3-7 Joyoで炉中性子照射（PNC-2；673K、 $7.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ）した MgO · Al₂O₃中に形成される転位ループの直径分布。

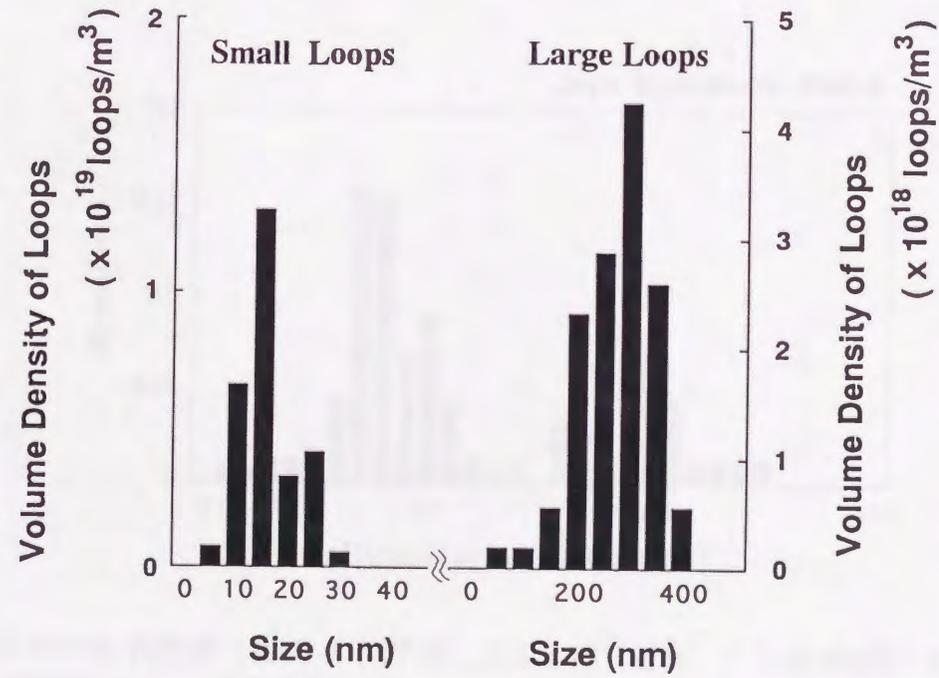


図3-8 Joyo炉で中性子照射 (PNC-6 ; 773K、 $6.2 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$) したMgO・Al₂O₃中に形成される格子間型転位ループの直径分布。

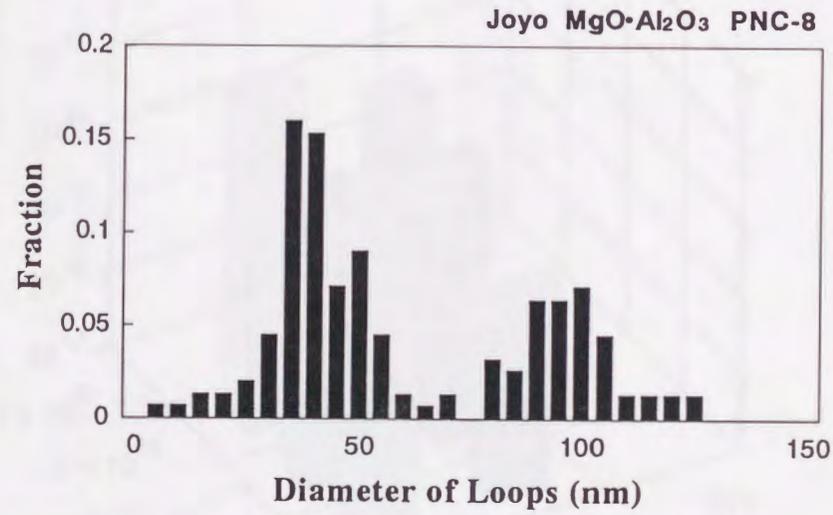


図3-9 Joyo炉で中性子照射（PNC-8；773K、 $5.5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ）したMgO・Al₂O₃中に形成される格子間型転位ループの直径分布。

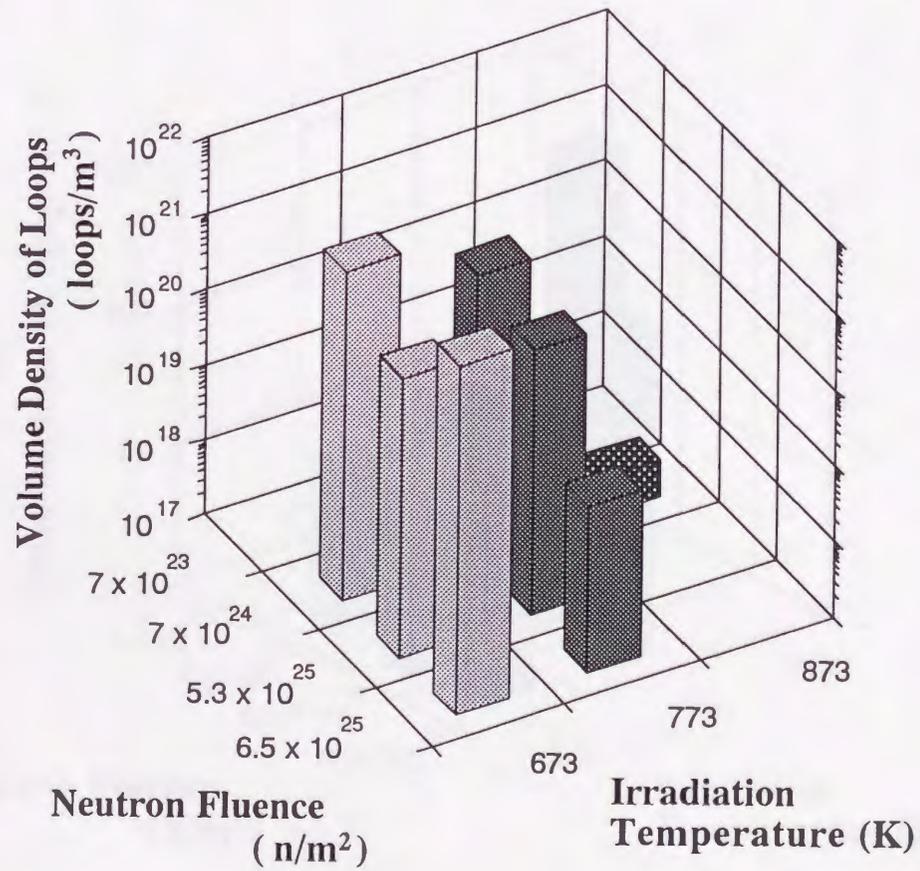


図3-10 Joyo炉で中性子照射したMgO・Al₂O₃中に形成される転位ループの体積数密度の照射温度および照射線量依存性。

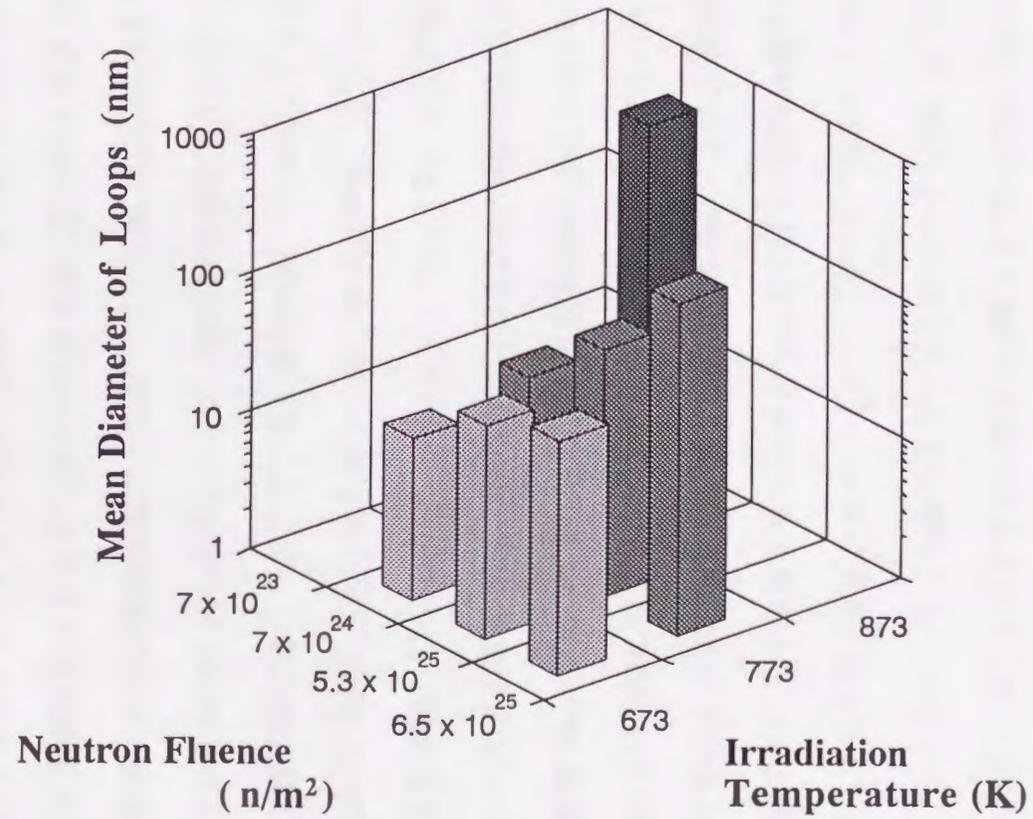


図3-11 Joyo炉で中性子照射したMgO・Al₂O₃中に形成される転位ループの平均直径の照射温度および照射線量依存性。

を、実験で得られた転位ループの数密度、直径分布およびその性状の情報を用いて計算を行った。この計算では0.1MeV以上の中性子の線量が $1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ の時に $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の標的原子あたりのはじき出し数は1 dpa (displacement per atom)であると仮定して計算を行っている。図3-12は、Joyo炉において形成された点欠陥数に対する転位ループ内の点欠陥数の割合を、照射温度および照射線量に対して示している。673Kから873Kの照射温度で $7.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ から $6.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ の中性子照射した場合には、はじき出しによって形成された点欠陥の内わずかに0.02~0.002%が転位ループの形成に寄与している。RTNS-IIで0.1dpa照射した銅結晶の場合にはこの割合は数%にもおよび[22]、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合でも2章のJMTRでの中性子照射の結果を用いて同様の計算を行うと2~0.3%の値を示す。このように $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の転位ループの形成は極端に抑制されている。

図3-6のPNC-4 (873K、 $7.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$) の写真に見られるように、照射温度が873Kの場合の欠陥集合体の組織は773K以下のそれと大きく異なっている。転位ループはもはやループ状には形成されず、2枚以上の著しく成長した転位ループが組みあった集合体が低密度で存在している。この組織はHobbsらにより発見され"ROSETTE"と名付けられている[40,46]。図3-13および3-14は典型的に見られた2つのROSETTE組織についてそれぞれ示す。図はROSETTE組織の電顕写真と共にROSETTEを構成するループのバーガーズベクトルと晶癖面を示している。バーガーズベクトルの同定は $g \cdot b$ 解析を用いて行われた。また各晶癖面の同定には、晶癖面が電子線の入射方向と平行な面に入っている、いわゆる"end-on"状態で決定したものと、試料を傾けることによって各入射方向で観察されるループ面の長軸方向を決定して晶癖面の法線ベクトルを決定するいわゆるトレース解析法を用いている。図3-13は $g=04\bar{4}$ で撮影された弱ビーム暗視野像であり、構成される3枚の面すべてが現れる。図3-14は[111]晶帯軸から入射したときの明視野像でありROSETTEを構成する6枚の面すべてが現れる。 $g \cdot b$ 解析、内外コントラスト法およびトレース解析の結果から、これらROSETTE組織は $1/4110$ 格子間原子型転位ループによって構成され、ある一点から6方向の $\{110\}$ 面上にループが形成され集合体の中心の一点から大きく外側に向かって成長していていることが明らかとなった。

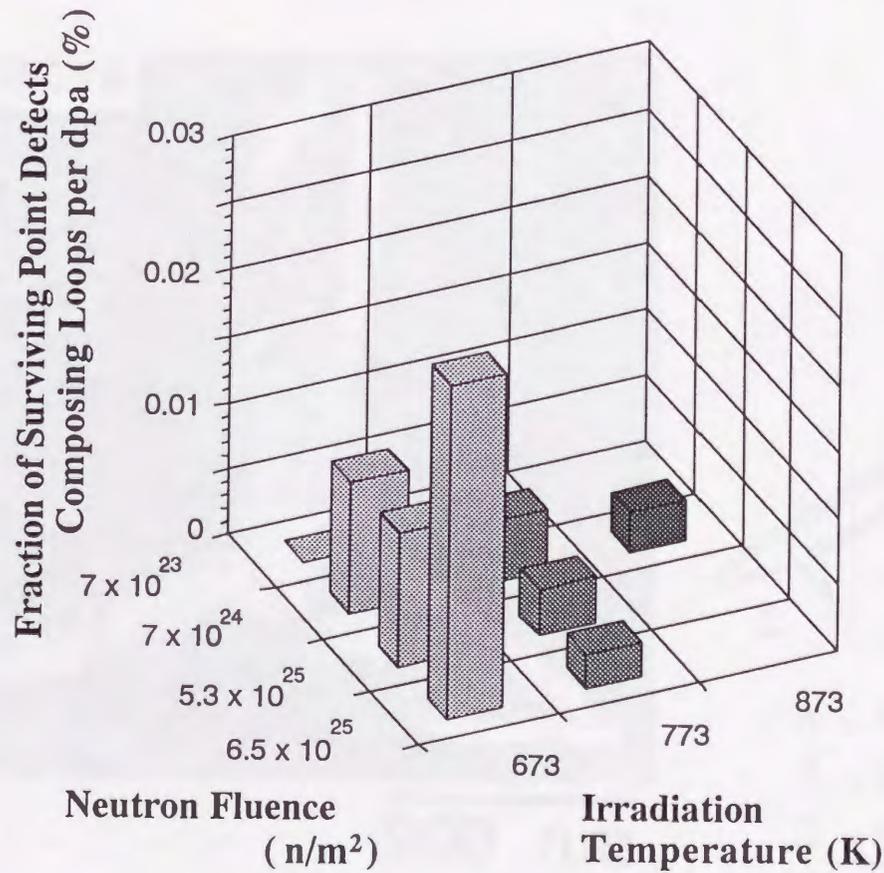
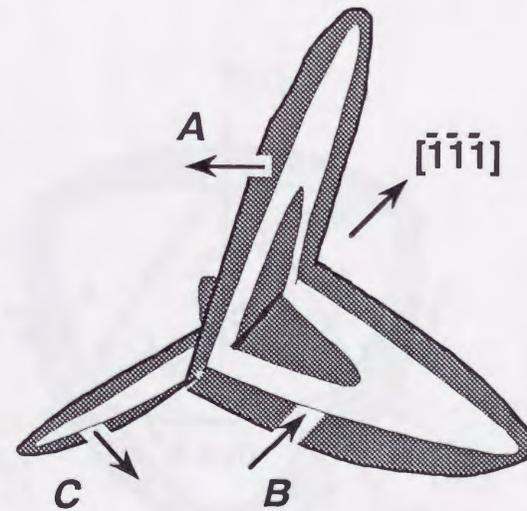
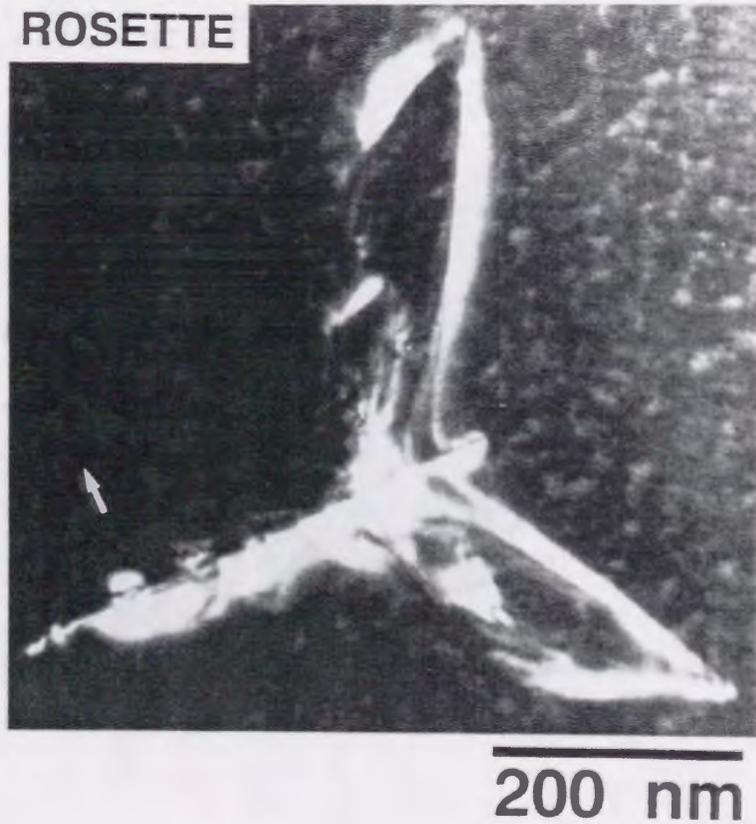


図3-12 Joyo炉で中性子照射した $MgO \cdot Al_2O_3$ の、はじき出し原子の内転位ループとして存在する割合の照射温度および照射線量依存性。転位ループとして存在する点欠陥の数は転位ループ数密度および平均直径から求められた。また $1 \times 10^{25} n/m^2$ の中性子照射線量で1dpaのはじき出しが起こると仮定した。



$$A = 1/4 [1\bar{1}0] (1\bar{1}0)$$

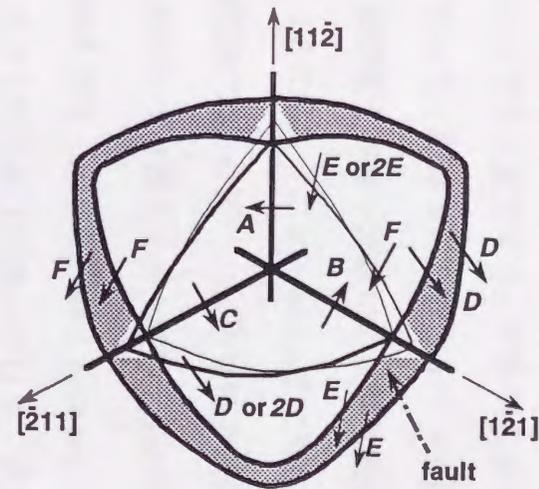
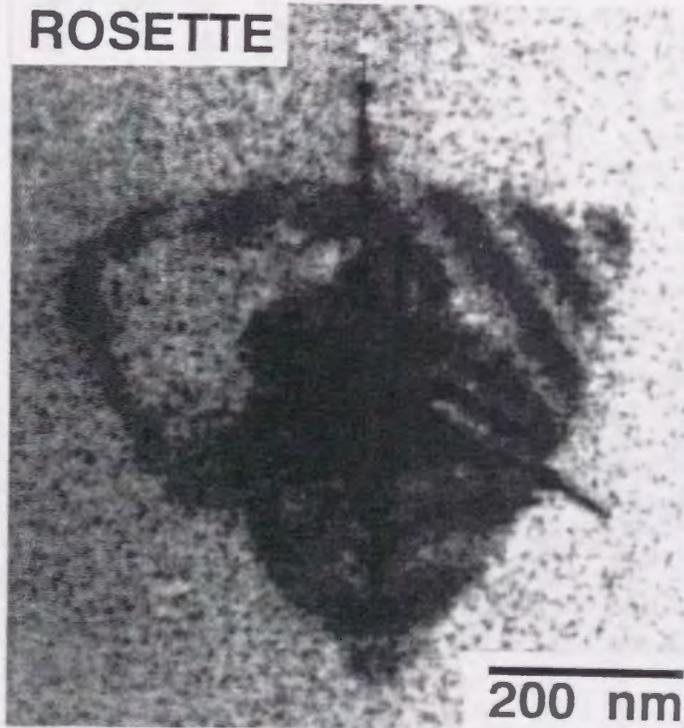
$$B = 1/4 [\bar{1}01] (\bar{1}01)$$

$$C = 1/4 [01\bar{1}] (01\bar{1})$$

$$A + B + C = 0$$

図3-13 Joyo炉で中性子照射 (PNC-4 ; 873K、 $7.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$) した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される ROSETTE の組織写真と ROSETTE を形成するループの性状の模式図。A、B および C はそれぞれの転位ループのバーガーズベクトルと晶癖面を表す。写真中の矢印は回折ベクトルを示し、方位は 044 方向である。

ROSETTE



- A=1/41 $\bar{1}$ 0
- B=1/4$\bar{1}$ 01
- C=1/40 $\bar{1}$ $\bar{1}$
- D=1/4$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$
- E=1/40 $\bar{1}$ $\bar{1}$
- F=1/4$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0

図3-14 Joyo炉で中性子照射 (PNC-4 ; 873K、 7.6×10^{24} n/m²) したMgO・Al₂O₃中に形成されるROSETTEの組織写真とROSETTEを形成するループの性状の模式図。A~Fはそれぞれの転位ループのバーガーズベクトルと晶癖面を表す。写真は[111]方向晶帯軸入射で撮影している。

次にFFTF照射実験の結果を示す。FFTF照射実験はJoyo炉照射での実験が欠落している低温(658K)および高温(1023K)での高線量(2.3×10^{27} n/m²)照射実験として位置付けられる。図3-15はFFTFで658Kで 2.3×10^{27} n/m²の線量まで中性子照射したMgO・Al₂O₃の電子顕微鏡写真を示しており、照射によって形成された転位ループは高密度で存在しているが、転位網形成までには至っていない。また位相コントラストで像を結像し過不足焦点によるコントラスト変化から、試料中のポイドの存在を確かめた。しかしポイド形成は確認されなかった。観察された転位ループの体積数密度は高く、転位ループの成長に伴い結晶全体に歪が生じ等厚干渉縞による厚さ測定が行えなかった。観察された転位ループの直径は図3-16に示ように20~80nmまで幅広く分布していることがわかる。図3-17は同じく温度1023Kで 2.2×10^{27} n/m²の中性子照射によって形成される微細組織写真を示す。写真から転位ループは存在せず、積層欠陥が網目状に形成されていることがわかる。以下この積層欠陥網をSFN (stacking fault network) と呼ぶ。解析の結果、このSFNを構成する積層欠陥はすべて{110}面上に乗っており、また積層欠陥両端の転位のバ-ガ-ズベクトルは $1/4\langle 110 \rangle$ であることが確認された。またSFNの他に低密度の6~8nm程度の小さなコントラストが見られる。図3-18は図3-17と同じ試料の位相コントラストを示す電顕写真で、図3-18に見られる微小コントラストは過焦点では黒いコントラストとして、不足焦点では白いコントラストとして現われ、ポイドに対応していることがわかる。このポイドの直径分布を不足焦点でのコントラストを用いて測定し、その結果を図3-19に示す。ポイドの平均直径は6~8nmであり数密度は 3.8×10^{21} voids/m³であった。ポイドは結晶全体にほぼ均一に存在しているが図3-20に見られるように一部のポイドはSFNの積層欠陥上に優先的に形成されていることがわかった。過去の報告例では中性子照射したMgO・Al₂O₃中のポイド形成は1100Kで 2.3×10^{26} n/m²照射を行った多結晶MgO・Al₂O₃の粒界近傍でのみ観察されている[40]。母相中に存在するポイドは初めて確認されたもので、MgO・Al₂O₃の場合にはポイドの形成には1000K以上の温度で 10^{27} n/m²以上の中性子照射が必要であり、この結晶の耐照射損傷性が改めて示される。

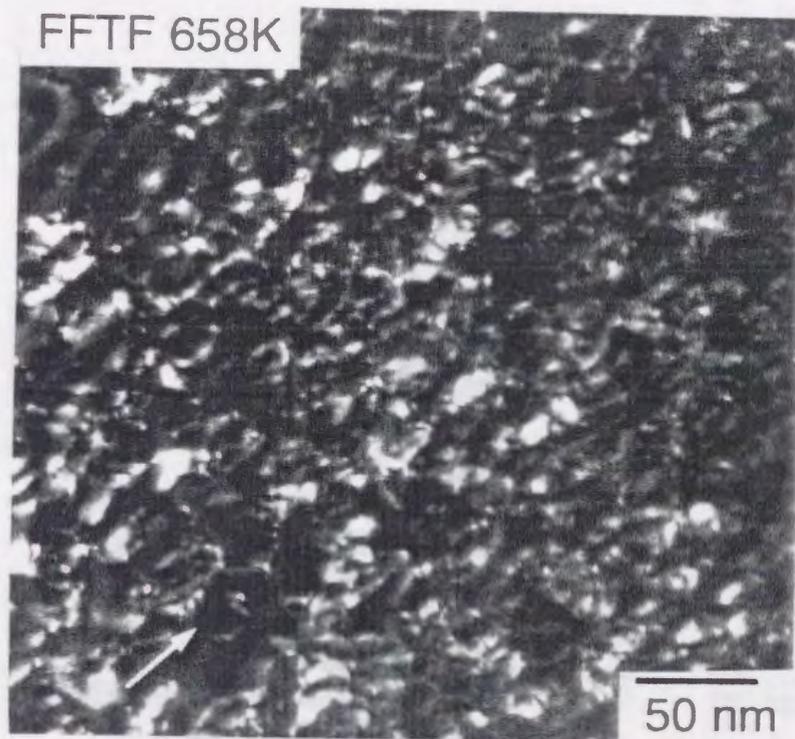


図3-15 FFTF炉で中性子照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される微細組織を示す弱ビーム暗視野像。照射温度は658Kで、中性子照射線量は $2.29 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ である。図中の矢印は回折ベクトルを示し、その方位は[044]である。

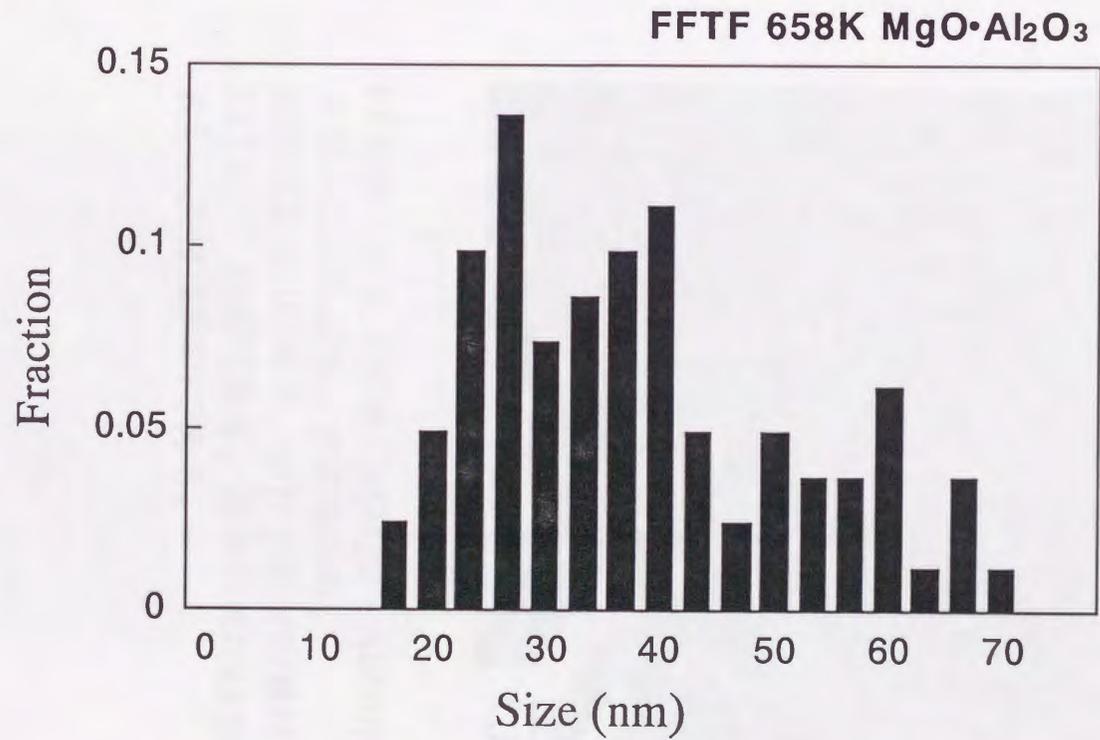


図3-16 FFTF炉で中性子照射（658K、 $2.29 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ ）した MgO · Al₂O₃中に形成される転位ループの直径分布。

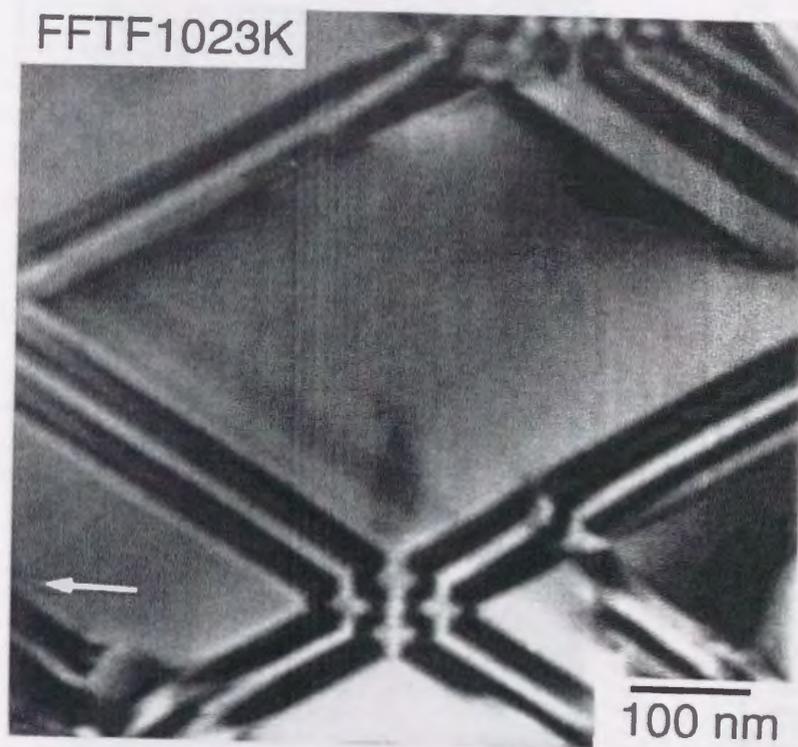


図3-17 FFTF炉で中性子照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される微細組織を示す明視野像。照射温度は1023Kで、中性子照射線量は $2.17 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ である。図中の矢印は回折ベクトルを表し、方位は[022]である。

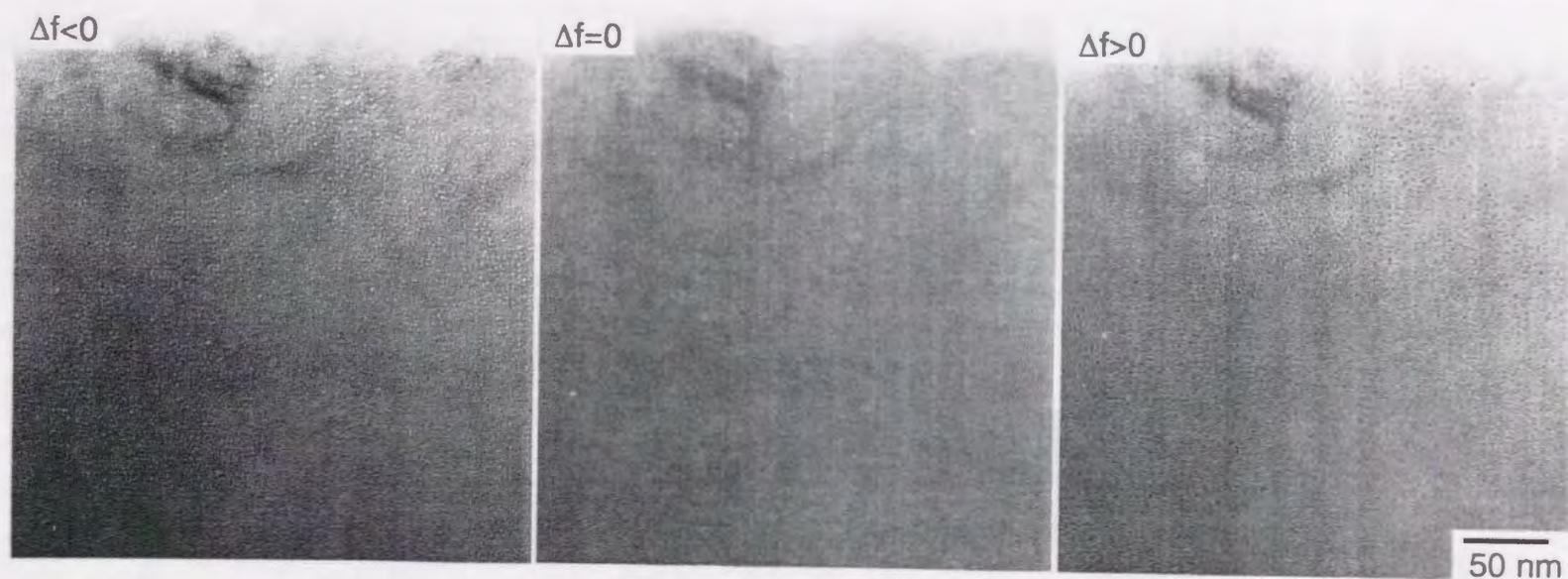


図3-18 FFTF炉で中性子照射したMgO · Al₂O₃中のボイドを示す電顕写真。左から不足焦点、正焦点および過焦点での明視野像を示す。照射温度は1023K、中性子照射線量は 2.17×10^{27} n/m²である。

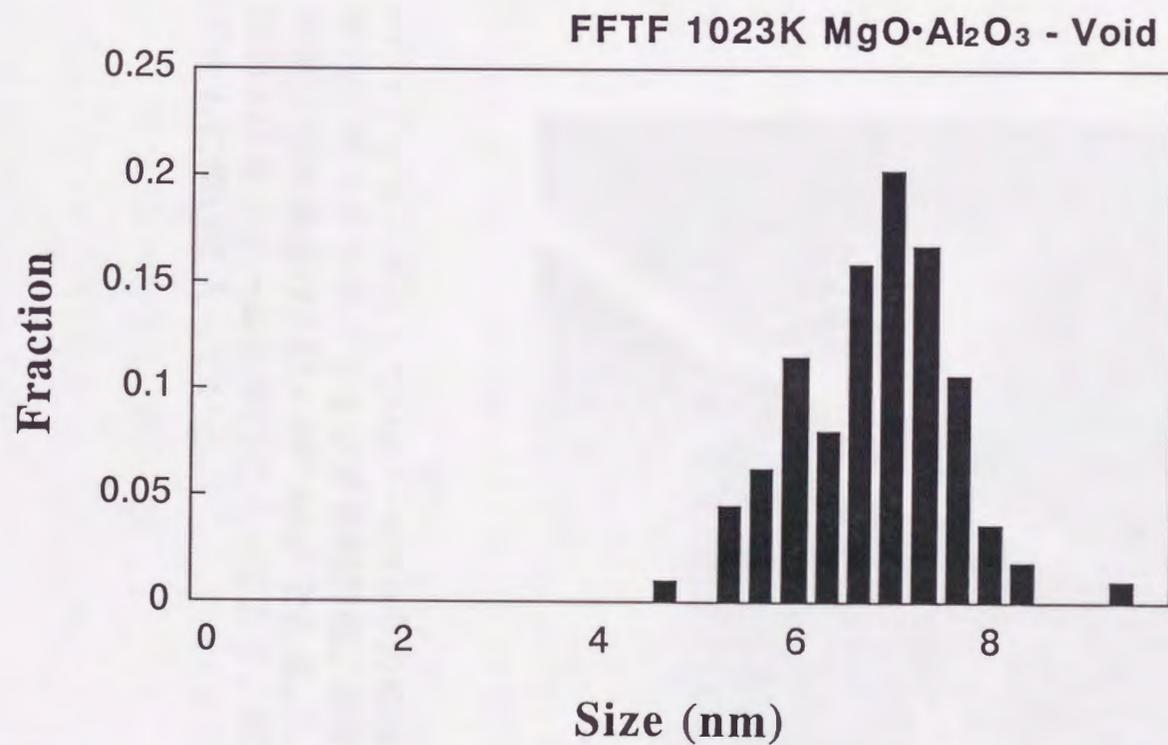


図3-19 FFTF炉で中性子照射（1023K、 $2.17 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ ）した MgO · Al₂O₃中に形成されるボイドの直径分布。

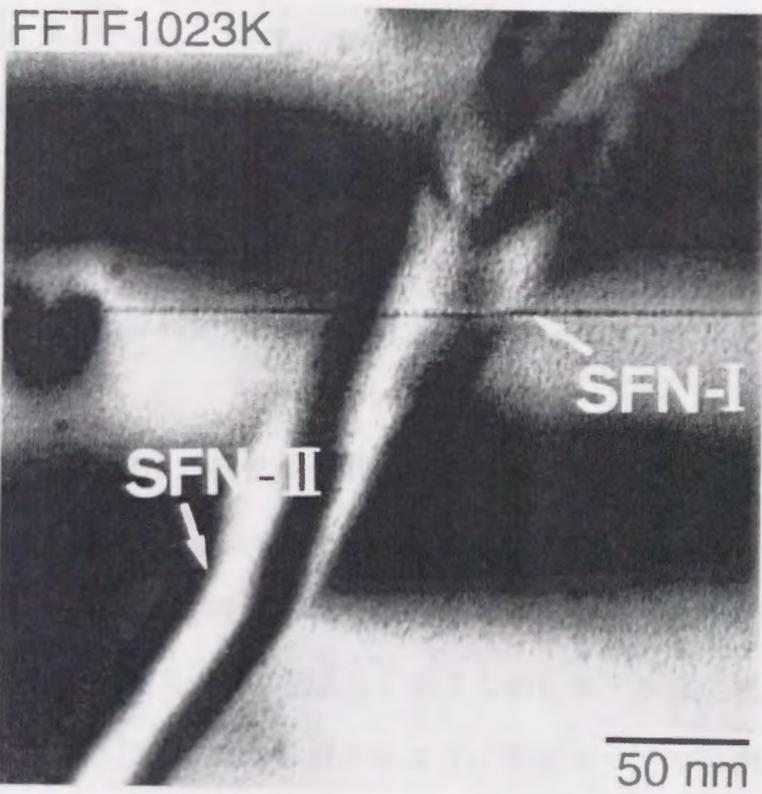


図3-20 FFTFで中性子照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の積層欠陥網(SFN)近辺に遍在するボイドを示す明視野像。照射温度は1023K、中性子照射線量は $2.17 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ である。SFN-Iは電子ビームに平行に入っており、SFN-IIは電子ビームに傾いて入っている。

3-3-5 Joyo炉における温度履歴効果と中性子照射 $MgO \cdot Al_2O_3$ 中の 転位ループ形成・成長機構

Joyo炉照射においてPNC-1～PNC-4（照射線量は $7.5 \times 10^{24} n/m^2$ 以下）の照射は1サイクルで行われており、温度履歴効果は顕著に認められなかった。図3-7に見られるように転位ループ直径の頻度はガウス分布をしており、照射中の転位ループ核形成・成長過程が連続的に進んでいることを示している。一方、PNC-5～PNC-8（照射線量は $5.5 \times 10^{25} n/m^2$ 以上）では運転時の原子炉の起動・停止が6～10回生じたため、図3-8および図3-9に示すように温度履歴効果によるものと考えられる転位ループ直径の頻度に二つのピークが形成されていることがわかる。この二つの分布のうち小さな直径のループは、照射の途中で起動、停止時に低温側で転位ループ核が形成され、その後一定温度で照射を受け成長したものと考えられる。

前章において従来型照射試料中の転位ループの数密度および直径分布は目的照射温度での転位ループ形成過程に関する正しい情報を必ずしも与えていないことを述べた。PNC-5～8の照射試料の転位ループの直径分布は二つのピークをなし、大きな転位ループは所定の照射温度で形成される転位ループに相当し、小さな転位ループは温度履歴効果を含んだものあると考えられる。(3-2)式から分かるように転位ループの自由エネルギーは転位ループの直径のみに依存する。照射線量および照射温度の増加にともなった転位ループの成長による転位ループ性状変化の情報は、転位ループの安定性を知る上で有効であり、転位ループ成長過程に関する情報を与えるものである。本章ではこの事実に着目して、温度履歴効果に関係なく転位ループの直径を変数としてデータを整理した。すなわち、各照射条件で形成された転位ループのバーガーズベクトル、晶癖面および性状を同定し、これらの情報を転位ループの直径の関数として整理した。

表3-2にJoyo炉およびFFTFでの照射温度および照射線量に対する転位ループの性状を示す。表から照射温度および照射線量が低いときには転位ループは $1/6111$ であるが、線量、温度が高くなると転位ループは $1/4110$ へと変化している。転位ループの性状同定の際に各転位ループの直径を同時に測定し、 $1/6\langle 111 \rangle$ 、 $1/4\langle 110 \rangle$ および $1/2\langle 110 \rangle$ のバ-ガ-ズベクトルを持つ転位ループの割合を図3-21に直径に対して示してい

表3-2 Joyo炉およびFFTF中性子照射条件に対するMgO・Al₂O₃中に照射によって形成された転位ループのバーガースベクトルと晶癖面。
 {?}はループが小さかったため晶癖面が決定されないものと低次の晶癖面上になかったものについて示している。性状の後ろの数字は測定された各性状のループ数を示している。

Character of loops in neutron irradiated MgO・Al₂O₃ in Joyo

| Irradiation temperature (K) | Neutron fluence (x 10 ²⁴ n/m ²) | | | |
|-----------------------------|---|---|------------------|------------------|
| | 0.76 | 7.5 | 54.9 | 61.5 |
| 873 | - | 1/4110:16 (partly unfaulted:11) | - | - |
| 773 | - | undefined:10 | 1/4<110>{:}:1 | 1/4<110>{:}:5 |
| | | 1/6<111>{:}:20 | <?>{:}:1 | 1/4[110](101):8 |
| | | 1/6111:35 | 1/4<110>{:}:3 | 1/4110:42 |
| | | 1/4<110>{:}:33 | 1/4[110](111):21 | |
| | | 1/4[110](111):6 | 1/4110:27 | |
| 673 | indistinguished | 1/4110:4 | | |
| | | undefined:11 | 1/6111:21 | 1/4[110](111):22 |
| | | 1/6111:42 | 1/4[110](111):15 | 1/4[110](101):10 |
| | | 1/4<110>{:}:56 | 1/4<110>{:}:12 | 1/4110:35 |

Character of loops in neutron irradiated MgO・Al₂O₃ in FFTF

| Irradiation temperature (K) and Neutron fluence (x 10 ²⁴ n/m ²) | 658K | 1023K |
|--|-------------------|--|
| | 2290 | 2170 |
| | 1/4110:239 | 1/4110:25 (stacking fault net) |

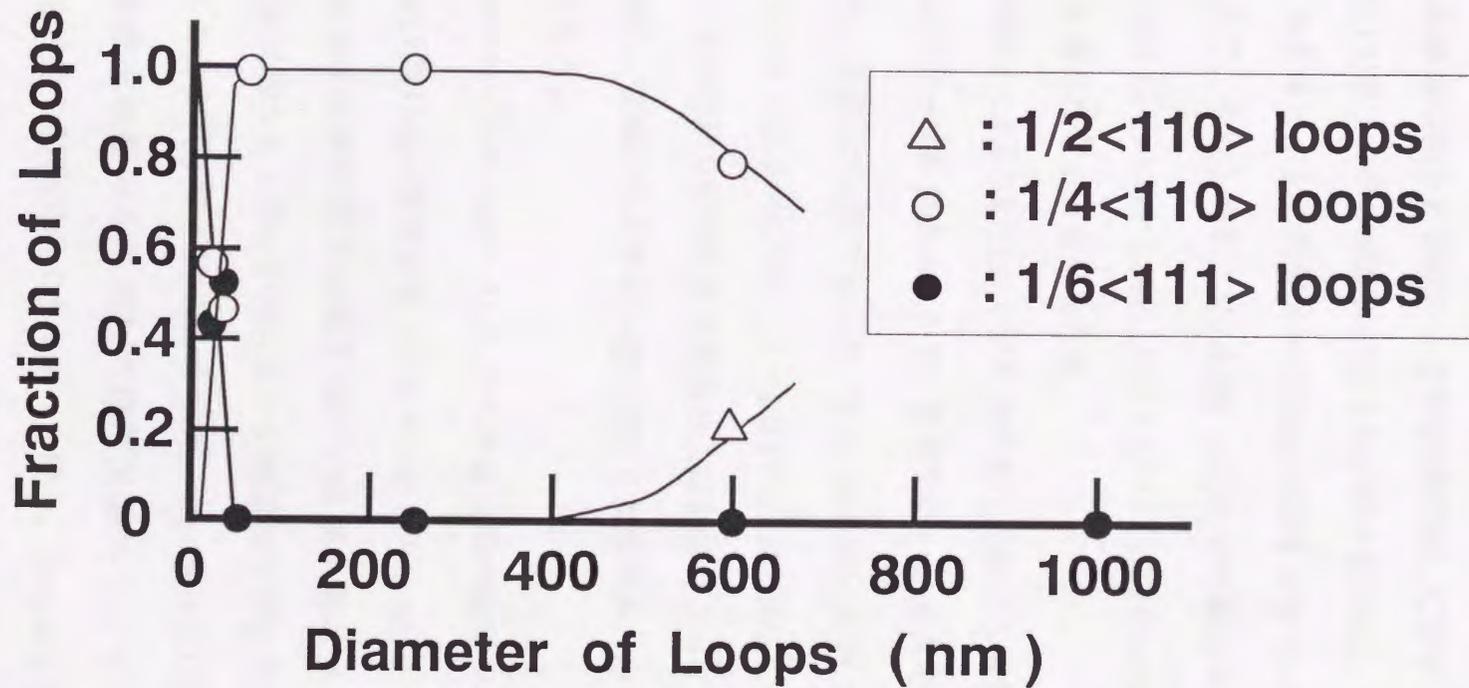


図3-21 中性子照射によってMgO・Al₂O₃中に形成された $1/2\langle 110 \rangle$ 、 $1/4\langle 110 \rangle$ および $1/6\langle 111 \rangle$ 転位ループの割合の直径依存性。照射温度は673K~873Kで中性子照射線量は $7 \times 10^{24} \sim 6 \times 10^{25}$ の結果を用いた。

る。ループの直径が15nmより小さいときには $1/6\langle 111 \rangle$ のバ・ガ・ズベクトルを持つ転位ループが大部分を占めるが、30nmを越えると $1/4\langle 110 \rangle$ 型となる。さらにループ径が600nmを越えると $1/4\langle 110 \rangle$ 型のループの一部が $1/2\langle 110 \rangle$ 型の完全転位ループになる。また $1/4\langle 110 \rangle$ 型転位ループの晶癖面は直径の増加とともに変化している。図3-22は $1/4[110]$ 型転位ループの各晶癖面の割合を転位ループの直径に対して示す。ループ径が30nm以下の時には大部分の(111)面上にあるが成長にともない徐々に(101)、さらに(110)面へと変化し、100nmを越えるとほとんどの転位ループは(110)面を占めている。2章の結果および上述の結果を踏まえて、中性子照射下での $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の転位ループの成長過程は、微小欠陥集合体 $\rightarrow 1/6111 \rightarrow 1/4[110](111) \rightarrow 1/4[110](101) \rightarrow 1/4110 \rightarrow 1/2110$ 、の変遷をたどると考えられる。

図3-21および図3-22より転位ループの性状変化が生じる直径を求め、3-3-2節において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で行ったループの自由エネルギー計算を行い、それぞれのループの積層欠陥エネルギーを求めた。計算は3-3節で示した(3-1)式を用いておこなった。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ で用いられるパラメーターは $\nu = 0.247$ 、 $\mu = 1.237 \times 10^{11} \text{N/m}^2$ 、格子定数 $a = 8.08 \times 10^{-10} \text{m}$ である。ループの性状変化が生じる直径および計算によって得られた積層欠陥エネルギーを表3-3に示す。安定に成長する $1/4110$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーは 24mJ/m^2 と求められた。

Youngmanらは中性子照射 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の積層欠陥の挙動から同様の計算を行い、計算結果として $1/4110$ の積層欠陥エネルギーを 5.8 mJ/m^2 であると報告している[43,46]。Veyssiereらは弾性異方定数を用いて積層欠陥エネルギー計算を行い、 $1/4110$ の積層欠陥エネルギーが逆スピネル構造および正逆混合スピネル構造において最も小さくなることを示している[86]。またVan de Biestらは積層欠陥中の原子間距離および空間的な原子の配列を考慮した積層欠陥エネルギーについて検討し、 $1/4110$ が最も小さな積層欠陥エネルギーを持ち、次に小さな積層欠陥エネルギーをもつ変位ベクトルとして $1/4[110](111)$ 、 $1/4[110](101)$ となることを示している[87]。これら過去の計算結果と、本実験から得られた各種転位ループの積層欠陥エネルギーの大き

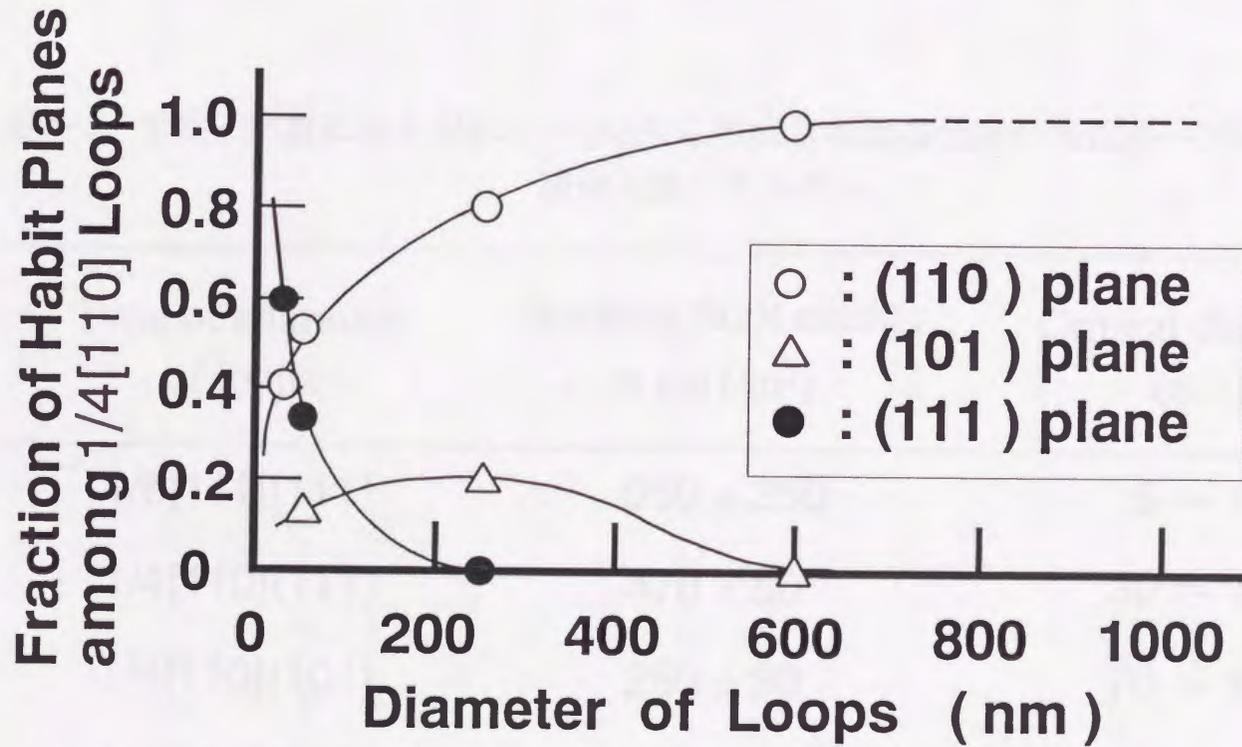


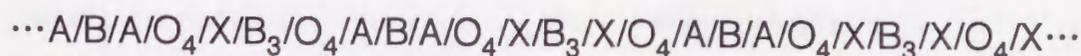
図3-22 中性子照射によってMgO・Al₂O₃中に形成される1/4[110]転位ループの直径に対する各晶癖面を持つループ数の割合。照射温度は673K~873Kで中性子照射線量は $7 \times 10^{24} \sim 6 \times 10^{25}$ の結果を用いた。

表3-3 中性子照射によりMgO・Al₂O₃中に形成された各性状の転位ループの積層欠陥エネルギー。

| Type of character of loops | Stacking fault energy γ (mJ/m ²) | Critical diameter (nm) |
|----------------------------|---|------------------------|
| 1/6111 | 950 \pm 250 | 5 ~ 10 |
| 1/4[110](111) | 470 \pm 50 | 30 ~ 40 |
| 1/4[110](101) | 260 \pm 30 | 70 ~ 90 |
| 1/4110 | 24 \pm 6 | 600 ~ 1000 |

さの順序は、良い一致を示しており、転位ループの成長過程は転位ループの歪エネルギーの増加に抗して積層欠陥エネルギーを下げる方向に進行していることがわかる。

照射初期に形成される転位ループは $1/6111$ が大勢を占める。第4章で述べるように6~7keV Ar⁺イオン照射によってMgO・Al₂O₃中に形成される転位ループは $1/6111$ 型ループのみである[31,38]。スピネル型結晶構造において $\{111\}$ 面の積層配位は24枚の面によって構成される。完全結晶での $\{111\}$ 面の積層配位の原子構成は、次のように示される[86-88]。



ここでAは酸素原子の四面体空隙位置に配位する2価のカチオン原子を、Bは酸素原子の八面体空隙位置に配位する3価のカチオン原子を、Oは酸素原子を表わし、またXは原子の存在しない空隙面を示す。酸素原子は最密構造をとるfcc副格子である。表3-4[86]は $\{111\}$ 面積層構造、面組成、および4枚の面を取り除いたときの化学量論組成および電気的中性条件について示している。 $\{111\}$ 積層配位において $1/6\langle 111 \rangle$ の変位ベクトルを持つ格子間型転位ループは4枚の層が挿入された構造を持ち、その組成は定比性のMgAl₂O₄ (MgO・Al₂O₃) の場合にはAl₃O₄、Mg₂AlO₄、MgAl₃O₄またはMgAlO₄である。したがって $1/6\langle 111 \rangle$ 格子間型積層欠陥の場合、アニオン層およびカチオン層の両方に積層欠陥が生じ、挿入された余分な面は母相であるMgO・Al₂O₃の化学量論組成を満足しない。また電気的中性条件を満足するAl₃O₄およびMg₂AlO₄は積層配位においてカチオン原子間の距離が近くなることとアニオン原子間にカチオンが存在しない領域が増えるためクーロン力による反発が生じる。このため $1/6111$ の積層欠陥エネルギーは非常に高くなり、 $1/6\langle 111 \rangle$ 転位ループは成長とともに不安定になり、崩壊もしくは原子位置の変位によって新たな変位ベクトルを持った転位ループへと変化すると考えられる。一方、スピネル型構造がカチオン原子であるA原子とB原子の位置が入れ替わってもよい、逆スピネル型構造と正逆が部分的に存在することが許される不規則スピネル型構造などが存在するため[89-91]、 $1/6\langle 111 \rangle$ 積層面を形成する原子組成比の種類は多い。このため $1/6\langle 111 \rangle$ 型転位ループのループ核は、さまざまなタイプの非化学量論組成比で集合した点欠陥集合体から

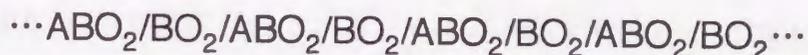
表3-4 スピネル構造での{111}面積層構造、面組成、および4枚の面を取り除いたときの化学量論組成および電気的中性条件。

A, B, Oは正スピネル酸化物 AB_2O_4 の構成元素に対応する。
D、Tは逆スピネル構造におけるカチオンを示している。
Dは2価のカチオンを、Tは3価のカチオンを示す[86]。

| level | composition | charge | removed slice |
|-------|-------------|---------|--|
| 14 | O_4 | | } $B_3O_4 : D^{2+}T^{3+}_2O^{2-}_4$ stoichiometric |
| 13 | - | T, D, T | |
| 12 | B_3 | | |
| 11 | - | | |
| 10 | O_4 | | } $A_2BO_4 : D^{2+}T^{3+}_2O^{2-}_4$ stoichiometric |
| 9 | A | T | |
| 8 | B | D | |
| 7 | A | T | } $AB_3O_4 : D^{2+}T^{3+}_3O^{2-}_4$ non stoichiometric |
| 6 | O_4 | T, D, T | |
| 5 | - | | |
| 4 | B_3 | | |
| 3 | - | | } $ABO_4 : D^{2+}T^{3+}O_4$ non stoichiometric |
| 2 | O_4 | T | |
| 1 | A | | |
| 0 | B | | D |
| -1 | A | T | |
| -2 | O_4 | | |

形成される。以上のことから照射初期およびループ径が小さいときに $1/6\langle 111 \rangle$ 型転位ループが形成されると考えられる。

次に安定に成長する $1/4110$ 転位ループについて同様にその転位ループの核について考える。スピネル型構造において $\{110\}$ 面積層配位は8枚の面による積層によって完全結晶を構成している。またその周期性は4枚の面で保たれ、 $1/2\langle 110 \rangle$ の変位ベクトルは完全結晶の周期性を保つ。完全結晶に対応する $\{110\}$ 面積層配位は、次のように示される[86-88]。



$\{110\}$ 積層配位において $1/4\langle 110 \rangle$ の変位ベクトルによって取り除かれるもしくは挿入される層は2枚の面であり、その組成は定比性の $MgAl_2O_4$ では $MgAl_2O_4$ であり、挿入された余分な面は母相である $MgO \cdot Al_2O_3$ の化学量論組成を満足する。 $1/4110$ の積層変位ベクトルにおいて酸素原子によるアニオン副格子は完全にその周期を保ち、カチオン層のみに積層欠陥が形成される。化学量論組成を満足した組成およびカチオン副格子のみの積層欠陥の存在から、 $1/4110$ 型積層欠陥はスピネル型構造の積層欠陥の中で最も小さな積層欠陥エネルギーを持つことになる。しかしながら $1/4110$ 型の格子間型転位ループの核は少なくとも $Mg:Al:O=1:2:4$ の化学量論組成を満足した7個以上の原子が集めた点欠陥集合体でなければならない。仮にループの核が7個の原子の集合体からなると仮定すると確率的に核が形成されるとしても転位ループの核形成速度は、 Mg 、 Al および O の格子間原子の濃度を C_i^{Mg} 、 C_i^{Al} および C_i^O とすれば $(C_i^{Mg})(C_i^{Al})^2(C_i^O)^4$ に比例し極端に小さい。さらに電気的中性条件から $1/4110$ 型転位ループの核は形成され難く、実際に直接核形成した事象は観察されていない。つまり $1/4110$ 型転位ループは電気的中性条件および積層配位において不安定な $1/6111$ 型転位ループの形成・成長の過程で初めて形成される。

次に $1/6111$ ループから $1/4[110](111)$ ループへの変遷過程をより詳しく考察してみる。 $1/6111$ 転位ループと $1/4[110](111)$ ループは晶癖面を同じくしている。 $1/4\langle 110 \rangle$ 型のバ-ガ-ズベクトルはアニオン層に積層欠陥を持たない変位であることから、

酸素原子のせん断運動によりその変位方向を変えアニオン層の副格子の乱れを正すことによって、このループ性状変遷が生じると考えられる。この変化は $1/6111$ の持つ積層不整による原子同士の反発および、非化学量論組成によるループ径内の電気的中性条件のずれに基づく積層欠陥エネルギーの低下により生じるものである。 $1/4[110](111)$ から $1/4110$ への変化も積層欠陥エネルギーを下げる方向であるが、転位の刃状成分方向にループが滑り（グライドシリンダー運動：Gride Cylinder Motion）、転位線エネルギーの小さいフランク型転位へとループがその晶癖面を変える[92]。この運動は純金属などでの完全転位ループの挙動で観察されている。 $MgO \cdot Al_2O_3$ での $1/4[110](111)$ 型ループは積層欠陥を持っているためグライドシリンダー運動を行うには積層欠陥を引きずりながらその晶癖面を変える必要があり、この運動は純金属のそれと比べて非常に遅い速度で行われるものと考えられる。晶癖面の決定に際し、その面がはっきりしない $1/4\langle 110 \rangle$ 型ループが存在し、表3-2には記号で $\{?\}$ で示している。これらのループはグライドシリンダー運動途中の $1/4\langle 110 \rangle$ 型転位ループを含んでいるものと考えられる。

最後に $1/4110$ から $1/2110$ 型転位ループへの変化について考える。3-3-4節で示したように照射温度が873Kの中性子照射 $MgO \cdot Al_2O_3$ において $1/4110$ 型転位ループはもはや一枚のループ状ではなく、2組以上のループが組合った集合体を形成している。図3-13の3枚のループのよって形成されるROSETTEにおいて、中心部のループ節での3枚のループによる各転位の反応は次のようになっていた。

$$1/4[\bar{1}\bar{1}0] + 1/4[\bar{1}0\bar{1}] + 1/4[0\bar{1}\bar{1}] = 0$$

この転位節の反応においてバ-ガ-ズ回路が0であることから3枚のループが集合するROSETTE中心部のエネルギーは小さくなり、ROSETTE構造は安定に成長できると考えられる。またROSETTEを構成する各ループ面の内側に新たなループが形成・成長した。新たに形成されたループは同一面上にあるループと同一の性状を示している。この2枚のループの形成によってループの内部での積層欠陥の変位ベクトルは、

$$1/4[110] + 1/4[110] = 1/2[110]$$

となり、新たに形成されたループは完全転位化する。さらにその完全転位化したループ内

部に新たな積層欠陥ループが形成されていることから、ROSETTEの成長によって $1/4\langle 110 \rangle$ 積層欠陥がROSETTE中心部から形成・成長して行くものと考えられる。また3枚のループによって構成されたROSETTEの成長に伴い新たにROSETTE中心部からループが生じ図3-14に見られるような6枚の $\{110\}$ 面上に乗ったROSETTEに変化していくものと考えられる。またFFTFで1023Kで照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に見られるSFNは、この6枚の面の集まったROSETTEから各転位ループが成長してゆき、交差して形成されたものである。このSFNの存在により格子間原子に対して強いシンクが形成され、空孔濃度バイアス効果が現われ、空孔型集合体の形成が生じポイドが形成されることが考えられる。高温での中性子照射下での $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の欠陥集合体形成過程はROSETTEの成長によって支配されるものである。

3-3-6 中性子照射下での $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐スエリング性の要因

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐スエリング性を示す要因は次のように考えられる。まず2章で述べたようにわずかな化学量論組成からの組成のずれによって生じるカチオン格子位置での構造空孔とはじき出し原子との再結合率が高まるため、転位ループ核形成に寄与する格子間原子濃度が低減し転位ループ核形成が抑制される。また転位ループの成長過程におけるバグ・ズベクトルの変化により、転位ループのシンク効率も、特にループ近傍における点欠陥のバイアスの要因としてあげられる。

さらに3-3-5節に示したように照射初期に形成される転位ループは $1/6\langle 111 \rangle$ ループであり、カチオン層およびアニオン層の両方に積層欠陥を持つループであるため、積層欠陥エネルギーが高い。(3-2)式から転位ループのエネルギーは転位線のエネルギーと積層欠陥のエネルギーの和で示される。転位線のエネルギーはループ半径に比例して増加するが、積層欠陥エネルギーはループ半径の二次に比例して増加する。このため転位ループの成長に伴い積層欠陥のエネルギーがループの自由エネルギーを支配するようになる。積層欠陥エネルギーの高い転位ループは成長に伴い自由エネルギーの高いループ、つまり不安定なループとなる。このエネルギー的に不安定な状態を解消するために、転位ループは自らの

バーガーズベクトルや晶癖面を変えることによって積層配位を変え、エネルギー的に安定なループに変化する。このため $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において $1/6\langle 111 \rangle$ 型転位ループは積層欠陥エネルギーが高いため、小さな転位ループ径で積層欠陥エネルギーの低い $1/4\langle 110 \rangle$ に変化して安定に成長する。ここで $1/4\langle 110 \rangle$ ループは化学量論組成を保つ転位ループであるため直接核形成する事はほとんどないと考えられる。このように安定に存在する $1/4\langle 110 \rangle$ 型のループは少なく、したがって格子間原子と空孔の再結合率が高まり、過剰空孔の蓄積は抑制され、空孔集合体であるポイドの形成頻度も抑制されることになる。また安定に成長する $1/4110$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーが低いため、 $1/4110$ 型転位ループは600nmまで成長して完全転位へ変化する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では転位ループは直径40~60nmの小さな径で完全転位に変化し、格子間原子に対して強いシンクを形成する。このためポイドスエリングを誘起する。すなわち $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のポイドスエリングは $1/30001$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーの高さに起因するものである。一方、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の $1/4110$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーは低く、格子間原子に対して強いシンクである完全転位を形成しにくい。このため $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において転位ループに吸収される格子間原子の量は小さく、空孔濃度から格子間原子濃度を差し引いた値である空孔バイアスが低くなり、過剰空孔の蓄積は低い。このことから $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ での安定に成長する $1/4110$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーの低さは、完全転位の形成を抑制し、さらに空孔濃度バイアスを抑制して、ポイドスエリングを発現させない、といえる。

以上の点をまとめると $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐スエリング性をもたらす因子は(1)化学量論組成の不定比性によって生じる構造空孔、(2) $1/6\langle 111 \rangle$ 転位ループ核の大きさおよびその不安定性、(3)電気的中性条件および化学量論組成からの制約により安定なループ($1/4110$)が直接核形成できないこと、および(4)転位ループの完全転位化が生じにくく空孔のバイアスを誘起する要因が少ないことにあると結論される。これらの因子が $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性を支配しているといえる。これらの結果および考察を踏まえれば、格子間型転位ループの核形成・成長の抑制は、耐スエリング材料の開発に繋がる事が期待できる。この格子間型転位ループ形成の抑制には、不定比性による構造空孔、

特にループ形成を律速する格子間イオン種の構造空孔、および欠陥集合体の大きな核が有効に働く。この視点からサイアロン ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体)、アロン ($\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体)、YAGおよびYIG (ガーネット構造のセラミックス; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) などは $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と同様、不定比性を持ち、さらに大きな単位胞と多元素構成を持った構造を持っており、耐照射損傷性に富む材料であると予見される。

Joyo炉およびFFTFにおいて中性子照射した α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の微細組織変化を透過電子顕微鏡を用いて観察し、欠陥集合体の性状、サイズ分布および密度の照射線量および温度の依存性と結果の解析から以下のことが明らかとなった。

(1) Joyo炉で673Kから873Kの温度で $0.7 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ から $6.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ の線量で中性子照射を行った α - Al_2O_3 では $1/30001$ 格子間型転位ループと $1/3\langle 1100 \rangle\{1100\}$ 格子間型転位ループが形成された。照射温度および照射線量の増加にともない $1/30001$ 型転位ループが著しく成長した。2章で示したように1073Kで従来型温度制御法により中性子照射した α - Al_2O_3 では $1/30001$ 型転位ループは見られず $1/3\langle 1011 \rangle(0001)$ 型転位ループが観察された。このバーガーズベクトルの変化は $1/30001$ 型転位ループが成長に伴い $1/3[1011]$ 型完全転位ループへ変化したことを示している。この $1/3[0001]$ 型転位ループの完全転位化が生じる臨界半径は20~30nmであり、 $1/30001$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーは $490 \text{ mJ/m}^2 \sim 700 \text{ mJ/m}^2$ と算出された。

(2) Joyo炉で873Kまでの温度で照射した α - Al_2O_3 中にはボイド形成が認められなかった。一方、JMTRで1073Kの温度で照射した α - Al_2O_3 中にはボイドおよびボイド列が形成していた。このことから中性子照射下でのボイド形成の生じる温度は900Kから1000Kの間であると考えられ、転位ループの完全転位化による空孔のバイアス効果が増大することによって生じるものであると考えられる。

(3) 中性子照射による α - Al_2O_3 の異方性スエリングは600Kから生じ、 $1/30001$ 型転位ループの集積によりc軸方向に強いスエリングを示すものと考えられる。900~1000K以上での大きなスエリングは $1/30001$ 型転位ループの基底面への集積とボイドスエリングとの重畳による。

(4) Joyo炉で673Kから873Kの温度で $0.7 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ から $6.3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ の線量で中性子照射を行った $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では格子間型転位ループが形成された。照射温度および照射線量の増加とともに転位ループの数密度は減少し、転位ループの直径は著しく増加した。

873Kではある一点から6枚の $\{110\}$ 面上に $1/4110$ 格子間原子型転位ループが形成され集合体の中心の一点から大きく外側に向かって成長している、いわゆるROSETTEが形成されていた。また中性子照射によって形成された点欠陥が転位ループとして寄与する割合は0.002~0.02%である。この値は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や金属の値に比べて極端に低く、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 中で格子間型集合体形成が極端に抑制されていることを示している。

(5) FFTFにて1023Kで $2.2 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ の中性子照射をした $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 中で母相に初めてポイドが観察された。 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ でのポイド形成は1000K以上の温度で 10^{27} n/m^2 以上の中性子照射で生じるものである。このことから改めて $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性が示された。

(6) 中性子照射によって $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される転位ループの性状を転位ループの直径に対して整理し、転位ループの成長過程が次のように進行することが明らかになった。小さな欠陥集合体 $\rightarrow 1/6111 \rightarrow 1/4[110](111) \rightarrow 1/4[110](101) \rightarrow 1/4110 \rightarrow 1/2110$ 。この成長過程は積層欠陥エネルギーを低減する方向に進行する。安定に成長する $1/4110$ 型転位ループの密度はきわめて小さく、また積層欠陥エネルギーが低いことから完全転位の形成が生じにくく、空孔濃度バイアス抑制されるためポイド形成も抑制されていることが分かった。

(7) $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が示す耐照射損傷性は、不定比性から生じる構造空孔と安定に成長するループの核が大きいことによって示される。不定比性によって生じる構造空孔は照射によって形成される点欠陥の再結合を促進し、安定に成長する転位ループの核が大きければ照射によってそのループ核が直接形成されず、また点欠陥の離合集散過程による転位ループ形成においてもループ形成頻度が極端に小さくなるため、ループ形成を抑制する方向に作用する。耐照射損傷性セラミックス材料開発において、多原子構成による大きな単位胞の結晶構造、不定比性による構造空孔、低い積層欠陥エネルギー、電気的中性条件による安定なループ核のサイズの大きさなどの条件を満足することによって初めて耐スエリング性を向上させることができるといえる。

第4章 MgO・Al₂O₃中の欠陥集合体形成過程に及ぼす不純物および電子励起の効果

4-1 はじめに

第3章でMgO・Al₂O₃が耐照射損傷性に優れた材料であり、その要因は不定比性に基づく構造空孔の他に電気的中性条件に基づく安定な転位ループの構造によることを述べた。第1章でも述べたように化学研磨法により薄膜化したMgO・Al₂O₃には数dpaの電子照射をしても転位ループは形成されない。一方、6~7keVのAr⁺イオン照射したMgO・Al₂O₃にはカスケード損傷により1/6111型転位ループが形成される[31,38]。一般に電子照射では欠陥集合体は点欠陥の離合集散過程で形成され、一方イオン照射ではカスケード損傷が直接欠陥集合体の核形成に関与する。この意味でイオン照射によるカスケード損傷からの核形成機構は重要になる。また、セラミックスにおいて欠陥集合体の核形成では不純物はその形成機構に大きく影響を与えることが知られている。木下らは、製法の違ったMgOおよび価数の異なる不純物を添加したMgOに電子を照射しながら欠陥集合体形成過程を「その場」観察し、不純物および製法の違いにより欠陥集合体の分布および種類の相違が生じることを明らかにしている[32,33]。欠陥集合体の形成を制御するためにもセラミックス材料中の照射下での欠陥集合体形成に及ぼす不純物の影響を明らかにすることは重要である。

イオン性結晶では電子励起やイオン化によって点欠陥が形成される場合があり、金属結晶と異なり電子励起効果は無視できないものである。Zinkleは高エネルギーイオン照射した酸化物セラミックス結晶の組織観察から、これらの結晶の転位ループの形成は高頻度のイオン化により抑制されている事実を見出した[19]。Zinkleはこの事実から、酸化物セラミックスにおいて非弾性衝突によって格子原子に与えるエネルギーと弾性衝突によるエネルギーの比がある一定の値を越えた場合には欠陥集合体は形成されない、と仮説を立てた。核融合炉材料は表1-1に示すように強い電離放射線にさらされることを考えれば、欠陥集合体の形成に及ぼす非弾性衝突によるイオン化を含んだ「電子励起効果」の研究は不可欠である。

本章では、MgO・Al₂O₃の耐照射損傷性を支配する因子の一つである転位ループの核

形成に及ぼす不純物および電子励起効果を明らかにするため、加速器結合型超高压電子顕微鏡（以下HVEM-ACCと略す）を用いて単独電子照射およびイオン・電子同時照射を行い、欠陥集合体形成の「その場」観察を行う。試料作製条件の異なる $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を用い、電子照射下での転位ループの核形成・成長過程の照射温度依存性を調べ、この過程に及ぼす不純物の効果を明らかにする。またイオン・電子同時照射を行い主にイオン照射ではじき出しを起こし、電子照射により電子励起効果を起こす。そして欠陥集合体の形成過程に及ぼす電子励起効果を明らかにする。

4-2 実験方法

4-2-1 電顕用薄膜試料の作製

試料として用いた $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶はUnion Carbide社製のもので、不純物として100ppm Si、20ppm Fe、5ppm Ca、8ppm Bを含んでいる[40]。直径26mm、厚さ $550 \mu\text{m}$ の円板状の $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶から、超音波加工機を用いて円板状試料を切り出した後、耐水研磨紙を用いて機械研磨を行った。この円板状試料の中央部にデインプル加工機を用いてくぼみをつけ円板の中央部の厚さを約 $35 \mu\text{m}$ にした。実験で用いた電顕試料は試料加工時に導入される損傷および不純物の影響を調べるため3種類の試料加工法が用いされた。

[1] イオンシニング法

デインプルをつけた円板状試料にイオンシニング装置を用いて薄膜化した。イオンシニング条件は6 keV Ar^+ イオンを用い、イオンを試料表面に対し20度（入射角度）の方向から約20hr照射した後、試料表面近傍の損傷を軽減する目的で、さらに4keVの、イオンを入射角度14度で約2hr照射して電顕観察用試料とした。

[2] 焼鈍試料

イオンシニング試料の薄膜化過程において導入された欠陥を取り除く目的で、大気中、1673Kの温度で2hr焼鈍し、電顕観察用試料とした。

[3] 粉末試料

試料粉末は2章で述べた方法にしたがって作製されるが、873Kまでの温度で照射を行うため熱伝導度の悪い有機膜の代わりに熱伝導度の良いカーボン膜をマイクログリッドに張り、高温用マイクログリッドを作製した。マイクログリッドにカーボン蒸着を行い、マイクログリッドに張ってある有機膜をカーボンで覆う。その後アセトン溶液にマイクログリッドを浸し有機膜を除去する。有機膜除去の後、真空で一日以上保持し、汚染の元となる有機溶液を除去する。このマイクログリッド上に粉碎した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料をいれたn-プロピルアルコール研濁液を滴下してカーボン膜上に粉末試料を付着させ、電顕用試料とした。

以上の3種類の電顕用試料を用いて電子照射実験を行った。イオン・電子同時照射実

験は焼鈍試料のみを用いて行った。

4-2-2 電子照射実験

各試料の電子照射および照射中の組織観察を九州大学超高压電子顕微鏡室内のHVEM-ACC、JEM-1000を用いて行った。電子照射条件として、電子加速電圧を1000kV、電子線線束密度を $1\sim 4\times 10^{23}e/m^2s$ 、300~1273Kの温度で1.2~3.6ksの時間で照射を行った。

4-2-3 イオン・電子同時照射実験

本章で行うイオン・電子同時照射実験は九州大学超高压電子顕微鏡室に設置されているHVEM-ACCを用いて行った。装置は図4-1に示すようにHVEM(JEM-1000)とイオン加速器(オリジン電気(株))から成る[28,93,94]。イオン加速器は最高加速電圧30kVのデュオプラズマトロン型で、Xeまでのガス原子を加速することができる。イオン源からのビームは2つの電磁レンズによって集束され、質量分析マグネットによりその光軸を 15° 曲げられる。質量分析マグネットによってイオン種を選別されたイオンビームはHVEM内の静電マグネットにより 80° 垂直方向に曲げられ、試料に照射される。図4-2に超高压電子顕微鏡内でのイオンの光軸および電子線の光軸を示す。試料位置でのイオン線束密度は電子顕微鏡試料ホルダーを改良したファラデーカップで測定される。ファラデーカップには直径 $200\mu m$ のしぼりを取り付けられており、試料位置でのイオンビームの分布について調べることができ、試料位置でのビームの分布のばらつきを補正する上で有効である。イオンビームは30 keV Xe^+ イオンを用いた場合、試料位置で0.01から $50mA/m^2$ の電流密度が得られ、イオン線束密度に換算すると $6.2\times 10^{14}\sim 3.1\times 10^{17} ions/m^2s$ に相当する。イオン電流密度の安定性は1000sで $\pm 10\%$ 以内である。ファラデーカップによって測定されるイオン線束密度の試料位置での分布の例を図4-3に示す[28,94]。図中のイオン線束密度分布を示す数値はイオン線束密度の最大値によって規格化されている。イオン線束密度は試料ホルダーのY軸方向には均一に分布しているが、X軸方向にはやや不均一に分布している。これはHVEM内のイオンビームを曲げる静電プリズムの非点収差によるもので補正

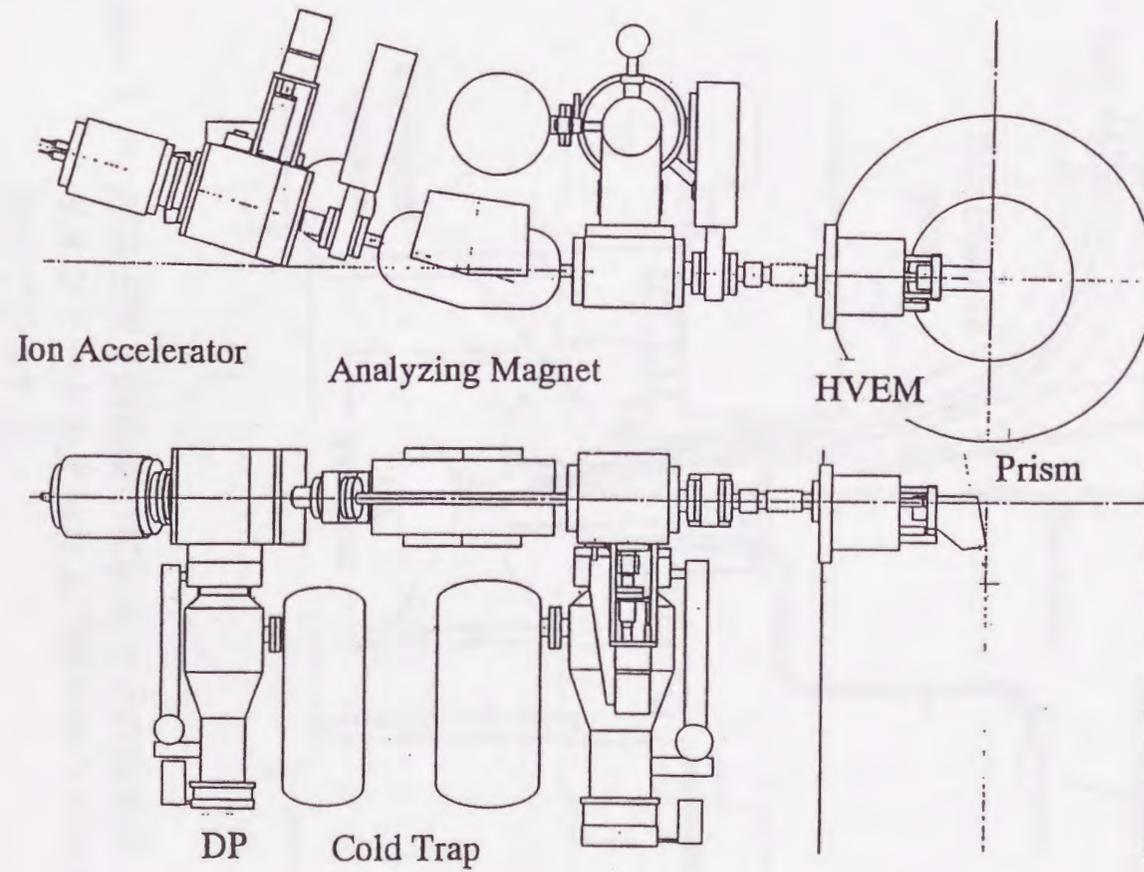


図4-1 加速器結合型超高圧電子顕微鏡の加速器部の垂直方向および水平方向の概略断面図。

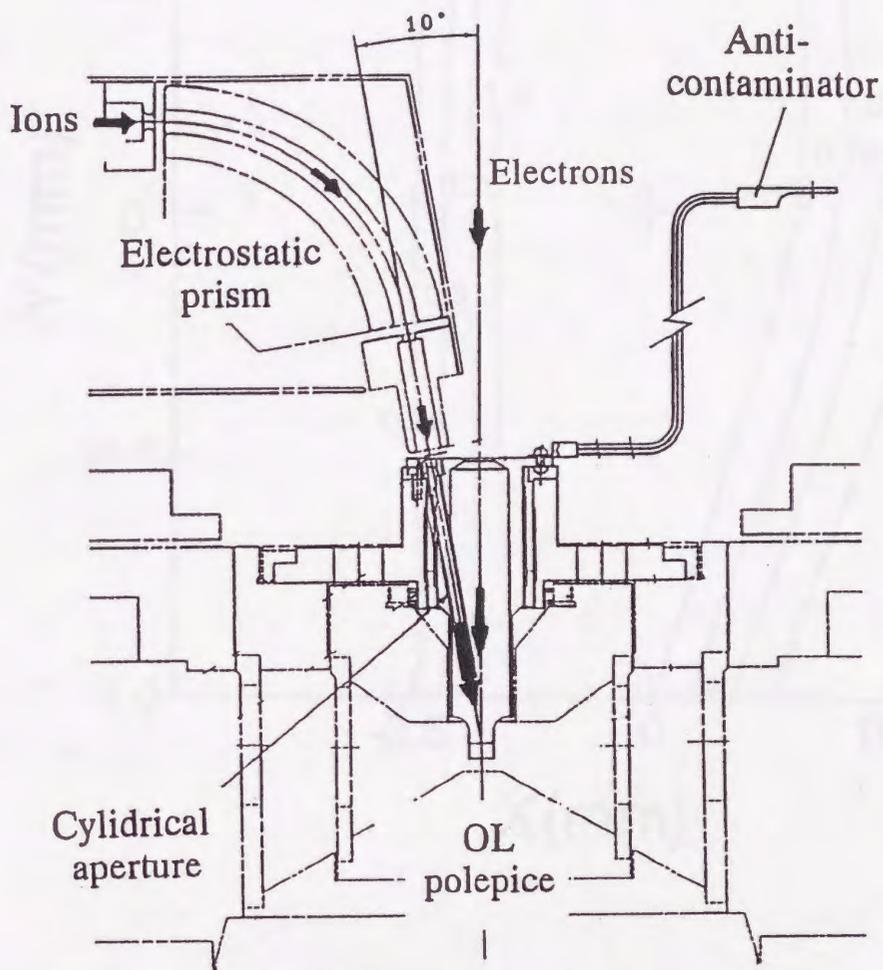


図4-2 超高压電子顕微鏡の試料室付近の断面図。
イオンビームの光軸および電子線の光軸は
矢印で示される。

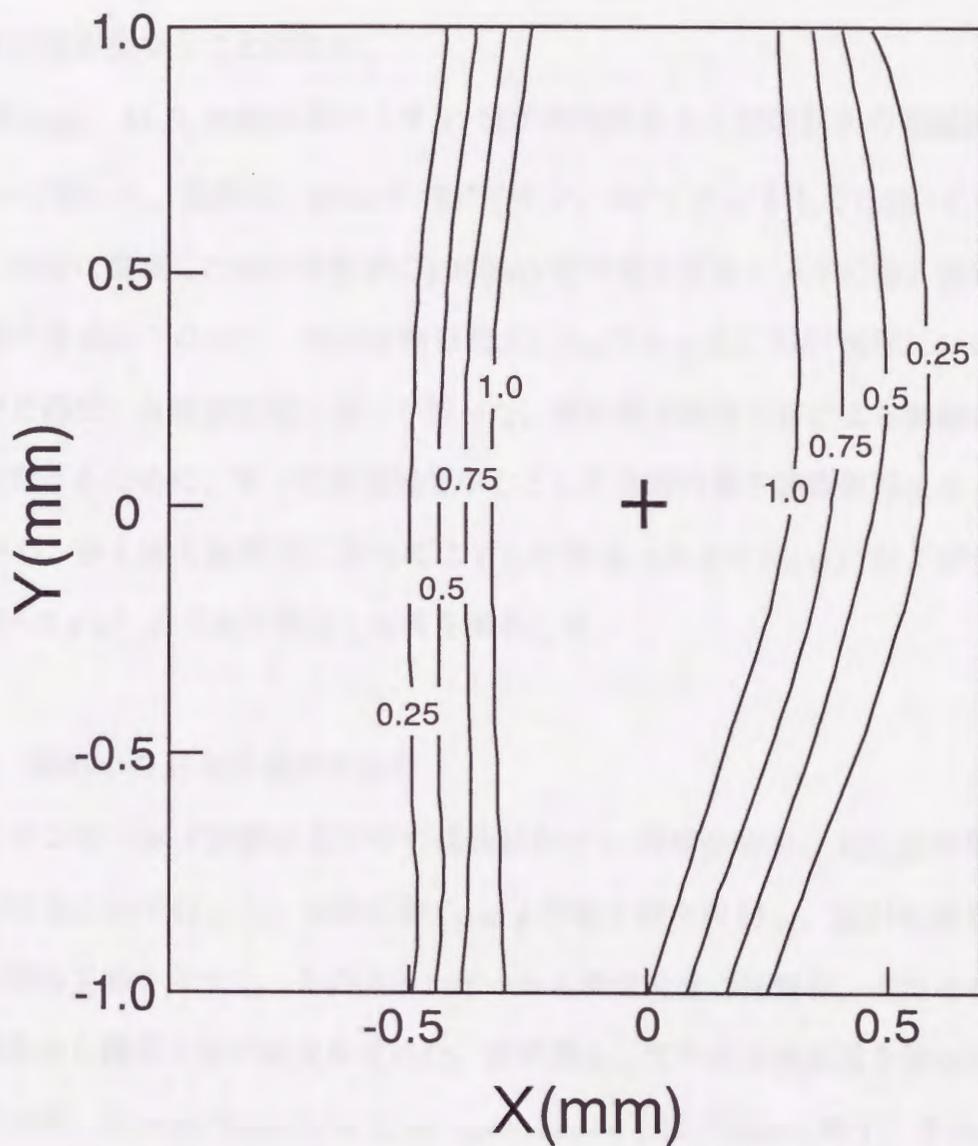


図4-3 30keV Xe⁺イオン照射の時の試料位置でのイオン線束密度の二次元分布の例。イオン線束密度は最大値の値によって規格化されている。“+”の印は電子線の光軸位置を示している。

できない。しかしながらX軸方向でイオン線束密度の均一な領域が0.5~0.8mmに渡るため、観察時にX軸のイオン分布の均一領域の中心位置を観察位置に設定すれば、イオン線束密度の値の信頼性を損なうことはない。

定比性MgO・Al₂O₃焼鈍試料のイオン・電子同時照射および照射中の組織観察をJEM-1000を用いて行った。照射は、30keV Xe⁺イオン、Ar⁺イオンもしくはHe⁺イオンを均一に照射し、同時に集束した高線束密度の1000keV電子線を照射し「その場」観察した。詳しい照射条件を表4-1に示す。照射時間は最大1.8ksであった。照射過程における微細組織変化観察を弱ビーム暗視野法を用いて行った。電子線束密度分布による微細組織変化の位置依存性をとるために、電子照射領域を中心とした低倍の電子顕微鏡写真を取り、また電子線の中心、中心から試料端に沿ってはずした領域（およそ2μm）およびさらにずらした領域（~5μm）の三点を特定し写真を撮影した。

4-2-4 試料中のAr原子濃度の分析

Ar⁺イオンシニング試料およびその焼鈍試料のAr濃度分析を、高圧分析電子顕微鏡JEM-2000FXを用いて行った。試料に約1μmφの電子線を照射し、試料の照射領域から励起される特性X線を分光し、そのエネルギーから構成元素の種類を、またそれぞれの特性X線の強度から構成元素の濃度を求めた。分光器として半導体検出器を使ったエネルギー分散型分光器（Energy Dispersive X-ray spectrometer；以下EDXと略す）を用いた。

表 4-1 MgO · Al₂O₃のイオン・電子同時照射条件。

| Ion Species | Irradiation Temperature (K) | Ion Flux (x 10 ¹⁵ ions/m ² s) | Electron Flux (x 10 ²³ e/m ² s) |
|-------------|-----------------------------|---|---|
| Xe | 873 | 1.5 | 2.4 |
| Xe | 873 | 15 | 4.3 |
| Ar | 473 | 20 | 2.6 |
| Ar | 673 | 20 | 4.1 |
| Ar | 873 | 20 | 4.3 |
| He | 873 | 20 | 4.2 |

4-3 実験結果および考察

4-3-1 電子照射下での $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の欠陥集合体の形成過程と不純物効果

イオンシニング試料を室温から1273Kの種々の温度に保ち、1000keV電子照射下における微細組織変化を弱ビーム暗視野法を用いて「その場」観察した。図4-4は773Kでの電子照射下における組織変化を示す一連の電顕写真の例である。また、図4-5には各照射温度における3000~3600s時の損傷組織を示している。電顕写真上の白点状コントラストは電子照射開始直後ですでに存在しており、電顕観察用薄膜試料を作製する段階での Ar^+ イオン照射により試料中に導入されていたものである。過去の研究からこのコントラストは $1/6111$ 型の格子間型転位ループに対応していると考えられる[31,38]。

図4-6は各照射温度における転位ループの直径の照射時間依存性を示す。転位ループの直径は、照射初期に急激に大きくなり、照射が進むにつれて成長速度が小さくなり、最終的には飽和する。この傾向は673K以上で顕著である。また、成長速度は照射温度が高くなるにつれて大きくなっている。一方、面密度はどの照射条件においても、試料端からの距離に依存することなくほぼ一定値を示した。面密度を図4-7に示すように照射時間の増加にともない、低くなっている。照射温度に対する転位ループの直径および面密度の変化をそれぞれ図4-8および図4-9に示す。473K以下の低温側においては、高密度の転位ループが形成されるが、ほとんど成長しない。673K以上の高温側では密度が低く、転位ループの成長は大きい。

焼鈍試料に同様に種々の温度で1000keV電子照射を行い、照射過程における微細組織変化を観察した。図4-10は773Kでの電子照射下における組織変化を示す一連の電顕写真の例である。図4-11は各照射温度における3000~3600s時の損傷組織を示している。転位ループの直径の照射時間依存性を照射温度別に図4-12に示す。転位ループの直径は、照射温度が高くなるにつれて大きくなる。照射線量が高い領域においても成長速度はほぼ一定値をとる。イオンシニング試料の場合と異なり、焼鈍試料においては転位ループに対応した欠陥集合体に対応したコントラストが現れるまでには最大で300sの時間を要し、その時間は照射温度および試料厚さに依存する。室温~623Kの温度範囲においても、欠

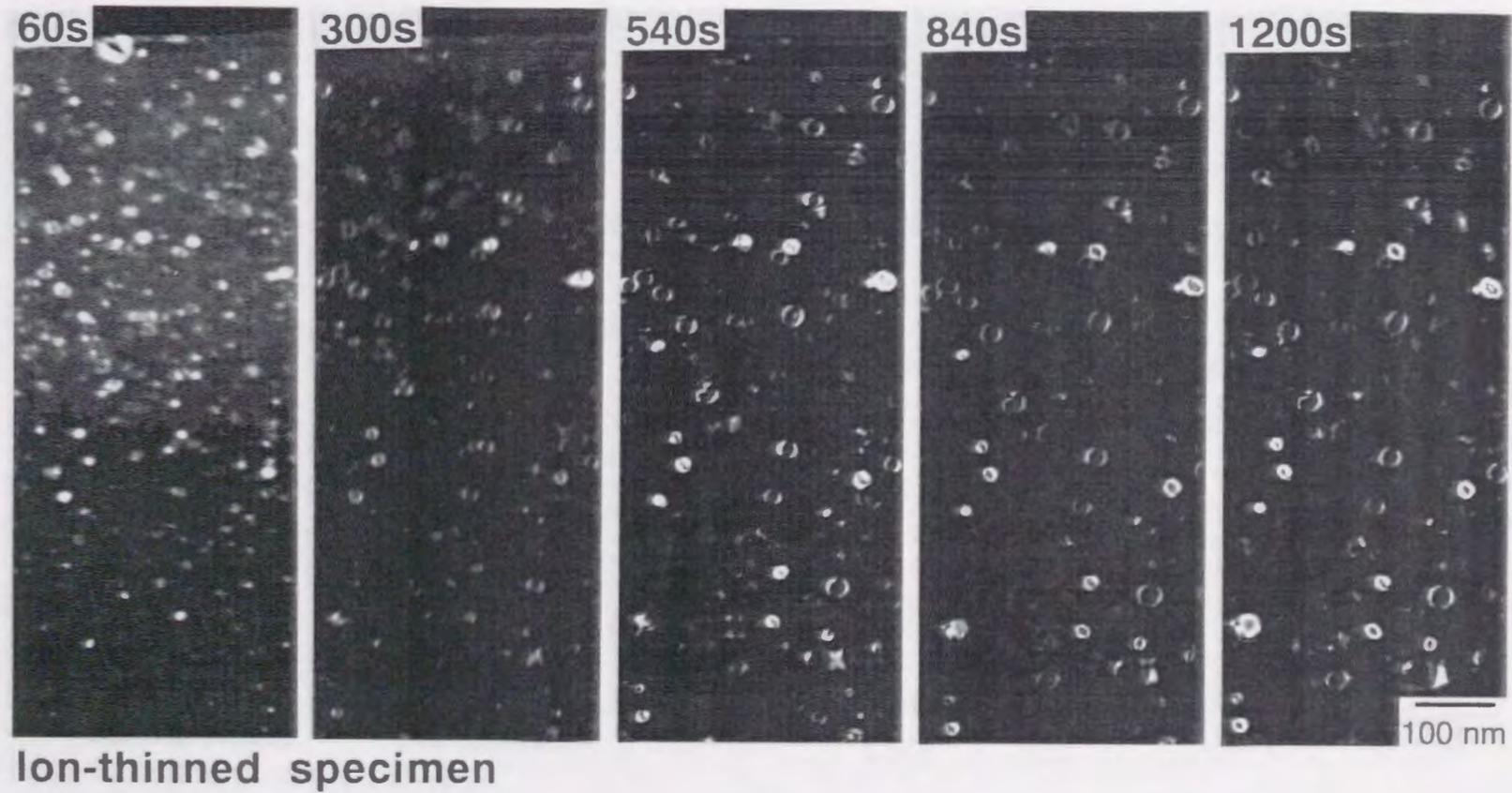


図4-4 イオンシニング (6keV Ar⁺) したMgO · Al₂O₃の1000keV電子照射下における微細組織変化。照射温度は773Kで1000keV電子線束密度は $2 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ であった。

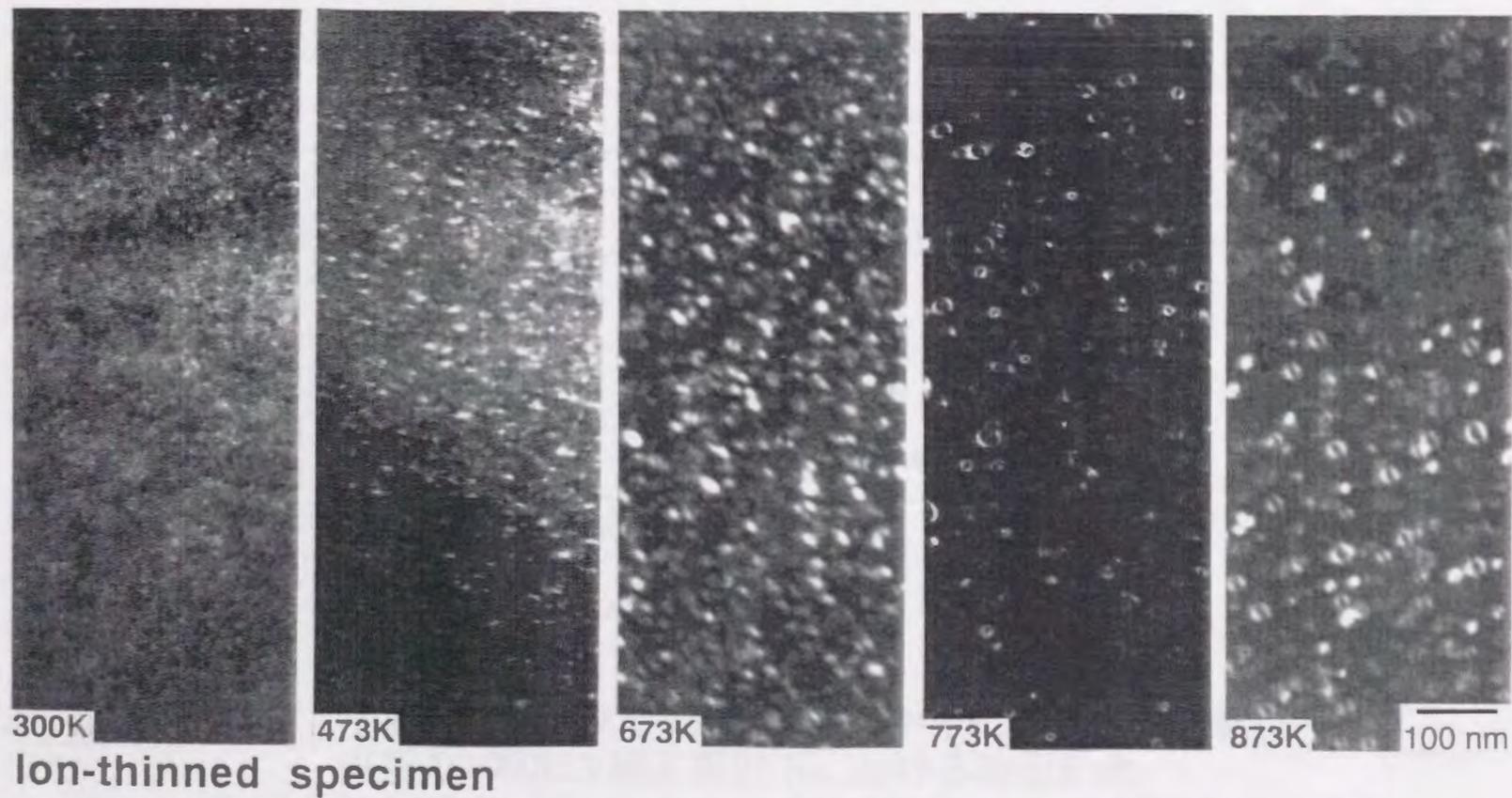


図4-5 イオンシニング (6keV Ar⁺) したMgO · Al₂O₃の1000keV電子照射下における各照射温度での微細組織。1000keV電子線束密度は2 ~4x 10²³ e/m²sであった。

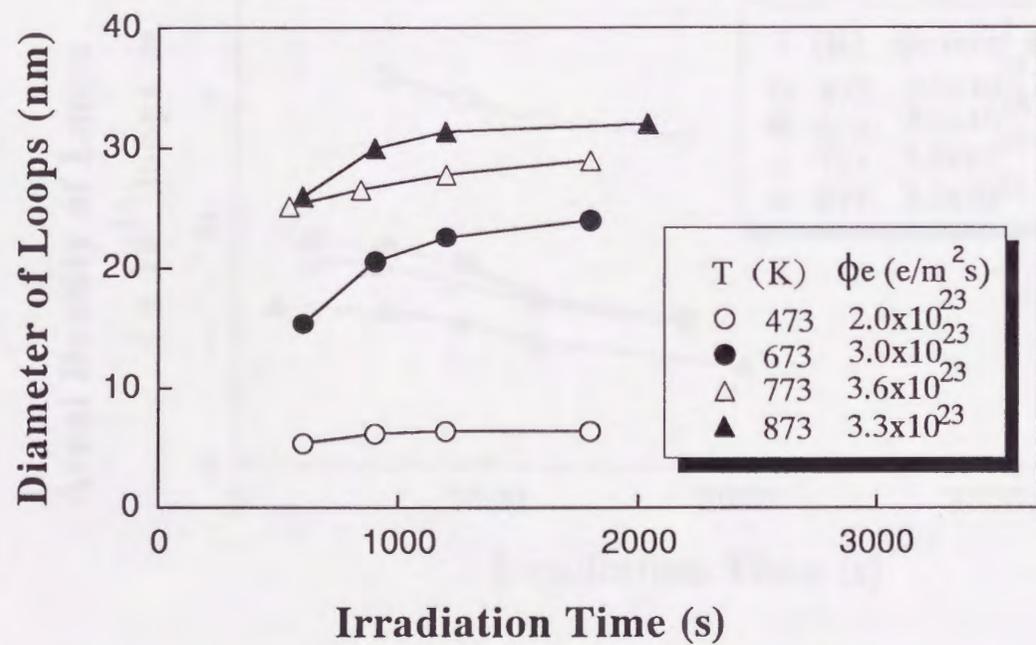


図4-6 イオンシニングしたMgO · Al₂O₃中に形成される転位ループ直径の1000keV電子照射下における時間変化。照射温度 (T) および電子線束密度 (ϕ_e) は図中に示されている。

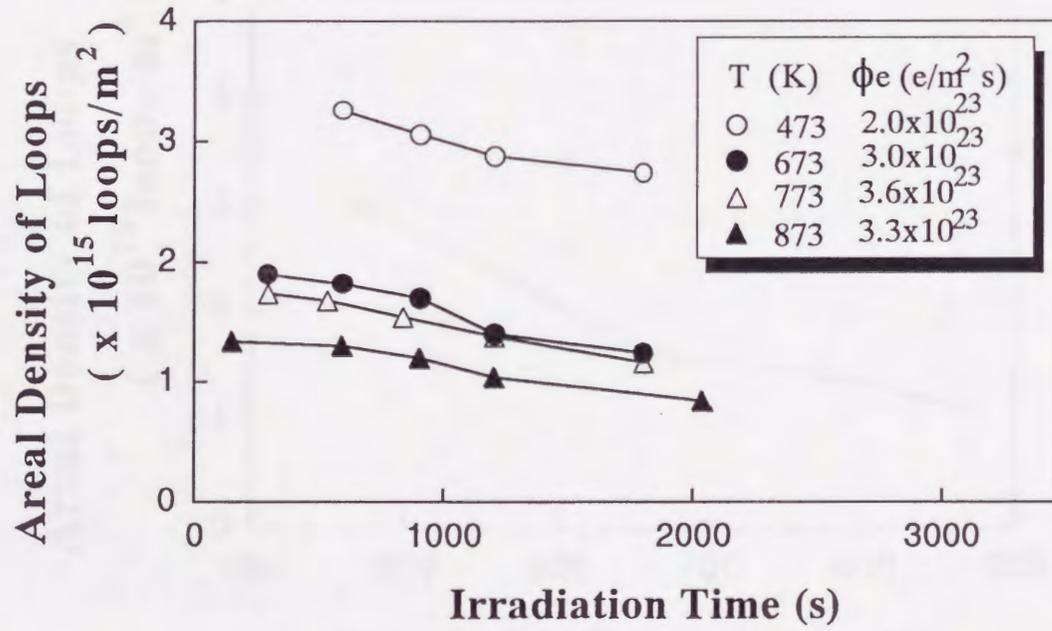


図4-7 イオンシニングしたMgO · Al₂O₃中に形成される転位ループ面密度の1000keV電子照射下における時間変化。照射温度 (T) および電子線束密度 (ϕ_e) は図中に示されている。

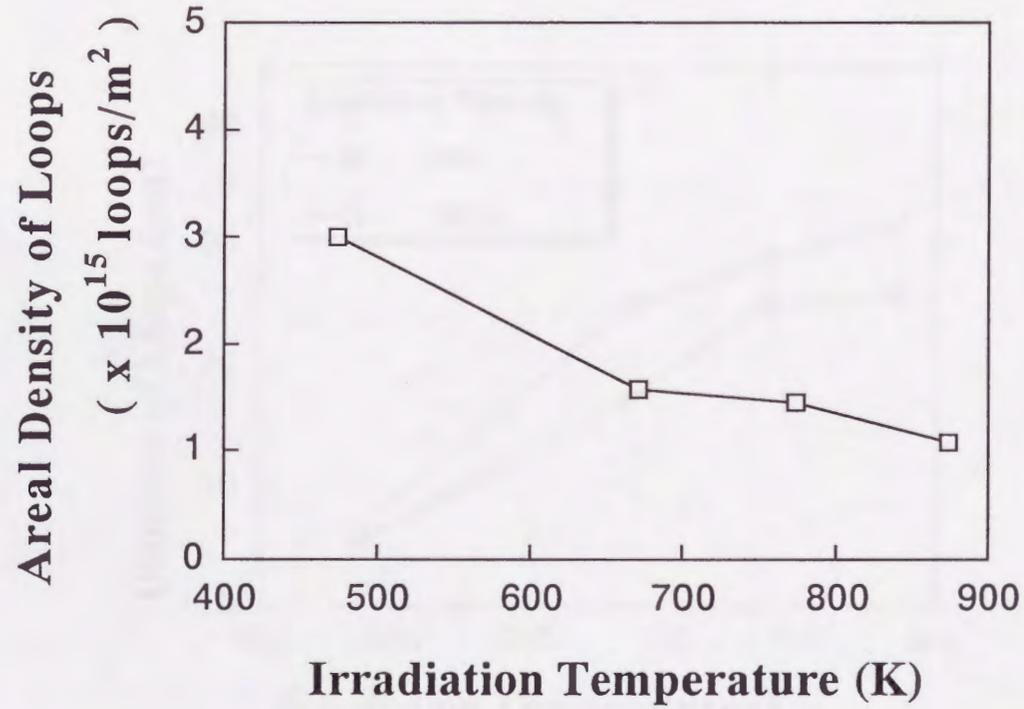


図4-8 イオンシニングしたMgO · Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループの面密度の照射温度依存性。

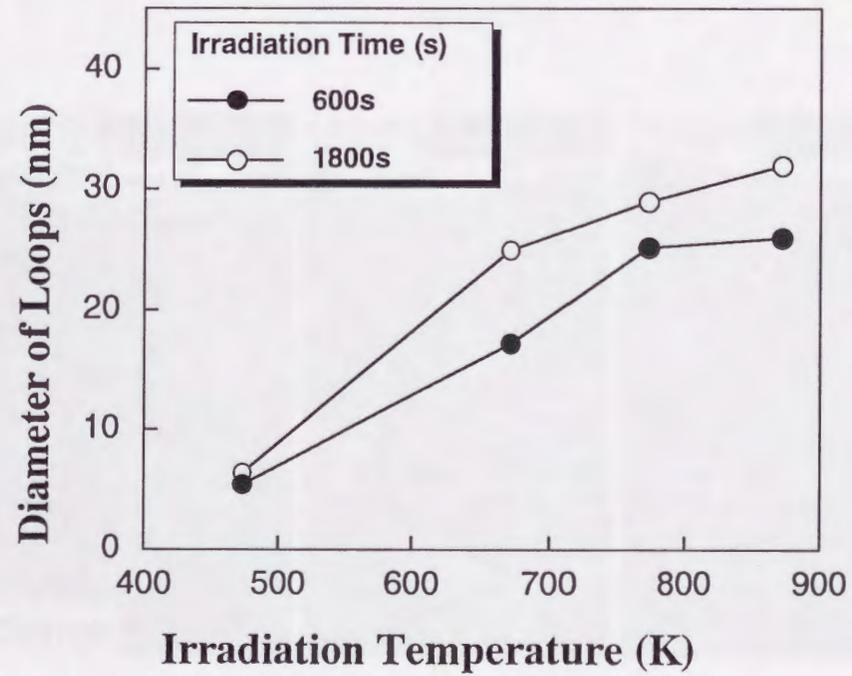


図4-9 イオンシニングしたMgO · Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループ平均直径の照射温度依存性。

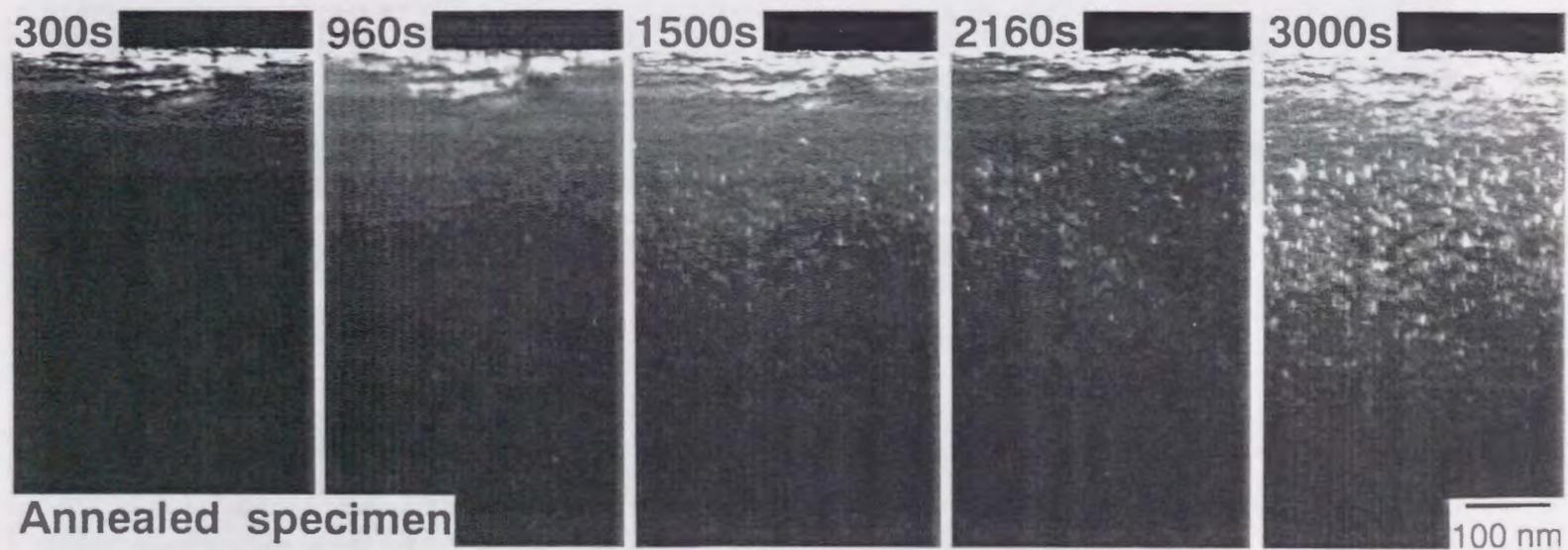


図4-10 イオンシニング後焼鈍した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の1000keV電子照射下での微細組織変化。
照射温度は773Kであり、1000keV電子線束密度は $3 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ である。

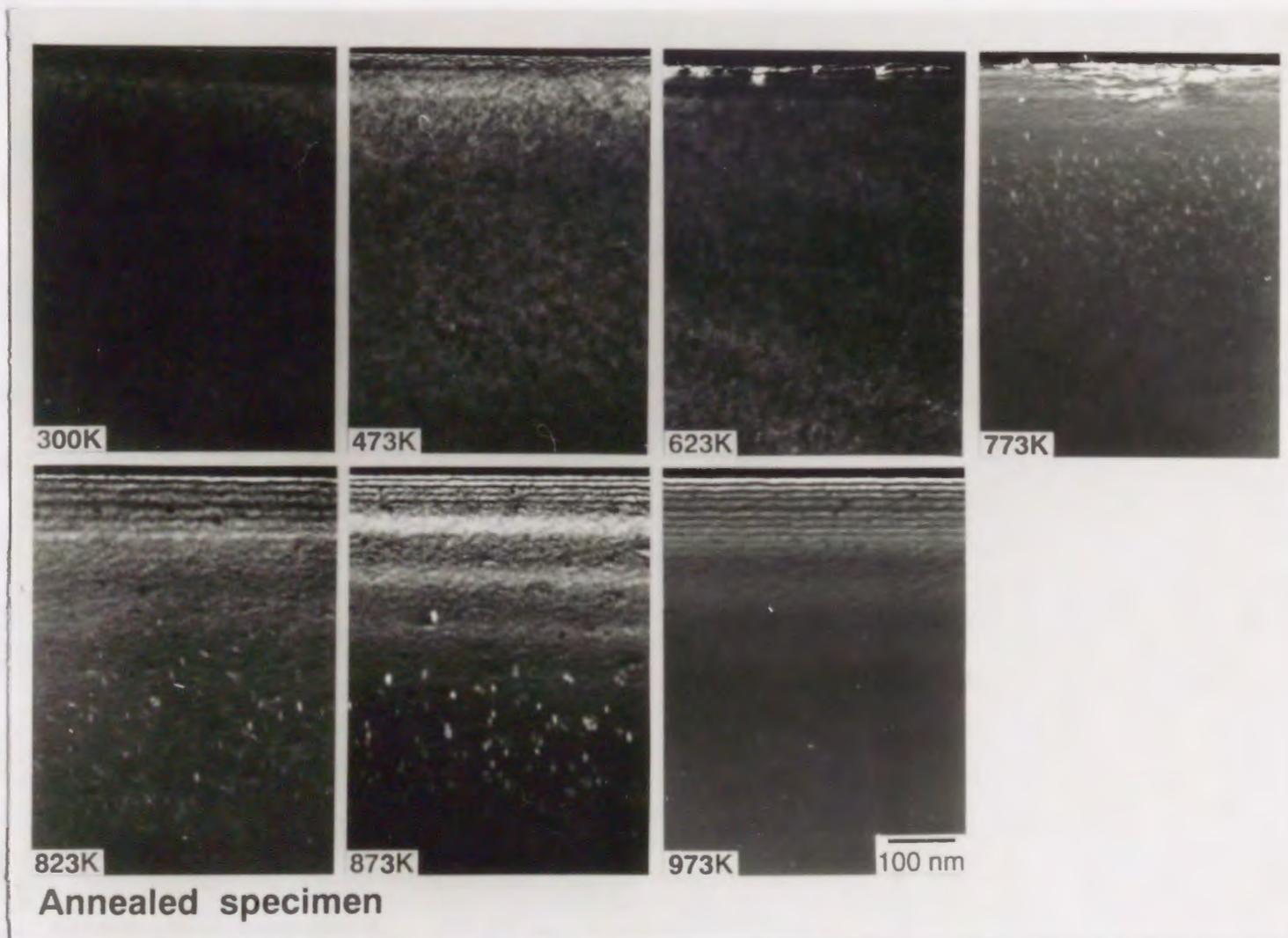


図4-11 イオンシニング後焼鈍した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の1000keV電子照射下での各照射温度での微細組織変化。
1000keV電子線束密度は $1.5 \sim 4 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ である。

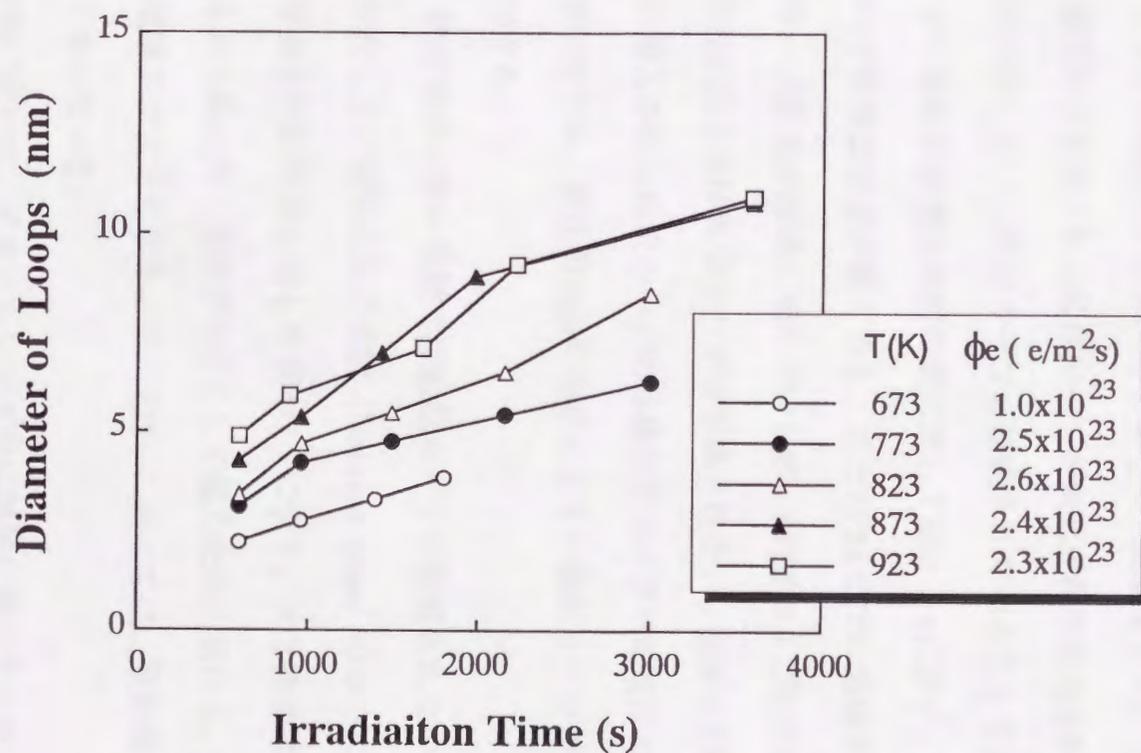


図4-12 イオンシニング後焼鈍したMgO・Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループ平均直径の照射温度依存性。照射温度 (T) および電子線束密度 (ϕ_e) は図中に示されている。

陥集合体に対応したコントラストが現れたが、非常に小さく照射線量の増加によってもほとんど成長しなかった。また973Kおよび1023Kのものについては、欠陥集合体に対応するコントラストが現れず、3000sの高線量の照射によっても組織変化はみられなかった。

MgO・Al₂O₃焼鈍試料中で電子照射によって形成される転位ループ数密度は、イオンシニング試料のそれとは全く異なる傾向を示した。図4-13は転位ループの面密度を試料厚さの関数として示したものである。イオンシニング試料の場合と異なり、面密度は試料厚さの増加にともない増加して行き、ある厚さで一定値をとる。このことはイオンシニング試料の電子線照射で形成される転位ループが表面近傍で形成されているのに対して、焼鈍試料では試料内部に均一に転位ループが形成されていることを示す。図4-13から得られる転位ループの体積数密度を照射時間に対して図4-14に示す。照射温度が高くなるにつれて転位ループ体積数密度が低くなる。また773Kまでの温度では、照射時間の増加にともない転位ループ形成が急速に進んでいるが、873Kおよび923Kでは転位ループ形成が緩慢であり、973K以上では転位ループは形成されない。図4-15および図4-16は、それぞれ焼鈍試料に導入される転位ループの体積密度および平均直径の温度依存性をそれぞれ示している。673Kでは、直径約2nmの非常に小さい転位ループが徐々に成長し、体積密度は急激に増加する。

照射中、焼鈍試料の薄い領域では転位ループが形成されない領域が存在した。この転位ループの存在しない領域は欠乏領域 (Denuded Zone) の厚さに対応したものがある。この欠乏領域の厚さを照射時間に対して図4-17に示す。欠乏領域は、試料表面が照射によって形成される点欠陥に対し吸収シンクとして働くために現れる。照射温度が高くなるにつれて欠乏領域厚さは大きくなる。また923Kにおいては、照射線量が高くなると欠乏領域厚さは小さくなっている。

試料作製時において、イオンシニング中に試料に導入されたAr原子が焼鈍することにより取り除かれているかどうかを調べるために、イオンシニングしたままの試料および焼鈍試料について、EDXを用いて組成分析を行った。その分析結果を図4-18に示す。図の縦軸はX線のカウント数、横軸はX線のエネルギーを表している。各々の試料におけるAr原子濃度の比較を相対的に行うため、Al原子からの特性X線カウント数が等しくなるよ

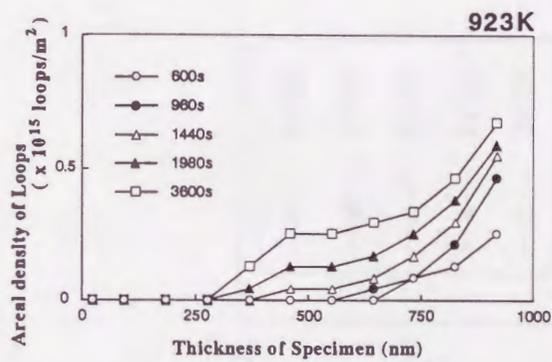
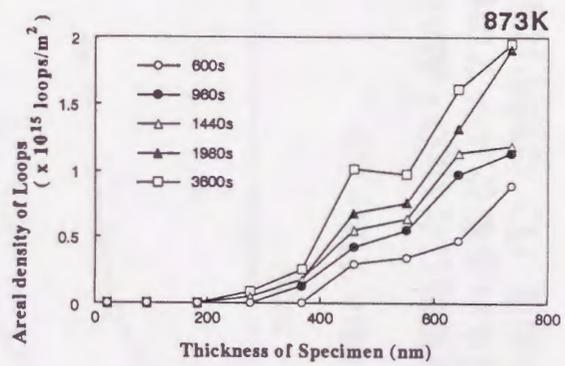
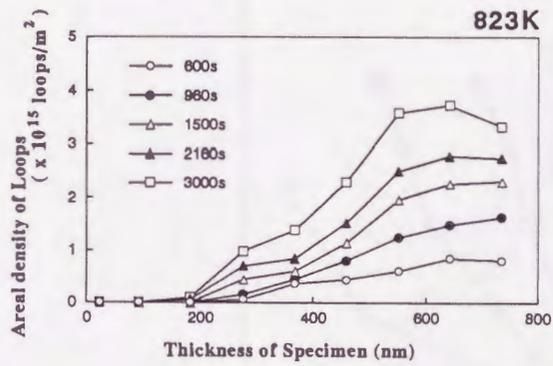
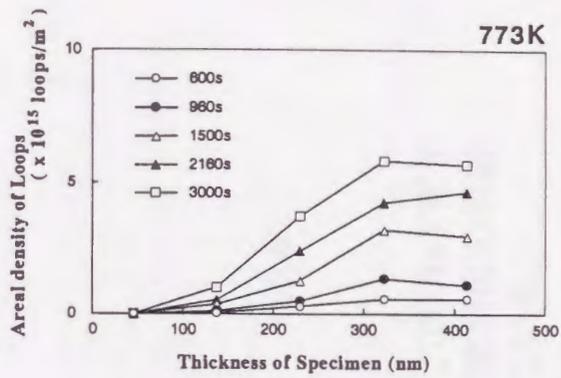
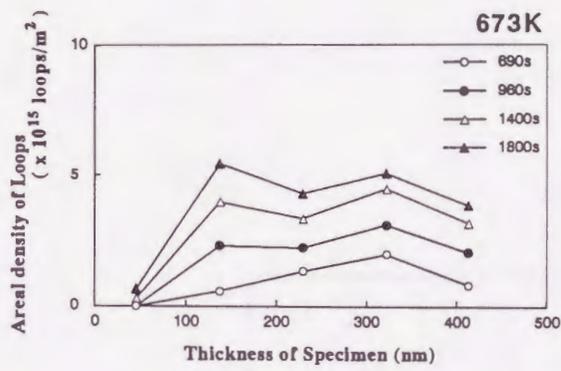


図4-13 イオンシニング後焼鈍したMgO・Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループの面密度の試料厚さ依存性。

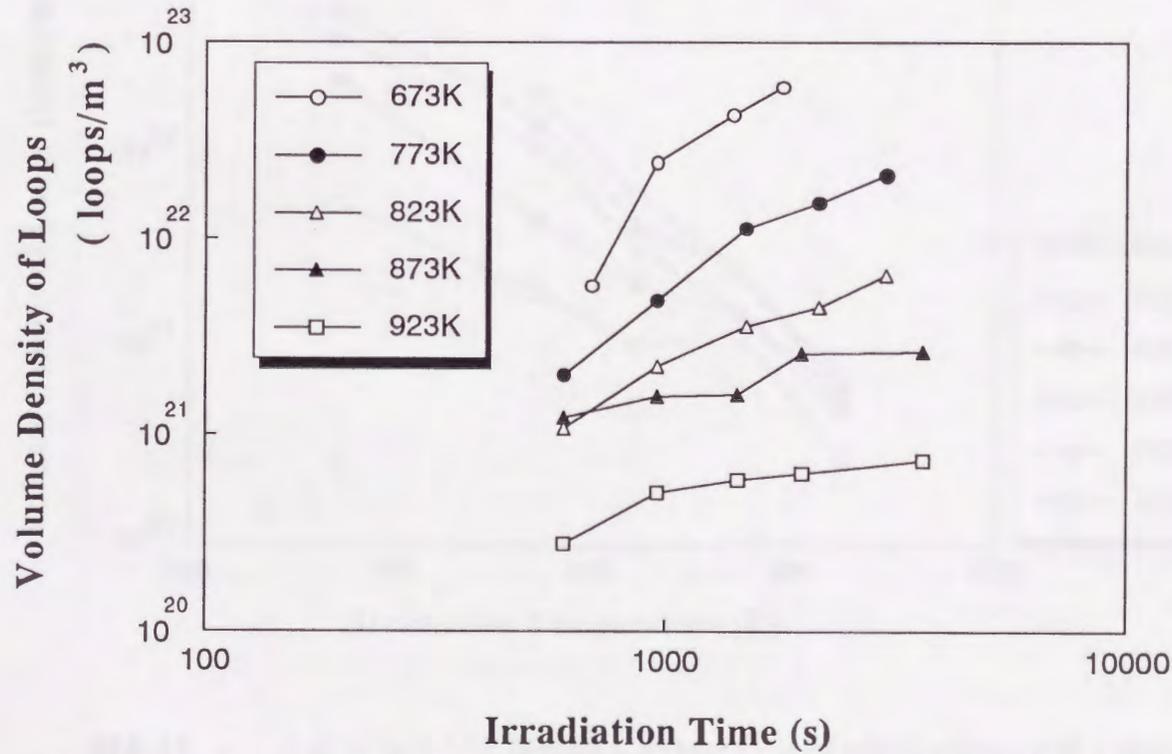


図4-14 イオンシニング後焼鈍したMgO・Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループの体積数密度の照射時間依存性。照射温度 (T) は図中に示している。

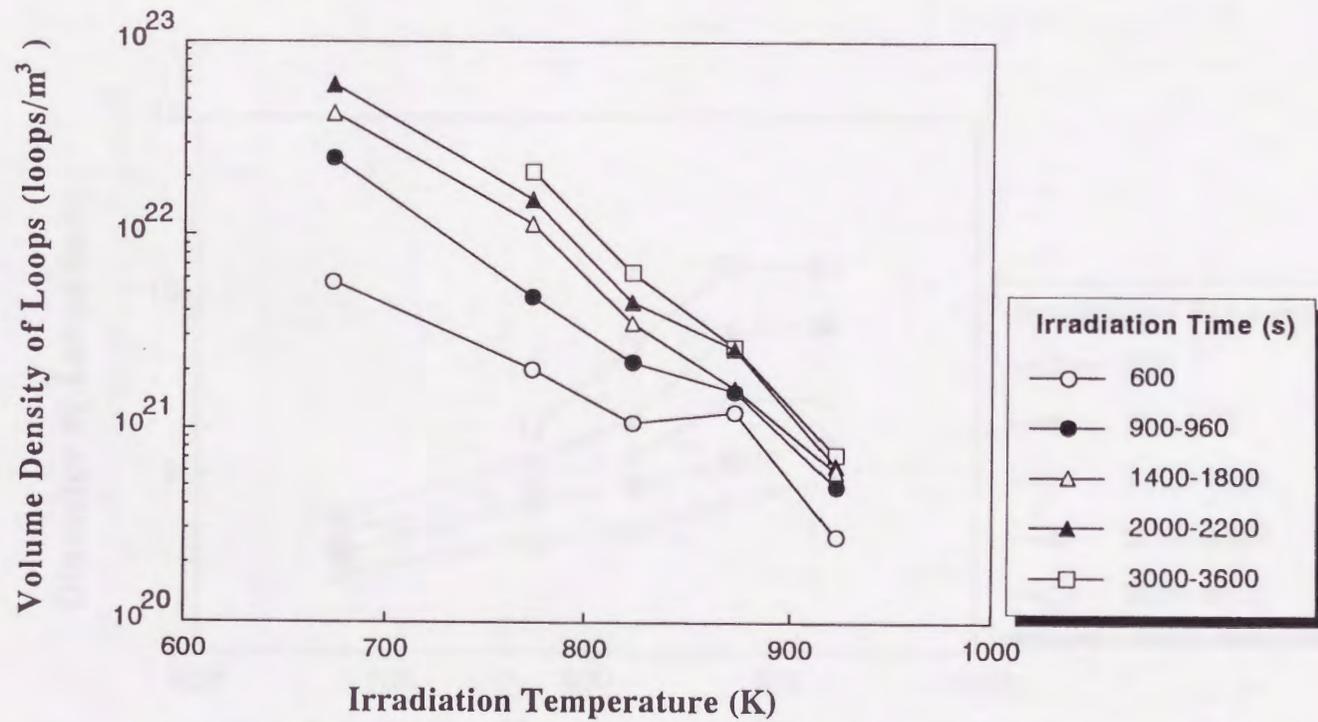


図4-15 イオンシニング後焼鈍したMgO・Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループ体積数密度の照射温度依存性。照射時間は右表に示している。

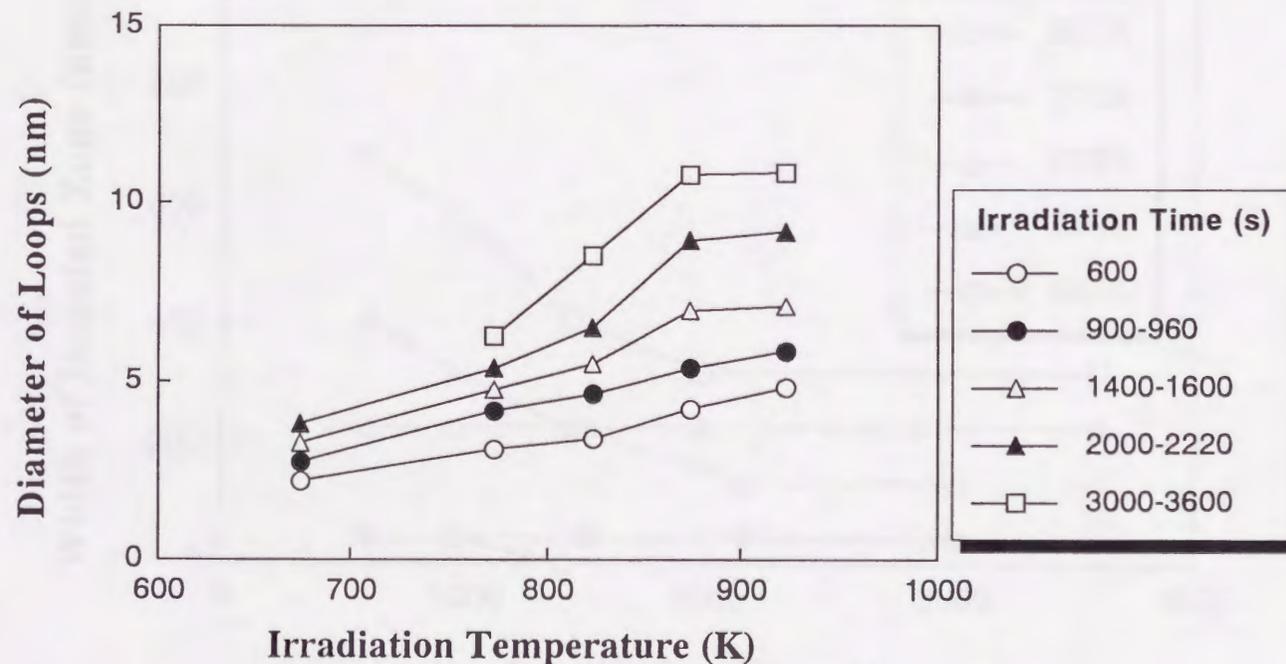


図4-16 イオンシニング後焼鈍したMgO・Al₂O₃中に1000keV電子照射によって形成される転位ループの平均直径の照射温度依存性。照射時間は右表に示している。

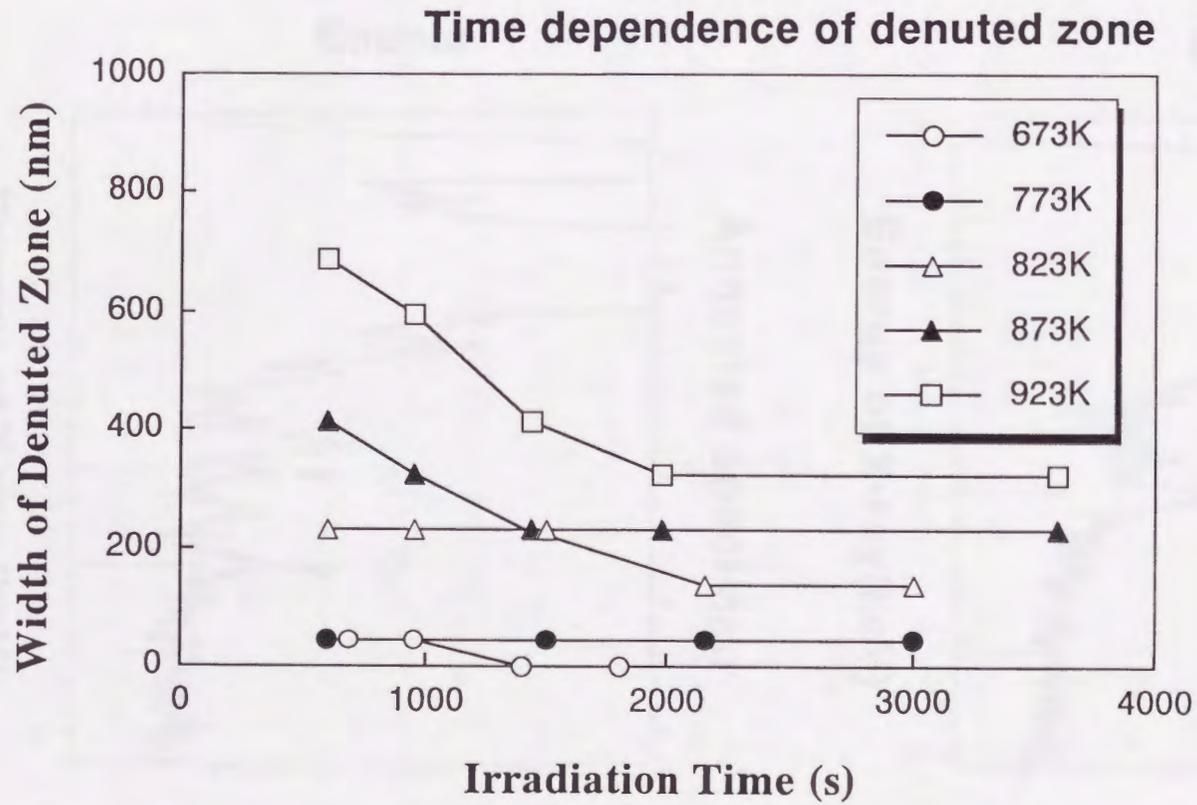
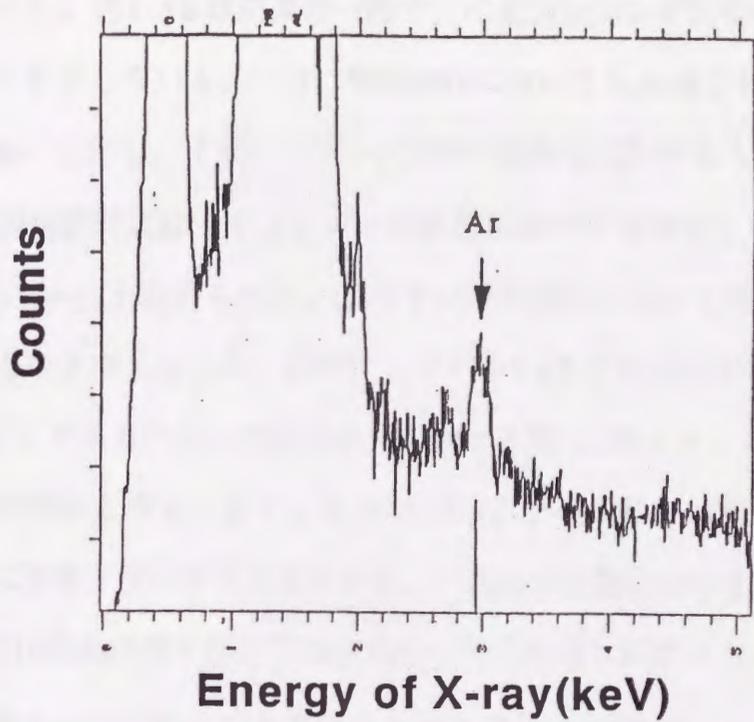


図4-17 イオンシニング後焼鈍したMgO · Al₂O₃中1000keV電子照射によって形成される転位ループの欠乏領域厚さの時間変化。照射温度 (T) は図中に示している。

Ion-thinned specimen



Annealed specimen

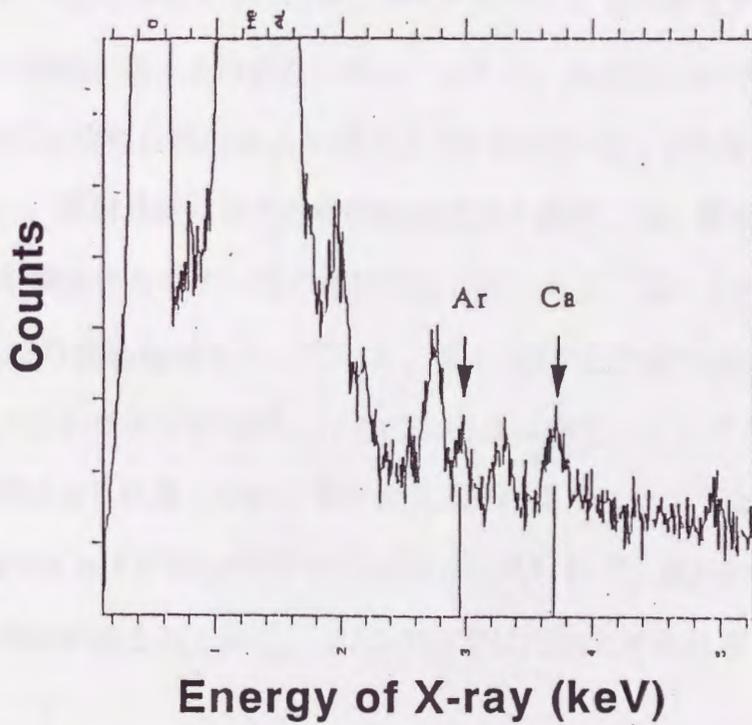


図4-18 イオンシニングおよびその後焼鈍した $MgO \cdot Al_2O_3$ 試料のEDXスペクトル。

うに測定を行った。図4-18は結果の一例で、イオンシニング試料中に微量のAr原子が存在していることを示している。一方、焼鈍試料においてもAr原子に対応する特性X線のピークは存在する。しかし、イオンシニング試料の場合と比較するとそのピークは顕著なものではない。焼鈍試料にはイオンシニング試料においては存在しなかったCa原子に対応する特性X線のピークが認められた。Ca原子は焼鈍過程において焼鈍炉の内壁から試料中に導入されたものと考えられる。試料中におけるCa原子の挙動は明らかではないが、Ca原子は2価イオンであるため、試料主成分における同じ2価イオンのMg原子と置換して存在することが出来ると考えられる。このためCa原子の挙動が試料中で起きる欠陥集合体の核形成などに影響を及ぼす可能性がある。不純物の影響のない化学研磨法によるMgO・Al₂O₃試料での1000keV電子照射では欠陥集合体の形成は観察されていないため[31,38]、焼鈍試料で転位ループが形成した理由はArやCaなどの不純物によってループ核形成が誘起されたものと考えられる。ArやCa原子の導入は転位ループの核になると考えられるが、ArやCaのMgO・Al₂O₃構造中での配置や電荷状態および欠陥集合体核での結合状態などといった不純物の挙動に関する詳細な情報については、現在明らかではない。

化学研磨法と同様に照射前に欠陥および不純物の導入されない粉末試料に1000keV電子照射を行い、照射過程における微細組織変化を観察した。図4-19は673Kでの電子照射下における組織変化を示す一連の電顕写真の例である。図4-20は各照射温度における3300~3600s時の損傷組織を示している。図4-19から照射開始からしばらくして直径1nm以下の歪コントラストが出現し、その数密度は非常に大きくなる。しかし2000秒以後は欠陥集合体は余り成長しない。また焼鈍試料に見られたような欠陥集合体の存在しない欠乏領域が673Kおよび873Kでの粉末試料では見られず、試料のかなり薄い領域においても欠陥集合体は形成されていた。また873Kでは汚染と思われるコントラストが出現した。

このように化学研磨法と同様に不純物の影響がないと考えられた粉末試料においても、多量の欠陥集合体と考えられるコントラストが試料の厚さに関係なく観察された。焼鈍試料と同様に、粉末法でのループ核形成にも不純物の影響が現われていると考えられる。

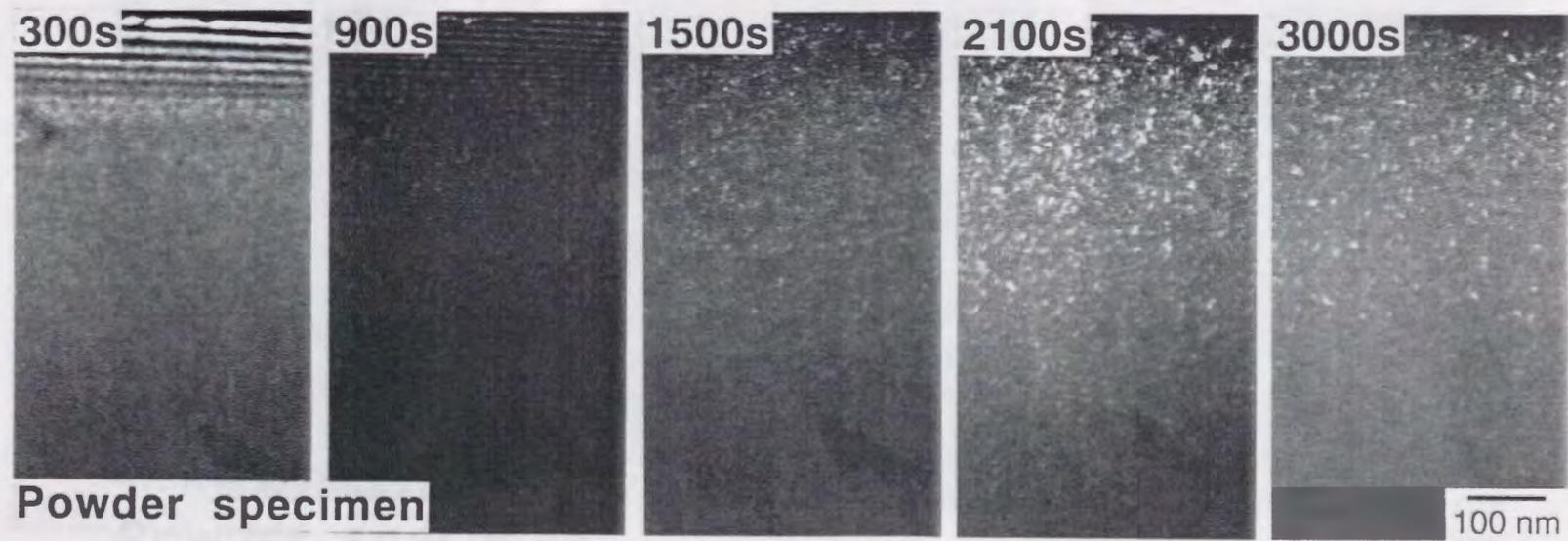


図4-19 MgO・Al₂O₃粉末試料の1000keV電子照射下における微細組織変化。
照射温度は673Kであり、1000keV電子線束密度は $2 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ である。

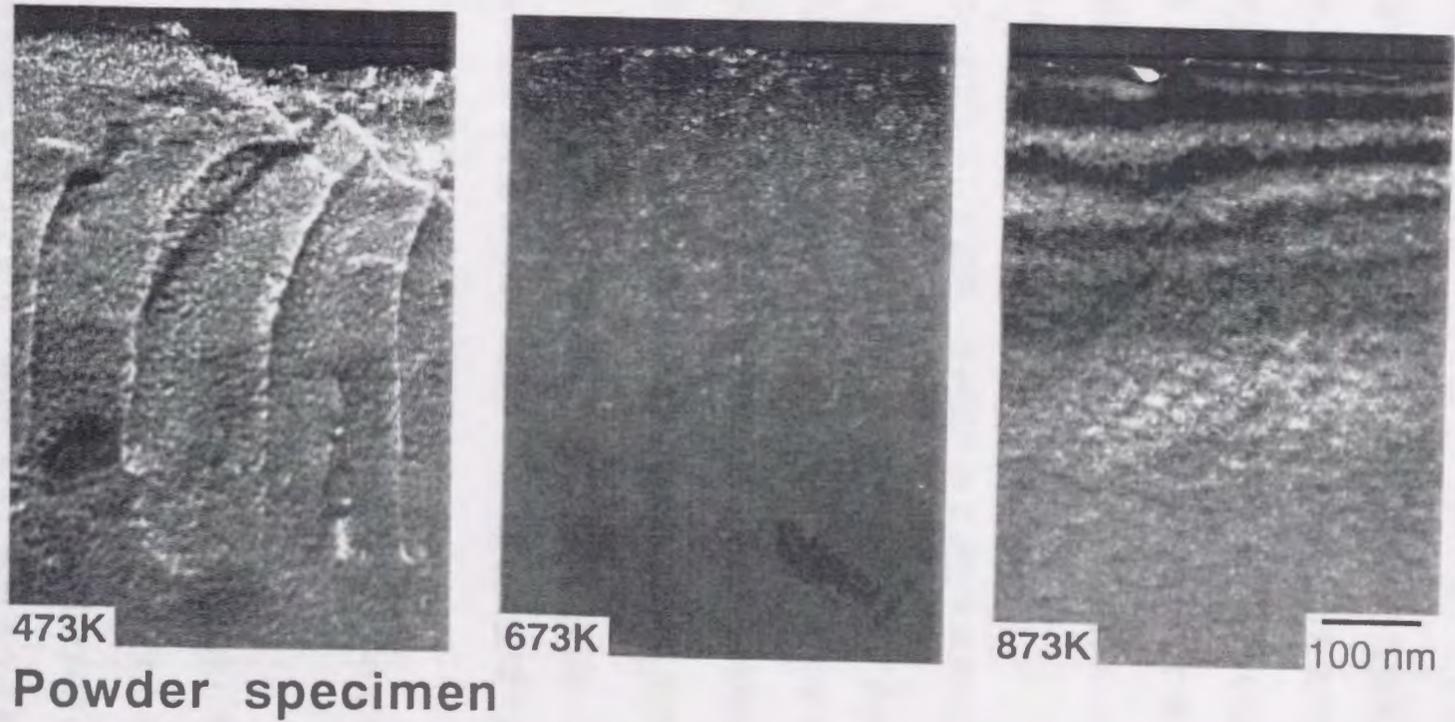


図4-20 MgO · Al₂O₃粉末試料の1000keV電子照射下における各照射温度での微細組織。
1000keV電子線束密度は $2\sim 3 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ である。

粉末法での昇温下での照射実験では試料をカーボン膜上に乗せ、照射を行っている。このカーボン膜のC原子が粉末法での電子照射下の $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中のループ核形成に関与していると考えられる。C原子の蒸気圧は873Kで 10^{-10} Torr程度であり[95]、HVEMの試料室真空度は 10^{-6} Torr程度である。このC原子の蒸気圧と試料室の真空度の比較からではC原子は気化しないと考えられる。しかし粉末法試料の欠陥集合体形成では、欠陥集合体は試料厚さに関係なく高密度に形成しているのが観察されている。これは試料極表面に欠陥集合体が形成していると考えられる。不純物が欠陥集合体の核として働くと考えれば、不純物原子が試料表面部に侵入したものと考えられる。この不純物はカーボン膜から気化したC原子である可能性が高い。

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のイオンシニング試料、焼鈍試料および粉末試料において電子照射によって転位ループおよび欠陥集合体が形成された。この転位ループの核形成においてAr、CaおよびCなどの不純物原子が関与していると考えられる。このため不純物の存在は転位ループの核形成を促進し、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性を弱める方向に作用すると考えられる。また表1-3に示されるように核融合炉環境下では $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素は高エネルギー中性子照射による (n, α) 反応により炭素原子に核変換する[8]。したがって高線量の中性子を酸化物結晶に照射した場合には、転位ループの形成に及ぼす炭素原子の不純物効果は大きな問題になり、今後の大きな研究課題である。

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のイオンシニング試料に導入された転位ループの電子照射下における挙動からこの結晶中の点欠陥の挙動について情報が得られる。イオンシニングおよび焼鈍試料において673K以下の温度では転位ループは照射によって高濃度に形成されたがほとんど成長しなかった。また673K以上では転位ループは顕著に成長するが照射温度の上昇に伴って転位ループ数密度は減少した。イオンシニング試料で形成された転位ループは $1/6111$ 格子間型転位ループであり、焼鈍試料中に形成される転位ループも同じ種類のものであると考えられる。このため673K以上での転位ループの成長挙動からこの温度領域で転位ループの成長を律速している点欠陥は格子間原子であると考えられる。673K以下の低温側においては、格子間原子の易動度が小さいため、格子間型転位ループ

は成長できない。673K以上の高温側においては、格子間原子の易動度が低温側と比べると急激に大きくなる。このため格子間原子の移動が活発になり格子間原子に吸収され転位ループの成長を促す。また転位ループの易動度の増加にともない転位ループの数密度は減少する。473K以下の低温側と673K以上の高温側では転位ループの成長速度の差が大きく、673K近傍に成長速度を律速する格子間原子の移動のステージが存在している可能性がある。

転位ループの成長過程から得られた点欠陥の情報を2章で見られた $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の中性子照射下での欠陥集合体形成過程について照らし合わせて見る。2章で述べた $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のJMTRでの改良型温度制御型法による中性子照射で、623K以下では試料中に非常に微細な欠陥集合体が形成され、673Kでは直径10~15nmの格子間型転位ループが形成された。電子照射した焼鈍試料中の格子間型転位ループ形成においても673K以上で成長が著しく大きくなることから中性子照射下でも673K以上で格子間原子の易動度が大きくなることが裏付けられる。この結果は照射粒子の違いを問わず、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中での格子間型欠陥集合体の成長を律速する格子間原子の移動のステージは623~673Kの間に存在し、放射線の種類に影響されないと結論される。

4-3-2 イオン・電子同時照射下における $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体の形成過程と電子励起効果

焼鈍 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料に収束した1000keV電子線および広い領域に均一な30keV He^+ 、 Ar^+ または Xe^+ イオン線を同時照射し、同時照射領域および単独 He^+ 、 Ar^+ および Xe^+ イオン照射領域の微細組織変化を弱ビーム暗視野法を用いて観察した。図4-21は結果の一例で、873Kで1000keV電子と30keV Ar^+ イオン照射による電子線中心領域と電子線の中心から離れた単独イオン照射領域の2つの場所での微細組織変化を示す。照射開始直後から直径数nmの小さい転位ループが形成し、照射時間の増加とともに欠陥集合体数密度は増加した。 Ar^+ および Xe^+ イオン照射下では欠陥集合体は成長しないが、 He^+ イオン照射では1000s照射によって10~20nm程度に成長した。図4-22は $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に873Kで1000keV

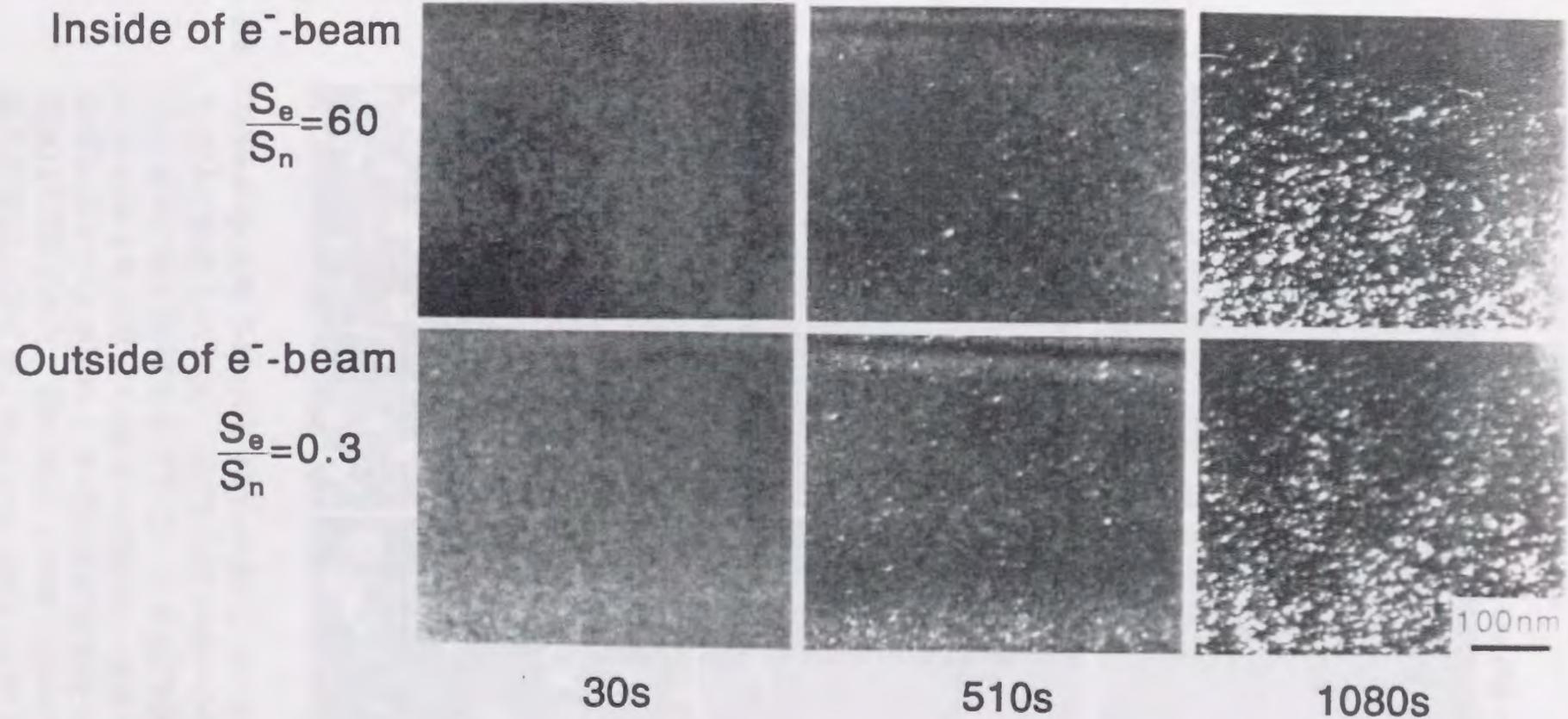


図4-21 1000keV収束電子線と30keV均一 Ar^+ イオン線を同時に照射した $MgO \cdot Al_2O_3$ の電子線中心領域と単独イオン照射領域の微細組織を示す弱ビーム暗視野像。
 写真上部は電子線中心領域の組織を、写真下部は電子線中心領域から $2.2 \mu m$ 離れた領域の微細組織を示しており、左から右に沿って照射時間が増加していることを示している。照射温度は873Kであり、1000keV電子線中心領域での電子線束密度は $4.3 \times 10^{23} e/m^2s$ であり、30keV均一 Ar^+ イオン線束密度は $2.0 \times 10^{16} ions/m^2s$ である。

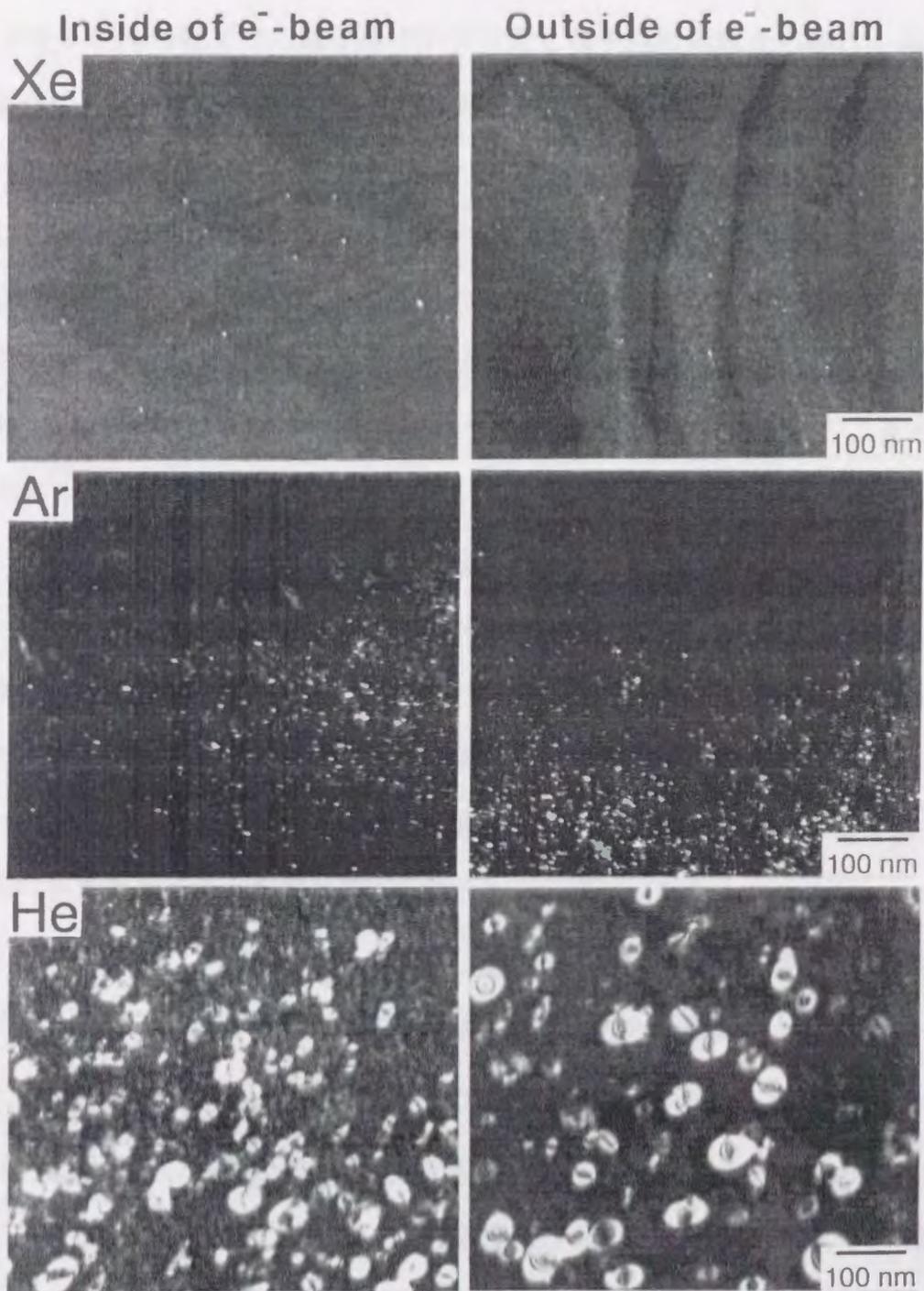


図4-22 1000keV収束電子線と30keV均一Xe⁺、Ar⁺およびHe⁺イオン線を同時に照射したMgO・Al₂O₃の電子線中心領域と単独イオン照射領域の微細組織を示す弱ビーム暗視野像。写真左部は電子線中心領域の組織を、写真右部は電子線中心領域から2~5 μm離れた領域の微細組織を示している。照射温度は873Kであり、照射時間は900s~1800sである。各電子線束密度およびイオン線束密度は表4-1に記してある。

電子と He^+ 、 Ar^+ または Xe^+ イオン同時照射した際の電子線中心領域と電子線の中心から離れたイオン照射領域の2つの領域での微細組織変化を示す。873Kでは1000keV電子と He^+ 、 Ar^+ または Xe^+ イオン同時照射下での電子線の中心付近と電子照射領域から離れた領域において、欠陥集合体もしくは転位ループの数密度および直径に顕著な差は観察されない。673Kで同様に1000keV電子と Xe^+ イオン同時照射をしたが2つの領域で転位ループの数密度および直径に顕著な差は観察されなかった。一方、673Kで1000keV電子と Ar^+ イオンを照射した場合には図4-23に示すように電子線の中心領域とそこから約 $2.2\mu\text{m}$ 離れた領域における微細組織に大きな差が見られる。照射初期に欠陥集合体は観察されず、照射開始から約30s後に直径数nmの小さな転位ループのコントラストが現れはじめた。また Xe^+ イオンの場合と異なり、照射開始から約300s後に、電子線の中心から半径約 $2.7\mu\text{m}$ の同心円上に直径18~25nmの大きい転位ループが観察された。この大きい転位ループは照射時間の増加にともない半径 $2.7\mu\text{m}$ の同心円を境にその外側に形成され、1800s後には、幅約 $3.0\mu\text{m}$ の領域にわたって形成された。単独イオン照射領域および電子線の中心部では大きな転位ループの形成は生じないため、上記の同心円上の領域での転位ループ形成は、電子照射によって形成される格子間原子の濃度勾配および Ar^+ イオン照射によって導入される不純物効果の相乗効果によるものと考えられる。

Zinkleは、高エネルギーイオン照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ での試料断面の電子顕微鏡観察を通して、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の転位ループ形成に電子励起効果が大きな影響を与えると報告している。彼は、数MeV軽イオン照射を $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に行い、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される転位ループの試料表面からの深さ分布を測定した結果、試料表面からある程度の深さまでの領域では転位ループは形成されず、イオン飛程近傍にのみ転位ループが形成したと報告している[19]。Zinkleは試料表面から飛程近傍までの領域での転位ループ形成の抑制機構として、非弾性衝突によるエネルギー付与を挙げ、その評価法として電子的阻止能と核的阻止能の比、 Se/Sn 、を用いた。彼は、 Se と Sn が試料表面からの距離によって変化することに注目し、電子励起効果の高い、つまり Se の高い領域では欠陥形成が抑制されると説明し、さらに Se と Sn の比がある値以下になったとき初めて転位ループ形成が抑制されると仮

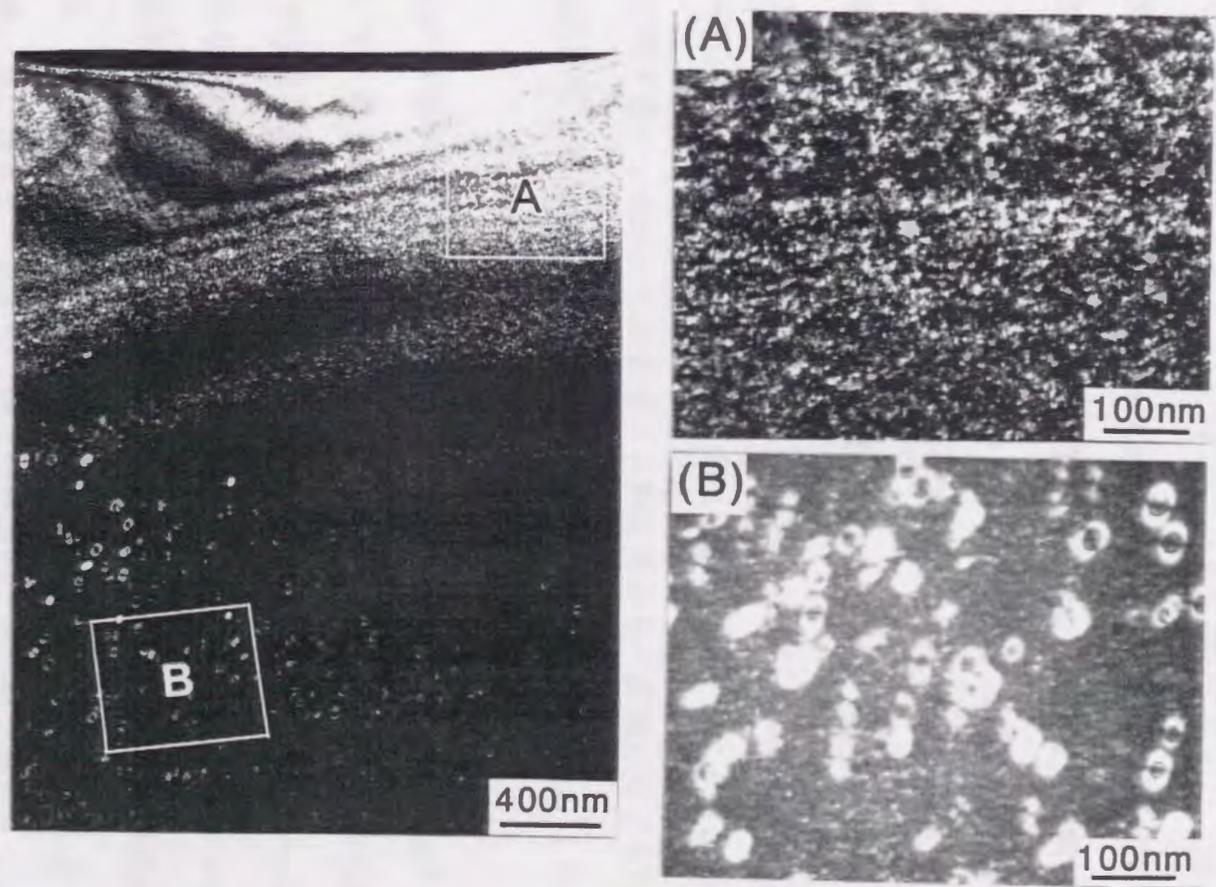


図4-23 1000keV収束電子線と30keV均一Ar⁺イオン線を同時に照射したMgO · Al₂O₃の電子線中心領域と単独イオン照射領域の微細組織を示す弱ビーム暗視野像。
照射温度は673Kで、1000keV電子線中心領域での電子線束密度は $4.1 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ 、30keV均一Ar⁺イオン線束密度は $2.0 \times 10^{16} \text{ ions/m}^2\text{s}$ であった。写真右中のAおよびB領域はそれぞれ電子線中心領域および電子中心線から2.2 μm 離れた領域を示し、各拡大図を写真左部の(A)、(B)に示す。

説をたてている。この閾値のおおよその値は923Kで $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ においては10、 MgO および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ においては1000と報告されている。

本研究のイオン・電子同時照射実験でのSe、Snの値を求めるために、1000keV電子によるSeとSnを、それぞれBetheの式[21]およびMcKinley-Feshbachの式[96]を用いて求めた。また30keVイオン照射によるSe、SnをTRIMコードを用いて求めた。図4-24にイオン・電子同時照射によるSe、SnおよびSe/Snの分布を示す。イオンは試料上に均一に照射されるが、電子線は集束ビームとして試料に照射されるため、電子線中心領域からイオン照射領域までSe/Sn比は連続的に変化する。表4-2に同時照射下でのSe/Sn比の電子線中心領域からの距離依存性を示す。電子線中心領域でのSe/Sn比は Ar^+ では30以上、 He^+ では330以上であり、単独イオン照射領域では0.2程度である。このSe/Sn比は試料の厚さに対しても変化する。 Xe^+ では15nm、 Ar^+ では30nm、そして He^+ では150nmまでの深さでほぼ一定のSe/Sn比が得られる。典型的な例として、図4-25に30keV He^+ イオン照射と1000keV電子照射下での電子線中心領域からの距離と入射表面からの距離に対するSe/Sn比について示す。Se/Sn比は電子線の強度が強い程高く、入射表面から深くなるほど小さくなる傾向を示す。

Zinkleの仮説が正しければ、本研究の30keV He^+ 、 Ar^+ あるいは Xe^+ イオン・電子同時照射において、電子線中心領域では転位ループは形成せず、電子線から離れた単独イオン照射領域では転位ループは形成することになる。しかし2つの領域での微細組織変化の違いは現われなかった。このためSe/Sn比だけでは電子励起およびイオン化による欠陥集合体の抑制効果は説明できないといえる。Zinkleの実験とイオン・電子同時照射実験の二つの実験では、非弾性衝突から材料の格子原子に与えるエネルギーの大きさと、エネルギー付与の機構に違いがある。イオン・電子同時照射下では電子照射による電子励起効果は $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に均一に与えられる。一方、高エネルギーイオン照射下での高エネルギーイオンによる電子励起効果はイオンの軌跡に沿った局所的な狭い領域に、言い換えれば材料中に不均一に与えられる。またZinkleの行った高エネルギーイオン照射による電子的阻止能は1イオンあたり数10keV/atomと高く、1000keV電子の1電子あたりのそれに比べ

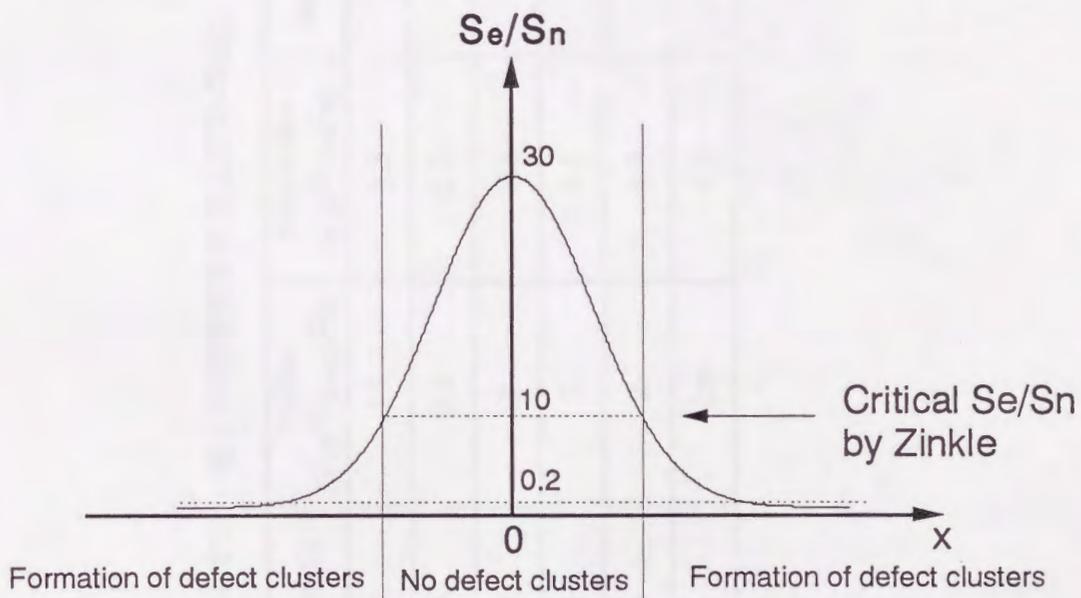
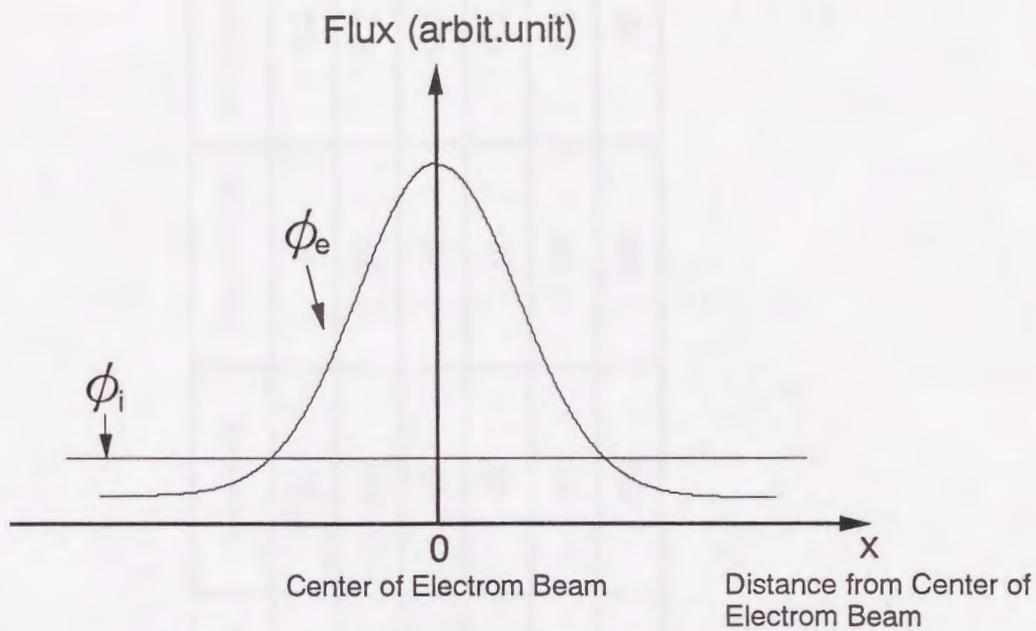


図4-24 イオン・電子同時照射による電子およびイオン線束密度 (ϕ_e 、 ϕ_i) と電子的阻止能(S_e)と核的阻止能(S_n)の比の場所依存性。
 横軸の0は電子ビームの中心に相当する。

表4-2 MgO・Al₂O₃のイオン・電子同時照射条件およびSe/Sn比。

| Ion Species | Temperature (K) | Ion Flux ($\times 10^{16}$ ions/m ² s) | Electron Flux ($\times 10^{23}$ e/m ² s) | Ion Range (nm) | Se/Sn (L=0) | Se/Sn (L=1 μ m) | Se/Sn (L=2 μ m) |
|-------------|-----------------|---|---|----------------|-------------|---------------------|---------------------|
| Xe | 873 | 15 | 4.3 | 25 | 30 | 6 | 0.2 |
| Xe | 873 | 1.5 | 2.3 | 25 | 130 | 30 | 0.2 |
| Ar | 473 | 2 | 2.6 | 50 | 60 | 10 | 0.2 |
| Ar | 673 | 2 | 4.1 | 50 | 60 | 10 | 0.2 |
| Ar | 873 | 2 | 4.3 | 50 | 60 | 10 | 0.2 |
| He | 873 | 20 | 4.2 | 230 | 330 | 110 | 10 |

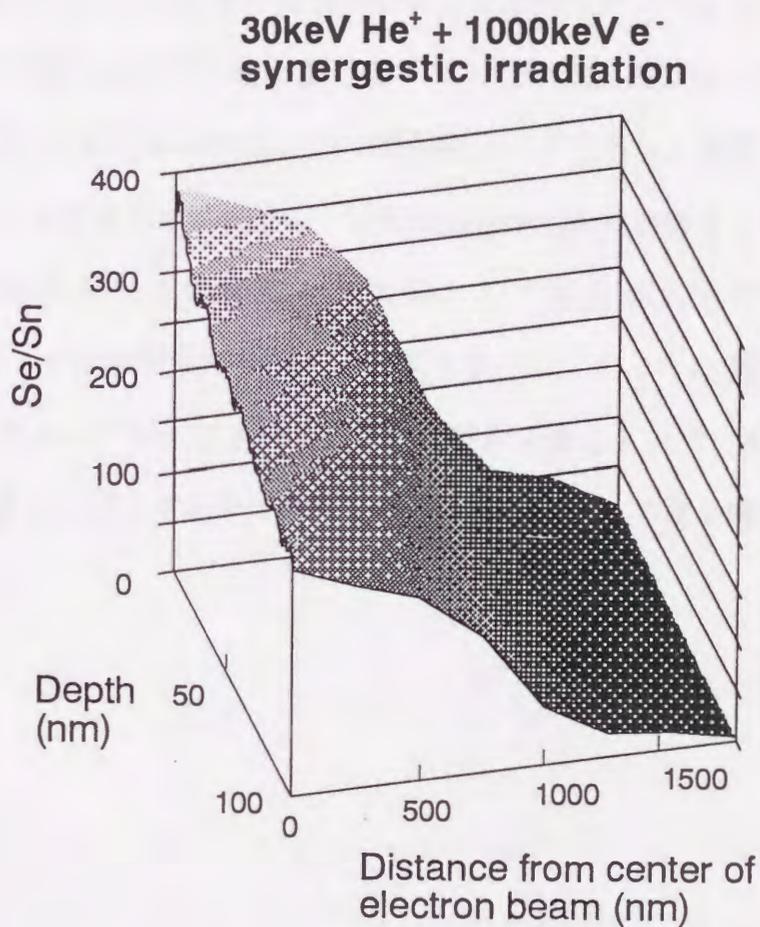


図4-25 30keV He⁺ イオンと1000keV電子の同時照射によるSe/Sn比の場所および試料深さ依存性。
横軸は電子線中心からの距離と表面からの深さについて示している。
30keV He⁺ イオンと1000keV電子の同時照射では電子線中心部で100nmの深さまでの領域でSe/Sn比は300以上である。

10⁹倍程度高い。単位時間あたりの電子的阻止能の値を換算すると、Zinkleの行った高エネルギーイオン照射の電子的阻止能が本研究のイオン・電子同時照射のそれに比べて100倍程度大きい。Zinkleの高エネルギーイオン照射実験では、高エネルギーの電子励起効果を材料中に局所的に与えるために転位ループ形成を抑制していると考えられる。このため本研究の結果からは少なくとも電子照射のように比較的均一な低密度の電子励起は欠陥集合体の形成・成長過程にほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。高エネルギーの局所的な電子励起効果は材料中の格子原子をイオン化する。前に述べたようにMgO・Al₂O₃の転位ループ核は不安定な1/6111型転位ループである。転位ループ核が電子励起効果によってイオン化されれば転位ループの電気的中性条件が大きく変化し、ループ核の結合が切れ、転位ループは分解し点欠陥として放出される可能性がある。1/6111型転位ループが電子照射下で不安定な理由はこのような機構で生じる可能性もある。今後、転位ループ形成に及ぼす電子励起効果を考える上で、Se/Sn比だけでなく、Seのエネルギー量およびエネルギー密度を含めた因子によって電子励起効果を整理する必要がある。

4-4 第4章の結論

本章では、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の転位ループの核形成に対する、不純物および電子励起効果を明らかにするため、HVEM-ACCを用いて単独電子照射および弾性衝突と非弾性衝突を同時に与えるイオン・電子同時照射を行い、「その場」観察より欠陥集合体形成について情報を得た。これらの情報から以下のことが明らかになった。

(1) $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のイオンシニング試料、イオンシニング後焼鈍した試料および粉末試料中に電子照射下で転位ループおよび欠陥集合体が形成された。この転位ループの核形成においてAr、CaおよびCなどの不純物原子が関与していると考えられる。このため不純物の存在は転位ループの核形成を促進し、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性を弱める方向に作用する。

(2) イオンシニングした $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料へ1000keV電子照射をした場合、673K以上の照射温度で転位ループの成長が顕著に大きくなった。またイオンシニング後焼鈍した試料においても、673K以上の照射温度で転位ループの形成・成長が顕著になった。このことから $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において673K付近に格子間原子の移動が顕著になる移動ステージが存在する。また923K以上の温度で照射した焼鈍 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料には転位ループが形成されなかった。

(3) HVEM-ACCを用いて $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ へ1000keV電子と30keV He^+ 、 Ar^+ または Xe^+ イオンを同時照射した結果、イオン・電子同時照射領域および単独イオン照射領域の両領域に欠陥集合体は形成され、数密度および直径に明確な差は見られなかった。Zinkleは電子励起効果の大きな領域では転位ループ形成が抑制されるという仮説をたてたが、本研究ではこの仮説は確認されなかった。このことからSe/Sn比だけでは電子励起効果による転位ループ形成の抑制機構は説明されないことが分かった。電子照射のように比較的均一なエネルギー付与による電子励起は欠陥集合体の形成・成長過程にほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。

セラミックスは核融合炉の窓材および絶縁体材料としての利用が有望視されている。これらの要素材料は高エネルギーの荷電粒子や中性子照射などの放射線照射環境下で使用されるため、セラミックスの放射線損傷の研究は必要である。セラミックスの放射線照射下での劣化の大きな要因は材料中の欠陥集合体形成にあり、耐照射損傷性材料開発において照射下の欠陥集合体の形成過程について情報を得ることは重要である。本研究は、セラミックスに電子、イオンおよび中性子照射を行いその透過電子顕微鏡観察からセラミックス中の欠陥集合体形成過程における照射温度、放射線の種類、不純物およびセラミックスの持つ結晶学的な特性の影響について知見を得、耐照射損傷性材料開発において有効な因子を見出すことを目的としている。特に欠陥集合体形成過程に影響を与える因子として照射温度、多元素構成による電気的中性条件や不定比性、不純物および非弾性衝突による電子励起効果に着目して研究を行った。まず改良型および従来型温度制御法を用いた中性子照射によるセラミックスの欠陥集合体の形成過程に及ぼす照射温度および照射温度履歴の影響を明らかにすることを第一の目的とした。次に α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ について中性子照射による欠陥集合体の形成機構を明らかにし、耐照射損傷性の要因を明らかにすることを第二の目的とした。さらに $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ でHVEM-ACCを用いたイオン・電子同時照射を行い、転位ループ核形成に与える不純物および電子励起の効果を明らかにすることを第三の目的とした。

第2章において、従来の原子炉で行われている照射開始時および停止時に温度変動が生じる従来型温度制御法と照射開始から終了時まで一定温度で照射が行われる改良型温度制御法を用いた中性子照射を行った。改良型温度制御法による照射では桐谷らにより開発された最高温度673Kのリグ-1、木下らが開発した最高温度1300Kのリグ-2を用いた。この改良型従来型温度制御法による中性子照射からセラミックスの欠陥形成過程における照射温度の影響と温度履歴による欠陥形成の影響について調べた。その結果、以下に示すことが明らかになった。

(1) 照射リグ-1での改良型および従来型温度制御法による中性子照射実験において、改良型温度制御法により照射したSiおよびGe中の欠陥集合体の密度は照射温度の上昇とともに減少し、平均直径は増加した。673Kでの従来型および改良型温度制御法による照射組織の差はSiでは従来型温度制御法により欠陥集合体の成長が多く、Geでは逆に従来型温度制御法で欠陥集合体の密度が多い点に見られた。この差はSiでは従来型温度制御法での照射開始時の温度過渡期に核形成によって転位ループが所定温度での照射時に成長し、またGeでは照射終了時に形成された欠陥集合体の寄与による。改良型温度制御法により照射した α - Al_2O_3 中の転位ループの密度は照射温度の上昇とともに減少し、平均直径は増加した。673Kでの従来型および改良型温度制御法による照射組織の差は従来型温度制御法で転位ループの密度が多く、平均直径は小さい点に見られた。この差は従来型温度制御法での照射開始時および停止時の温度過渡期での高密度の転位ループの核形成により改良型温度制御法での転位ループ数密度よりも大きいものになったと考えられる。このためSi、Geおよび α - Al_2O_3 では従来型温度制御法による照射は欠陥集合体形成の温度依存性の情報に量的な誤差を与える。

(2) 定比性に近い $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において623Kまでの中性子照射では直径1nm程度の高濃度の性状不明の欠陥集合体が形成され、673Kでは転位ループが形成された。一方不定比性 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ では673Kでの照射によっても転位ループは形成されない。不定比性によって生じる構造空孔は照射によって形成される点欠陥の再結合を促進し転位ループの形成を抑制している。

(3) 欠陥集合体の核形成速度および成長速度が大きく変化する領域を挟んで温度履歴が生じる場合において、改良型および従来型温度制御法による照射で欠陥形成過程に違いが生じる。核形成速度および成長速度の変化が著しい温度領域で原子炉の温度制御法での温度履歴が生じるときには欠陥集合体形成の温度依存性についての情報に量的な誤差を与えるものである。

セラミックスでの照射温度に対する欠陥集合体形成過程を明らかにするためにさらに高温での温度変動を必要とされ、高温用照射リグ-2を用いた改良型および従来型温度

制御法による照射実験からの欠陥集合体形成の情報が重要となる。

第3章では耐照射損傷性に優れる $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と強い異方性スエリングを示す $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の中性子照射後の組織観察を通じて耐照射損傷性をもたらす因子について知見を得た。その結果、以下に示すことが明らかになった。

(4) Joyo炉で中性子照射を行った $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では $1/30001$ 格子間型転位ループと $1/3\langle 1100 \rangle\{1100\}$ 格子間型転位ループが低線量および低温度で形成された。照射温度および照射線量の増加にともない $1/30001$ 型転位ループが著しく成長した。さらに高温の1073Kでは $1/30001$ 型転位ループが $1/3[1011]$ 型の完全転位ループへ変化した。この $1/3[0001]$ 型転位ループの完全転位化が生じる臨界半径は20~30nmであり、 $1/30001$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーは $490\text{mJ/m}^2 \sim 700\text{mJ/m}^2$ と算出された。Joyo炉で873Kまでの温度で照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中にはポイド形成が認められなかった。一方、JMTRで1073Kの温度で照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中にはポイドおよびポイド列が形成していた。このポイドは転位ループの完全転位化による空孔のバイアス効果が増大することによって生じるものであると考えられる。中性子照射による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の異方性スエリングは600Kから生じ、 $1/30001$ 型転位ループの集積によりc軸方向に強いスエリングを示すものと考えられる。900~1000K以上での大きなスエリングは $1/30001$ 型転位ループの基底面への集積とポイドスエリングとの重複によるものである。

(5) Joyo炉で中性子照射を行った $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では格子間型転位ループが形成された。照射温度および照射線量の増加とともに転位ループの数密度は減少し、転位ループの直径は著しく増加した。中性子照射によって形成された点欠陥が転位ループとして寄与する割合は0.002~0.02%である。この値は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や金属の値に比べて極端に低く $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中で格子間型集合体形成が極端に抑制されていることを示す。またポイドは1023Kの温度で $2.2 \times 10^{27}\text{n/m}^2$ の中性子照射を行うことによってはじめて形成された。母相中に存在するポイドは初めて確認されたもので、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の場合にはポイドの形成には1000K以上の温度で 10^{27}n/m^2 以上の中性子照射が必要であり、この結晶の耐照射損傷性

が改めて示される。また、中性子照射によって $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に形成される転位ループの成長過程が次のように進行することが明らかになった。小さな欠陥集合体 $\rightarrow 1/6111 \rightarrow 1/4[110](111) \rightarrow 1/4[110](101) \rightarrow 1/4110 \rightarrow 1/2110$ 。この成長過程から照射によって直接には安定に成長する $1/4110$ 型転位ループを形成しないことが示され、転位ループ形成の抑制の一因になっていることが分かる。また安定に成長する $1/4110$ 型転位ループの積層欠陥エネルギーが低いことから、完全転位の形成が生じにくく空孔濃度バイアスを誘起しないためボイド形成を抑制していることが分かった。

(6) $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が示す耐照射損傷性は、不定比性から生じる構造空孔と安定に成長するループの核が大きいことによって示される。不定比性によって生じる構造空孔は照射によって形成される点欠陥の再結合を促進し、安定に成長する転位ループの核が大きければ照射によってそのループ核が直接形成されず、また点欠陥の離合集散過程による転位ループ形成においてもループ形成頻度が極端に小さくなるため、ループ形成を抑制する方向に作用する。さらにループ形成頻度の小さいことと完全転位の形成確率が小さいことにより過剰空孔の蓄積が小さく、空孔のバイアス効果が小さいため、ボイド形成が抑制されたがってボイドスエリングが生じないものと思われる。耐照射損傷性セラミックス材料開発において、多原子構成による大きな単位胞の結晶構造、不定比性による構造空孔、低い積層欠陥エネルギー、電気的中性条件による安定なループ核のサイズの大きさなどの条件を満足することによって初めて耐スエリング性を向上させることができるといえる。

さらに、第4章では $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ での欠陥集合体の核形成に及ぼす不純物の効果と非弾性衝突による電子励起効果について検討を行った。その結果、以下に示すことが明らかになった。

(7) $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のイオンシニング試料、焼鈍試料および粉末試料において電子照射によって $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中に転位ループおよび欠陥集合体が形成された。この転位ループの核形成においてAr、CaまたはCなどの不純物原子が関与していると考えられる。核融合炉環境下では高エネルギー中性子と酸素原子の (n, α) 反応によってC原子が生成され

るため、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中のC原子の挙動が重要となってくる。C原子を初めとする不純物の存在は転位ループの核形成を誘起し、転位ループの核形成の極端な抑制によって示される $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性を弱める方向に作用すると考えられる。

(8) HVEM-ACCを用い $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ へ1000keV電子と30keV He^+ 、 Ar^+ または Xe^+ イオンを同時照射した結果、電子・イオン同時照射領域および単独イオン照射領域の両領域に欠陥集合体は形成され、数密度および直径に明確な差は見られなかった。Zinkleは非弾性衝突効果の大きな領域では転位ループ形成が抑制されるという仮説をたてたが、本研究ではこの仮説に基づく欠陥集合体形成の抑制は認められなかった。このことからSe/Sn比だけでは電子励起効果による転位ループ形成の抑制機構は説明されないことが分かった。また少なくとも電子照射のように比較的均一な低密度の電子励起は欠陥集合体の形成・成長過程にほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。

以上、本研究から得られた結果から耐照射損傷性セラミックス材料開発において、幅広い不定比性から生じる構造空孔と、多元素構成および結晶安定化に対する電気的中性条件からの安定な転位ループ核の欠如、による転位ループ形成の抑制によってボイド形成を抑制しスエリングを抑えることが判明した。この耐照射損傷性をもたらす転位ループ形成頻度において不純物の存在は転位ループ形成頻度を高め耐照射損傷性を弱める。また非弾性衝突による電子励起効果の欠陥集合体の形成抑制は均一に電子励起を与える照射場では認められなかった。

最後に本研究で明らかにされなかった今後の研究課題について述べる。まず改良型および従来型温度制御による高温用照射リグ-2での試料の早急な観察が望まれる。この試料を観察することにより、高温照射下でのセラミックスの欠陥集合体形成過程および温度変動による欠陥集合体形成の差からセラミックスにおける点欠陥のステージおよび核形成・成長速度について情報が得られると考えられる。次に本研究で明らかになった耐照射損傷性因子の構造空孔および電気的中性条件を持つサイアロン、アロン、YIGおよびYAGまたは $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と同じ構造を持つスピネル型酸化物について中性子照射もしくはイオ

ン照射を行い、上述の耐照射損傷性因子の妥当性を示し、さらに優れた耐照射損傷性を示す因子を見出すことが重要である。本研究からZinkleの提案した非弾性衝突による電子励起効果による欠陥集合体の形成抑制は $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において均一な電子励起を与える照射場では生じないことが明らかになった。このため不均一な電子励起効果を与える高エネルギーイオン照射での薄膜を用いた「その場」観察や、高エネルギー密度の電子励起効果を与える軽イオンと重イオンの同時照射でSe/Sn比を連続的に変化させた照射を行い、欠陥集合体形成について検討することが望まれる。

参考文献

1. Jr. F.W.Clinard and L.W.Hobbs; "Physics of Radiation Effect in Crystals", Elsevier Science B.V. (1986).
2. H.Suzuki, T.Iseki and T.Maruyama; Bull. Res. Lab. Nucl. React 7 (1982) 239.
3. 福田幸朔、岩本多見; JAERI-M6311 (1976).
4. Jr. F.W.Clinard; J.Nucl.Mater. 85&86 (1979) 393.
5. Jr. F.W.Clinard, G.F.Hurley and R.W.Klaffly; Res Meshanica 8 (1983) 207.
6. G.R.Hopkins and R.J.Price; Nucl.Eng.Design/Fusion 2 (1985) 111.
7. 福谷耕司、寺沢倫孝、小沢国夫; 日本原子力学会誌 30 (1988) 657.
8. G.P.Pells; J.Nucl.Mater. 122&123 (1984) 1338.
9. S.J.Zinkle and E.R.Hodgson; J.Nucl.Mater. 191-194 (1992) 58.
10. R.E.Stoller, R.H.Goulding and S.J.Zinkle; J.Nucl.Mater. 191-194 (1992) 602.
11. L.T.Chadderton; "Radiation Damage in Ceramics", Spottiswoods, London, (1965).
12. 石野稔; "照射損傷", 東京大学出版会, (1979).
13. 桐谷道雄; 日本金属学会会報 13 (1974) 115.
14. M.Kiritani and H.Takata; J.Nucl.Mater. 69&70 (1978) 277.
15. M.Kiritani; Ultramicroscopy 39 (1991) 135.
16. L.W.Hobbs; J.Am.Ceram.Soc. 62 (1979) 267.
17. 木下智見; 日本原子力学会誌 28 (1986) 1009.
18. Jr. F.W.Clinard, G.F.Hurley, L.W.Hobbs, D.L.Rohr and R.A.Youngman; J.Nucl.Mater. 122&123 (1984) 1386.
19. S.J.Zinkle; to be published in Nucl.Inst.Meth.Phys.Res.B (1994).
20. 伊藤憲昭; "原子力材料" ed.by 諸住正太郎, 日本金属学会, (1989).

21. 伊藤憲昭; "放射線物性" vol. 1, 森北出版, (1981).
22. M.Kiritani; Mater.Sci.Forum 15-18 (1987) 1023.
23. M.Kiritani, T.Yoshiie, S.Kojima and Y.Satoh; Radiat. Eff. (1989).
24. M.Kiritani; J.Nucl.Mater. 160 (1988) 135.
25. M.Kiritani, T.Yoshiie, S.Kojima, Y.Satoh and K.Hamada; J.Nucl.Mater. 174 (1990) 327.
26. M.Kiritani, et al.; J.Nucl.Mater. 179-181 (1991) 1104.
27. M.Kiritani; Radiat.Eff.Def.Solids 124 (1992) 127.
28. C.Kinoshita, H.Abe, K.Fukumoto, K.Nakai and K.Shinohara; Ultramicroscopy 39 (1991) 1991.
29. C.Kinoshita, K.Fukumoto and K.Nakai; Ann.Chim.Fr. 16 (1991) 379.
30. C.Kinoshita, K.Nakai, K.Fukumoto, M.Kutsuwada and K.Nogita; Sci.Rep.RITU A 2 (1991) 417.
31. C.Kinoshita and K.Nakai; JJAP series2 Lattice Defects in Ceramics (1989) 105.
32. C.Kinoshita, K.Hayashi and T.E.Mitchell; Advances in Ceramics 10 (1985) 490.
33. C.Kinoshita, K.Hayashi and S.Kitajima; Nucl.Inst.Meth.Phys.Res.B 229 (1984) 209.
34. C.Kinoshita; J. Electron Microscopy 34 (1985) 299.
35. 西憲昭; 九州大学工学研究科, 修士論文, (1984).
36. S.N.Buckley; J.Nucl.Mater. 141-143 (1986) 387.
37. S.N.Buckley and S.J.Shaibani; Phil.Mag.Lett. 55 (1987) 15.
38. 下城実喜男; 九州大学工学研究科, 修士論文, (1986).
39. C.Kinoshita, K.Nakai, A.Matsunaga and K.Shinohara; Proc. of Japan Academy 65B (1989) 182.
40. Jr. F.W.Clinard, G.F.Hurley and L.W.Hobbs; J.Nucl.Mater. 108&109 (1982) 655.

41. R.S.Wilks, J.A.Desport and J.A.G.Smith; J.Nucl.Mater. 24 (1967) 80.
42. R.A.Youngman, T.E.Mitchell, Jr. F.W.Clinard and G.F.Hurley; J.Mater.Res 6 (1991) 2178.
43. R.A.Youngman; Doctor thesis, Case Western Reserve Univ. (1982).
44. G.F.Hurley, J.C.Kennedy, Jr. F.W.Clinard, R.A.Youngman and W.R.McDonell; J.Nucl.Mater. 103&134 (1981) 761.
45. G.F.Hurley and Jr F.W.Clinard; DOE/ET-0095 (1979).
46. L.W.Hobbs and Jr F.W.Clinard; J.physique 41 (1980) C6-232.
47. R.S.Wilks; J.Nucl.Mater. 26 (1968) 137.
48. G.W.Groves and A.Kelly; Phil.Mag. 8 (1963) 1437.
49. R.L.Fleisher; Progress in Mat. Sci 1 (1981) 97.
50. K.Yada; Phys. Chem. Minerals 14 (1987) 197.
51. A.Iwase, S.Sasaki, T.Iwata and T.Nihira; Phys.Rev.Let 58 (1987) 2450.
52. 岩瀬彰; JAERI-M 89-071 (1989).
53. A.Dunlop, D.Lesueur and A.Barbu; J.Nucl.Mater. 205 (1993) 426.
54. S.J.Zinkle; J.Am.Ceram.Soc. 72 (1989) 1343.
55. R.Yamada, Zinkle S.J and G.P.Pells; J.Nucl.Mater. 191-194 (1992) 640.
56. "JMTR照射ハンドブック", 日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部, (1987).
57. P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Whelan; "Electron Microscopy of the Crystals", Butterworths, London, (1965).
58. T.E.Mitchell; J.Am.Ceram.Soc. 62 (1979) 254.
59. L.W.Hobbs, A.E.Hughes and D.Pooley; Proc.R.Soc.Lond.A 332 (1973) 167.
60. J.W.Edington; "Practical Electron Microscopy in Materials Science", Van Nostrand Reinhold C., New York, (1976).
61. D.M.Maher and B.L.Eyle; Phil.Mag. 23 (1971) 409.

62. R.Oshima, M.Hasebe, G.C.Hua and F.E.Fujita; International symposium on in-situ experiments with HVEM Osaka university, (1985) pp. 207.
63. I.G.Salisbury and M.H.Loretto; Phil.Mag.A 39 (1979) 317.
64. R.Oshima, S.Sadamitsu and F.E.Fujita; Physica 116B (1983) 606.
65. 藤本亮二, 大嶋隆一郎、川野哲也; 日本物理学会 秋の分科会第2冊, (1993) pp. 40.
66. S.K.Mohapatra and F.A.Kroger; J.Am.Ceram.Soc. 61 (1978) 106.
67. Y.Satoh; Master thesis, Kyushu Univ. (1990).
68. Y.Satoh, C.Kinoshita and K.Nakai; J.Nucl.Mater. 179-181 (1991) 399.
69. K.Atobe, N.Nishimoto and M.Nakagawa; phys.stat.sol.(a) 89 (1985) 155.
70. A.Y.Stathopoulos and G.P.Pells; Phil.Mag.A 47 (1983) 381.
71. D.G.Howitt and T.E.Mitchell; Phil.Mag.A 44 (1981) 229.
72. P.Veyssiere, J.Rabier, H.Garem and J.Grilhe; Phil.Mag.A 38 (1978) 61.
73. T.Bretheau, J.Castaing, J.Rabier and P.Veyssiere; Advances in Physics 28 (1979) 829.
74. Y.Fukushima, T.Yano, T.Maruyama and T.Iseki; J.Nucl.Mater. 175 (1990) 203.
75. F.A.Garner, G.L.Hollenberg and R.C.Bradt; DOE/ER-0313/14 (1992).
76. 動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター実験部; PNCT N9440 87-008 (1987).
77. 動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター実験炉部; PNCT N9440 87-007 (1987).
78. 動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター実験炉部; PNCT N9440 90-006 (1990).
79. M.L.Kronberg; Acta Metallurgica 5 (1957) 507.
80. K.P.D.Lagerlof, B.J.Pletka, T.E.Mitchell and A.H.Heuer; Radiat. Eff. 74 (1983) 87.
81. J.P.Hirth and J.Lothe; "Theory of Dislocation", Kreiger Publishing company, Malabar, (1982).

82. G.P.Pells and T.Shikama; *Phil.Mag.A* 43 (1983) 779.
83. T.Shikama and G.P.Pells; *Phil.Mag.A* 47 (1983) 369.
84. G.P.Pells; *Radiat. Eff.* 64 (1982) 71.
85. R.James; *AERE.T.P.814* (1979).
86. P.Veyssiere, J.Rabier and J.Grilhe; *phys.stat.sol.(a)* 31 (1975) 605.
87. O.Van Der Biest and G.Thomas; *phys.stat.sol.(a)* 24 (1974) 65.
88. J.Hornstra; *J.Phys.Chem.Solds* 15 (1960) 311.
89. F.S.Galasso; " ファインセラミックスの結晶化学" vol. 7, アグネ技術センター, (1970) .
90. A.Ibarra, R.Vila and M.Jimenez de Castro; *Phil.Mag.Lett.* 64 (1991) 45.
91. U.Schmockler and F.Waldner; *J.Phys.C* 9 (1976) L235.
92. 幸田成康; " 金属物理学序論" コロナ社, 東京, (1973).
93. K.Fukumoto, C.Kinoshita, H.Abe, K.shinohara and M.Kutsuwada; *J.Nucl.Mater.* 176 (1990) 913.
94. H.Abe; Doctor thesis, Kyusyu university (1993).
95. " 真空ハンドブック" (日本真空技術K.K, 1978).
96. W.A.McKinley and H.Feshbach; *Phys.Rev.* 74 (1948) 1759.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、全てにおいて始終懇切な御指導と御鞭撻をいただきました我が師九州大学工学部教授 木下智見先生に心から感謝し、敬愛いたします。

また、本論文の作製にあたり、御多忙中にも関わらず、有益かつ貴重な御教示と懇切な御校正を賜りました九州大学工学部教授 杉崎昌和先生 美浦康宏先生、九州大学助教授 友清芳二先生に深く感謝いたします。

本研究に関して幾多の有益な御指導と御激励をいただきました愛媛大学工学部助教授 仲井清真先生、熊本工業大学助教授 篠原和敏先生、九州大学工学部助教授 松村晶先生に感謝いたします。

実験を遂行するにあたりイオン加速器をはじめとする種々の実験装置の使用および保守に際して、多くの便宜を計っていただいた九州大学工学部技官 轡田政則先生に感謝いたします。また、電子顕微鏡の使用および保守に際して懇切な御指導をいただいた九州大学超高压電子顕微鏡室技官 田中鉄士先生、真鍋武志先生に感謝いたします。

実験で使用したRI試料の整理、運搬および取り扱いを行うにあたり多くの便宜をいただき、また多大な迷惑をおかけしました東北大学金属材料研究所附属材料照射試験炉利用施設 小川豊先生、鳴井実先生、四竈樹男先生、栗下裕明先生に深く感謝いたします。

日々の生活において貴重な議論を戦わせ、共に激励し、夢を語り合った九州大学工学部木下研究室および研究室OBの皆様はこの場を借りて心からお礼申し上げます。特に研究室卒業生である原研高崎研 阿部弘亨氏には格別の御世話を受けました。感謝いたします。

本研究の一部は当研究室の卒業生 野北和宏氏（現NFD）、大学院生 前田真一氏（修士2年）および綿貫理研氏（修士1年）との共同研究によるものです。実験および議論において有益かつ貴重な知見をいただきましたことに深く感謝いたします。

最後に本研究に少しでも携わっていただいた人々に心から感謝いたします。

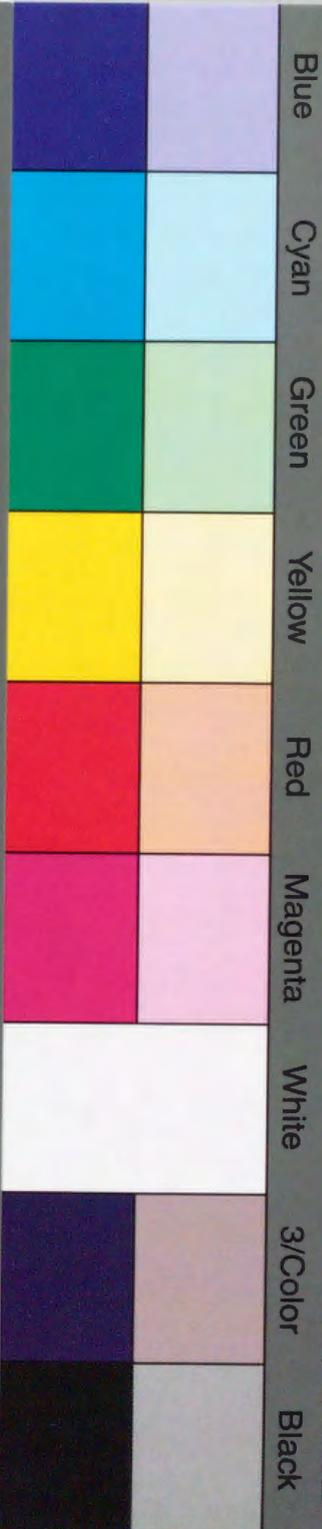
ありがとうございました。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

