

鉄ボロン合金の低温照射

北島, 一徳
九州大学応用力学研究所

二神, 光次
九州大学応用力学研究所

安部, 博信
九州大学応用力学研究所

小岩, 昌宏
東北大学金属材料研究所

他

<https://doi.org/10.15017/4743471>

出版情報：応用力学研究所所報. 34, pp.109-123, 1970. 九州大学応用力学研究所
バージョン：
権利関係：



鉄 ボ ロ ン 合 金 の 低 温 照 射

北島 一徳* 二神 光次* 安部 博信*
小岩 昌宏** 吉田 博行***

1. 緒 言

体心立方遷移金属の点欠陥に関する研究は、近年これらの金属における強度をはじめ各種の性質の特異性を解明する上で、極めて重要な課題として取り上げられており、精力的な研究が行なわれつつある。高エネルギー粒子線で材料を照射する材料照射の研究もまたその重要な一環をなすものである。

さて中性子線または電子線によって材料を照射する場合に導入される点欠陥には、空孔点および格子間原子があるが、とくに後者は一般に低温で容易に移動する性質があるので、それが生成されたままの状態での挙動を追求するためには、それらが移動し得ないような低温で照射する必要がある。われわれは、京都大学原子炉に設置された低温照射装置を利用し、体心立方金属における格子間原子の性質を解明する目的で試料に Fe-B 合金を選び、内部摩擦の中性子線照射による変化について計測を行なった。

さて一般に体心立方遷移金属中の格子間原子の基本的性質については、現在なお多くの問題が残されているが、とくに、格子間原子の結晶格子中の位置について、 $\langle 100 \rangle$ type か $\langle 110 \rangle$ split type かの議論になお決着を見ていない。すなわちまず、Fe について原子間力に中心力を仮定した Jhonson¹⁾ の理論的計算によれば、 $\langle 110 \rangle$ split type が最も安定であるという結論が得られているが、その後 Grenoble の Moser²⁾ らは、液体窒素温度で中性子照射した鉄単結晶について磁気余効の結晶方位依存性を計測し、 $\langle 100 \rangle$ 型であるという結論を得た。その後同じ Grenoble グループの Bilger³⁾ らは、同様な中性子照射 (2×10^{18} nvt) を行なった純鉄単結晶について、内部摩擦の結晶方位依存性を測定し、またその他の種々の実験事実を総合して $\langle 110 \rangle$ split type の可能性が大きいことを報告している。一方タングステン⁴⁾ については、はじめ低温では $\langle 100 \rangle$ 型、高温では $\langle 110 \rangle$ 型が安定に存在するという実験事実が得られていたが、最近では低温でも $\langle 110 \rangle$ 型であるという結果が報告されている⁵⁾。一般に B. C. C. 遷移金属の原子間力において原子対間の共有結合的成分が大きいとすれば、 $\langle 110 \rangle$ 型より $\langle 100 \rangle$ 型が有利と推定されるため、この問題に決着をつけることは、Jhonson の理論の正当性ひいては原子間力の性質を解明する上で重要な問題である。とくに内部摩擦の計測はこれらの問題の追求に他の方法では得られない有力な情報を与える。

従ってわれわれは、上述 Moser と Bilger の結論が違う点に着目し、まず Fe について内部摩擦の計測を通じてこの問題を追求してみたい。なお本研究は上述の目的のための preliminary な研究であ

*九州大学 応用力学研究所

**東北大学 金属材料研究所

***京都大学 原子炉実験所

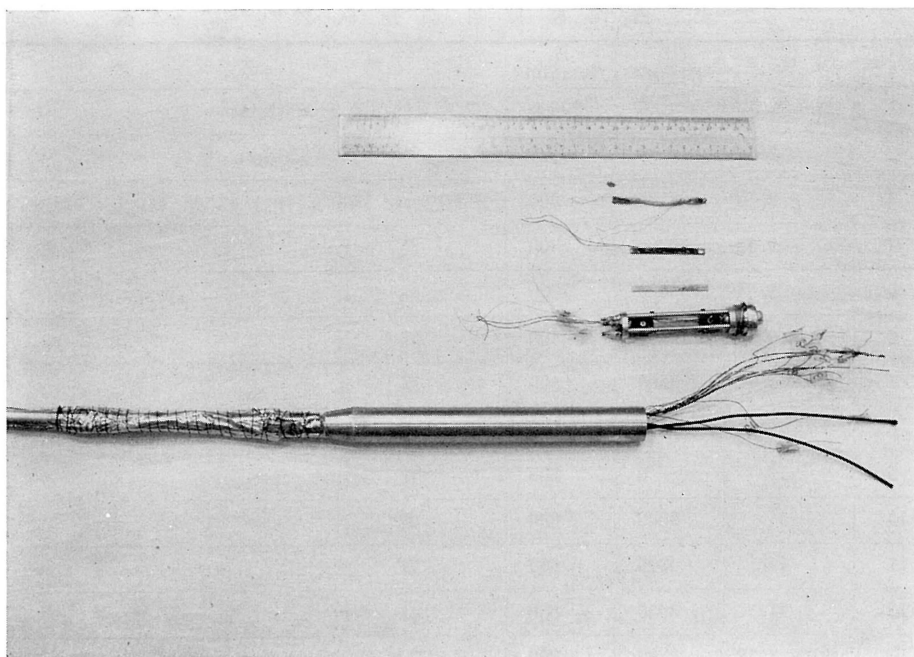


図 2 ループ内内耗計測キャプセル
下より、キャプセル、試料保持台、試料

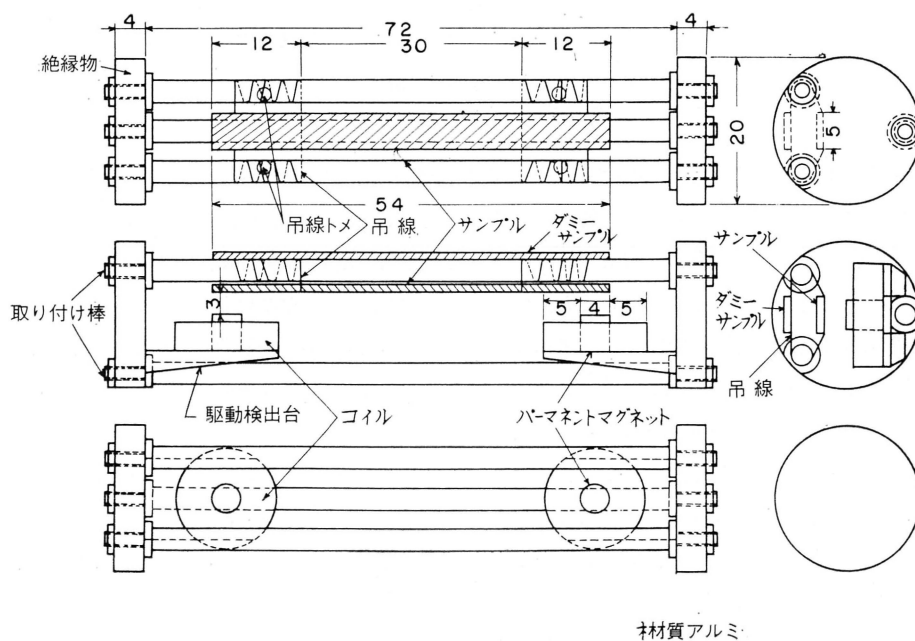


図 3 ループ内内耗計測試料保持台

表 1 内部摩擦計測用試料リスト

試料No.	実験日	Nb (wtppm)	B (wtppm)	熱 処 理
1	1969. 7. 10	0	10000	700°C (1hr)後 1150°C(1hr)→空冷
2	7. 11	0	200	" 1150°C(2hr)→空冷
3	9. 13	3300	800	圧延整形後 1200°C(1hr)→空冷, 800°C (2hr) 炉冷
4	9. 14	10000	2400	同 上
5	9. 14	30000	7200	同 上
6	9. 14	10000	2400	同 上
7	9. 14	3300	800	同 上
8	11.	3300	800	同 上
9	11.	0	200	同 上
10	11.	3300	800	同 上
11	11.	3300	800	同 上
12	11.	3300	800	同 上
13	1970. 3. 20	3300	800	圧延整形後1200°C(1hr)水冷, 880°C Ar (10hr) 炉冷
14	3. 20	3300	800	同 上
15	1969. 7.	0	Fe ₂ B	900°C において B 粒末中で浸ボロンさせ十分に Fe ₂ B を析出させた
16	7.	0	0	700°C (1hr) 後 850°C(24hr)→炉冷
17	7. 17	0	10000	700°C (1hr) 1150°C(1hr)→空冷

ループ外内部摩擦の測定法については、まず 20φ×100 mm のアルミキャプセル中に試料を入れ、これを操作棒 (10 mmφ 中空) 付受皿に載せループ先端に挿入して照射した後、途中で温度を上げることなしにキャプセルを液体 He クライオスタット中に取り出し、試料を横振動型試料保持台に取付け、昇温過程における内部摩擦を測定する。なお簡便な方法として液体窒素温度以上での測定が可能な装置をも製作した。本報告の結果は主として後者によるものである。計測器は横振動型、電磁マグネット駆動および電磁マグネット検出の方式であり、約 200 Oe までの磁場をかけて測定することができる。また温度上昇速度は約 3°C/min であった。

つぎにループ内内部摩擦測定については、振動型電磁駆動電磁検出型保持台に長さ 55 mm の試料を取付け、これを 25φ×200 mm のアルミキャプセルにネジ止めにより固定し、キャプセルに連結された 10φ の中空操作棒を通じて排気し、またリード線を外部に引出すことができる。従ってキャプセル内はヘリウムガス雰囲気または真空中に保持して照射中および照射後昇温過程における内部摩擦を測定することができる。なお試料の温度はキャプセル内のカーボン抵抗およびダミー試料に取付けた銅-コンスタン熱電対により間接的に測定される。試料保持台およびキャプセルを図-2、図-3に示す。昇温はヘリ

表 1 (続)

サ イ ズ	f 室温での共振周波数	照 射 量
5.068×0.688×9.010	486	1MW 30hr
5.192×1.134×9.045	727 (前加工)	"
5×0.943×80	801	5MW 70hr
5×0.793×80	667	"
5×0.861×80	720	"
5×0.855×80	715	"
5×1.063×80	905	"
~5×~0.6×100	288	"
~5×~0.6×100	290	"
~5×~0.6×100	264	"
~5×~0.6×100	280	"
~5×~0.6×50	2088	"
7.9×0.51×100	267	"
8×0.48×100	257	"
約5×約1×95	整形が一樣でない f=730	1MW 30hr
4.86×1.11×9.03	733 (前加工)	"
5×0.5×54	1064 (ループ内)	"

ウム冷凍機の出力低下およびキャプセル端に取付けたヒーターによる加熱を利用することによって行なった。なおこの方法でははじめ機械的ノイズおよび電氣的ノイズの除去が大きな問題であったが、前者は冷凍機とループの連結部にメタルベローを挿入し、後者はリード線をループ内をも含めてシールド線に取り替えることにより克服された。

ループ内電気抵抗計測は、0.5φ×100 mm の試料をキャプセル受皿に固定し、循環冷却ヘリウムガスの中で照射中に計測された。試料からのリード線は、試料挿入棒の中を通して外部に導かれ、Otto Wolff 型電位差計を用いて計測された。なお、KUR 低温照射装置の構造と性能についての詳細は文献 8) を参照されたい。

ii) 試 料

KUR 低温照射装置の照射量は純鉄について格子間原子による緩和ピークを検出し得る程十分でないので、われわれは鉄中にボロンをドーパし熱中性子による $B^{10}(n, \alpha) Li^7$ 反応を利用して格子欠陥の数を増加させることを試みた。まず、ボロンドープの効果をみるために電気抵抗用の試料として、純鉄お

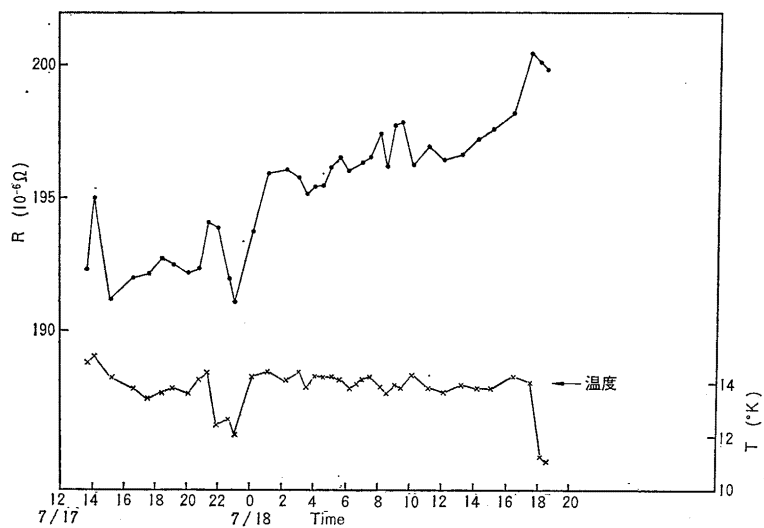
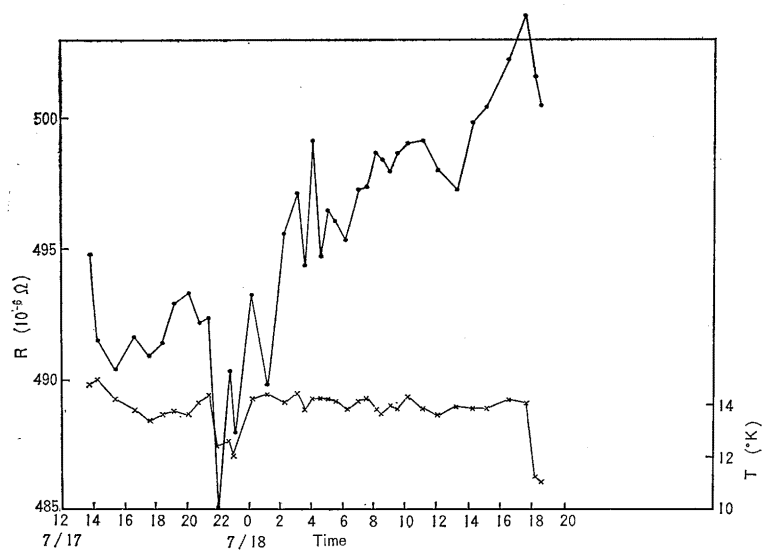


図 4 ループ内電気抵抗計測
上 a) Fe, 下 b) Fe-200ppm B, 1MW 30時間照射

よび Fe-B (200 ppm 固溶) の二種類が用意された。

内部摩擦用試料としては、純鉄中にボロンを 200 ppm~10000 ppm 含有させ 1200°C に加熱後急冷 (1200°C での固溶量は 200 ppm) したものおよび Fe_2B を用いた。しかしながら B 単独添加では、鉄中の Fe_2B 析出粒子が過大に成長して適当な試料が得られないため、われわれはさらに Nb を加え α 粒子の飛程 $\sim 10\mu$ に比較して小さい径を持つ NbB_2 の微細析出物を形成させ、これによって Fe マトリックス中にできるだけ一様に照射による格子欠陥を分布させるように試みた。すなわちまず再電解鉄中に Nb および B を電子ビーム溶解によって加え、さらに高周波型帯溶解装置によって純水素中で 1 回パスさせた後、巾 5~7 mm 厚さ 0.5~1 mm、長さ 50~100 mm に整形した。さらにこれらを 800°C 2hr、および 880°C 10hr 加熱した後徐冷した。これらの熱処理による Nb_2B 析出粒子の大きさは 1μ 程度と推定される¹⁰⁾。Nb、ボロンの含有量および熱処理の条件は各試料について表-1 に示されている。

3. 実験結果

i) ループ内電気抵抗測定

鉄中にボロンをドーピングした効果をみる目的で行なった電気抵抗の照射中における照射量に対する変化を純鉄と比較して図-4a, b に示す。200 ppm の固溶 B によって生ずる電気抵抗の増加は、純鉄の場合のそのほぼ 2 倍であった。

ii) ループ内内部摩擦測定

図-5 に Fe-B 10000 ppm 試料のループ内内部摩擦測定結果を示す。図には照射前の降温中および、1MW 30 時間の照射後、昇温中の内部摩擦を示す。前述の各種ノイズ除去の結果かなり良好な測定精

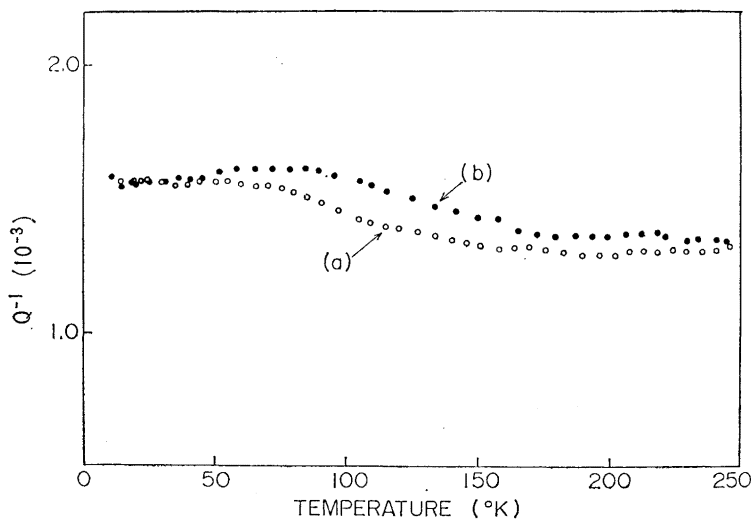


図 5 ループ内内耗計測結果
Fe-10000ppm B, 試料 No. 17 (a) 照射後, (b) 照射前

度は得られていることを示す。しかしながら前述のようにこの試料では Fe_2B 析出粒子が過大に成長していると推定されるため、緩和ピークは検出されていない。

iii) ループ外内部摩擦測定

まず純鉄および Fe-B 合金については Fe-200 ppm B, 5 MW, 80 hr 照射 (図 8) および 10000 ppm B, 1 MW, 30 hr 照射 (図 7) の例をのぞいてピークが認められなかった。これは前述のように照射不足および Fe_2B の過大成長のためであろう。また Fe_2B 試料については照射による発熱が問題である (図 6)。これらに比較して Fe-Nb-B 合金についてはいずれの試料についてもいくつかの内耗ピークがあらわれた。その数例を図-9, 10, 11 に示す。これらのピークは 100°K 付近, 170°K 付近およびより高温側のピークに分けられる。このうち 170°K ピークは後述のように周波数の相違によるビ

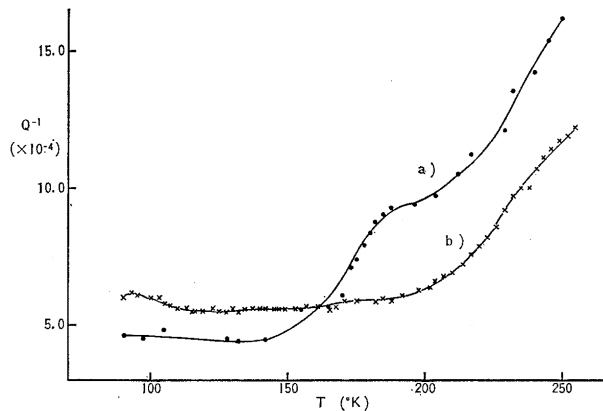


図 6 ループ外内耗焼鈍曲線
 Fe_2B , 試料 No.15

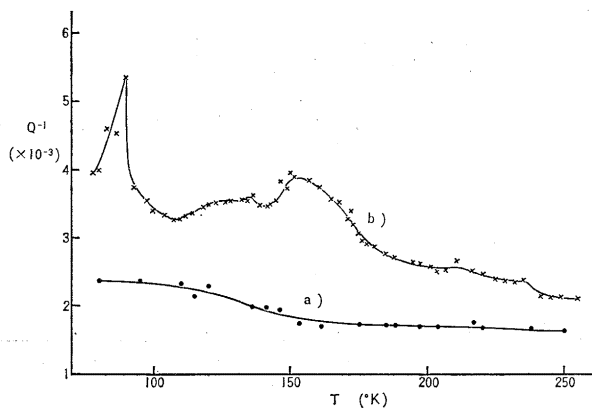


図 7 ループ外内耗焼鈍曲線
Fe-10000ppm B, 試料 No.1

ーク温度の変化を考慮に入れるとほとんどの試料に再現性良くあらわれた。各試料についてあらわれたピークの結果は表-2に示されている。170°Kより低温側のピークは液体窒素温度に長時間放置した場合認められないことがあり、各試料について再現性は充分でない。つぎに 170°K 付近のピークについて、その緩和過程の活性化エネルギーを求めるため、試料の寸法を変え、共鳴周波数が1桁違う試料

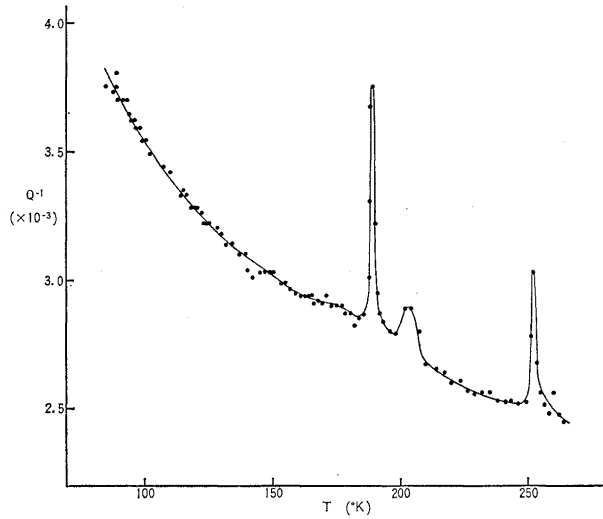


図 8 ループ外内耗焼鈍曲線
Fe-200ppm B, 試料 No. 9

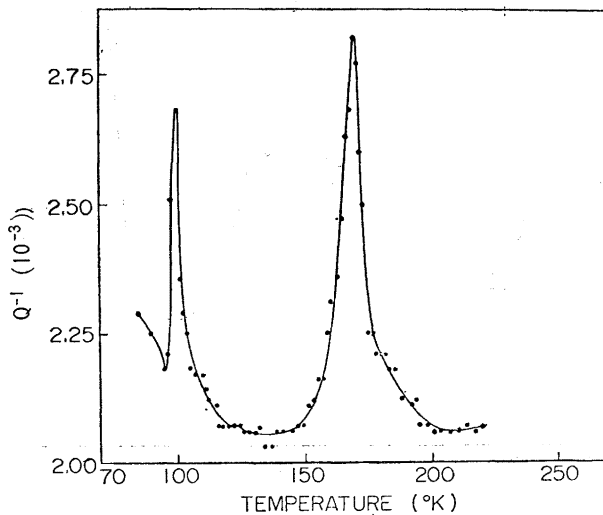


図 9 ループ外内耗焼鈍曲線
Fe-Nb-800ppm B, 264c/sec, 試料 No. 10

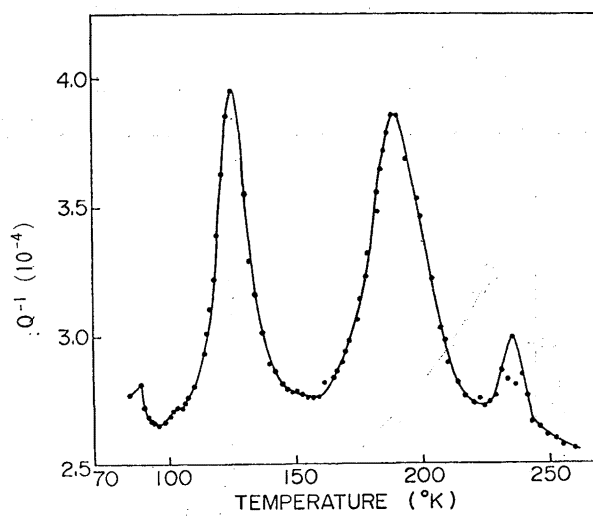


図 10 ループ外内耗焼鈍曲線
Fe-Nb-800ppm B, 2060c/sec, 試料 No. 12

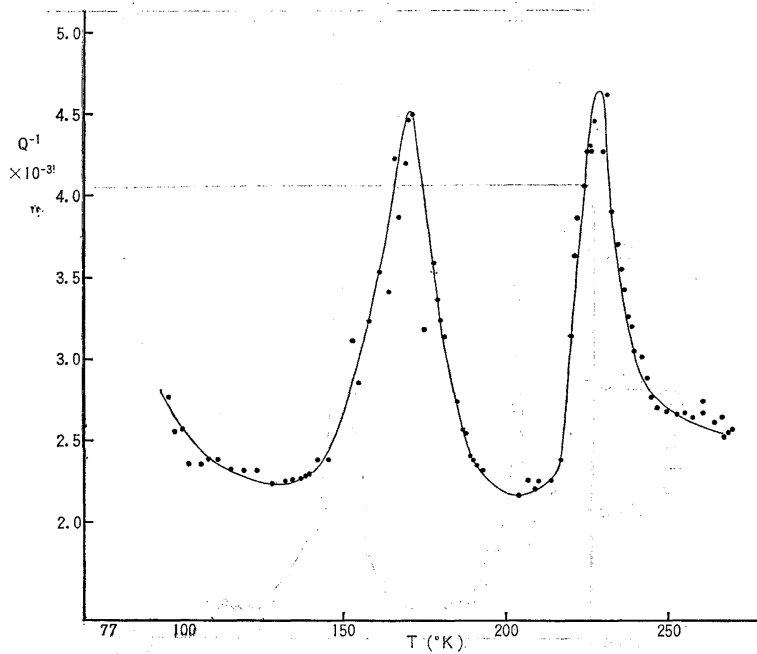


図 11 ループ外内耗焼鈍曲線
Fe-Nb-800ppm B, 900°C, 12hr, 試料 No. 13

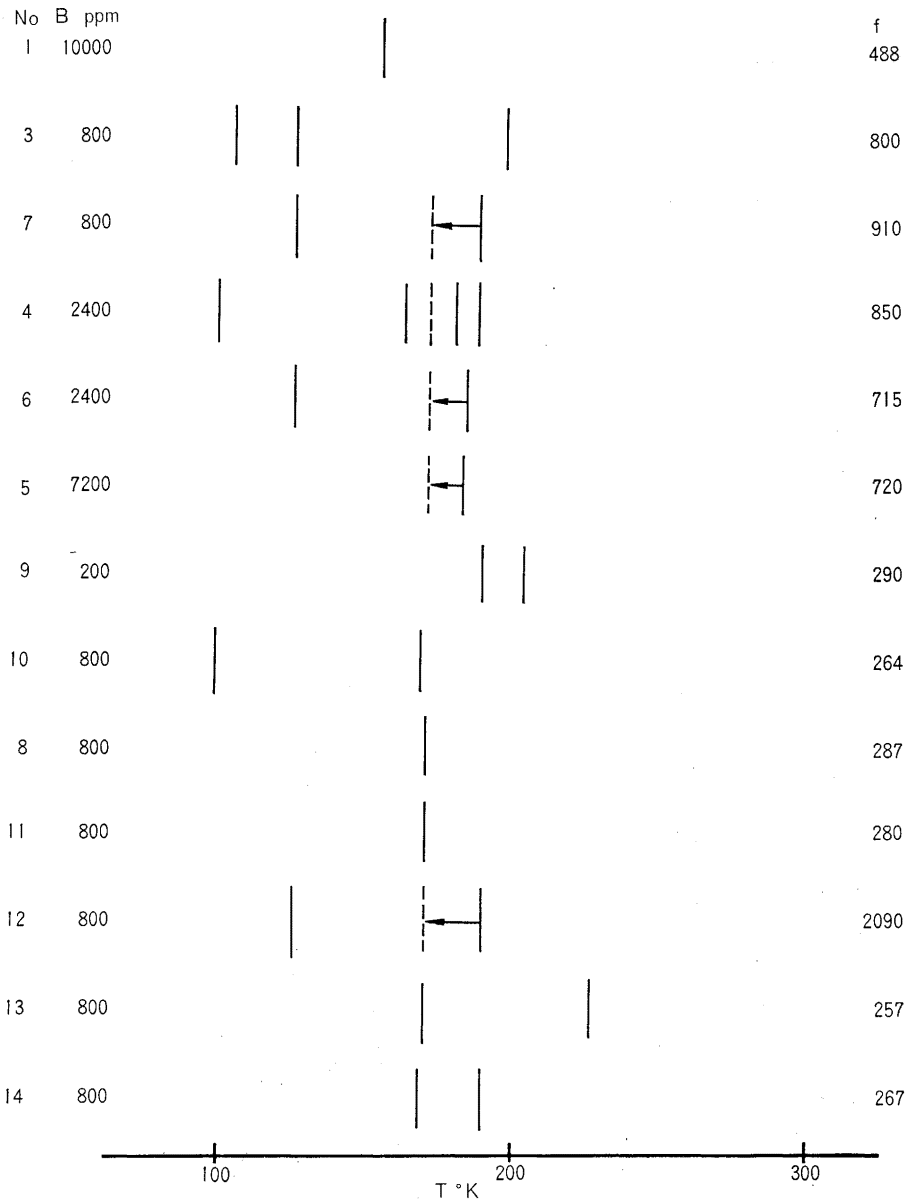


表 2 ループ外内耗ピーク温度分布

No. 10 と No. 12 について測定した (図 10). これらの試料のピーク温度の差より活性化エネルギーを計算した結果が表-3 に示されている. 次に 170°K ピークの焼鈍による回復を調べた (図 12). 試料 No. 10 について, まず液体窒素より昇温し, ピーク位置を経て 215°K まで昇温し (カーブ上), この温度で 30 分保持した後, 降温して更に昇温させ再びピーク位置を経て 255°K まで昇温し (カーブ中),

30 分保持した後再度降温, 昇温を行なった (カーブ下). なお温度の履歴は試料保持部分の熱容量が大きいので誤差が大きい, 上述の値は平均値である.

表 3 内 耗 ピーク 活性化 エネルギー

試 料	Peak 1		Peak 2	
	$T_{p1}(^{\circ}\text{K})$	$f(\text{c/sec})$	$T_{p2}(^{\circ}\text{K})$	$f(\text{c/sec})$
No. 10	100	265	169	264
No. 12	125	2098	190	2086
活性化 エネルギー (eV)	0.09		0.28	

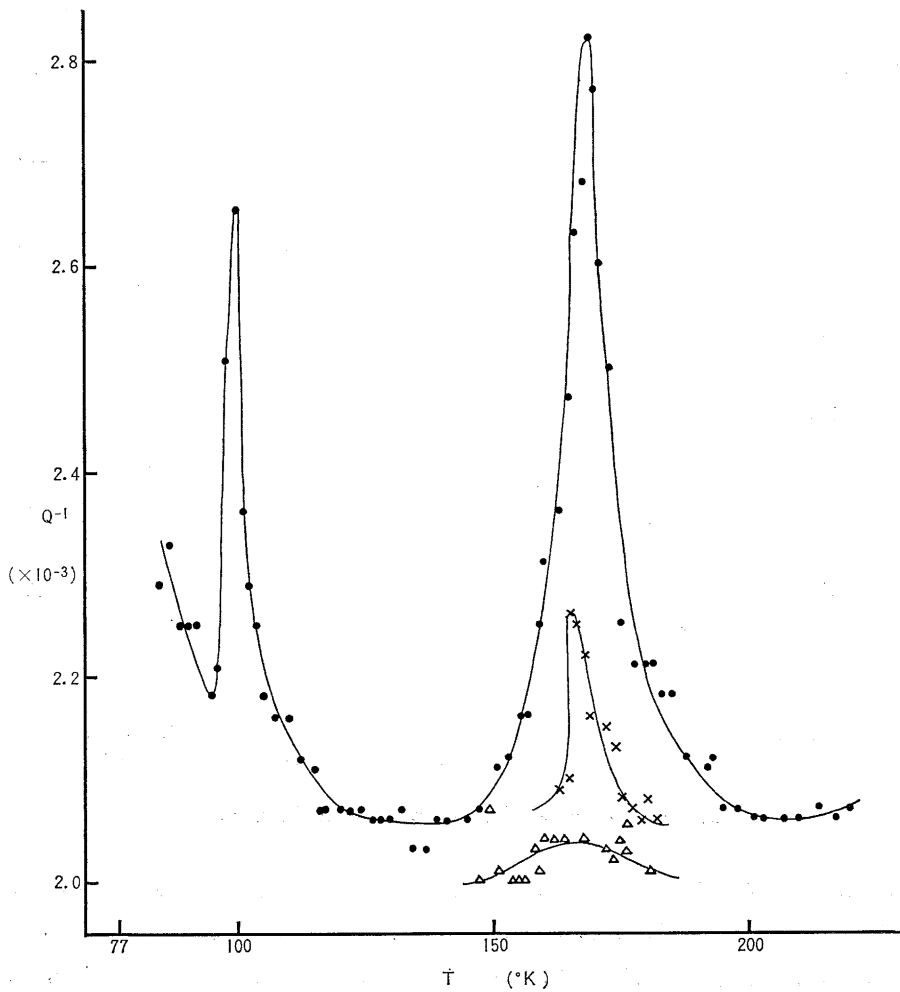


図 12 ループ外内耗ピークの焼鈍による減衰, 試料 No. 10

4. 考 察

本低温照射装置における中性子照射量が 3.7×10^{16} nvt ($>1\text{MeV}$) であるので、この程度の照射により導入される格子欠陥によつては、Dautreppe らの結果¹¹⁾より推定して十分に内部摩擦の緩和ピークを計測することは期待できない。そこでわれわれは Fe 中に B をドーブし格子欠陥の量を増加させることを試みたがそれについて考察する。natural ボロン中に 18.8% 含まれる B^{10} は熱中性子を吸収して $\text{B}^{10}(\text{n}\alpha)\text{Li}^7$ 反応を起す。この場合発生する Li^7 および α 粒子は合計 2.7 MeV 程度のエネルギーを持ち、これらは鉄原子と衝突して弾性衝突の限界エネルギー 50 KeV 以上のエネルギーを伝え得る。従つてこの反応により発生する反跳粒子 1 個当り、高速中性子の衝突による場合と同程度の格子欠陥を発生させることが期待される。また B^{10} の熱中性子吸収断面積は $\sigma_{\text{th}}=4010\text{barn}$ であり速中性子の鉄による散乱断面積 $\sigma_{\text{f}} \sim 4\text{barn}$ に比較してきわめて大きい。したがつて Fe 母結晶中に含まれる B は、200 ppm の場合、純鉄に比較して $2 \times \phi_{\text{th}} \sigma_{\text{th}} N_{\text{B}^{10}} / \phi_{\text{f}} \sigma_{\text{f}} N_{\text{Fe}} = 2 \times 15 \times 1000 \times 0.19 \times 10^{-3} \approx 6$ 倍程度格子欠陥の数を増加させることが期待される。ここに $N_{\text{B}^{10}}$ および N_{Fe} はそれぞれ B^{10} および Fe の原子数である。この値は前述 B 200 ppm を含む試料の電気抵抗の増加量に比較して 3 倍程度大きな値である。また内耗の緩和ピークを検出し得るためには Dautreppe らによれば少なくとも 2×10^{17} nvt ($>1\text{MeV}$) 程度の照射量が必要であるが本照射では 3×10^{16} nvt ($>1\text{MeV}$) であるから、上述から B 400 ppm 以上を含ませることによつて目的を達することができよう。われわれの結果によれば内耗の場合 B 200 ppm でわずかにその影響を検出することができ(図 8)、B 800 ppm で十分に測定し得るピークが得られた。

つぎに 170°K 付近にあらわれるピークについてさらに考察を加える。まずこのピークが表 2 に見られるように、B 200 ppm $\sim$ 7200 ppm の Fe-B および Fe-Nb-B 合金の殆んどすべての試料に検出されており、また B 800 ppm の Fe-Nb-B 試料については 800°C 2 hr と 900°C 10 hr 焼鈍の結果に差が認められないことからこれらのピークは上述の範囲で不純物原子の量やその析出状態にはあまり影響を受けない格子欠陥の運動によるものと考えられる。つぎにピーク高さは振幅に依存せず、ピーク温度が周波数に依存する事実から、これはいわゆる緩和型の過程によるピークであることが推論される。いま緩和時間を τ 、振動数係数を ω_0 、活性化エネルギーを H とすると、Arrhenius の式に従いつぎの関係が得られる。

$$1/\tau = \omega_0 \exp -H/kT \dots\dots\dots (1)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。内部摩擦のピークは $\omega\tau=1$ の時最大であるから、 $\omega (=2\pi f)$: f は共鳴周波数) を一定とした場合

$$\omega = \omega_0 \exp -H/kT_m \dots\dots\dots (2)$$

なる式を満足する温度 T_m でピーク温度が得られる。いま周波数 f_1, f_2 に対応するピーク温度を T_1, T_2 とすれば、活性化エネルギー H は (2) 式により

$$H = -k(\ln 2\pi f_1 - \ln 2\pi f_2) / (1/T_1 - 1/T_2) \dots\dots\dots (3)$$

によつて与えられる。ここで実験値 $f=264$ のとき、 169°K 、 $f=2086$ のとき 190°K を代入すると $H=0.28 \pm 0.01\text{eV}$ が得られる。またこの場合、振動数係数は $\omega_0=5.5 \times 10^{11}\text{sec}^{-1}$ となる。

つぎに、このピーク温度を周波数 1 c/sec の場合に外挿すれば 126°K が得られる。これは Bilger³⁾ らが 77°K において純鉄に 2×10^{18} nvt (> 1 MeV) 照射後、ねじり振動法 (周波数約 1 c/s) により得た内部摩擦のピーク I_E (温度 126°K, 活性化エネルギー 0.25 ± 0.03 eV) および Dautreppe¹¹⁾ らが、 2.4×10^{18} nvt (> 1 MeV), 77°K 照射純鉄のねじり振動法 (周波数 2.3 c/s) で得た内部摩擦ピーク I_b (温度 $124 \pm 2^\circ$ K, 活性化エネルギー $= 0.26 \pm 0.03$ eV とよい一致を示している。また彼等は、このピークを単一の格子間原子の移動による緩和ピークであるという結論をしている。また、彼等の振動数係数も $\sim 10^{11} \text{sec}^{-1}$ 程度でわれわれの結果と一致している。さてもしこのピークが単一の格子間原子の移動によるものであれば振動数係数は原子の振動数 $\sim 10^{13} \text{sec}^{-1}$ 程度が期待されるが、実験値はこれに比較して小さい。その理由はなお明らかではない。

つぎに焼鈍実験について考察してみよう。まずわれわれの場合に温度の制御条件が良好でない点を考慮に入れても Bilger らの I_E ピークの焼鈍特性すなわち二次反応、平均ジャンプ数 190 に比較すればわれわれの場合に 215°C 30 min の焼鈍によってもなお残存しており、このことは、焼鈍による消滅過程が純鉄に比較してかなり相違し、何らかの不純物原子の影響が大きいことを示している。考え得る一つの説明は格子間原子がその移動の過程で Nb または B 等の不純物原子に一時的に捕えられることである。これらの詳細についてはなお今後の検討が必要である。

170°K 以外のピークについては、まず 100°K 付近にあるピークについても同様に周波数依存性があることからやはり緩和型ピークであると思われる。その活性化エネルギーは表-3 に示すように 0.09 eV であった。このピークは Bilger らおよび Dautreppe らのデータにはみられない。これはわれわれのピーク温度を周波数 1 c/sec の場合に外挿すれば 40°K が得られるので彼等の 77°K 照射の際には照射中に消失しており現われなかったものと考えられる。電気抵抗の回復過程におけるステージ I_B 等に相当するものすなわち、closed pair の recombination に関連するものかもしれない。また不純物の影響についても検討する必要がある。

つぎに 200°K 以上にあらわれたピークについては、これらが再現性に乏しいことから、不純物の影響も大きいと考えられ、現在までのところ説明するのは困難である。

以上のように本実験においては、B をドーピングした試料について格子間原子の移動によると推定されるピークが計測されたことは一つの収穫であるが、これを結論するためにはさらに不純物原子の影響について追求されねばならない。たとえば B^{10} を利用して不純物の量を少なくすることなどの方法が考えられる。さらに格子間原子の構造の追求については単結晶試料について方位依存性を測定しなければならないが、これらは今後に残された課題である。

5. 結 語

京大原子炉低温照射装置を利用し、Fe-B 合金の内部摩擦が測定された。まずループ外内耗測定については周波数 260 c/sec で 170°K に安定な緩和ピークが存在し、その活性化エネルギーは 0.28 ± 0.01 eV であることがわかった。これは Grenoble グループが求めた 1 c/sec での 126°K のピーク I_E に対応しており、これは彼等によれば格子間原子の移動によるものであると推論されている。なお不純物

原子の影響の問題, さらに緩和機構の結晶方位依存性の問題については, 今後の研究に残されている。なおその他ピークについては, より低温側および高温側にピークが認められたが, これらはなお再現性に乏しく, 今後の研究に残されている。つぎに, ループ内内耗測定については, 11°K よりの内耗の焼鈍曲線が計測され十分な精度が得られることが示された。ボロンを加えたための照射欠陥の増加については電気抵抗の計測からもたしかめられた。

最後に本研究の遂行にあたって種々御協力および貴重な御討論をいただいた京大低温照射共同研究班の方々, および, 九州大学応用力学研究所の七森洋司技官, 岡崎広実技官に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Jhonson, R. A., Phys. Rev. A134, 1964, p.1329.
- 2) Moser, P., Mem. Sci. Rev. Met. 63, 1966, p.343 and 431.
- 3) Bilger, H., Hivert, H., Verdone, J., Leveque, J. L. and Soulie, J. C., Preprint Jülich Conf. Point Defects in Metals, 1969, p.751.
- 4) Nihoul, J., *Vacancies and Interstitials in Metals*, Seeger, A., Ed., North-Holland, 1970, p. 839.
- 5) DiCarlo, J. A., Snead, C. L., Goland, A. N.: Phys. Rev., 178, 1969, p. 1059.
- 6) Kitajima, K. et al., Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ., 3, 1970, p.198.
- 7) Kitajima, K., Koiwa, M., Futagami, K., Yoshida, H., Ann. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ., 3, 1970, p.205.
- 8) Shibata, T., Iwata, S., Yoshida, H., Nakayama, M and Okada, M., Ann. Reports of Res. Reactor Inst. Kyoto Univ. 2, 1969, p. 89.
- 9) 柴田俊一他, KURRI-TR-69, 1969, p.1.
- 10) 長谷川正義, 岡本昌文, 日本金属学会誌, 30, 1966, p. 533.
- 11) Dautreppe, D., Hivert, V., Moser, P. and Salvi, A., Comptes rendus, 258, 1964, p.4539.

(昭和45年7月7日 受理)