

金属の照射損傷(ボイド)と陽電子消滅計測

蔵元, 英一
九州大学応用力学研究所 : 教授

竹中, 稔
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 九州大学応用力学研究所

北島, 一徳
九州大学応用力学研究所 : 教授

長谷川, 雅幸
東北大学金属材料研究所

<https://doi.org/10.15017/4743671>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 57, pp.429-446, 1982-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



金属の照射損傷（ボイド）と陽電子消滅計測

蔵 元 英 一* 竹 中 稔†
北 島 一 徳‡ 長谷川 雅 幸§

概 要

純鉄試料に高温で種々の粒子線（電子，プロトン，Ni イオン，中性子）による重照射を行いボイドの発生，生長を観察した。著しい特徴は粒子の種類によってボイドの発生までの潜伏ドーズが異なること，又発生する温度域が異なることである。これは単純なボイド核発生のモデルでは説明が困難であり，カスケードの効果を直接取り入れて初めて可能になった。このような解析は核融合炉材料開発で問題になっている照射のシミュレーション則の確立に不可欠である。ボイドの形成過程の解析にとって原子空孔の移動エネルギーは最も重要なデータの一つであるが，ステンレス鋼を低温電子線照射しその等時焼鈍過程を陽電子消滅寿命測定法により追跡し空孔の移動開始温度を 250°C と決定することに成功した。又陽電子消滅法はボイドの表面状態の良い検査手段であることが中性子照射したニオブにつき判明した。400 appm ほど酸素を含んだニオブのボイドは極端に狭い角相関曲線を与えることがわかり焼鈍効果，測定温度効果等が調べられた。狭い幅はポジトロニウムの形成によるものと解釈される。ボイドの表面のポテンシャルの状態をポジトロニウム形成の関係について議論された。

Key words: Iron, Niobium, Stainless steel, Electron irradiation, Ni ion irradiation, Proton irradiation, Neutron irradiation, Positron lifetime, Positron annihilation angular correlation, Positronium, Void, Vacancy.

1. は じ め に

金属の照射損傷は固体物理学の一分野として長い歴史を持つが，学問的に興味があるのみならず，照射環境で使われる材料の劣化およびその対策，改良という実用上の重要な問題と直結している。特に最近の増殖炉，核融合炉用材料のように苛酷な照射環境下で使用される材料の開発には基礎過程の理解が不可欠である。本稿では最近行われた純鉄についての高温重照射によるボイドの発生と，照射粒子の種類による違いについての理論的解釈について述べる。次に陽電子消滅計測法をボイド及び原子空孔の観察に応用した結果を316ステンレス中の空孔の場合と Nb 中のボイドの場合について述べる。陽電子消

* 九州大学助教授，応用力学研究所

† 九州大学技官，応用力学研究所

‡ 九州大学教授，応用力学研究所

§ 東北大学助手，金属材料研究所大洗施設

減計測法は空孔タイプの欠陥のみの情報を選択的に与えてくれるユニークな格子欠陥の研究手段として最近10年間にめざましい成果をあげてきている。特に鉄中の空孔の移動温度が室温以下であることを立証する上で最も重要な働きをした³⁾。現在核融合炉用材料として最も力を注いで研究されているのが316ステンレス鋼であるが、ボイドスウェーリングのデータを解析するのに必要な原子空孔移動度のデータはこれまでほとんど出されていない。又最近ボイド表面への合金元素の照射下偏析がボイド発生生長に影響を及ぼす点で注目を浴びてきているが陽電子消滅計測法はこの現象に対してもボイド内表面の情報を持ち来たらすという点で有効な手段となりつつある。酸素や炭素を微量に含むニオブやバナジウムで最近見出されている陽電子消滅角相関曲線の異常、ポジトロニウムの形成は非常に興味のある現象である³⁾⁴⁾。

2. ボイド形成の照射粒子依存性

図1、図2に純鉄を種々の粒子で高温重照射した時のボイドスウェーリング曲線、及びその温度依存性を示す。実験の詳細は文献⁵⁾を参照のこと。ボイド形成の潜伏ドーズ (incubation dose) は中性子(JMTR)、プロトン (1 MeV) 等では短いが電子線 (1.25 MeV), Ni イオン (4 MeV) の順に長くなる。又温度依存性で特徴的なことは電子線照射と Ni イオン照射ではピーク温度が 100°C も異なっていることである。この原因についてはカスケード・コラプス (cascade collapse) が重要な役割を

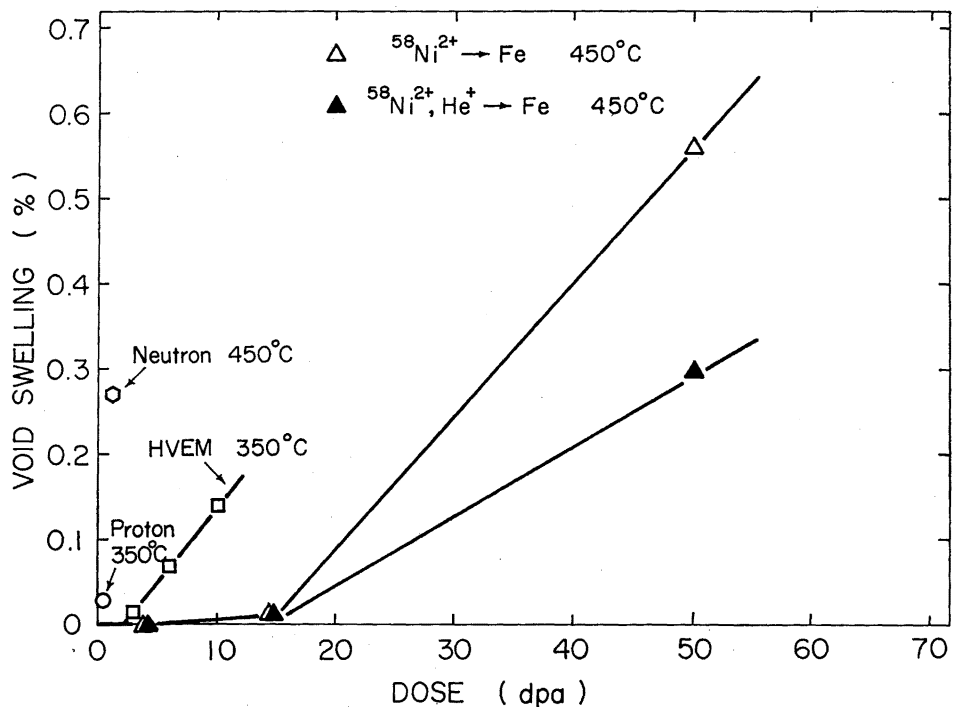


図1 種々の粒子により照射された純鉄のボイドスウェーリングのドーズ依存性

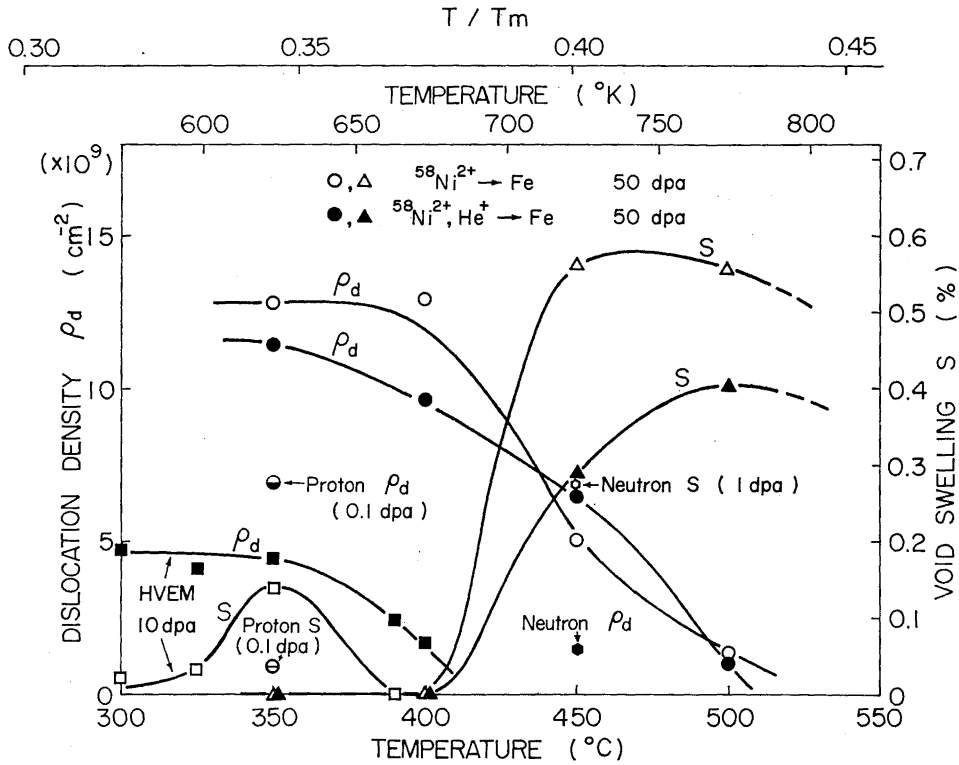


図 2 種々の粒子により照射された純鉄のボイドスウェーリングの温度依存性

果しているとして以前に報告した⁵⁷⁾。本稿では潜伏ドーズの違いを説明するためにカスケードゆらぎの理論（北島による。文献⁶⁸⁾）を用いて計算した結果を報告する。図 3, 4 に時空間にランダムに発生するカスケードから流れてくる原子空孔、格子間原子のフラックスによってボイドの核発生速度がどのように増加するかをグラフに示す。損傷速度が遅い方が又温度が高い方が増加する割合は大きいことがわかる。 ϵ はカスケードコラプスによって空孔が失われる割合であり損傷速度が大きいほど影響を受けやすい。これは空孔と格子間原子の再結合率が高いために自由な空孔濃度の割合が少ないためである。ボイド発生 の潜伏ドーズがほぼ核発生速度の逆数に比例するとしてプロットしたのが図 5 である。実験の順番をほぼ再現していることがわかる。

3. 陽電子消滅寿命測定法と 316SS 中の空孔

前述の通り陽電子消滅計測法は原子空孔及びその集合体の挙動を調べるのに適している。核融合炉材料の第 1 候補である 316 ステンレススチール（市販）を低温で電子線照射（京大ライナック、28 MeV, $6 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$, 77°K）を行い、室温の陽電子消滅寿命測定を行った結果を図 6 に示す。非照射試料に比べ長寿命側にずれていることがわかる。これは照射によって導入された原子空孔によるものであり等時焼鈍によりスペクトルの変化を図 7 に示す。これを 3 成分解析した結果を図 8 に示すが、250°C 付近で

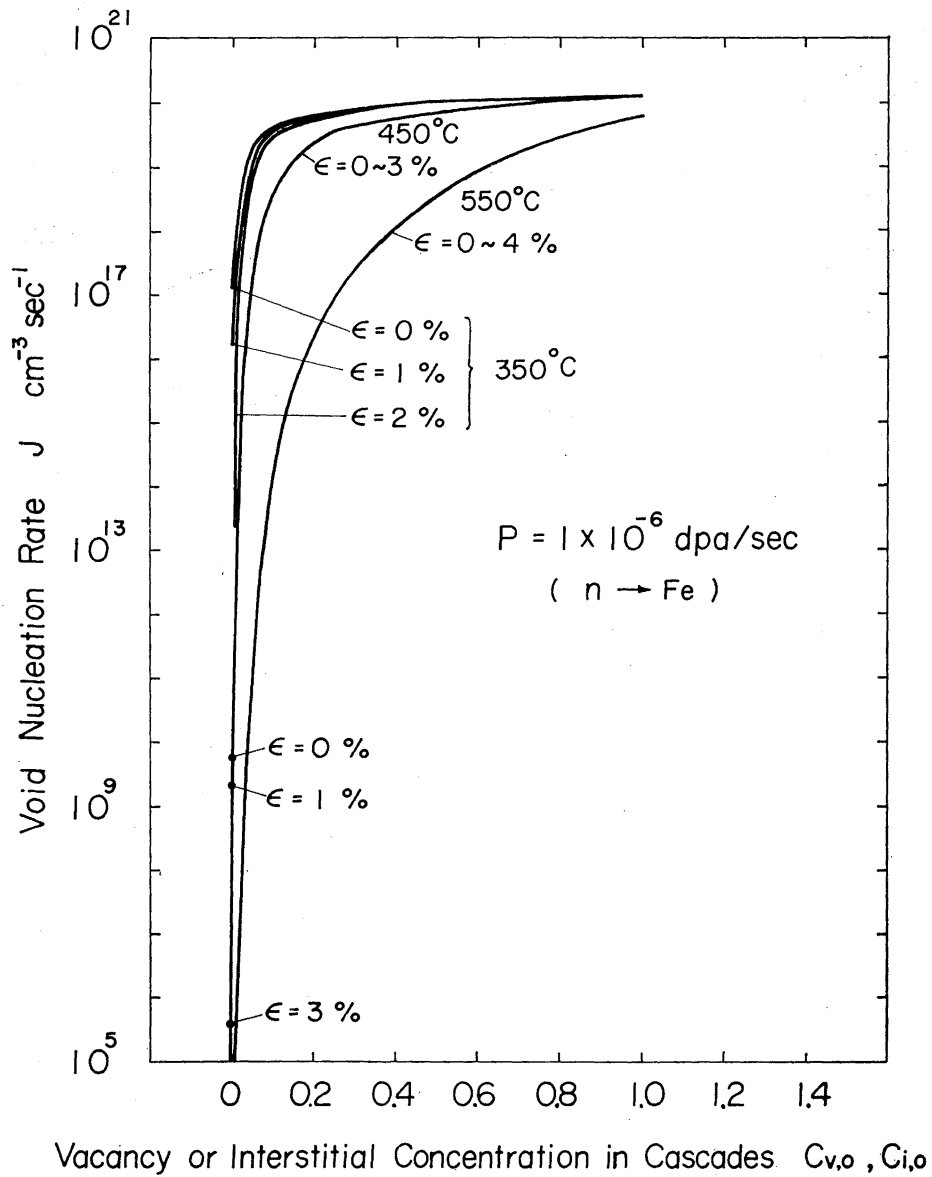


図 3 カスケードゆらぎ理論(北島による)を取り入れて計算した
ボイド核発生速度(低損傷速度の場合)

原子空孔の成分 (I_2) が減少しマトリックス成分 (I_1) が増加していることより、空孔はこの温度付近で移動を開始すると結論できる。この 316 SS は水素中で溶解して炭素量を減らした試料なので実用鋼そのままではこの値よりも若干高温側であると思われる。最近米国の核融合炉材料研究の ADIP 報告書によれば HFIR 照射の 316 SS ではボイドスウェリングの低温側のピークは 300°C 付近にあり、す

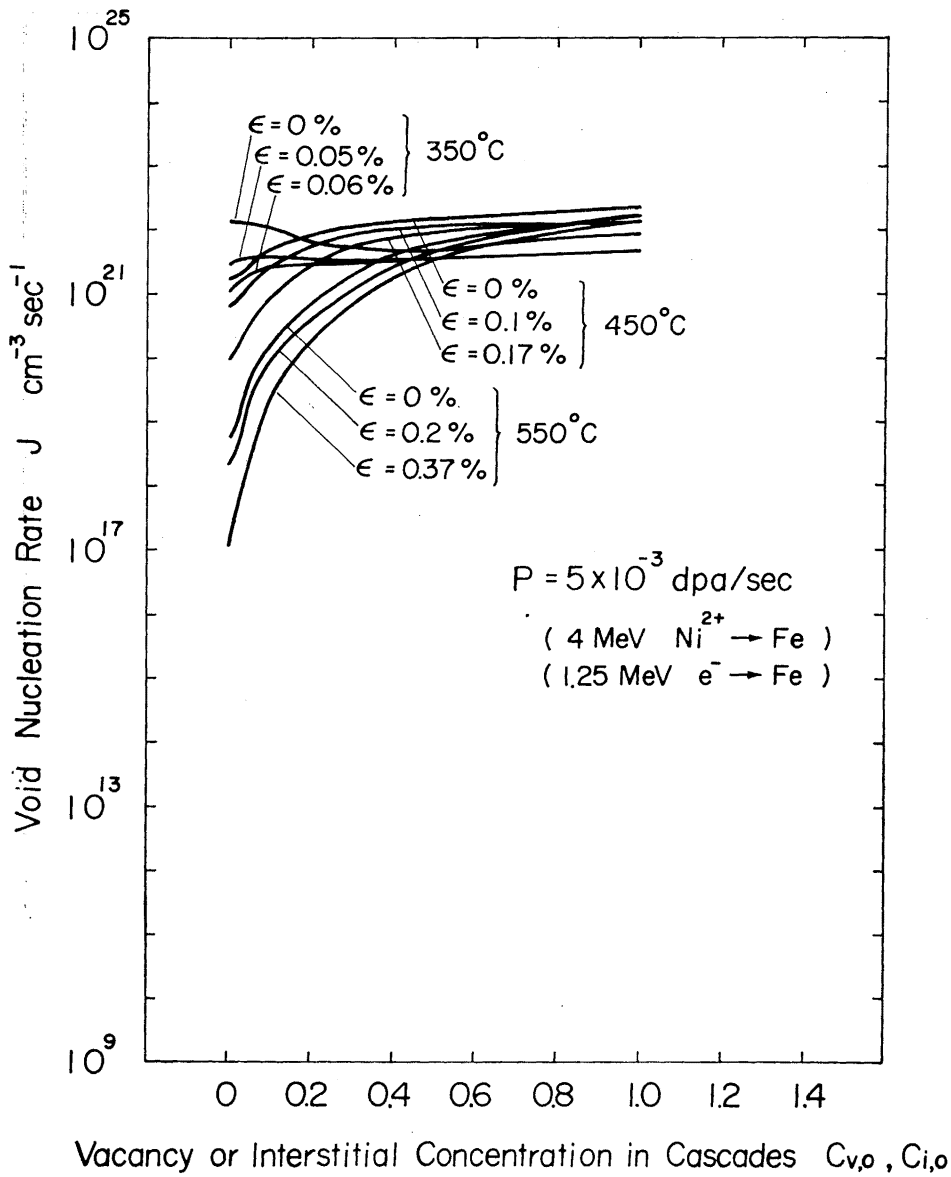


図 4 カスケードゆらぎ理論（北島による）を取り入れて計算した
ボイド核発生速度（高損傷速度の場合）

それは 100°C 付近まで広がっている。これは本陽電子寿命測定と矛盾するように見える。しかし HFIR 照射の場合にはヘリウムが発生するため（50 dpa で約 2500 appm）ボイドの核発生が著しく助長されるためと考えられる。

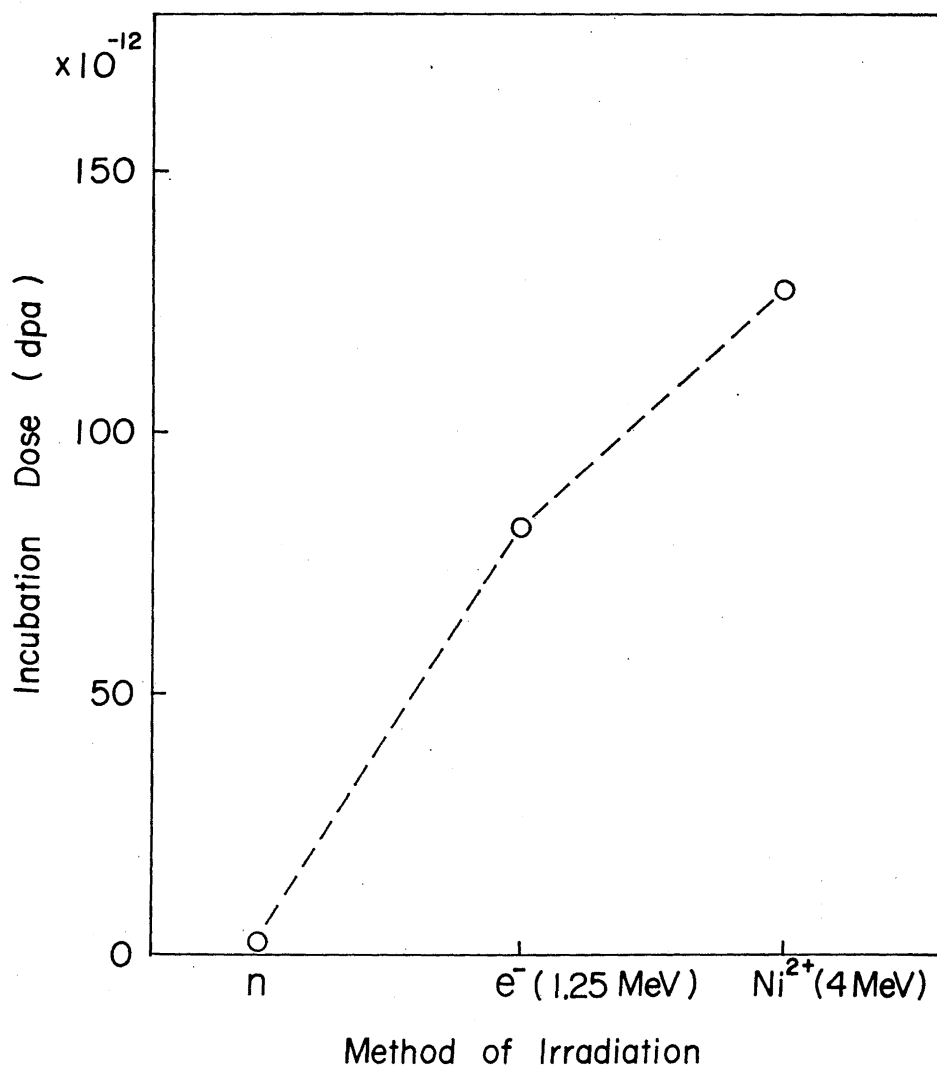


図 5 ボイド発生 の 潜伏ドーズの照射方法による違いの計算結果
(ボイド核発生速度の単なる逆数をプロットした)

4. ニオブ中のボイドとポジトロニウム

JMTR で約 1 dpa 照射されたニオブ中のボイドは陽電子消滅角相関曲線にきわめて著しい特徴を示すことが見出されたので下に記す。但しこのニオブは純ニオブではなく酸素を約 400 appm 含んでいる。比較的高純度の試料を照射した際には以前の報告⁹⁾に記したように特別異常な現象は見つからなかった。まず図9に非照射ニオブの角相関曲線を示す。これを 450°C で 6×10^{20} n/cm² まで照射すると写真1に示すような小さなボイドが多数発生する。この状態の陽電子消滅角相関曲線を図10に示すが、その幅が極端に減少しているのがわかる。これほど大きな減少は金属では微粒子を別にして未だ見出さ

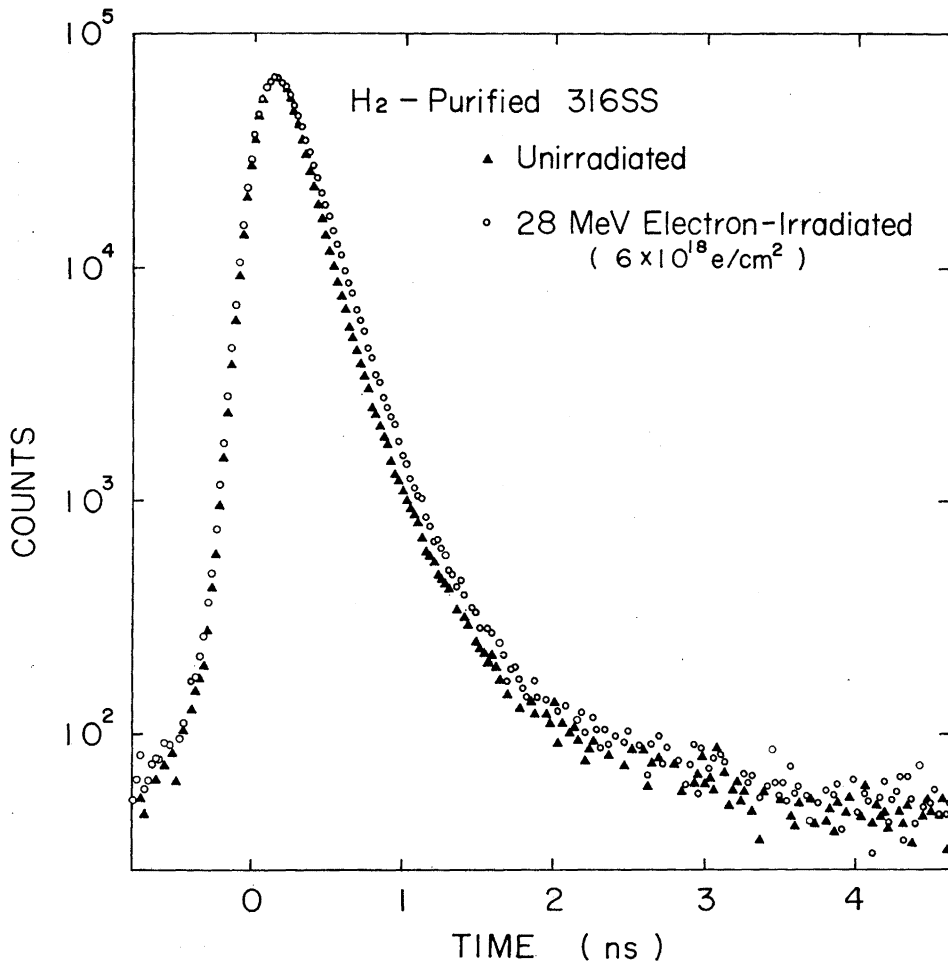


図 6 低温電子線照射された 316SS の陽電子消滅寿命スペクトル

れていなかった。金属以外ではしばしば観察されておりポジトロニウムの形成として解釈されている。ポジトロニウムとは陽電子と電子があたかも水素原子のようにペアを組んでいる状態である。さてこの状態のニオブを順次等時焼鈍していった時の角相関曲線の変化の様子を図 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 に示す。基底のガウス成分が減少していくが、1000°C 付近で急にもとの状態にもどることがわかる。表 1 に示すようにこの状態ではボイドの密度がかなり減っている。写真 2 に 1000°C 焼鈍後の電顕写真を示すがボイドの表面に恐らく酸化物と思われる黒いコントラストがついている。角相関曲線の幅がほとんど回復しているのはボイドの密度が減少したためと考えられる。基底のガウス成分はポジトロニウム以外の成分と考えられる。転位あるいはボイドでもポジトロニウムを形成しないで消滅する成分と考えられる。この成分は測定温度を下げると増加することが図 12 からわかる。

このようなポジトロニウムが観察された理由としてやはりボイドの表面に酸素が付着しておりそのた

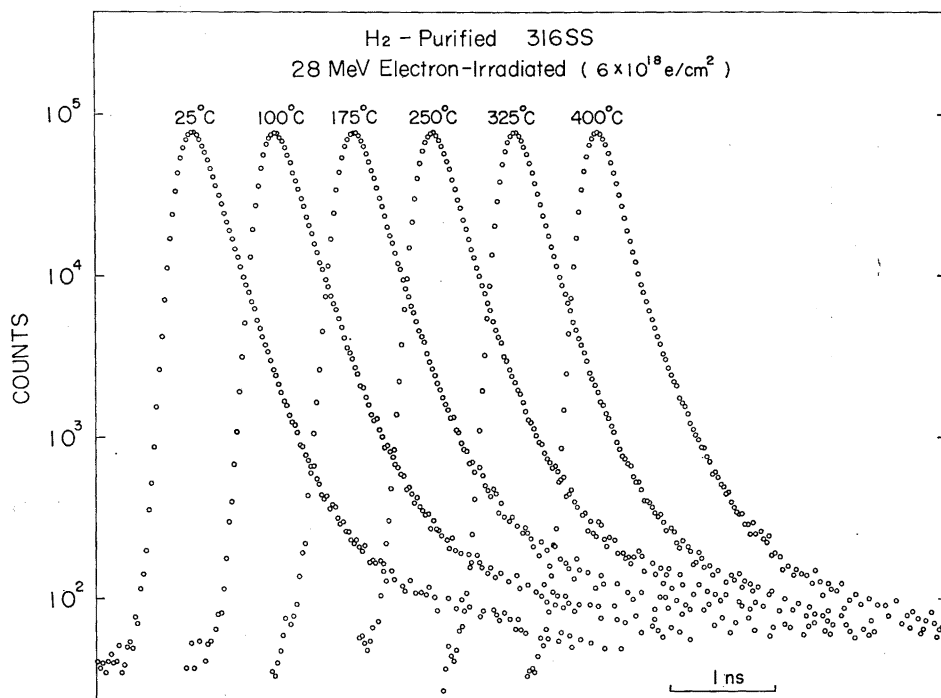


図 7 低温電子線照射された 316 SS の陽電子消滅寿命スペクトルの等時焼鈍による変化

めにポジトロニウム形成が促進されたと考えるのが妥当である。金属の表面には本来ポジトロンを捕獲するポテンシャルが存在すると考えられているが、酸素の付着によってこれが大きく変化し、恐らく浅くなりポジトロンがポジトロニウムとなってボイド内に飛び込む確率が著しく増加するということはあることである。さてポジトロニウムにはスピンの反平行のパラ・ポジトロニウムと平行のオルト・ポジトロニウムが1:3の割合で存在することが知られているが、このニオブ中のボイドの中のポジトロニウムは全部パラ・ポジトロニウムであることがエネルギースペクトルの測定から判明した。図18にそのスペクトルを示すがもしオルト・ポジトロニウムが存在すれば 3τ 消滅が観察されるはずである。しかし図18では照射前後で全く差がないので 3τ 消滅は生じていないと言わざるを得ない。この原因として考えられるのはポジトロニウムがボイド内壁の電子とスピンを頻りに交換し消滅寿命の短いパラ・ポジトロニウムのみが生じ 2τ のみを放出していると考えれば解釈がつく。ポジトロニウムはバナジウム(炭素、酸素を微量含む)でも最近見つかり今後その詳細な形成に関する研究が待たれる。

謝 辞

純鉄の電子線照射実験は九州大学超高压電子顕微鏡室にて行われた。電顕室各位に深く感謝の意を表します。又中性子照射はJMTRにて行われた。JMTR 利用施設各位に深く謝意を表します。

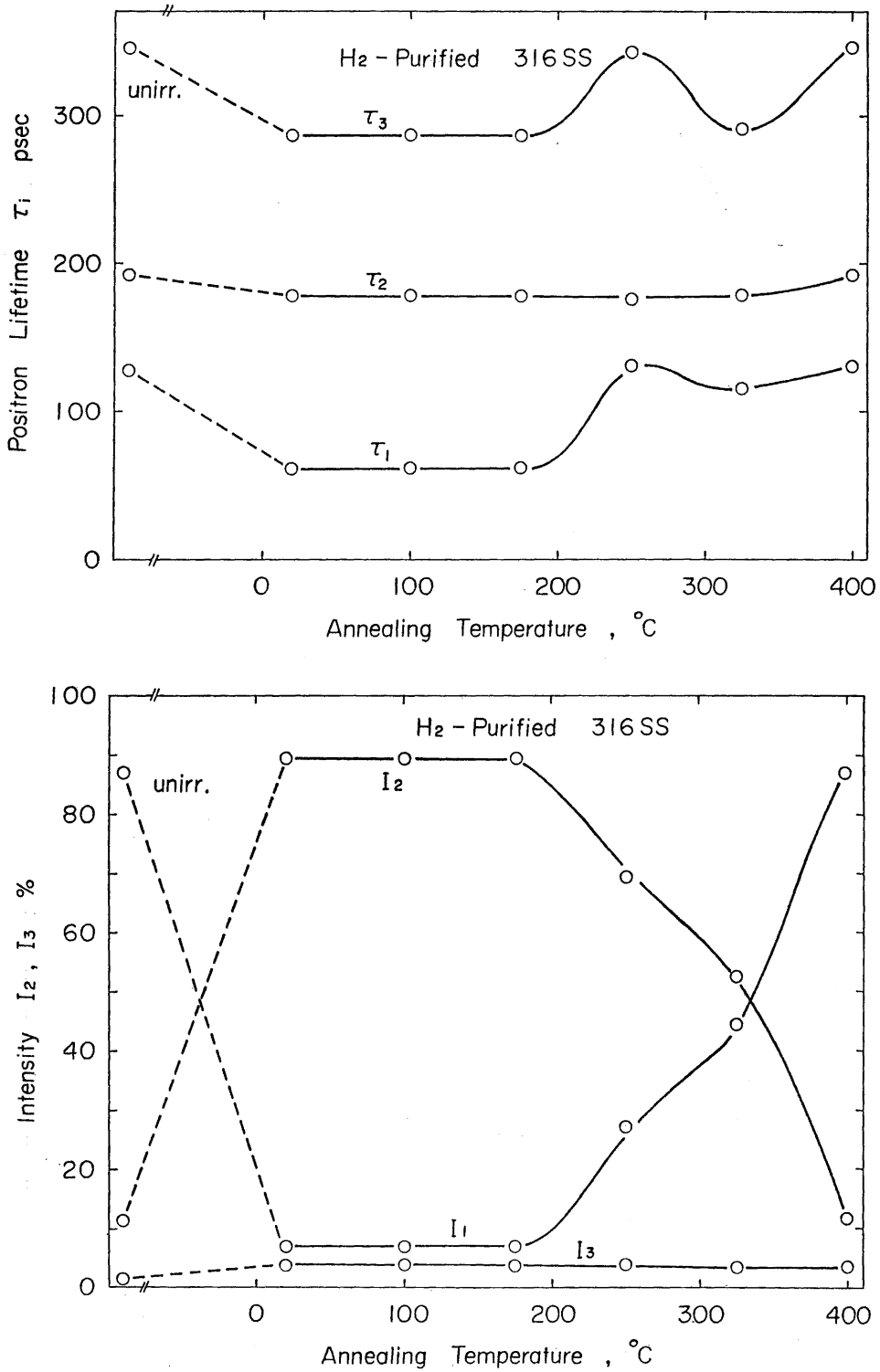


図 8 低温電子線照射された 316 SS の陽電子消滅寿命スペクトルの各成分の等時焼鈍による変化

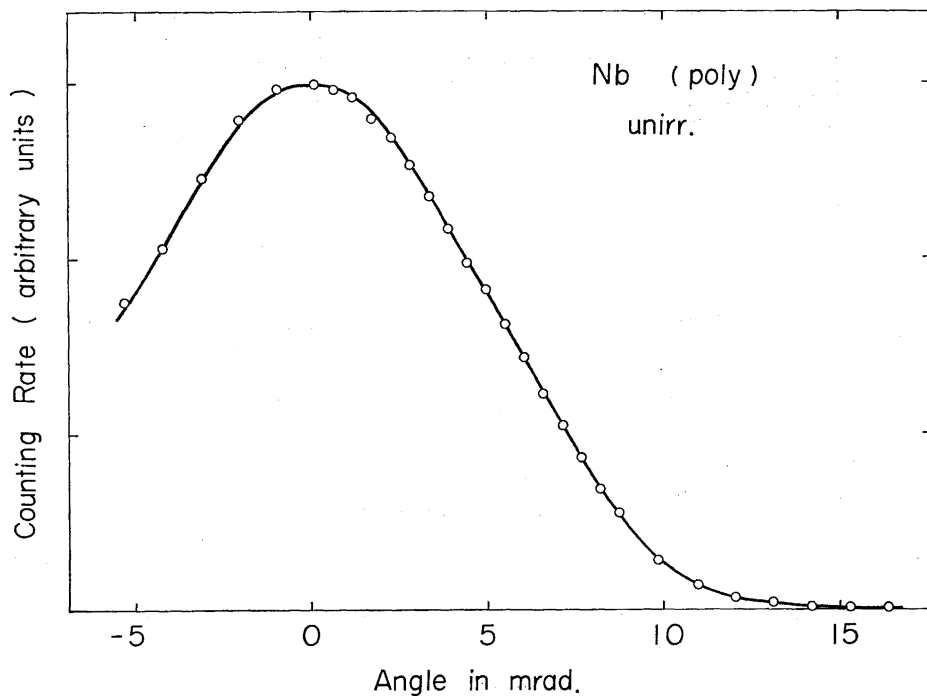


図 9 非照射ニオブの陽電子消滅角相関曲線

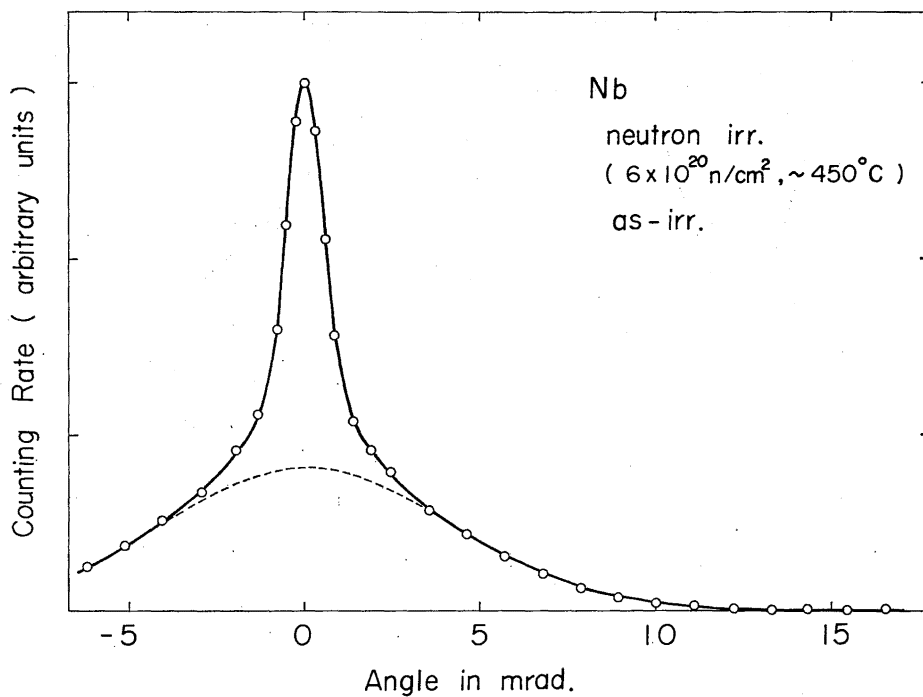


図 10 中性子照射されたニオブの陽電子消滅角相関曲線



写真1 中性子照射されたニオブ中のボイド
($9 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$, 450°C , $\times 156,000$)

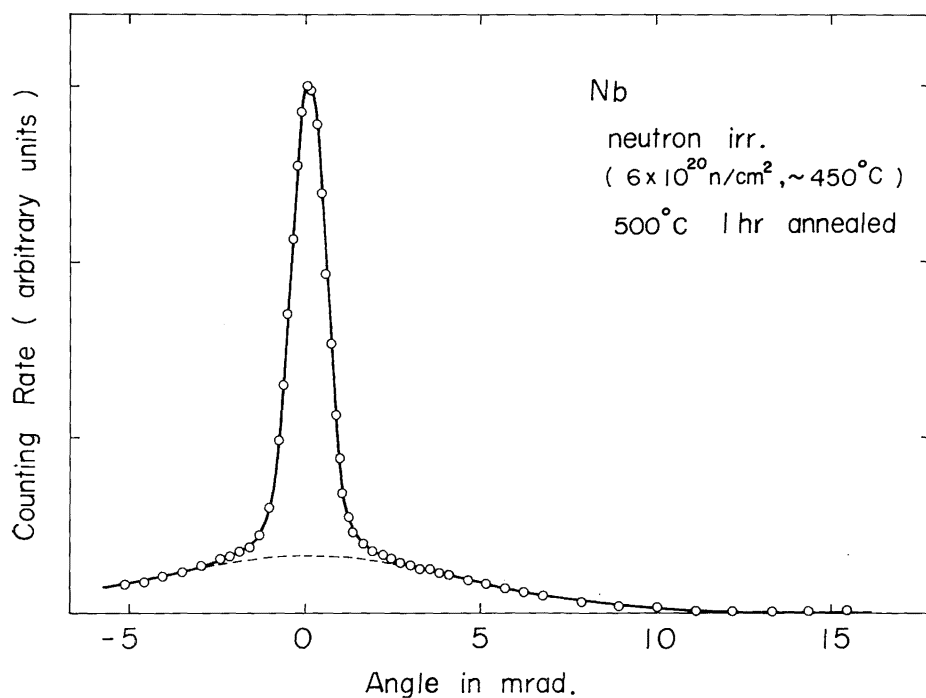


図 11 中性子照射されたニオブを 500°C 1 hr 焼鈍した後の陽電子消滅角相関曲線

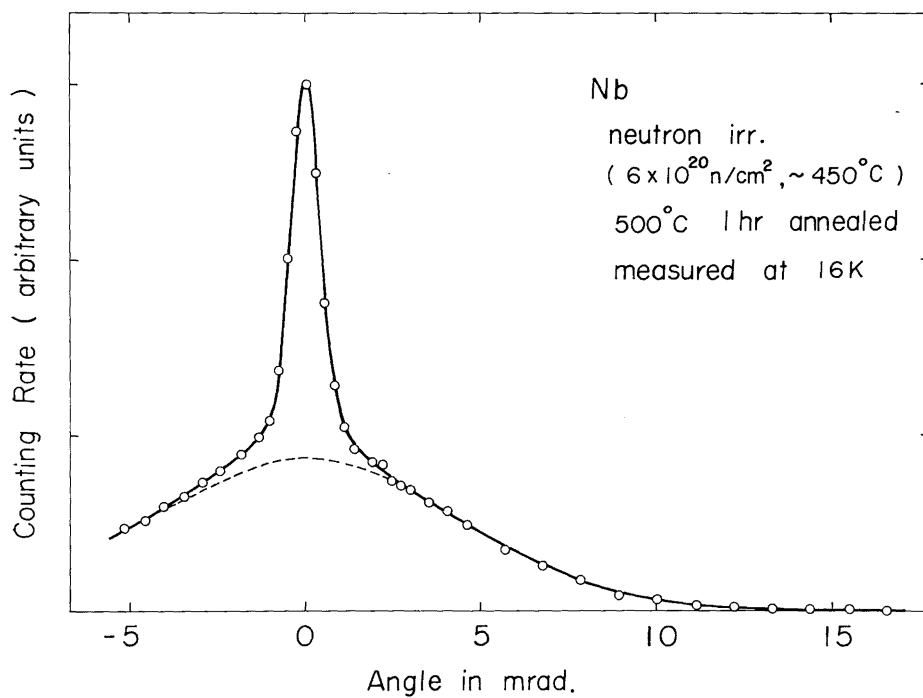


図 12 500°C 1 hr 焼鈍した試料を 16K で測定した時の陽電子消滅角相関曲線

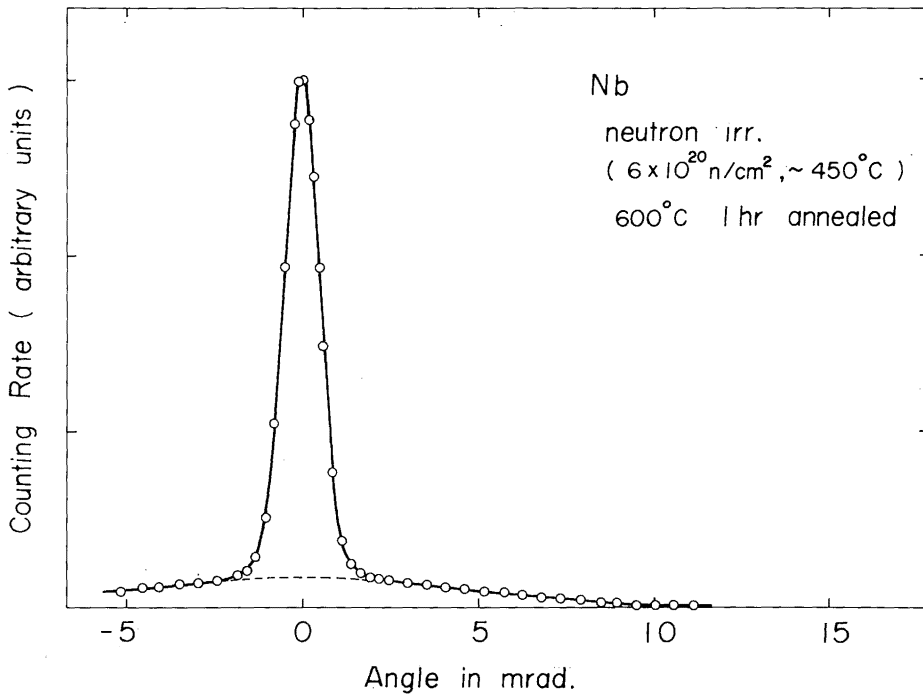


図 13 600°C 1 hr 焼鈍した後の陽電子消滅角相関曲線

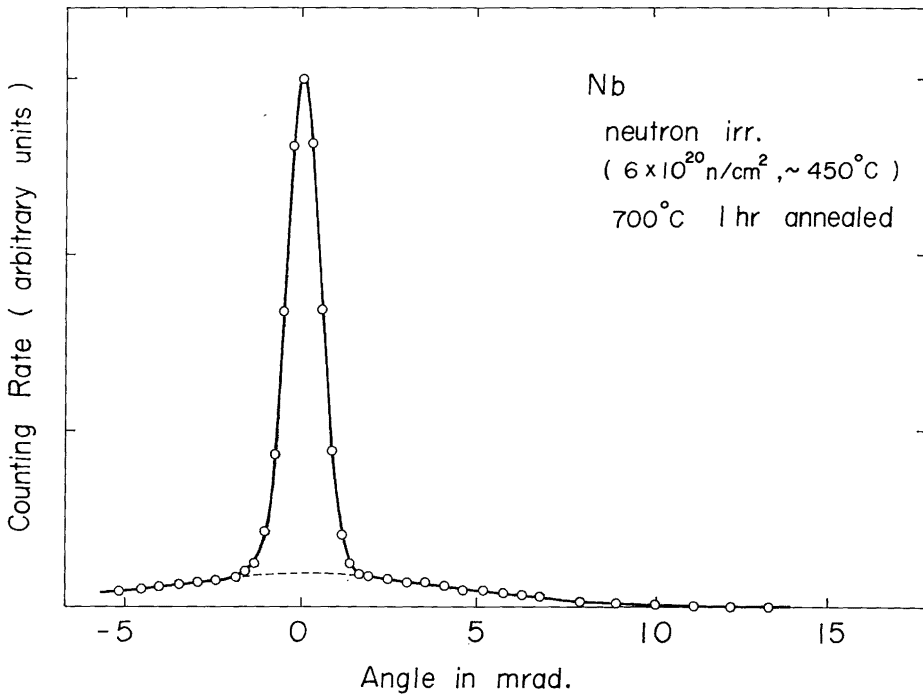


図 14 700°C 1 hr 焼鈍した後の陽電子消滅角相関曲線

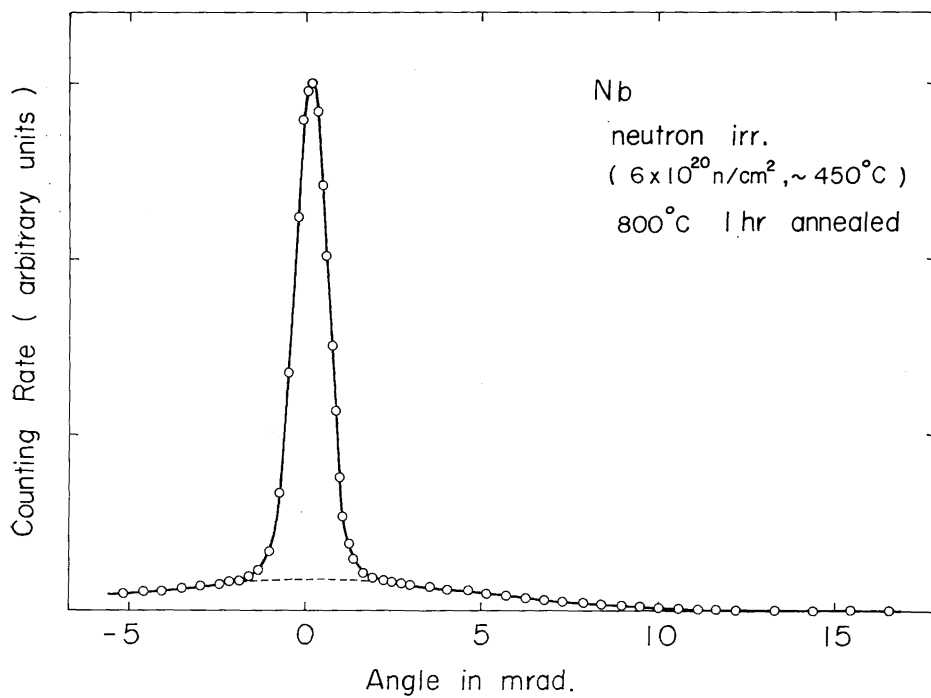


図 15 800°C 1 hr 焼鈍した後の陽電子消滅角相関曲線

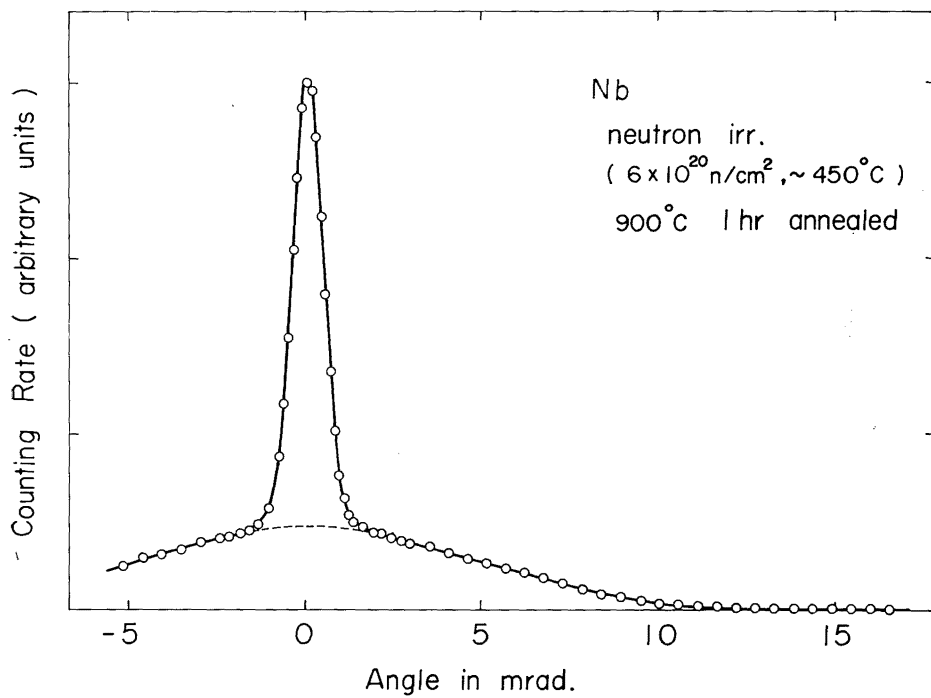


図 16 900°C 1 hr 焼鈍した後の陽電子消滅角相関曲線

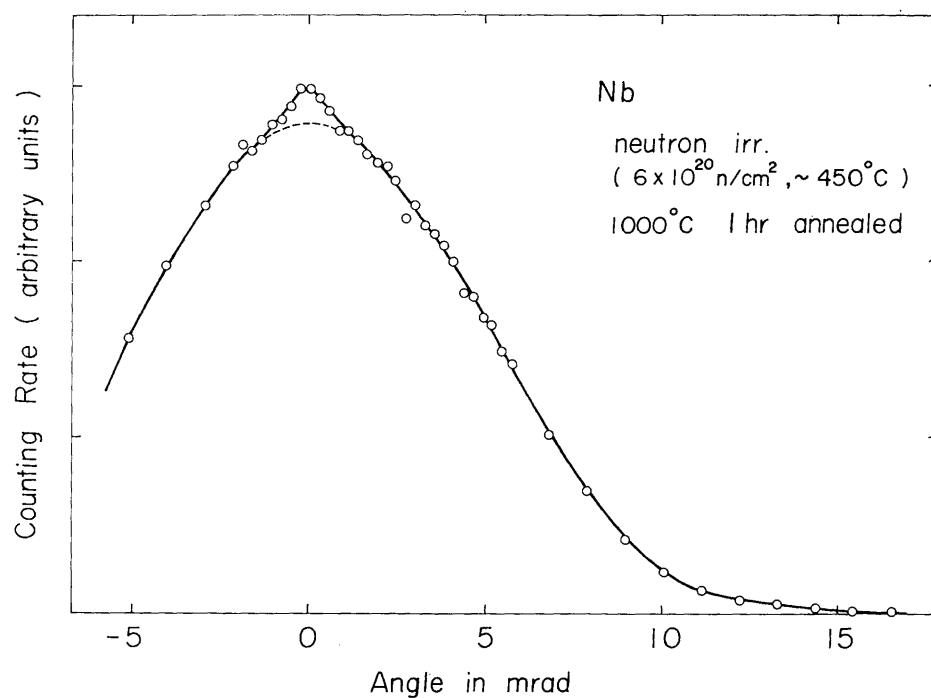


図 17 1000°C 1 hr 焼鈍した後の陽電子消滅角相関曲線

表 1 中性子照射されたニオブ中のミクロストラクチャーの焼鈍による変化

Nb (1028) 9×10^{20} n/cm ² 450°C irr.							
	Dislocation Loop Density (cm ⁻³)	Dislocation Loop Diameter (Å)	Dislocation Density (cm ⁻²)	Total Dislocation Density	Void Density (cm ⁻³)	Void Diameter (Å)	Void Swelling (%)
As-irr. .	1.0×10^{15}	400	0	7.5×10^9	9.0×10^{15}	80	0.24
500°C Ann. (1 hr)	1.2×10^{14}	200	0	7.5×10^8	9.0×10^{15}	65	0.13
600°C Ann.	1.2×10^{14}	175	0	6.6×10^8	9.0×10^{15}	65	0.13
700°C Ann.	1.2×10^{14}	267	0	1.0×10^9	9.0×10^{15}	65	0.13
800°C Ann.	1.0×10^{14}	467	0	1.5×10^9	9.0×10^{15}	65	0.13
900°C Ann.	2.0×10^{13}	667	4.0×10^8	8.0×10^8	6.0×10^{15}	65	0.09
1000°C Ann.	0	/	3.0×10^8	3.0×10^8	1.6×10^{15}	85*	0.05

* accompanied with strain contrast

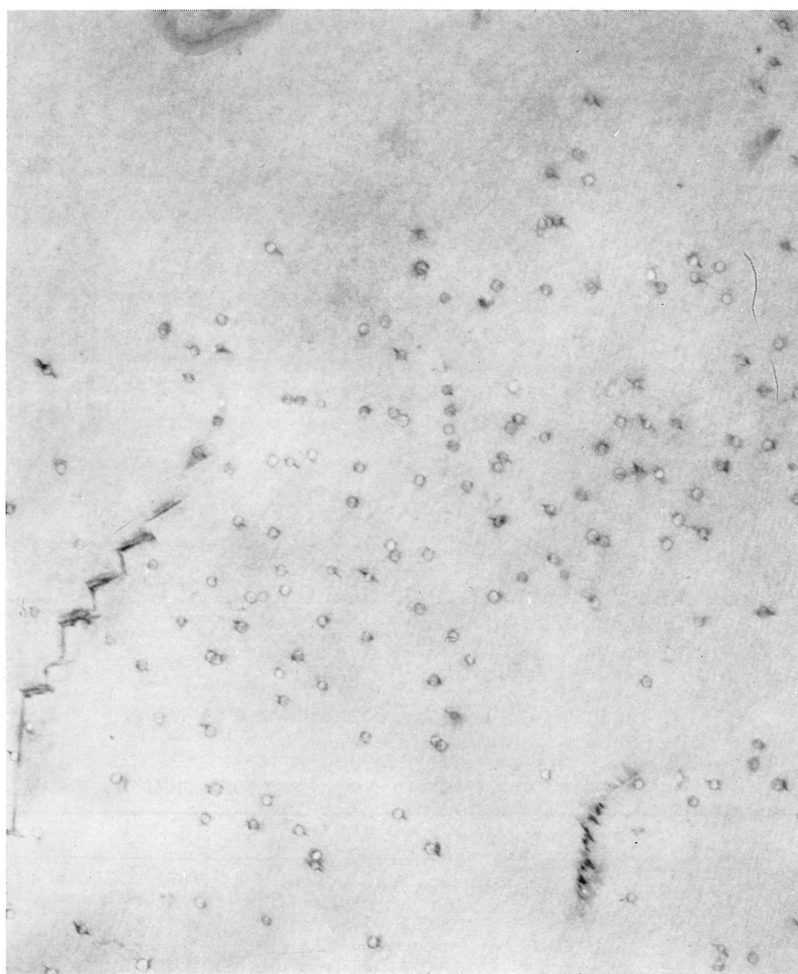


写真2 中性子照射されたニオブを 1000°C 1 hr 焼鈍した後のボイド (× 120,000)

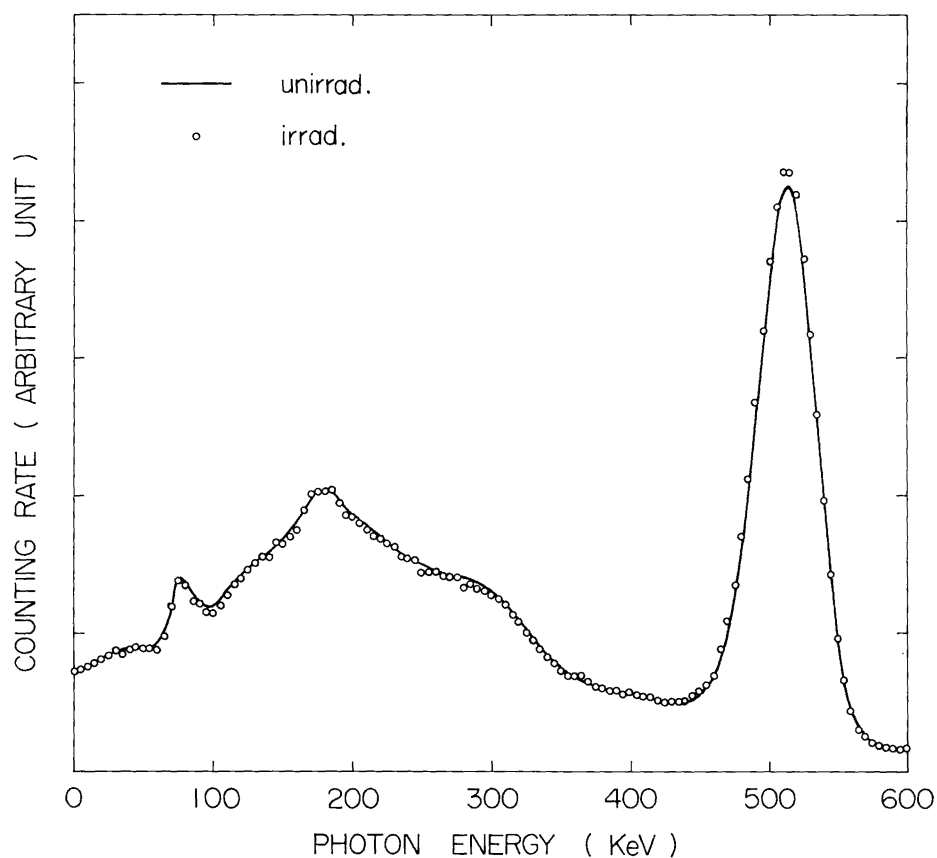


図 18 中性子照射されたニオブの陽電子消滅エネルギースペクトル

参 考 文 献

- 1) E. Kuramoto, K. Kitajima, M. Hasegawa and S. Koike: Studies of Vacancies in α -Iron by Positron Annihilation Technique, Proc. 5th Int. Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka, Japan (1979) 505-508.
- 2) P. Hautajarvi, J. Johansson, T. Judin, P. Moser, M. Puska, A. Vehanen and J. Ylikkaupila: Defect Studies in Iron by Positrons, Proc. 5th Int. Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka, Japan (1979) 737-740.
- 3) E. Kuramoto, K. Kitajima and M. Hasegawa: A New Positron State in Niobium Containing Voids, Phys. Lett. **86A** (1981) 311-314.
- 4) M. Hasegawa, E. Kuramoto, K. Kitajima, M. Hirabayashi, Y. Ito, T. Takeyama, H. Takahashi and S. Ohnuki: A New Positronium-like State in Voids in Neutron Irradiated Niobium and Vanadium, Proc. 6th Int. Conf. on Positron Annihilation, Arlington, USA (1982) in press.
- 5) E. Kuramoto, N. Yoshida, N. Tsukuda, K. Kitajima, N. H. Packan, M.B. Lewis and

- L. K. Mansur: Simulation Irradiation Studies on Iron, J. Nucl. Mat. **103 & 104** (1981) 1091-1096.
- 6) K. Kitajima, N. Yoshida and E. Kuramoto: Effects of Cascade on the Evolution of Irradiated Structure in Metas, J. Nucl. Mat. **103 & 104** (1981) 1355-1359.
- 7) E. Kuramoto, N. Yoshida, N. Tsukuda, K. Kitajima, N. H. Packan and L. K. Mansur: Rep. Res. Inst. Appl. Mech. Kyushu Univ. XXVIII (1981) 9-25.
- 8) K. Kitajima, E. Kuramoto and N. Yoshida: Correlation among Damage Structures Irradiated with Cascades of Various PKA Energy Spectra, J. Nucl. Mat. **108** (1982) in press.
- 9) E. Kuramoto, K. Kitajima and M. Hasegawa: Positron Annihilation Angular Correlation Measurements in Neutron-Irradiated Niobium and Niobium-3 wt% Zirconium, Rep. Res. Inst. Appl. Mech. Kyushu Univ. XXVI (1978) 1-10.

(昭和 57 年 5 月 31 日 受理)