

BCC金属の機械的性質におよぼす低温中性子照射効果

安部, 博信
九州大学応用力学研究所 : 助手

<https://doi.org/10.15017/4743681>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 57, pp.595-623, 1982-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



BCC 金属の機械的性質におよぼす低温中性子照射効果

安 部 博 信*

概 要

低温中性子照射 (5 K , $1\sim 3\times 10^{17}\text{ n/cm}^2$) した高純度鉄 および微量の炭素をドーピングした鉄単結晶, さらに高純度モリブデン単結晶を用いて, 4.2 K から 300 K の温度域での照射後の引張特性 およびこれにおよぼす焼鈍効果を 973 K までしらべた. 鉄および炭素を含む鉄では, 100 K 以下で大きな軟化を示すが温度の低下とともに軟化量は減少し, 20 K 以下では硬化に転じる. 照射後 120 K 以上の温度での焼鈍によって軟化は回復し, 200 K 以上から硬化がはじまり, 400 K 付近でピークに達し, 600 K 以上でほぼ回復する. また 400 K 付近の硬化は炭素を含む鉄の方が純鉄より硬化が顕著である. 一方モリブデンでは 77 K で長時間焼鈍後も大きな軟化がおこり, 500 K 以上で硬化に転じることが明らかになった. これらの結果から照射軟化および照射硬化の機構について, 鉄とモリブデン中の格子欠陥の特性を考慮して, らせん転位と照射欠陥またはそのクラスターとの相互作用の立場から議論した.

Key words: Iron, Molybdenum, High-purity, Neutron irradiation, Radiation softening, Radiation hardening, Screw dislocation, Point defect, Point defect cluster.

1. 序 説

BCC 金属を原子炉温度 ($\sim 100^\circ\text{C}$) で中性子照射後のその機械的性質におよぼす照射効果の研究の歴史は古く, 1950 年代にまでさかのぼることができる. それは鉄鋼が原子炉の圧力容器材であったのでその安全性の立場から実用的な研究が必要であったからである¹⁾. また鉄鋼以外の BCC 金属においても, その高融点, 高強度という特性に注目して, モリブデンとタングステン²⁾ やニオブ³⁾ についての研究もはやくからはじめられている. さらに近年, フェライト鋼が現実核融合炉材の候補材として有望視されており, 他の BCC 金属も将来の原子炉材としての可能性もなお残っている. したがって BCC 金属の照射効果の研究の重要性は現在でもひきつがれている.

BCC 金属の照射効果の特徴の一つに, 照射により DBTT (延性-脆性遷移温度) の上昇, いわゆる照射脆化という現象がある. 照射脆化は, 照射により材料中にできた照射欠陥および欠陥クラスターによって生じることは明らかであるが, 脆化の機構は現在でもまだ十分に理解されていない⁴⁾. しかし照射による流動応力の増加, すなわち照射硬化が照射脆化の主な原因であることも明らかである⁵⁾⁶⁾.

*九州大学助手, 応用力学研究所 (北島一徳紹介)

したがって照射硬化機構の解明が照射脆化機構を理解する上で必要となる。鉄の照射硬化について、McRickard と Chow⁷⁾ および Ohr⁸⁾ らによってえられた結果は次のようになる。室温以下 ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) で照射すると硬化は少なく、それは室温以上の照射後焼鈍によって生じる。また鉄中に固溶した格子間不純物原子 (窒素, 炭素) が著しく硬化に影響をおよぼす。したがって室温以上で照射欠陥およびそのクラスターと格子間不純物原子との複合体の形成が硬化を生じると推察されるがその詳細については鉄の純度にも問題があり、まだ十分に理解されていない。このような状況から格子間不純物の少ない鉄単結晶を用いた Kitajima⁹⁾ および Diehl ら¹⁰⁾ の照射硬化機構についての基礎的な研究がはじめられた。

鉄の照射硬化機構が十分に理解されていない理由は次の二つの点にある。一つは近年まで非照射鉄本来の塑性機構の理解が不十分だったことである。一般の BCC 金属と同様に鉄についても微量の固溶格子間不純物原子が存在しても塑性に著しい影響をおよぼす。鉄の低温での高い降伏応力と急激な温度依存性について、これが鉄自身の塑性なのか固溶した格子間不純物原子の影響によるものであるか長く議論されてきたのはその代表的な例である。しかし現在では、試料製作技術の進歩による高純度試料の作製および大型計算機を利用した計算機シミュレーションによって研究が進展し、鉄本来の性質であることが確立されつつある¹¹⁾¹²⁾。

もう一つは、中性子照射したときに試料がうける照射損傷の詳細についての知識の不足にある。低エネルギー電子線照射では単純なフレンケル対が均一に分布していることがわかっているが、この場合には照射硬化は起らない。したがって照射欠陥クラスターが硬化に寄与しているのは明らかである。しかし硬化をひき起こす欠陥クラスターの大きさは小さく電子顕微鏡の分解能以下で直接観察できない。特に鉄の場合、他の BCC 金属で通常電子顕微鏡で見える大きさになるまでの中性子量 ($\sim 10^{18} \text{ n/cm}^2$) では観測できないで、 10^{19} n/cm^2 以上ではじめて観察できるという特殊な事情がある¹³⁾¹⁴⁾。

以上のことから我々は鉄の照射硬化機構を基礎的にとらえるためにまず高純度単結晶を用いて、照射欠陥と強い相互作用する鉄中の不純物原子 (特に格子間不純物原子) の影響を分離して、問題を単純化する必要がある。一方、原子炉照射温度では、鉄中の自己格子間原子¹⁵⁾、原子空孔¹⁶⁾¹⁷⁾、窒素¹⁸⁾ や炭素¹⁸⁾ などの格子間不純物原子のすべてが、すでに移動をはじめていることが明らかになっている。したがって照射硬化機構をしらべるためにはそれらが移動をはじめる温度以下で照射し、徐々に焼鈍温度を上げて機械的性質をしらべて、照射欠陥の分布状態をとらえておくことが重要である。さらに格子間不純物原子として微量の炭素をドーピングした鉄についても、純鉄と比較することにより、照射硬化におよぼす炭素原子の影響をしらべた。鉄は他の BCC 金属と異なり、回復のステージ I が 100 K 以上と高い。つまり格子間不純物原子濃度を比較的容易にコントロールすることができるので実験的な面から都合がよい。一般に鉄以外の BCC 金属のうち VA 族 (バナジウム, ニオブ, タンタル) では格子間不純物の除去が困難である。その結果それらと照射欠陥およびそのクラスターとの複合体を形成し、照射硬化を生じることが報告されている¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾。

我々は鉄と比較するために、BCC 金属のうちからモリブデンを選んだ。その理由はモリブデンが VIA 族でタングステンとともに融点が高く、格子間不純物原子の固溶限が VA 族にくらべて低いので高

純度化が容易であるからである。したがってモリブデンについては、非照射モリブデンの塑性²³⁾²⁴⁾²⁵⁾のほか照射欠陥の回復²⁶⁾²⁷⁾および照射硬化の研究²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾も多く、電顕観察の実験から³¹⁾³²⁾、鉄で不足している欠陥クラスターに関する情報をえることができる。しかしモリブデンの自己格子間原子の移動温度は低く (~ 40 K)²⁶⁾²⁷⁾、低温で照射しても、鉄と同様にステージ I 以下の温度での機械的性質をしらべるには、液体ヘリウムクライオマタット中での測定が必要なので実験的には容易ではない。したがって本研究では照射して 77 K で長時間焼鈍後の高純度モリブデン単結晶の機械的性質がしらべられた。

2. 実験方法

1で述べたように、BCC 金属の機械的性質は、微量の不純物原子の存在により著しく影響を受ける。したがって、照射硬化の機構を理解するためには、高純度試料を用いて、照射欠陥が移動しはじめる温度以下で照射を行なうことが必要である。

2-1. 高純度鉄単結晶の製作

鉄の高純度化は、近年著しく進歩してきたが、その中で代表的な例として、次の二つを挙げることができる。一つは、Isshiki と Igaki による陰イオン交換分離を利用して鉄中の金属不純物原子を選択的に除去した例で、彼らは残留抵抗比 (RRR) が 10,000 以上という極めて純度の高い鉄を得ることに成功している。従来、鉄は BCC 金属の中でも、高純度化が困難であるとされていたが、これにより、モリブデン、タンタル程度の RRR 値が得られるようになった。Isshiki らの方法では、鉄素材として、再電解鉄を用いており、素材の純度の如何に拘らず、高純度化が可能であることに特長がある。しかし精製過程が複雑であることから、一般的な鉄の精製手段とは、現在のところなっていない。一方、Takaki と Kimura は、超高真空中電子ビーム帯溶解精製により、RRR 値が 6,000 以上の高純度鉄を得たことを報告している。この方法はすべての BCC 金属の高純度化に用いられており、手軽であるという利点はあるが、高純度化は素材に含まれる金属不純物量に強く依存し、帯溶解精製により除去できない不純物（鉄の場合はニッケル、コバルト、マンガンなど）が少ない素材を選ばなければ精製効果は期待できない。

我々は金属不純物量が少ない MRC の MARZ grade 鉄を素材として、湿水素、および乾水素中、高周波帯溶解精製して、鉄中に含まれる炭素、窒素、酸素を十分除去した後、高真空中（最終パス時の溶解中の真空度が $\sim 10^{-6}$ Torr）で電子ビーム帯溶解精製した。このようにして得られた鉄を冷間圧延、線引き後、湿水素、乾水素中熱処理した後の RRR 値は 3,000 $\sim$ 4,000 であり、ほぼ Takaki らの JM鉄を素材とした超高真空中電子ビーム帯溶解精製鉄の RRR 値に近い。

鉄単結晶は歪一焼鈍法により得ることができる。通常の純度の鉄（電解鉄、再電解鉄などのように金属不純物量の多い素材）を用いて単結晶化することは比較的容易である。しかし鉄の純度が増すにつれて、大きな鉄単結晶を得ることが困難になる。我々は極めて純度の高い鉄素材を用いて大きな単結晶を得ることに成功した。まず液体アンモニアをドライアイス温度まで冷却して、その中を通して水素中で試料を焼鈍して窒素を固溶させる。固溶窒素量には最適条件があり、水素の流量と焼鈍温度の二

つをパラメーターとして、試料表面および試料中の結晶粒の大きさを均一にすることが重要である。我々はこのようにして、 $0.2\sim 1\text{ mm}\phi$ で長さが 20 cm もの単結晶を得ることができた。このようにして得られた単結晶丸棒のうちの一部を滲炭した。滲炭方法はドライアイス温度に冷却したノルマル・ヘプタン中を通過させた水素雰囲気中で焼鈍した。さらに高純度アルゴンガス中で 750°C で均一処理をして氷水中に焼入れした。固溶炭素量は液体窒素温度での電気抵抗率の増加量を測定し、Swarz ら³⁵⁾ の鉄中の $1\text{ at.}\%$ の炭素の電気抵抗率寄与量 $6\mu\Omega\text{cm}$ を使って計算した。

2-2. 高純度モリブデン単結晶の製作

高純度モリブデン単結晶は、超高真空中帯溶解精製して得られる。モリブデンは融点が高いので溶解中に沸点の低い金属不純物は蒸発し、また VIA 族の一般的な性質である格子間不純物原子の固溶限が小さいということがその理由である。しかしこの方法ではタングステンは除去できず炭素の除去は困難であるとされている³⁶⁾。したがって我々は素材中に含まれるタングステン量が出来るだけ少ない JM 社製焼結モリブデンを素材として選んだ。さらに炭素量を減少させるため、 10^{-4} Torr 程度の高純度水素ガスをリークさせながら電子ビーム帯溶解精製した。このようにして得られたモリブデン単結晶の RRR 値は 6,200 まで達し、鉄の場合の Isshiki らの用いた方法と同様な化学的にタングステンを除去してえられたモリブデン (RRR $\sim 80,000$)³⁷⁾ にはおおよばないまでも、Capp ら³⁶⁾ の RRR 値 $\sim 9,000$ および Suezawa と Kimura³⁸⁾ らの RRR 値が $\sim 8,000$ とほぼ同程度まで純度を上げることができた。

2-3. 中性子照射

照射は日本原子力研究所 JRR-3 炉 LHTL (Liquid Helium Temperature Loop) で行ない、照射温度 $\sim 5\text{ K}$ 、速中性子束は $\sim 1\times 10^{12}\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$ ($>0.1\text{ MeV}$) である。照射後、鉄、モリブデンとも空輸で九州大学 RI 総合実験室へ持帰り実験した。実験時まで試料の温度は液体窒素中に保持し、試料温度はそれより上昇することはなかった。また低エネルギー電子線照射 (2.5 MeV , 77 K , $8\times 10^{17}\text{ e/cm}^2$) を日本原子力研究所高崎研で、高エネルギー電子線照射 (28 MeV , 77 K , $\sim 10^{18}\text{ e/cm}^2$) を京都大学原子炉実験所 LINAC で行ない、一部中性子照射の場合と比較した。

2-4. 引張試料および引張試験

一般に BCC 金属では、単結晶を用いても、 77 K 以下では降伏点まですべり変形させることは困難である。これはすべり変形による降伏応力が高いので、双晶や劈開破壊が発生しやすいことによる。しかし高純度試料であることのほかに、Kitajima ら³⁹⁾ は細い試料を用いることにより、鉄を 4.2 K まですべり変形させることに成功している。本実験においても我々は取扱いに支障をきたさない程度まで試料の寸法を小さくした。鉄については、長い単結晶棒から切り出した $0.2\sim 1\text{ mm}\phi\times 20\text{ mm}$ を試料サイズとし、ゲージ長は 10 mm である。一方、モリブデン試料は帯溶解精製中に成長した丸棒単結晶 ($10\text{ mm}\phi$) から軸方位を選んで $0.7\text{ mm}\times 0.7\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ の角棒を切り出して、チャックのつかみ部 (両端それぞれ 5 mm) を残して中心部を化学研磨により $0.4\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ にしたものである。引張変形の歪み速度は $1.7\times 10^{-4}\text{ sec}^{-1}$ である。鉄の 77 K 以下での変形はすべて $0.2\sim 0.3\text{ mm}\phi$ の試料を用いた。

降伏応力は上・下降伏点があるときは下降伏点を、そうでないときは塑性歪みが0.5%の応力をとった。また引張試験および変形、焼鈍温度の設定などについては Aono らの詳細な報告¹¹⁾があるのでここでは省略する。

3. 実験結果

図1は照射および非照射鉄単結晶 (0.3 mm ϕ) の90, 64, 20, 4.2 Kの各温度で引張変形した試料の荷重-伸び曲線である。図中のステレオ三角形内の点は変形した単結晶の軸方位をあらわしており、試料はすべて一本の長い単結晶から切断したものである。照射時間は80時間で、中性子量は約 3×10^{17} n/cm²に相当する。中性子照射鉄の回復のステージIの主ピーク温度は100 K以上であるので¹⁵⁾、これらの変形温度では照射により試料中に生成された単一の格子間原子がまだ長距離移動をしていない、いわば照射したままの状態であると考えることができる。我々が以前に報告した結果^{40) 41)}と同様に、90 K,

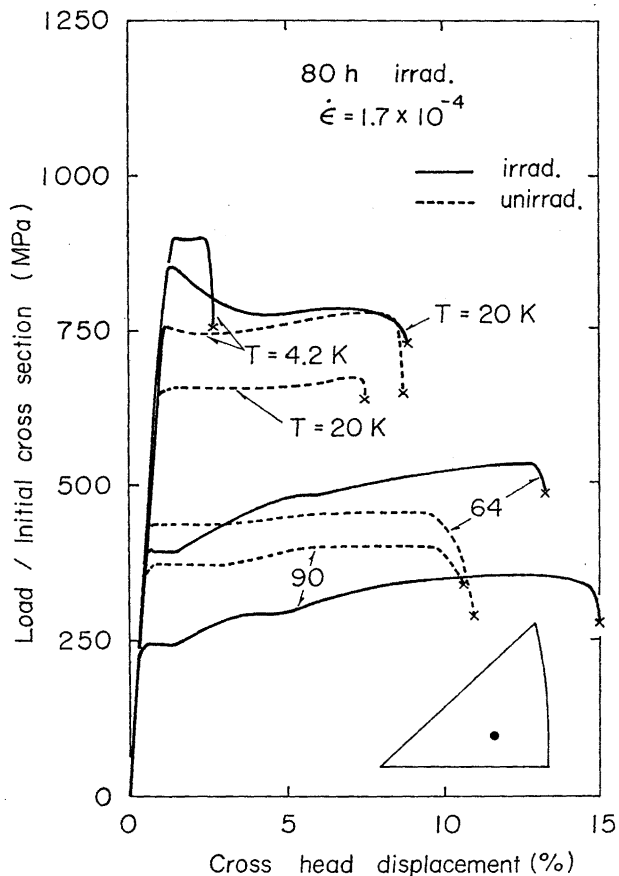


図1 中性子照射した純鉄単結晶の4.2, 20, 64, 90 Kでの応力-歪み曲線の例。照射量は $\sim 3 \times 10^{17}$ n/cm²。点線は非照射鉄。

64 K では照射試料の降伏応力の方が非照射試料の降伏応力より小さい、いわゆる照射軟化が認められる。一方、20 K、4.2 K では逆に照射硬化を観測することができ、これらの温度では切断までの伸びが著しく減少していることが明らかである。低温での照射硬化が中性子照射に特有な現象であることは Sato と Meshii⁴²⁾ の電子線照射 (2 MeV, <60 K) および Aono ら⁴³⁾ の電子線照射 (2.5 MeV, 77 K) した鉄単結晶で硬化が起っていないことから予想できる。図 2 は中性子照射と高エネルギー電子線照射 (28 MeV, 77 K) 後の 90 K 以下の降伏応力の温度依存性をとを比較したものである。28 MeV 電子線照射でも中性子照射と同様に 20 K 以下で軟化から硬化に変わるが中性子の場合より全温度域で約 50 MPa だけ硬化が減少していることがわかる。また 4.2 K での硬化量も中性子の場合のそのの半分以下である。一方 Aono ら⁴³⁾ の低エネルギー電子線照射では図 3 で示すように 4.2 K では硬化は生じない。

図 3 は照射および非照射試料の降伏応力の結晶方位依存性を 90 K 以下の温度で、中性子、28 MeV 電子線、2.5 MeV 電子線照射の場合について示している。ここで χ はバーガース・ベクトル $\langle 111 \rangle$ を含む最大せん断応力面と主すべり面 $(\bar{1}01)$ とのなす角度をあらわす。中性子照射では 90 K では大きな軟化を生じ、降伏応力は結晶方位に依存せず一定であり、非照射の場合の方位依存性とは明らかに異っている。また 28 MeV 電子線照射でも、77 K では中性子照射の場合と同様な傾向を示している。一方 2.5 MeV 電子線照射試料ではわずかながら方位依存性は残るが、非照射の場合と比較すると小さ

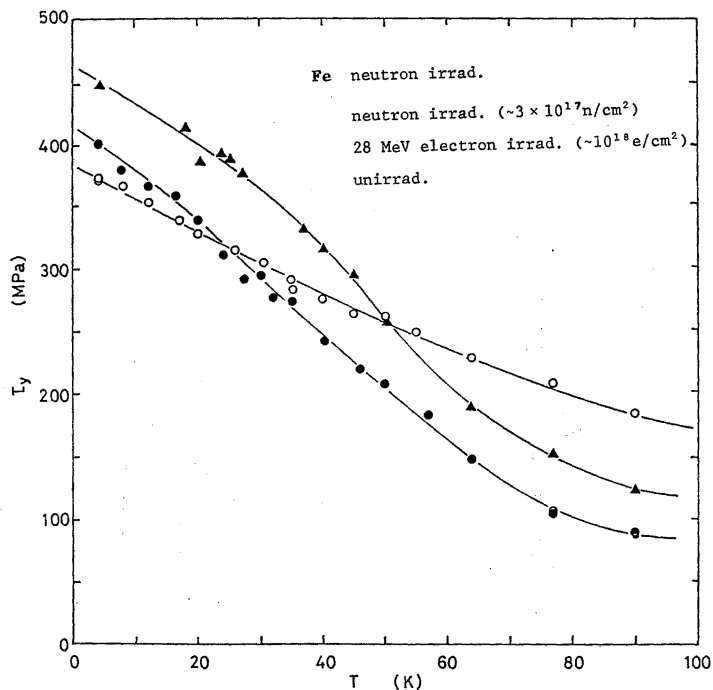


図 2 中性子照射 (5 K) および 28 MeV 電子線照射 (77 K) 鉄の 100 K 以下の降伏応力の温度依存性。

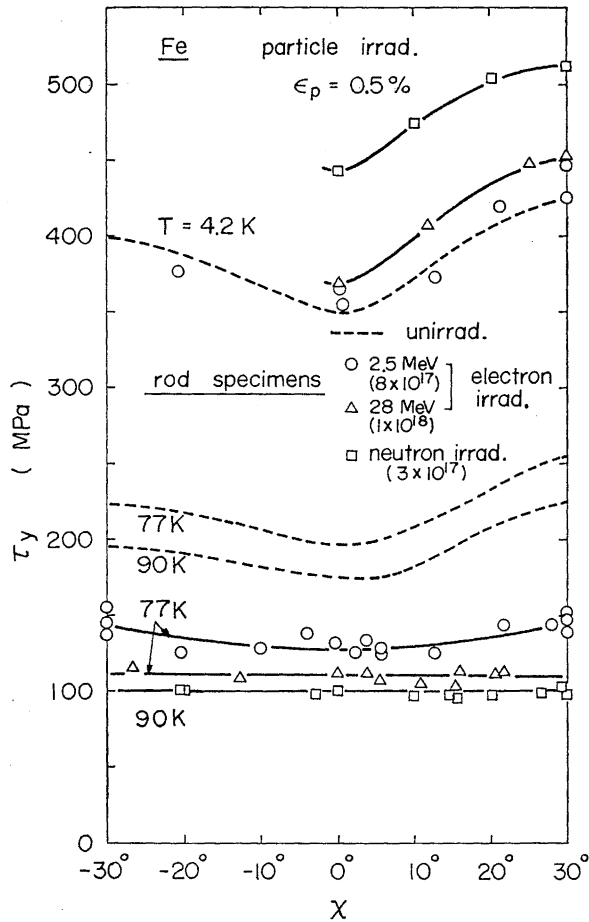


図3 中性子照射 (5 K , $3 \times 10^{17}\text{ n/cm}^2$), 2.5 MeV 電子線照射 (77 K , $8 \times 10^{17}\text{ e/cm}^2$) および 28 MeV 電子線照射 (77 K , 10^{18} e/cm^2) 鉄の種々の温度における降伏応力の結晶方位依存性. χ は最大せん断応力面と主すべり面 ($\bar{1}01$) とのなす角. 点線は非照射鉄.

い. 一方 4.2 K では, 中性子照射および 28 MeV 電子線照射とも, $\chi \geq 0$ の全方位で照射硬化がみられるが, 方位依存性は非照射のものと同様であることが示されている. これは 2.5 MeV 電子線照射の結果とは明らかに相異しており, 降伏応力は非照射鉄の場合と一致し, 照射硬化は生じない. これらの結果から 4.2 K での硬化は照射によりつくられた欠陥構造と密接な関係をもっていて, 低エネルギー電子線照射の場合のように均一に分布した単純なフレンケル対をもつ欠陥構造からは生じないことがわかる.

図4は照射時間が80時間のときの純鉄の $90 \sim 200\text{ K}$ までの各温度で20分間焼鈍後の 90 K の応力一歪み曲線で, 焼鈍による降伏応力の変化をしらべたものである. 試料はすべて同一の単結晶試料から

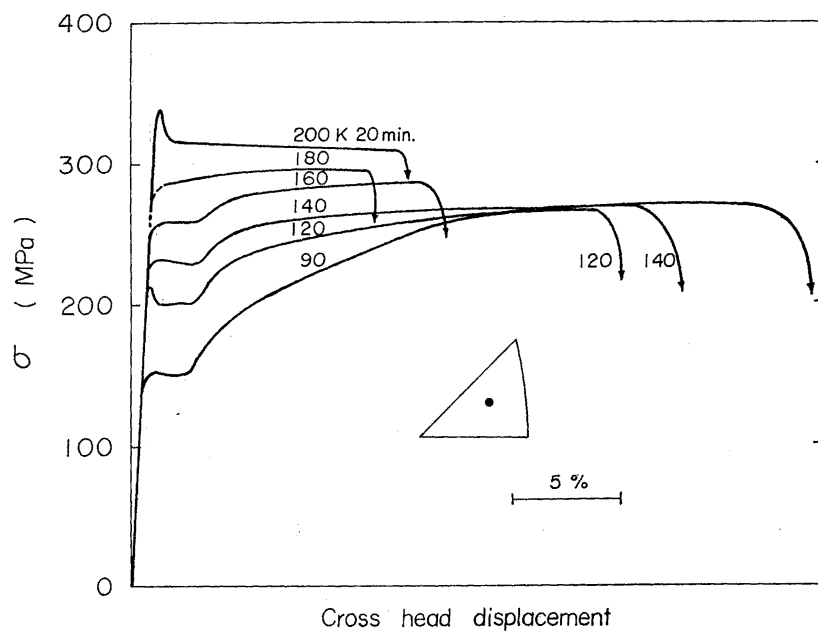


図4 中性子照射した純鉄の 90~200 K での等時焼鈍後の応力-歪み特性の変化. 変形温度は 90 K. 焼鈍時間 20 分.

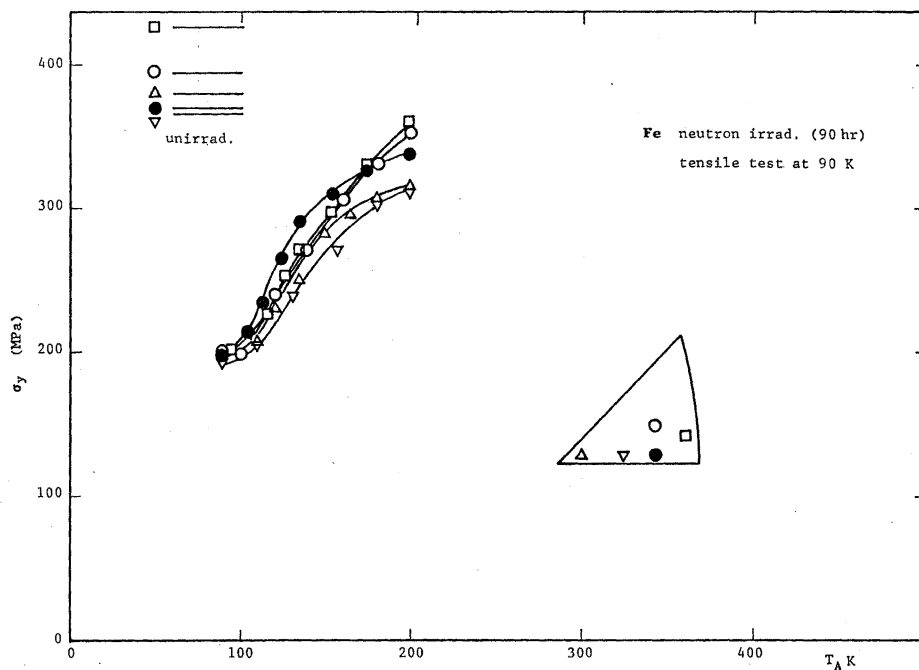


図5 中性子照射した種々の方位の純鉄単結晶の降伏応力の等時焼鈍曲線. 変形温度は 90 K.

切り出している。120 K で急激に降伏応力は増加し、200 K まで徐々に増加しているが 200 K でも非照射試料より降伏応力は低くまだ軟化の回復は終わっていない。また焼鈍温度が 160 K 以上になると急激に伸びが減少しており、照射欠陥の分布状態が著しく変化したことを示している。

図 5 は 90 時間中性子照射した種々の方位をもった純鉄単結晶の 90 K 以上の温度で 20 分間焼鈍したときの降伏応力の変化をしらべたものである。図から明らかなようにすべての方位について、150 K 附近までに急激な軟化の回復があり、約 50 % が回復している。その後 200 K まで降伏応力が徐々に増加するが、すべての方位で軟化は 200 K でもまだ残っていることは興味がある。

図 6 には 80 時間照射した純鉄の照射後および 150, 200, 290 K でそれぞれ 20 分間焼鈍後、それ以下の温度での降伏応力の変形温度依存性が示されている。焼鈍温度を 150, 200, 290 K の各温度に選

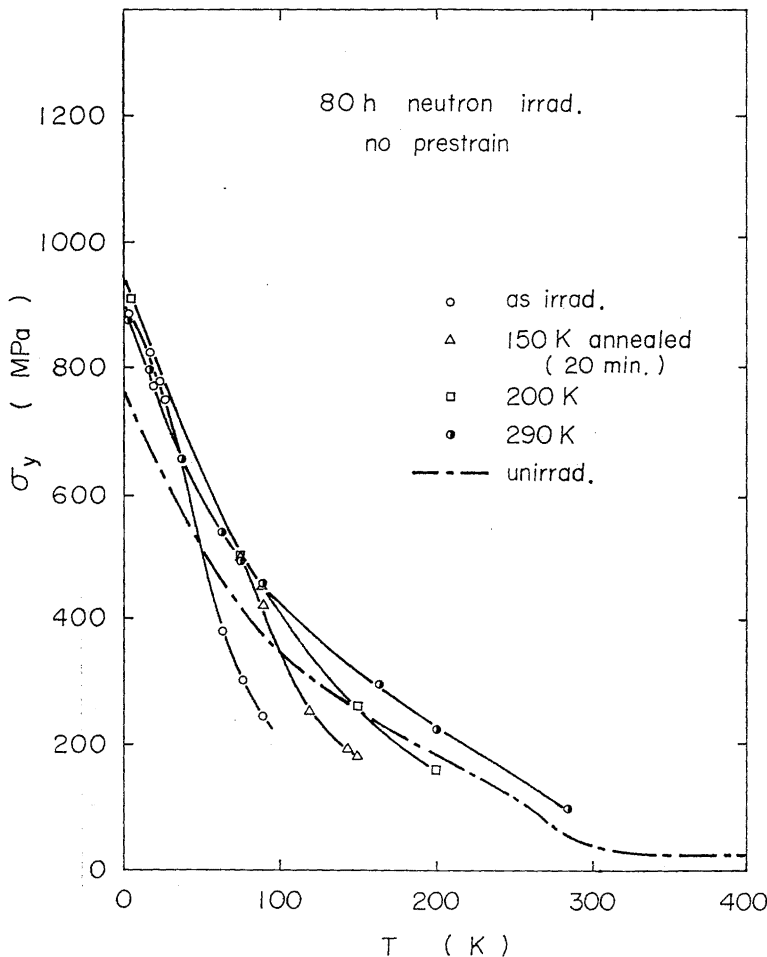


図 6 中性子照射鉄の照射後および 150, 200, 290 K の各温度で焼鈍後のそれぞれの温度以下での降伏応力の温度依存性。点線は非照射鉄。

んだのは、150 K では、鉄の単一の格子間原子の移動が終り、200 K では格子間原子クラスターの再配列が生じ、原子空孔の移動がはじまる温度に相当し、290 K では単一の空孔の移動が終り、空孔クラスターが形成されていることが電気抵抗¹⁵⁾¹⁷⁾、内耗⁴⁴⁾⁴⁵⁾、磁気余効⁴⁶⁾⁴⁷⁾ および陽電子寿命測定¹⁶⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾ などから明らかにされている。したがって照射欠陥およびそのクラスターの分布状態が変わったときの機械的性質の変化をしらべることができるからである。150 K および 200 K 焼鈍では高温域でまだ軟化が残っているが 290 K では全温度域で硬化している。これらの結果は Groh⁵⁰⁾ らの低エネルギー電子線照射 (3 MeV, 77 K) のそれと相違している。電子線照射では 200 K の焼鈍で軟化は終り、降伏応力は非照射のそれに一致する。この相違は中性子と低エネルギー電子線照射によって生成される欠陥構造の違いによって生じる。

図 6 のそれぞれの温度で焼鈍後の降伏応力のうちの非熱成分 (内部応力) の焼鈍温度依存性を図 7 に示す。非熱成分は降伏直後の応力緩和測定から求めた。

図 6 の縦軸の降伏応力をその降伏応力の熱成分 σ_s^* におきかえたときのその焼鈍温度依存性をしらべたものを図 8 に示す。降伏応力の熱成分は降伏応力から図 7 で求めた非熱成分を差引いたものである。非照射の場合についても 300 K での非熱成分を降伏応力から除いたものをプロットしている。これから照射した後の熱成分は非照射の場合と比較してずっと小さいことがわかる。また 4.2 K での応力は非照射のそれと一致する。すなわち図 6 において、4.2 K での硬化量はその温度での非熱成分に等しい。さらに焼鈍温度が上昇するにしたがって V^* の温度勾配が徐々に減少していき、290 K 焼鈍ではほぼ非

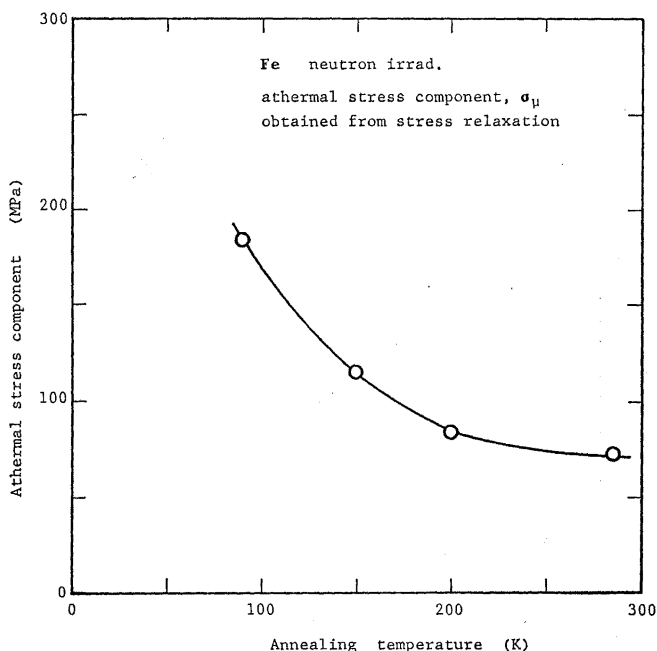


図 7 中性子照射鉄の照射後および 150, 200, 290 K の各温度で焼鈍後の降伏応力非熱成分の焼鈍温度依存性。

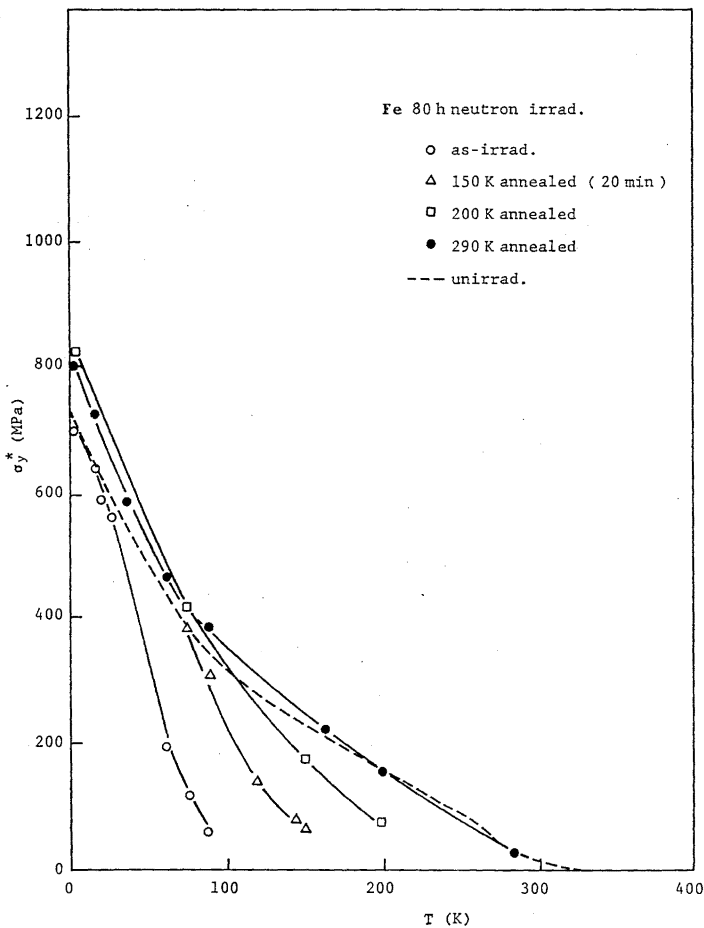


図8 中性子照射鉄の降伏応力の熱成分の焼鈍後の温度依存性. 図6の降伏応力をその熱成分 σ^* におきかえたもの.

照射にもどることが明らかにされた.

図9は図8と同様に各温度で焼鈍後の変形の活性化体積 V^* の降伏応力の熱成分依存性をしらべたものである. 焼鈍温度の上昇とともに V^* は増加し, 290 K 焼鈍では V^* は200 MPa 附近にコブがあらわれて, 前図と同様に, 非照射の場合の V^* にもどることが示される.

微量の炭素 (185 at. ppm) のドーブした鉄の焼鈍後の降伏応力の温度依存性を図10に示す. 純鉄についての図6の結果と比較すると, 照射後の軟化は共通で, 軟化量もほぼ純鉄の場合と等しいが降伏応力は高い. これは非照射の場合の降伏応力がこの温度域で炭素の固溶体硬化のため大きいことによる. また 150 K 焼鈍では軟化温度域は 90~150 K と純鉄の場合より広いが軟化量はかなり小さいことがわかる. 300 K 焼鈍でも 140 K 以上では硬化になるがそれ以下 77 K までは降伏応力はほとんど非照射のそれに近い. この点も純鉄の場合と異っている. さらに 77 K 以下で測定点がないのはすべり変

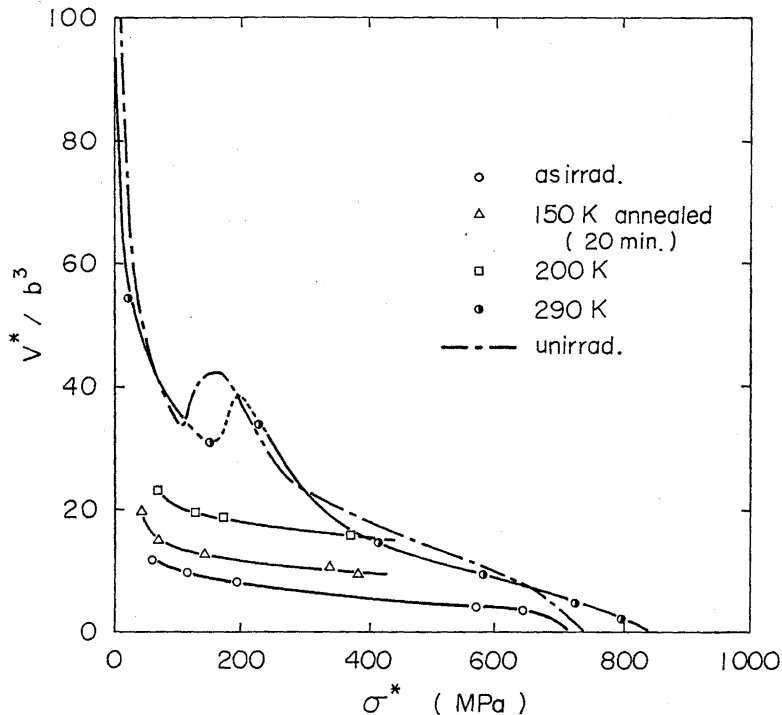


図9 中性子照射鉄の照射後および 150, 200, 290 K の分温度で焼鈍後の変形の活性化エネルギー V^* の σ^* 依存性.

形ができないからでこの点も純鉄の場合とは相違している。

図 11 は 65 時間照射した純鉄および約 300 at.ppm 炭素をドープした鉄の 200 K 以上での 4σ の等時焼鈍曲線である。変形温度は 200 K で 4σ は照射と非照射の降伏応力の差で、硬化量をあらわしている。純鉄では 200 K から 373 K まで硬化は徐々に増加しているのに対して、炭素を含む鉄では 300 K 以上で急激に増加し、350 K 附近では純鉄の約 2 倍になっているのがわかる。

図 12 は 65 時間照射した純鉄についての、190 K と 210 K での降伏応力の増加 4σ の等温焼鈍曲線である。200 K 附近の回復をしらべる目的で、等温焼鈍をする前に 160 K で 20 分間予備焼鈍している。この二つの回復曲線から硬化に寄与する照射欠陥の回復の活性化エネルギーを求めることができ、おおよそ 0.5 eV になった⁴¹⁾。

図 13 は原子炉温度照射 ($\sim 100^\circ\text{C}$, $10^{18}\sim 10^{19}\text{ n/cm}^2$) した純鉄および炭素を含む鉄単結晶について、室温での降伏応力の回復を 100°C から 700°C の焼鈍温度域でしらべた結果⁹⁾ である。単結晶の方位はステレオ三角形の中央附近で $\chi \sim 0^\circ$ である。純鉄中に含まれる固溶炭素量は 0.5 at.ppm 以下で、内耗測定をして、スネークピーク量から算出した。この図から、明らかなように、炭素量が 100 at.ppm のときは、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ で、急激な硬化の回復がおこり、これは図 11 の 100°C 附近の大きな硬化の回復に対応している。しかし純鉄および炭素量が少ないときは硬化の回復も、硬化と同様ゆるやかに

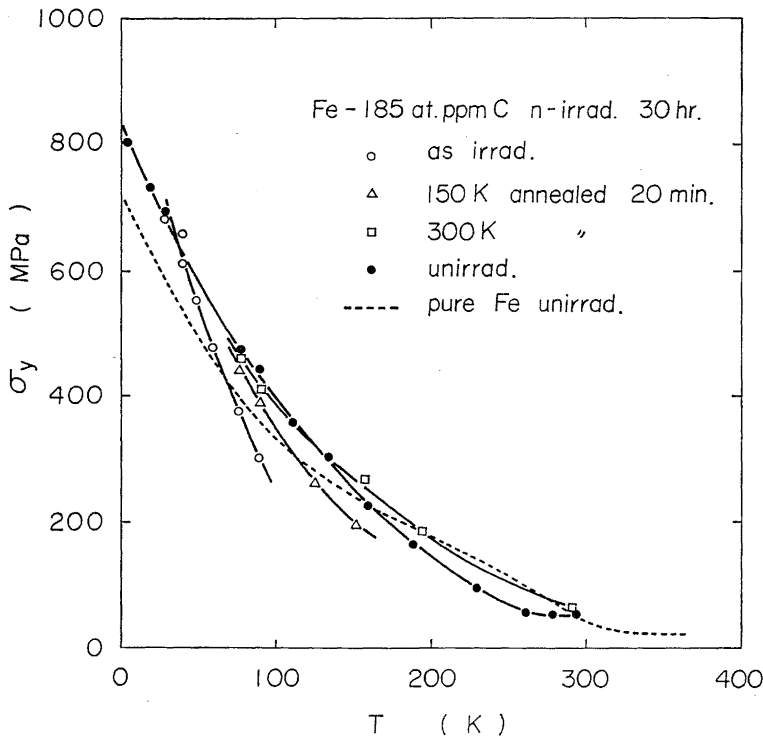


図 11 炭素をドープした鉄 (185 at.ppm) の中性子照射後および 150, 300 K で焼鈍後の降伏応力の温度依存性. 照射量は $\sim 10^{17}$ n/cm².

おこることがわかる.

図 14 は 60 時間中性子照射したモリブデン単結晶の χ が -30° , 0° , 30° の三つの方位の 77 K での応力-歪曲線である. χ が -30° と 0° の方位では, はっきりした上降伏応力と下降伏応力がでるが伸びは 5% 以上にもなる. 一方 χ が 30° 方位 (反双晶方位) では特異な引張特性を示すが, これはチャックのつかみ部のすべりといった外因的なものではないことが再度の引張試験の結果から明らかになった. 次図に示すようにすべての方位で軟化している.

図 15 は前図から求めた降伏応力値を χ に対してプロットしたもので, 非照射の方位依存性も同時に示している. ここで $\chi=30^\circ$ 方位の降伏応力は上降伏点にとっている. モリブデンは 5 K 照射後, 77 K で長時間保持したことはすでに 2-3 で述べたが, 鉄の場合とは違ってモリブデンでは, 回復のステージ I は 40 K 附近にあることが, 電気抵抗²⁶⁾²⁷⁾ と内耗⁵¹⁾ の測定から明らかになっているので 77 K 変形は 77 K で長時間焼鈍後の降伏応力の方位依存性をしらべたことになる. 縦軸は最大分解せん断応力で $\lambda=45^\circ$ に方位をとっているので降伏応力の 1/2 である. ここで λ は試料軸とバーガース・ベクトル $\langle 111 \rangle$ とのなす角である. 図から明らかなように, 照射試料では降伏応力は方位に依存せずほぼ一定ですべての方位で軟化になる. Takamura⁵²⁾ は中性子照射 (5 K, $\sim 2 \times 10^{17}$ n/cm²) したモリブデン単結晶 (RRR=2,700~4,000) の圧縮試験を行なった. その結果によると, $\chi=-30^\circ$ 方

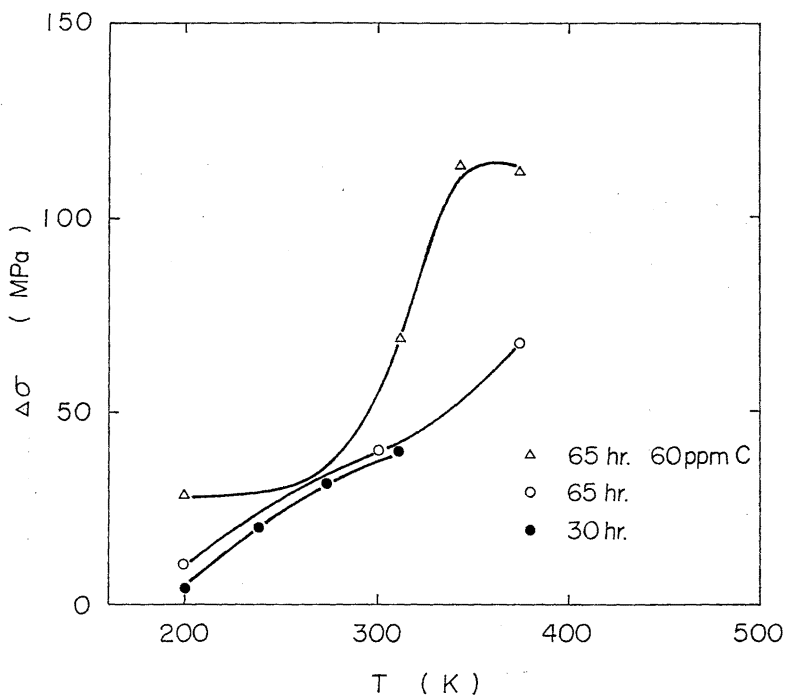


図 11 中性子照射した純鉄および炭素をドーブ (~ 300 at. ppm) した鉄の 200 K 以上での $\Delta\sigma$ の等時焼鈍曲線. ここで $\Delta\sigma$ は 200 K での照射による硬化量.

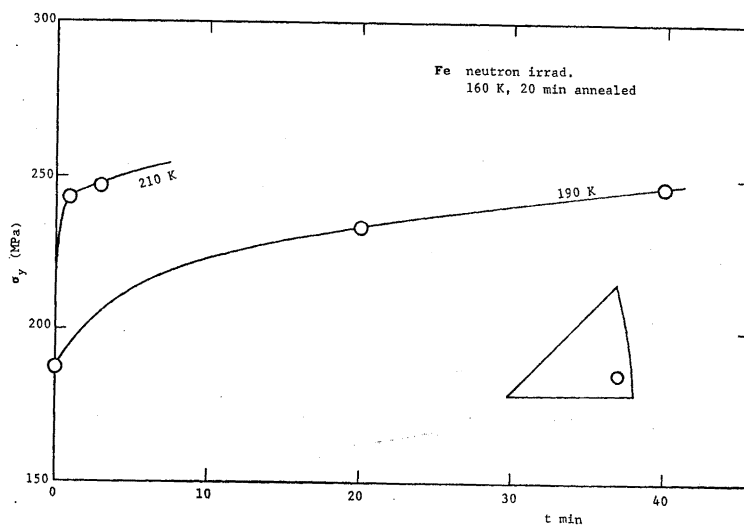


図 12 中性子照射後 160 K で 20 分間焼鈍した鉄の 190, 210 K での降伏応力の等温焼鈍曲線.

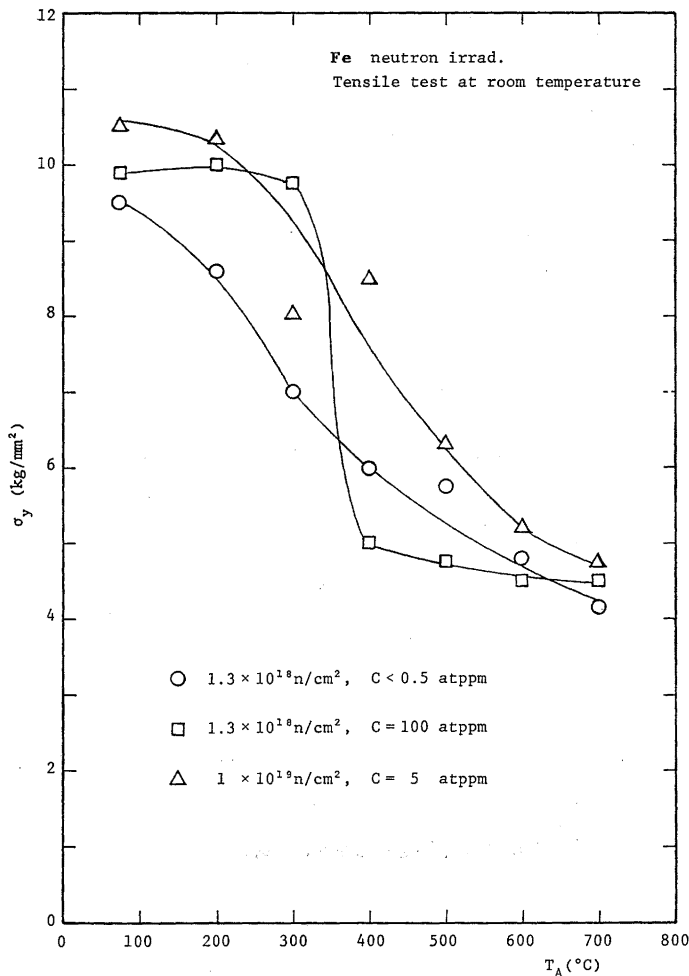


図 13 原子炉温度 ($\sim 100^\circ\text{C}$) で中性子照射 ($10^{18} \sim 10^{19} \text{ n/cm}^2$) した純鉄および炭素をドーブした鉄単結晶の 100°C 以上の降伏応力の等時焼鈍曲線. 変形温度は室温. 焼鈍時間は 30 分.

位については, 77 K で軟化になるが, $\chi \sim 30^\circ$ 方位では降伏応力は非照射のものと変わらない. 圧縮変形に用いた試料方位 $\chi = -30^\circ$, 30° は引張変形の場合には逆に $\chi = 30^\circ$, -30° に相当する. したがって彼の結果とは引張変形でいうと $\chi = 30^\circ$ 方位では一致するが $\chi = -30^\circ$ 方位では軟化が起らず我々の結果と相違している.

図 16 は $\chi = 30^\circ$ 方位試料を用いて $200 \sim 1,000 \text{ K}$ の温度域で 45 分間焼鈍した後の降伏応力の変化を示している. 図から 200 K でもまだ軟化が残っており, それは $500 \sim 600 \text{ K}$ で回復してしまいそれ以上の温度では硬化になることがわかる. また $400 \sim 600 \text{ K}$ で急激に降伏応力が増加していることは興味ある. Takamura も χ が -30° 方位の試料を用いて圧縮試験で 200 K 以上で我々と同様な実験を行

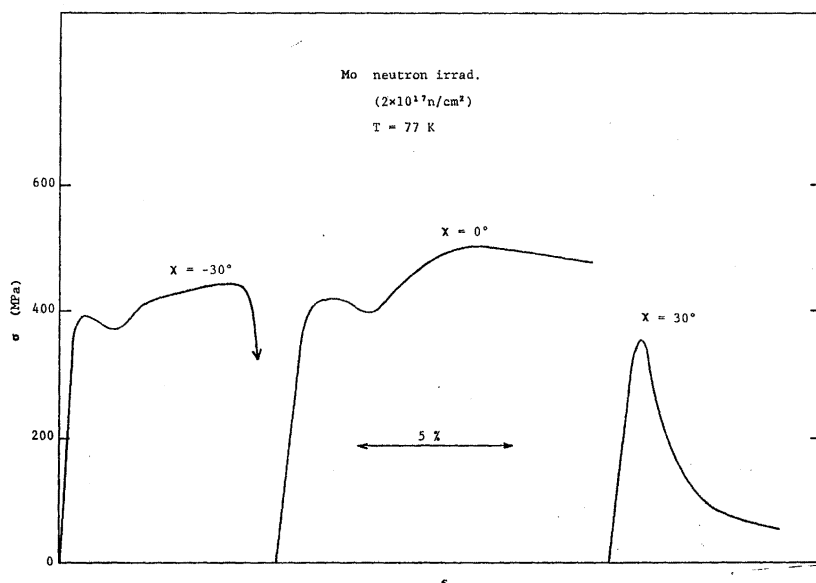


図 14 中性子照射 (5 K , $\sim 2 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$) した高純度モリブデン単結晶 ($\chi = -30^\circ$, 0° , 30°) の 77 K での応力-歪み曲線。

っている。彼の結果によると $200 \sim 400\text{ K}$ で軟化になるのは我々の場合と同じであるが、軟化の急激な回復温度域が $200 \sim 300\text{ K}$ で、我々の $400 \sim 600\text{ K}$ にくらべると低い。Tanaka ら³⁰⁾ は原子炉温度 ($50 \sim 70^\circ\text{C}$) で $\sim 10^{18} \text{ n/cm}^2$ で照射したモリブデン多結晶を室温で引張変形したとき、照射軟化がおこるが、照射量が $\sim 2 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ 以上では大きな硬化に変わることを報告している。

写真 1 は 77 K で変形した $\chi = 0$ 方位の照射モリブデン単結晶の試料表面の光学顕微鏡写真である。解析の結果、写真中の強いコントラストをもった長い直線状のすべり線は主すべり系の $(\bar{1}01)$ すべり面上にあることがわかった。一方弱いコントラストをもった直線でないすべり線は共役すべり系で (101) 面上にある。

4. 考 察

4-1. 照射軟化

鉄の照射軟化は最初、Sato ら⁵³⁾ によって 60 K 以下で電子線照射 (1.25 MeV , 10^{18} e/cm^2) した純鉄単結晶の 60 K 引張変形で見つけられた。その後 Groh ら⁵⁰⁾ は中性子照射 (70 K , $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$) および電子線照射 (20 K , 3 MeV , $10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$) した鉄多結晶を用いて 77 K で、Kitajima ら⁵⁴⁾ は中性子照射 (16 K , $6 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$) した鉄単結晶を用いて $60 \sim 90\text{ K}$ でそれぞれ軟化が起こることを報告している。この三つの実験の共通点は二つ挙げることができる。一つは実験に用いられた純鉄の純度が高いことであり、実際 Sato らは純度が低い鉄では軟化は起らないことを報告している⁵³⁾。他の一つはいずれも照射温度が 77 K 以下で引張変形も 90 K 以下である。鉄の自己格子間

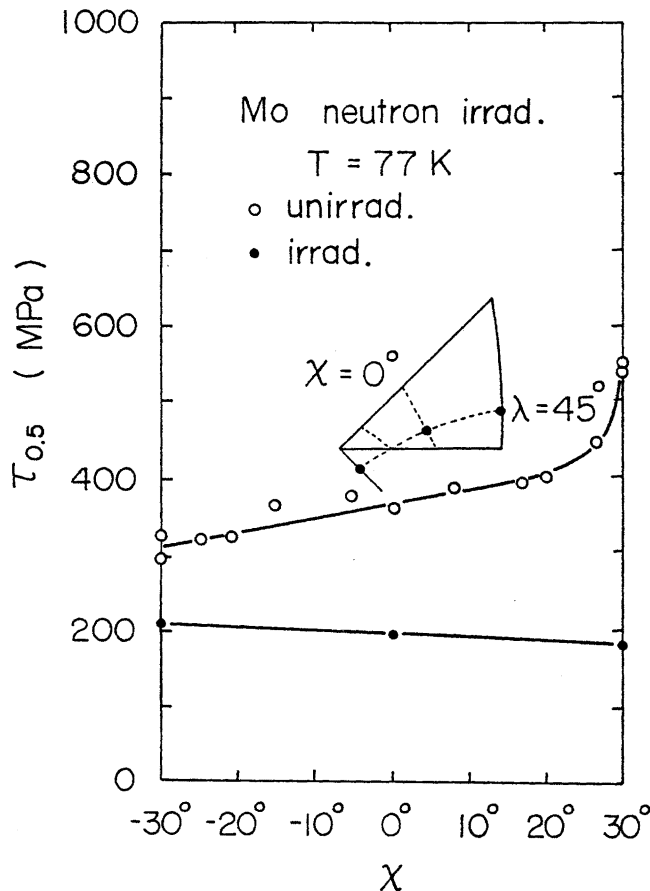


図 15 照射および非照射モリブデン単結晶の降伏応力の結晶方位依存性。 $\tau_{0.5}$ は降伏応力の最大分解せん断応力。

原子が長距離運動をはじめるのはすでに 1 で述べたように 100 K 以上である¹⁵⁾ から軟化の起る条件は自己格子間原子移動温度以下で照射して、その温度以下で引張変形するということになる。また照射軟化はマクロ歪み領域で観測される現象で、Sato と Meshii が示したようにミクロ歪み領域では硬化になる⁵⁵⁾。したがって、これから、軟化は、低温でマクロな歪み領域で塑性変形を支配するらせん転位の運動と密接な関係をもっていることがわかる。また照射軟化のほか固溶体軟化も FCC や HCP 金属では観測されず BCC 金属に特有な現象であり、それらはらせん転位の高いパイエルズ応力と密接に結びついている。以上の考察から照射軟化は Sato らも指摘しているように、照射欠陥とらせん転位との相互作用によりらせん転位の運動が容易になると考えることは自然である。図 1 の中性子照射したときの 90 K での軟化量は約 250 MPa にも達し、これは非照射鉄の降伏応力の 1/3 に相当する。80 時間照射 ($\sim 3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$) によって試料中に導入されるフレンケル対量は Groh らが用いた値⁵⁰⁾、 1 n/cm^2 あたり $5 \times 10^{-16} \text{ ppm}$ フレンケル対量を使うと 100 ppm 位であるので、単純に計算しても 1 ppm あ

たりのフレンケル対量で約 2.5 MPa という大きな軟化が生じる。この値は固溶体軟化のときの固溶不純物量あたりの軟化量にくらべて桁ちがいに大きい。これは鉄の自己格子間原子の歪場が大きく、らせん転位と強い相互作用のあることを示している。図 1 から 90 K, 64 K では軟化しており伸びは大きい。20 K 以下では硬化に転じて伸びが小さくなり脆化を促進する。これは 1 で述べた照射脆化により起ることを示している。図 2 の 28 MeV 電子線照射では電子線から受ける鉄原子の最大エネルギーは約 30 KeV にも達し、中性子照射した場合にほぼ相当するが大きなエネルギーをもった電子の衝突の微分断面積は小さく、平均のエネルギーは ~ 6 Ed (Ed は原子変位が起るしきいエネルギー) で大部分の原子の受けるエネルギーは小さい。フレンケル対生成率は低エネルギー電子線の約 3 倍である。しかし平均エネルギーが高く (~ 230 Ed), 衝突により変位する原子数が 100 個以上になる衝突過程が全体のうちの 1% を占めることを Kitajima らは報告している⁵⁹⁾。

中性子照射したときにできる欠陥構造については不明な点が多いが以後の議論のためにいろいろな実験結果から推察してみよう。中性子照射では primary knock-on atom (PKA) のエネルギーが大きいので、多重原子変位を生じ、局所的不均一な欠陥構造をもつ。(Seeger により提唱された D. P. zone) したがってゾーン内では空孔濃度、その周辺では格子間原子濃度が高く、距離も近いことが Beavan らのタングステンについての FIM 観察および鉄についての Beeler らの計算機シミュレーションからも PKA のエネルギーが 40 KeV 以上では空孔クラスターの形成確率が高いことが示される⁵⁹⁾。電顕観察でも, Maher ら³²⁾ は高純度モリブデン (RRR=7,000 $\sim$ 8,000) を 77 K で中性子照射した後空孔型転位ループを観察している。モリブデンについては 77 K では空孔の移動は生じない^{27) 60)} ^{61) 62)} ので照射中に空孔クラスターが形成されたと考えることができる。したがって鉄の場合にも、電顕分解能以下の大きさの空孔クラスターの存在を予想することができる。

一方 28 MeV 電子線照射したときの照射欠陥構造については Kuramoto らの陽電子寿命測定の実験⁴⁹⁾ があり、77 K 照射後すでに小さな三次元的な空孔クラスターが存在することが示されている。しかし空孔型転位ループについては、そこでの陽電子消滅の寿命が単一の空孔のそれにほぼ等しい⁶³⁾ ことから、空孔型転位ループの存在も否定できない。また Eldrup ら⁶⁴⁾ は 60°C で 40 MeV 電子線照射したモリブデンの陽電子寿命の測定を行ない空孔クラスターの存在を確認している。彼らはクラスターの平均サイズは 3 $\sim$ 4 個の空孔からなり、クラスターを形成している空孔濃度は全体の空孔濃度の 50% に達していることを報告している。これらの結果から低温で中性子および 28 MeV 電子線照射した鉄中ではすでに小さな三次元的空孔クラスターおよび空孔型転位ループが存在していると考えることができる。しかし格子間原子の分布についての情報は少なく、タングステンの FIM 観察しかないが、D. P. ゾーン周辺でかなり近距離に分散していると推察される。これらの中性子照射したときの欠陥構造は低エネルギー電子線照射とは著しく相違している。電子線照射では、前述したように PKA のエネルギーが小さいので分散した単一のフレンケル対しか生成されない。したがって、この欠陥構造の相違は機械的性質にも影響をおよぼすはずで、実際にいくつかの興味ある機械的性質が見出されている。図 2, 3 に示すように、中性子照射鉄の 90 K での降伏応力は結晶方位に依存せず一定である。これは図 3 には示していないが、77 K でも同様である。28 MeV 電子線照射でも図 2 から明らかに、

降伏応力の大きさは異なるが、方位依存性は中性子照射の場合と同様である。しかし 2.5 MeV 電子線照射ではわずかではあるが方位に依存し、その依存性は非照射の場合と同様 χ が 0° 附近で極値をもつ下に凸の曲線となる。一方、4.2 K では $\chi > 0^\circ$ で三つの照射とも降伏応力値は中性子、28 MeV 電子線、2.5 MeV 電子線の大きさの順で異なるが同じ方位依存性を示し、2.5 MeV 電子線照射試料の降伏応力値にほぼ等しくなる。77 K での降伏応力の χ 依存性の相異はさらにすべり面の決定から一層明瞭になる。Aono らの結果によると、77 K で引張変形したとき、非照射鉄でのすべり面はすべての方位で ($\bar{1}01$) 主すべり、2.5 MeV 電子線では χ の絶対値が 10° 以下ではすべり面は最大せん断応力面と一致するがそれより大きくなると、徐々に最大せん断応力面から ($\bar{1}01$) 主すべり面の方へ移動しはじめ $\chi = \pm 30^\circ$ では約 10° ずれている。これに対して 28 MeV 電子線照射ではすべり面はどの方位でも最大せん断応力面と一致する。中性子照射鉄の軟化が生じる温度域でのすべり面の決定はまだしらべられていないが、28 MeV 電子線照射の場合との一致は降伏応力の χ 依存性の類似から予想される。これらの各照射したときのすべり面の決定の結果は降伏応力の方位依存性を矛盾なく説明できる。したがって、中性子照射や 28 MeV 電子線照射のような、欠陥が局所的不均一分布を伴う場合の、軟化域でのすべり面は非照射の場合の ($\bar{1}01$) 主すべり面から最大せん断応力面へ移りかわる。一方、均一に分布した単純なフレンケル対をもつ 2.5 MeV 電子線照射では、 χ の絶対値が 30° に近い方位で最大せん断応力面から ($\bar{1}01$) 主すべり面へわずかにずれる。まず中性子照射および 28 MeV 電子線照射のときのすべり面が最大せん断応力面になることについては、Aono ら¹¹⁾ も指摘しているように、D. P. zone 周辺の格子間原子の密な領域では、キンク対の形成が容易になり ($\bar{1}01$) 主すべり面以外の (110) すべり面への交刃すべりが頻繁に生じるとして説明できる。これは非照射鉄の 200 K 以上でみられるすべり機構と類似している。一方 2.5 MeV 電子線照射における均一の格子間原子の分布では、非照射のときの ($\bar{1}01$) すべりが残存するために、 χ の絶対値が大きくなる領域でのすべりは最大せん断応力面と ($\bar{1}01$) 面の共存となり平均としてその中間になるとして説明できる。Sato と Meshii⁶⁹⁾ も 2 MeV 電子線照射 (< 60 K, 1.5×10^{18} e/cm²) した鉄単結晶の降伏応力の χ 依存性を 60 K でしらべている。彼らの結果によると、照射鉄での降伏応力は χ が増加するにつれて減少しており、 χ が 0° 附近での軟化量は小さい。しかし $\chi = 30^\circ$ (反双晶方位) では軟化量は最大で 250 MPa に達する。この値は我々の 2.5 MeV 電子線照射とくらべて、60 K での降伏応力で 70 % 以上も大きくなるがこれは照射量のちがいを考慮しても大きすぎる。降伏応力の χ 依存性も我々の結果と相違しているが、これは我々の測定条件との相違 (照射温度、照射量、変形温度) によるものかどうか今のところ明らかではない。しかしこの相違が試料の形状 (Sato らは薄板試料) によるものでないことは Aono らが示している⁴³⁾。

図 7 は中性子照射鉄の降伏応力の非熱成分の焼鈍による変化を示したもので、焼鈍温度の上昇とともに減少していることがわかる。90 K での非熱成分は 185 MPa にも達しこの値は 4.2 K での硬化量にほぼ等しい。(図 3) したがって図 8 から明らかなように降伏応力の熱成分と比較するとほぼ Sato らのえた大きな軟化量に相当する：電子線照射では欠陥分布から推察して非熱成分はないと考えることができる。

また Groh らは中性子照射したときの 77 K, Sato らは電子線照射したときの 60 K での軟化の照射量依存性をしらべそれぞれ, $\sim 5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, $\sim 3 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$ で飽和することを示した. これは Groh らに従うとフレンケル濃度はそれぞれ 250 at.ppm, 300 at.ppm となりほぼ等しい値で飽和することがわかる. 電子線照射の場合で考えると, 欠陥の平均距離は $\sim 20 \text{ b}$ (b はバーガース・ベクトルの絶対値) となる.

さて Sato と Meshii は低エネルギー電子線照射したときの結晶中につくられる格子間原子を理想的な固溶合金元素と考えて, 彼らの固溶体軟化の理論⁶⁰⁾ を適用し, 照射軟化機構と説明した. その機構はパイエルズ応力の高いらせん転位が移動するとき, それと格子間原子の歪み場との相互作用によって, らせん転位上に容易にキンク対が形成され, その結果らせん転位の易動が大きくなるとして計算機シミュレーションを行ない軟化を説明した. 彼らは, らせん転位のすべり面と格子間原子の距離を $\geq 5 \text{ b}$ とし弾性論を適用している. したがってそれらがずっと接近したときにはこの理論は使えない. 中性子照射の場合の D. P. zone の周辺の格子間原子密度の高い領域 (格子間原子距離 $< 20 \text{ b}$) を通過する場合には明らかに適用できない. らせん転位芯近傍に格子間原子が入ったときのそれらの相互作用の計算は Masuda ら⁶⁷⁾ により試みられているがまだ実験結果を説明できる段階には達していない. Kitajima ら⁶⁸⁾ は電子線照射鉄では 4.2 K で硬化がみられないことと, 炭素をドーブした非照射鉄での 4.2 K での固溶体硬化とを考慮して, 欠陥の移動の活性化エネルギーがらせん転位と欠陥との弾性的相互作用より大きいときは硬化, 小さいときは軟化が生じるとしたモデルを考えている. 一般の鉄以外の BCC 金属では格子間原子の移動エネルギーは小さい ($\leq 0.1 \text{ eV}$) のでこのモデル適用すると, すべての BCC 金属で軟化が生じることになる. 現在のところ照射軟化は鉄以外では Nb, Mo で見つかり, その他の金属でも可能性はあり, 定性的には実験事実を説明できる. しかし移動エネルギーの外, 格子間原子による軟化の場合のようにそれらのらせん転位への吸収の問題も考慮する必要がある.

4-2. 照射後焼鈍による軟化の回復および硬化

図 3, 4 から中性子照射鉄の軟化は 120 K で急速に回復し, それ以上の温度域でも回復はつづいていることがわかる. 低エネルギー電子線照射鉄においても, 同様な回復挙動を Meshii と Sato⁴²⁾, Groh ら⁵⁰⁾ も報告している. 1 でも述べたように 120 K は鉄中の単一の格子間原子が長距離移動する温度である. 我々は中性子照射した鉄単結晶を用いて, 100, 110, 120 K での軟化の回復の等温焼鈍実験⁴⁰⁾ を行ない, 軟化の回復に寄与する欠陥の回復エネルギー 0.26 eV をえている. これは内耗⁴⁴⁾ および磁気余効測定⁴⁶⁾, 電顕観察⁶⁹⁾ から求めた活性化エネルギーの値と一致する. 移動した格子間原子は一部原子空孔や転位などの sink で消滅するが, 残りは格子間原子クラスターを形成する. 中性子照射では D. P. zone 周辺部の格子間原子濃度は高いので, クラスター化に寄与する格子間原子の割合は大きい. したがって, 単一の格子間原子が軟化をおこすことは 4-1 で指摘したので, 120 K での軟化の回復は格子間原子の消滅とそのクラスター化によっておこると考えることができる. また 120 K 以上の温度域での軟化の回復についても, それ以下の温度で消滅をまぬがれた格子間原子の消滅と, これが主と考えられるが, 格子間原子クラスターの成長による硬化への転化として説明できる. こ

の過程はまた図 6, 9 からも確められる。照射後 150 K で焼鈍したときの温度依存性が照射後のそれにくらべて小さくなる。焼鈍温度が 200 K ではさらに小さくなり、290 K まで焼鈍するとほとんど非照射の温度依存性と同じになる。これは照射して試料中に導入された変形の熱活性化過程に寄与した照射欠陥濃度が焼鈍温度の上昇とともに減少したことを示している。さらに活性化体積の応力依存性においても 150 K, 200 K の焼鈍により、活性化体積は増加する。これは格子間原子がクラスター化したことを意味する。また 250 K 焼鈍では、非照射鉄に特有な活性化体積曲線上のコブもあらわれて¹¹⁾、熱活性化に寄与していた欠陥が消滅したことを示している。特に指摘しておきたいことは、200 K での焼鈍で降伏応力の温度依存性が急激に減少し、活性化体積も大きく増加しているのは、この温度域で原子空孔が移動して⁶⁾⁷⁾ 一層クラスター化が進んだことを意味する。この原子空孔の移動温度については 200 K (移動の活性化エネルギー ~ 0.6 eV) から 450 K (~ 1.2 eV) の範囲で議論されてきたが最近になってやっと決着がつけられつつある。Hautojärvi ら⁶⁾ は 20 K で電子線照射した高純度鉄での陽電子寿命の実験から 200 K 付近で移動することを、また Tabata らは RRR $\sim 10,000$ の鉄で電顕観察を行ない移動の活性化エネルギーが 0.57 eVであることを示した。Tabata⁷⁰⁾ らは同時に純度の低い鉄を用いた実験では ~ 1.2 eV の高い値になることも示した。我々も中性子照射した鉄での 190 K と 210 K の硬化量の等温焼鈍曲線 (図 10) から回復の活性化エネルギーを求め ~ 0.5 eV をえている⁴¹⁾。次に炭素 (185 at.ppm) をドーピングした鉄について、照射軟化がおこることはすでに述べたが、その焼鈍の効果について議論する。150 K 焼鈍では純鉄の場合とは異なって、降伏応力の値をうることできた全温度域で軟化が見られる。これは鉄中の格子間原子が 120 K で移動するとき固溶炭素原子にトラップされて、複合体を形成し、格子間原子のクラスター化を抑制したとして説明できる。中性子照射量は $\sim 10^{17}$ n/cm² であるから、純鉄の場合の照射量の約 1/3 で、純鉄の欠陥生成率⁵⁰⁾ を仮定すると、フレンケル対濃度は約 100 ppm (炭素をドーピングした鉄の方が欠陥生成率が高いという報告もある⁷¹⁾) で炭素濃度にくらべて小さい。したがって 120 K で移動した格子間原子のうちかなりの割合で炭素原子と複合体を形成していると推測できる。この複合体は 160 K 以下では安定であることが電気抵抗の回復¹⁷⁾ と陽電子の寿命測定⁷²⁾ から明らかにされているので 150 K 焼鈍では分離は起らない。鉄の格子間原子と炭素との複合体が軟化、硬化のどちらに寄与するか明らかでないが、もし硬化になるとしても小さいであろう。これは炭素原子が存在する状況では、焼鈍によって単一の格子間原子の消滅頻度は高い。したがって軟化に寄与するものの濃度が低く、現実にする軟化を説明できないからである。300 K 焼鈍ではこの複合体は分離し、自由になった格子間原子は消滅する。また原子空孔も移動するので、空孔クラスターの外、原子空孔-炭素および原子空孔クラスター-炭素複合体の形成が推測される。したがって硬化はこれらによっておこるとして説明できる。図 11 は降伏応力の温度依存性 (図 10) をしらべた試料とほとんど同じ割合の格子間原子と固溶炭素濃度をもった試料についての 200 K 以上の硬化量の等時焼鈍曲線である。前図では 150 $\sim$ 300 K での軟化の回復についての情報はえられなかったがこの結果から興味ある事実が見つけられた。炭素をドーピングした鉄では、純鉄にくらべると、200 K で大きな硬化が生じている。これは、原子空孔と炭素との複合体によることはすでに述べたが、この硬化は 300 K 以上で急激に増加する。350 K 付近で硬化量は純鉄のその約 2 倍にも達する。この硬化の温度

域は鉄中の固溶炭素の移動のそれに対応している。我々は以前の報告で中性子照射した炭素をドーピングした鉄について、373 K 附近の硬化量の増加の等時焼鈍実験から、回復の活性化エネルギーを決定し、 $\sim 0.8 \text{ eV}$ であることを示した⁵⁴⁾。これは鉄中の固溶炭素の移動の活性化エネルギーにほぼ等しい。したがって、急激な硬化は炭素原子の移動によるものと同定される。最近、低エネルギー電子線照射鉄および炭素をドーピングした鉄についての Takaki らの電気抵抗の回復¹⁷⁾、特に Hautojärvi ら⁷²⁾の陽電子寿命の詳細な実験からこの回復ステージの機構がしらべられている。Hautojärvi らはこの温度域で陽電子消滅サイト濃度が減少することから単一の原子空孔-炭素対のまわりに集積した炭素が空孔を中心にして周りを囲んだ(最大炭素数=6)複合体を推測している⁷³⁾。この複合体は転位の運動に対する強固な障害となることは十分予想され、我々の急激な硬化を説明できる。また中性子照射では、このほかにも空孔および格子間クラスターが存在することはすでに述べたが、これらと単一の炭素および複数の炭素との複合体も硬化に寄与する。一方純鉄においても、200~300 K で硬化を生じるがこれは次のように説明できる。200 K 以下で格子間原子のクラスター化がおこることはすでに示したが、クラスターの大きさは均一ではなく分布をもっていると考えるのは自然であろう。大きいクラスターは硬化に、小さなクラスターは軟化に寄与すると仮定する。(図5では200 K でもまだ軟化が残っている) 200 K 以上で原子空孔の移動が生じたとき、小さな格子間原子クラスターは空孔を吸収して移動できるまで小さくなると移動して残存する大きな格子間原子クラスターに吸収されてそのクラスターはさらに大きさを増し、硬化に転じる。もう一つは空孔クラスターが空孔を吸収してより大きくなり硬化になる。前者の機構を支持する実験はないが、後者については Hautojärvi らの陽電子寿命の測定⁶³⁾がある。彼らは中性子照射(77 K, $4 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$)した鉄で200~300 K で空孔クラスターの成長を示す結果をえている。しかし硬化にどちらが主として寄与するのかは明らかではない。

次に図11で明らかになった硬化の回復を原子炉温度で中性子照射した鉄および炭素をドーピングした鉄単結晶についてしらべた Kitajima らの実験⁹⁾(図13)について議論する。炭素を含む鉄の硬化の機構についてすでに述べたが、硬化に寄与する空孔と複数の炭素原子からなる複合物は500 K 以上で急速に分解する。これは低温で電子線、中性子いずれの照射においても、Hautojärvi らの鉄の陽電子寿命測定から明らかにされている⁶³⁾⁷²⁾。図13であらわれる硬化の回復ステージは300~400°C で Hautojärvi の結果とくらべて温度域が少し高い。これについては Kitajima らの照射温度が $\sim 100^\circ\text{C}$ であることから照射中に格子間原子、空孔さらに炭素まですでに移動をはじめている。このような状況では複数の空孔クラスターと複数の炭素原子との複合物が形成されている。したがってこれらの複合物の方が単一の空孔と複数の炭素原子にくらべてより安定で、その分解温度が上昇するとして説明できる。一方純鉄における硬化の回復は 100°C から徐々にはじまり、高温までつづく、これは純鉄では照射中に格子間原子および空孔クラスターが成長して大きくなり、熱的に安定化したことによる。これは電顕でも観察され、大きい転位ループを形成するが硬化にはさほど寄与しない。

一方、中性子照射(5 K, $\sim 2 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$)したモリブデン単結晶(RRR $\sim 6,000$)についての結果について議論する。モリブデンの自己格子間原子が40 K 以下で移動しはじめることはすでに2で述べた。したがって77 K で長時間保持中に格子間原子の回復は起きていることになり、単一の格子間原子

は消滅して格子間原子クラスターの形成が予想される。Maher ら³²⁾ は、我々と RRR 値のほぼ等しいモリブデンを 77 K で中性子照射 ($\sim 4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$) した後電顕観察した。その結果によると、40 ~ 50 Å に平均値をもつ 10 ~ 90 Å の大きさの転位ループが観察され、それらのループのうちの 75 ~ 80 % は格子間原子型、残りの 20 ~ 25 % が空孔型であった。彼らの照射量は我々の場合に近いので、77 K 照射と 5 K 照射して 77 K で焼鈍したときの欠陥分布はそれほど差はないと推測できる。しかし、電顕で観察されない小さな格子間原子のクラスターも当然存在しえる。それは格子間原子クラスターは熱的に安定で、77 K では分解しない。Johnson は計算機シミュレーションから鉄中の格子間原子対の結合エネルギーを計算し 1 eV 以上の大きい値をえている⁷⁴⁾。結合エネルギーはクラスターの大きさが増す程大きくなることは十分予想しうる。またこれらの小さい格子間原子クラスターの濃度は、大きいものにくらべると高い。大きなクラスターまたは転位ループは硬化に寄与するが、小さいクラスターが軟化に寄与すると仮定すると定性的な説明ができる。

写真 1 から 77 K で変形した $\chi=0^\circ$ の方位をもったモリブデン単結晶のすべり面は $(\bar{1}01)$ 主すべり面であることを示している。一方 Aono らは 28 MeV 電子線照射 (77 K, $\sim 10^{18} \text{ e/cm}^2$) したモリブデン単結晶 (RRR $\sim 6,000$) について 77 K での降伏応力の結晶方位依存性をしらべすべり面を決定している⁴³⁾。すべり面は全方位で $(\bar{1}01)$ 主すべり面であることが明らかにされた。 $\chi=0^\circ$ では我々の中性子照射したときのそれと一致するが他の方位では我々はすべり面の決定ができなかったので比較できない。しかし 28 MeV 電子線照射したときの鉄でのすべり面は最大せん断応力面で、明らかにモリブデンの結果とは異なる。これは鉄とモリブデンの塑性の本質的な差違 (異常すべり) によるもので、28 MeV 電子線照射したときの降伏応力の奇妙な依存性にもあらわれるがここではこれ以上触れない。

200 K 以上の降伏応力の焼鈍による効果は図 16 に示されている。77 ~ 200 K の温度域での軟化の回復については、しらべていないが、200 K 以上で軟化の回復が生じ 500 ~ 600 K でその回復は終り硬化に転化する。200 ~ 400 K ではほとんど回復が見られないがこれはこの温度域では格子間原子クラスターが熱的に安定であることを示している。400 K 以上での硬化機構を議論する前に我々の用いたモリブデン中の格子間不純物原子の固容量の推定を試みよう。2 でも述べたがモリブデン中のタングステンおよび炭素の除去は困難である。我々のモリブデン素材中のタングステン量は約 100 at.ppm であることが分析されている。モリブデン中のタングステンの電気抵抗寄与率は Evans ら⁷⁵⁾ と Opperman ら³⁷⁾ により測定され、1 at.ppm あたり $\sim 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ である。一方モリブデンの 0°C の電気抵抗率は $\sim 5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であるから RRR=6,000 のときのヘリウム温度での電気抵抗率は $\sim 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ である。したがってほとんどがタングステンの電気抵抗率の寄与によることがわかる。タングステン中の炭素、窒素、酸素らによる寄与率は 1 at.ppm あたり $\sim 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ である³⁶⁾ のでモリブデン中の格子間不純物量は 1 at.ppm 以下であることが示される。したがってモリブデンの中性子照射では、VA 族 (バナジウム, ニオブ, タングステン) におけるような格子間不純物原子と照射欠陥およびそのクラスターとの複合物濃度は非常に小さいと考えることができる。400 ~ 600 K の軟化の回復から硬化に転じている温度域では固溶した窒素, 酸素, 炭素も移動することを Yamane ら⁷⁶⁾ は報告しているが、上に述

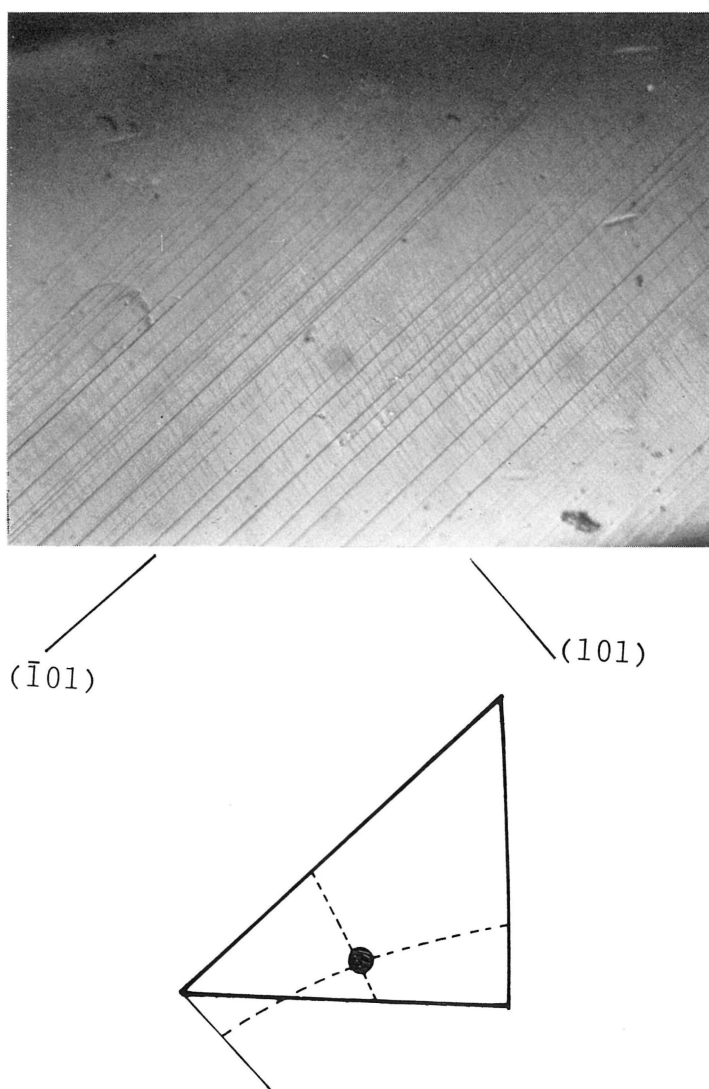


写真1 中性子照射 (5 K, 60 時間) した高純度モリブデン (RRR $\sim$ 6,000) 単結晶 ($\chi=0^\circ$) を 77 K で変形した後の試料表面の光学顕微鏡写真.

べたことからその影響は無視できる。一方、最近の高純度モリブデン (RRR $\sim$ 80,000) を用いた、焼入れ後の電気抵抗の回復⁶¹⁾ および陽電子の寿命測定⁷⁷⁾ の結果から、モリブデン中の原子空孔の移動は 450 K 附近からはじまることが確かめられており、我々の軟化が急速に回復する温度域に相当している。したがって我々の軟化の回復および硬化は次のように解釈することができる。77 K で軟化に寄与した小さな格子間クラスターは空孔の移動により、それを吸収してより小さなクラスターになり消滅するものも生じる。これは焼鈍温度の上昇により、さらに進行して軟化に寄与する格子間原子クラスター

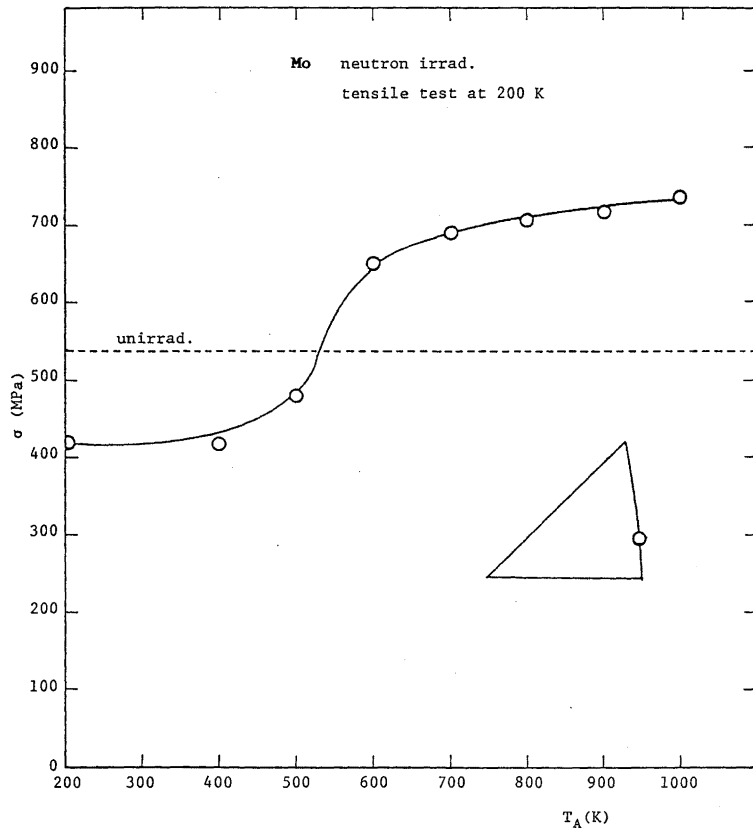


図 16 照射モリブデン単結晶 ($\chi=30^\circ$) の 200~1,000 K 温度域での降伏応力の等時焼鈍曲線. 変形温度は 200 K. 焼鈍時間は 45 分.

の濃度が減少する。一方、原子空孔クラスターは大きく成長して転位ループになり硬化に寄与する。

Tanaka ら³⁰⁾ は原子炉温度 (50~70°C) で中性子照射 ($6 \times 10^{17} \sim 10^{18} \text{ n/cm}^2$) したモリブデン多結晶の室温での引張変形を行ない、200~300 K で照射軟化が見られることを報告している。彼らはまた降伏応力の等時焼鈍効果をしらべて、400 K 以下で軟化から硬化への転化が生じることを示している。これは彼らの用いたモリブデン中の格子間不純物原子濃度 (酸素: 180 at. ppm, 炭素: 200 at. ppm) が大きく、それらが移動して照射欠陥およびそのクラスターと複合物を作ったことによるとして説明できる。また彼らは軟化の原因を、電顕観察結果を参考にして、Sato と Meshii のモデル⁶⁶⁾ で、らせん転位と歪場をもつ欠陥クラスター (30 Å 以下) との相互作用によって説明している。しかし 30 Å 程度の大きさをもったクラスターは格子間原子、空孔のどちらのタイプであるにしても転位ループを形成しており、硬化に寄与しているとみなす方が妥当で軟化を生じるのはもう少し小さいクラスターであろう。

5. 結 論

低温で中性子照射した高純度鉄、微量の炭素をドーブした鉄および高純度モリブデン単結晶について、4.2~300 K の温度域での照射後の引張特性およびこれにおよぼす照射後焼純効果を 973 K までしらべた。また中性子照射の結果を 2.5 MeV および 28 MeV 電子線照射のそれと比較した。中性子照射の機械的性質におよぼす効果について本研究でえられた結果は次のようになる。

1. 鉄では 4.2 K で大きな硬化になる。28 MeV 電子線照射でも同様であるが硬化量は小さい。一方 2.5 MeV 電子線照射では硬化は生じない。これは中性子照射では、照射欠陥が局所的不均一分布をしているため、それが内部応力（応力の非熱成分）になるからである。これが 4.2 K での硬化量とほぼ等しくなることが示された。

2. 鉄および炭素をドーブした鉄では 100 K 以下で大きな軟化がみられる。これは分散した格子間原子によりらせん転位の運動が容易になるとして説明できる。また低温域での軟化から硬化への転化は温度の下降とともに硬化（非熱成分）が軟化に優先することにより生じる。

3. 120 K（ステージ I）以上での軟化の回復は単一の格子間原子の移動による消滅と、それらの格子間原子のクラスター化によって説明できる。軟化の回復は 200 K 以上で終り、硬化に転ずる。これは鉄の原子空孔の移動によりさらにクラスター化が促進されるとして説明できる。

4. 200 K 以上での硬化は純鉄では徐々に進み 400 K 附近で最大になる。一方炭素をドーブした鉄では 350 K で急激な硬化が生じるが、これは固溶炭素原子が移動して、照射欠陥および欠陥クラスターと複数の炭素原子との複合物の生成によって起るとして説明される。これらの複合体は 600 K 以上で分解して硬化は回復する。

5. 一方中性子照射したモリブデンでも 77 K で軟化が生じる。軟化の回復は 400 K 以上で急速にはじまり、500 K 以上では硬化に転化する。これは鉄の場合の 200 K 以上での硬化機構と同様に、原子空孔の移動による欠陥クラスターの粗大化によって説明される。

謝 辞

本研究の遂行に当り、研究の機会を与えて頂いた上、常に御討論、御指導を頂いた北島教授に厚く感謝いたします。また蔵元助教授にも御討論頂き、特に青野助手には実験的な面でも援助を頂き厚く感謝いたします。また宮本技官には試料製作、藤原技官には単結晶方位決定の外実験の援助を頂き感謝いたします。さらに最後になりましたが本研究は日本原子力研究所固体物理部門との共同研究によるものであり、とくに同研究所 LHTL の使用に関し、奥田重雄、高村三郎両博士をはじめ、照射グループの職員の方々の多大な労力に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Hull, D. and Magford, J. L., Phil. Mag., Vol. 3, 1958, p. 1213.
- 2) Makin, M. J. and Gillies, E., J. Inst. Metals, Vol. 86, 1957~1958, p. 108.
- 3) Makin, M. J. and Minter, F. J., Acta Met., Vol. 7, 1959, p. 361.

- 4) Wechsler, M. S., Proc. Inter. Conf. on "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals", Vol. II, 1975, p. 991.
- 5) Orowan, E., "Classical and Dislocation Theories of Brittle Fracture", Fracture, Willey, New York, 1959, p. 147.
- 6) Wechsler, M. S., Berggren, R. G., Hinkle, N. E. and Stelzman, W. J., "Effects of Radiation on Structural Metals", ASTM STP 457, 1969, American Society for Testing and Materials.
- 7) McRickard, S. B. and Chow, J. G. Y., Acta Met., Vol. 14, 1966, p. 1195.
- 8) Ohr, S. M., Hinkle, L. E., Wechsler, M. S. and Chen, C. W., Proc. 2nd Inter. Conf. on "Strength of Metals and Alloys", Amer. Soc. Metals, 1971, p. 742.
- 9) Kitajima, K., Proc. Inter. Conf. on "Strength of Metals and Alloys", Supplement Trans. Japan Inst. Metals, Vol. 9, 1968, p. 182.
- 10) Diehl, J., Seidel, G. P. and Weller, M., Proc. Inter. Conf. on "Strength of Metals and Alloys", Supplement Trans. Japan Inst. Metals, Vol. 9, 1968, p. 219.
- 11) Aono, Y., Kuramoto, E. and Kitajima, K., Rep. Res. Inst. Appl. Mech. Vol. 28, 1981, p. 91.
- 12) Takeuchi, S., Phil. Mag. A, Vol. 39, 1979, p. 661.
- 13) Bryner, J. S., Acta Met., Vol. 14, 1966, p. 323.
- 14) Ohr, S. M., 6th Inter. Congress for Electron Microscopy, Maruzen Co., Tokyo, 1966, p. 427.
- 15) Bilger, H., Hivert, H., Verdone, J., Leveque, J. L. and Soulie, J. C., Proc. Inter. Conf. on "Vacancies and Interstitials in Metals", Jülich, 1969, p. 751.
- 16) Hautojärvi, P., Johansson, J., Judin, T., Moser, P., Puska, M., Vehanen, A. and Yli-Kauppila, J., Proc. 5th Inter. Conf. on "Positron Annihilation", Japan, 1979, p. 737.
- 17) Takaki, S., Private Communication.
- 18) Nowick, A. S., "Progress in Metal Physics", Vol. 4, 1953, p. 1. Interscience Publishers, Inc. New York.
- 19) Shiraishi, K., Fukaya, K. and Kayano, Y., Jour. Nucl. Mater., Vol. 44, 1972, p. 228.
- 20) Arsenault, R. J. and Bressers, J., Met. Trans, A, Vol. 8A, 1977, p. 925.
- 21) Ohr, S. M., Tucker, R. P. and Wechsler, M. S., phys. stat. sol. (a), Vol. 2, 1970, p. 559.
- 22) Vanoni, F. and Arsenault, R. J., Scripta Met., Vol. 10, 1976, p. 1109.
- 23) Lau, S. S. and Dorn, J. E., phys. stat. sol. (a), Vol. 2, 1970, p. 825.
- 24) Matsui, H. and Kimura, H., Mater. Sci. Eng., Vol. 24, 1976, p. 247.
- 25) Aono, Y., Kuramoto, E. and Kitajima, K., to be published.
- 26) Coltman, R. R., Klaubunde, C. E. and Redman, J. K., Proc. Inter. Conf. on "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals", Vol. II, 1975, p. 445.
- 27) Kugler, H., Schwirtlich, I. A., Takaki, S., Ziebart, U. and Schultz, H., Private Communication.
- 28) Arsenault, R. J. and Pink, E., Proc. 2nd Inter. Conf. on "Strength of Metals and Alloys", ASM, Metal Park, Ohio, Vol. II, 1970, p. 731.

- 29) Hasson, D. F. and Arsenault, R. J., *phys. stat. sol. (a)*, Vol. **22**, 1974, p. 39.
- 30) Tanaka, M., Fukaya, K. and Shiraishi, K., to be published.
- 31) Mastel, B. and Brimhall, J. L., *Acta Met.*, Vol. **13**, 1965, p. 1109.
- 32) Maher, D. M., Loretto, M. H. and Bartlett, A. F., *Phil. Mag.*, Vol. **24**, 1971, p. 181.
- 33) Isshiki, M. and Igaki, K., *Trans. Japan Inst. Metals*, Vol. **18**, 1977, p. 412.
- 34) Takaki, S. and Kimura, H., *Scripta Met.*, Vol. **10**, 1976, p. 1095.
- 35) Swarz, J. C. and Cuddy, L. J., *Jour. Phys. Chem. Solids*, Vol. **32**, 1971, p. 685.
- 36) Capp, D. J., Evans, H. W. and Eyre, B. L., *Jour. Less-Common Metals*, Vol. **40**, 1975, p. 9.
- 37) Opperman, H., Weise, G., Barthel, J. and Berthel, K. H., *phys. stat. sol.*, Vol. **22**, 1967, K 151.
- 38) Suezawa, M. and Kimura, H., *Scripta Met.*, Vol. **5**, 1972, p. 121.
- 39) Kitajima, K., Aono, Y., Abe, H. and Kuramoto, E., *Scripta Met.*, Vol. **13**, p. 1033.
- 40) Kitajima, K., Abe, H. and Tsukuda, N., *Rep. Res. Inst. Appl. Mech.*, Vol. **22**, 1975, p. 209.
- 41) Kitajima, K., Abe, H., Takamura, S. and Okuda, S., *Proc. Inter. Conf. on "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals"*, Vol. **II**, 1975, p. 977.
- 42) Meshii, M. and Sato, A., *Proc. Inter. Conf. on "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals"*, Vol. **II**, 1975, p. 985.
- 43) Aono, Y., Kuramoto, E. and Kitajima, K., to be published.
- 44) Hivert, V., Pichon, R., Bilger, H., Bichon, P., Verdone, J., Dautreppe, D. and Moser, P., *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. **31**, 1970, p. 1843.
- 45) Weller, M. and Diehl, J., *Proc. 6th Inter. Conf. on "Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids"*, Tokyo, 1977, p. 425.
- 46) Verdone, J., Chambron, W. and Moser, P., *phys. stat. sol. (b)*, **K 41**, 1974, p. 61.
- 47) Mensch, W. and Diehl, J., *phy. stat. sol. (a)*, **43 K**, 1977, p. 175.
- 48) Tanigawa, S., Hinode, H., Owada, N., Doyama, M. and Okuda, S., *Proc. Inter. Conf. on "Positron Annihilation"*, Japan, 1979, p. 501.
- 49) Kuramoto, E. and Kitajima, K., *Proc. Inter. Conf. on "Positron Annihilation"*, Japan, 1979, p. 505.
- 50) Groh, G., Vanoni, F. and Moser, P., *Proc. Inter. Conf. on "Defects and Defect Clusters in BCC Metals and Alloys"*, 1973, p. 19.
- 51) Mizubayashi, H. and Okuda, S., *Proc. 6th Inter. Conf. on "Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids"*, Tokyo, 1977, p. 419.
- 52) Takamura, S., *Rad. Effects Letters*, Vol. **57**, 1980, p. 115.
- 53) Sato, A., Mifune, T. and Meshii, M., *Proc. 2nd Inter. Conf. on "Strength of Metals and Alloys"*, Amer. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, 1970, p. 747.
- 54) 北島一徳, 安部博信, 九大応力研究所報 No. 40, 1972, p. 409.
- 55) Meshii, M. and Sato, A., Private Communication.
- 56) Kitajima, K., Futagami, K., Kuramoto, E., Abe, H., Tsukuda, N., Akashi, Y., Yoshida, H. and Fujita, Y., *Annual Rep. Res. React. Inst., Kyoto Univ.*, Vol. **10**, 1977, p. 91.

- 57) Seeger, A., "Radiation Damage in Solids", IAEA, Vienna, Vol. 1, 1962, S 101.
- 58) Beavan, L. A., Scanlan, R. M. and Seidman, D. N., Acta Met., Vol. 19, 1971, p. 1339.
- 59) Beeler, Jr. J. R., Phys. Rev., Vol. 150, 1966, p. 470.
- 60) Suezawa, M. and Kimura, H., Phil. Mag., Vol. 28, 1973, p. 901.
- 61) Schwirtlich, I. A. and Schultz, H., Phil. Mag., Vol. 42, 1980, p. 601.
- 62) Petersen, K., Phil. Mag., Vol. 36, 1977, p. 385.
- 63) Hautojärvi, P. and Vehannan, A., Rad. Effects Letters, Vol. 58, 1981, p. 77.
- 64) Eldrup, M., McKee, B. T. A. and Stewart, A. T., Jour. Phys. F: Metal Physics, Vol. 9, 1979, p. 637.
- 65) Sato, A. and Meshii, M., Scripta Met., Vol. 8, 1974, p. 851.
- 66) Sato, A. and Meshii, M., Acta Met., Vol. 21, 1973, p. 753.
- 67) Masuda, K., Sugano, Y. and Sato, A., Phil. Mag. B, Vol. 43, 1981, p. 869.
- 68) Kitajima, K., Kuramoto, E., Aono, Y. and Abe, H., to be published.
- 69) Kiritani, M., Proc. Inter. Conf. on "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals", Vol. II, 1975, p. 695.
- 70) Tabata, T., Fujita, H., Ishii, H., Igaki, K. and Ishiiki, M., Scripta Met., Vol. 14, 1981, p. 1317.
- 71) Wagenblast, H. and Schwerer, F. C., Rad. Effects, Vol. 14, 1971, p. 203.
- 72) Hautojärvi, P., Johansson, J., Vehanen, A., Yli-Kaupilla, J. and Moser, P., Phys. Rev. Letters, Vol. 44, 1980, p. 1326.
- 73) Schultz, H., Private Communication.
- 74) Johnson, R. A., Phys. Rev., Vol. 134, 1964, p. A 1329.
- 75) Evans, J. H. and Eyre, B. L., phys. stat. sol., Vol. 25, 1968, p. K 39.
- 76) Yamane, T. and Matsumoto, K., Private Communication.
- 77) Maier, K., Peo, M., Saile, B., Schaefer, H. E. and Seeger, A., Phil. Mag., Vol. 40, 1979, p. 701.

(昭和 57 年 5 月 31 日 受理)