

照射された金属・合金の陽電子消滅寿命計測

蔵元, 英一
九州大学応用力学研究所 : 教授

竹中, 稔
九州大学応用力学研究 : 文部技官

高野, よそ子
東芝原子力技術研究所

菊池, 直樹
九州大学大学院総合理工学研究科 : 修士課程

<https://doi.org/10.15017/4743782>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 63, pp.109-125, 1987-01. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



照射された金属・合金の陽電子消滅寿命計測

蔵 元 英 一* 竹 中 稔†
高 野 よそ子†† 菊 池 直 樹§

概 要

中性子あるいは高エネルギー重イオンで照射された純鉄、鉄クロム合金等に対して陽電子消滅寿命計測を行い、導入された欠陥、およびその集合体の性質を等時焼鈍過程を通して明らかにした。純鉄中には室温照射後マイクロボイド成分が陽電子消滅寿命スペクトルの解析より見い出され、原子空孔の移動温度が室温以下であることとよく対応する。格子間原子集合体の成分の回復も見られいくつかのステージに分かれて回復する。マイクロボイドは300°C~350°Cで回復することが多い。クロムを添加(10%)した合金では原子空孔は200°C付近で移動消滅し、さらに炭素を添加(0.07%)した二相合金(Fe-10%Cr-0.07%C)および実用鋼 JFMS ではそのステージは150°C付近にある。これらの合金の格子間原子集合体の挙動は複雑である。それは照射のカスケードの有無、照射温度等によって格子間原子の集合体の形態が様々に異なるからである。その回復温度も300°C付近から500°C付近までの間に分布している。

Key words: Iron, Iron-10%Chromium, Neutron irradiation, Ni ion irradiation, Positron annihilation lifetime measurement, Vacancy, Interstitial atom, Interstitial cluster, JFMS

1. は じ め に

金属・合金中の格子欠陥、特に照射導入点欠陥の問題は基礎的な面からのみならず、高温重照射環境下で使用される材料、例えば高速増殖炉材料、核融合炉材料開発という実用的な面から極めて重要な課題である。しかしながらこれまでに得られている基礎的なデータは決して多くはなく、特に実用鋼である各種ステンレス鋼については極めて乏しい。本論文では近年、格子欠陥の研究手段として有力であることが判明してきた陽電子消滅寿命計測法を用いて鉄および鉄合金中の照射導入欠陥について研究を行った結果について述べる。これらの基礎的なデータは高温重照射効果、例えばボイドスエーリングの挙動¹⁾の解析には不可欠である。

* 九州大学教授、応用力学研究所

† 文部技官、九州大学応用力学研究所

†† 東芝原子力技術研究所

§ 九州大学大学院総合理工学研究科修士課程

2. 実験方法

陽電子消滅寿命計測法は線源から発生した陽電子が試料中に入り熱化して試料中で消滅するまでの時間を精密に計測することにより、試料中の欠陥の様子を知ることが目的としている。寿命は生成、消滅の2本の γ 線の時間間隔を計測して得られる。装置はオーテック社製で235 psecの時間分解能を持つ²⁾。得られた寿命スペクトルはマトリックス、原子空孔又は転位（ループ）、およびマイクロボイドの三成分に分解された。測定は室温において行われ、室温から上で等時焼鈍を行い、欠陥又は欠陥クラスターの回復のステージを見出した。

照射は電子線、中性子線、重イオン等を用いて行われた。電子線照射は京大原子炉実験所 LINAC を用いて行われた。通常 77 K で行われ電子のエネルギーは 28 MeV である。中性子照射は RTNS-II (rotating target neutron source-II) により 14 MeV 中性子の照射が行われ、又 KUR (京大原子炉を用

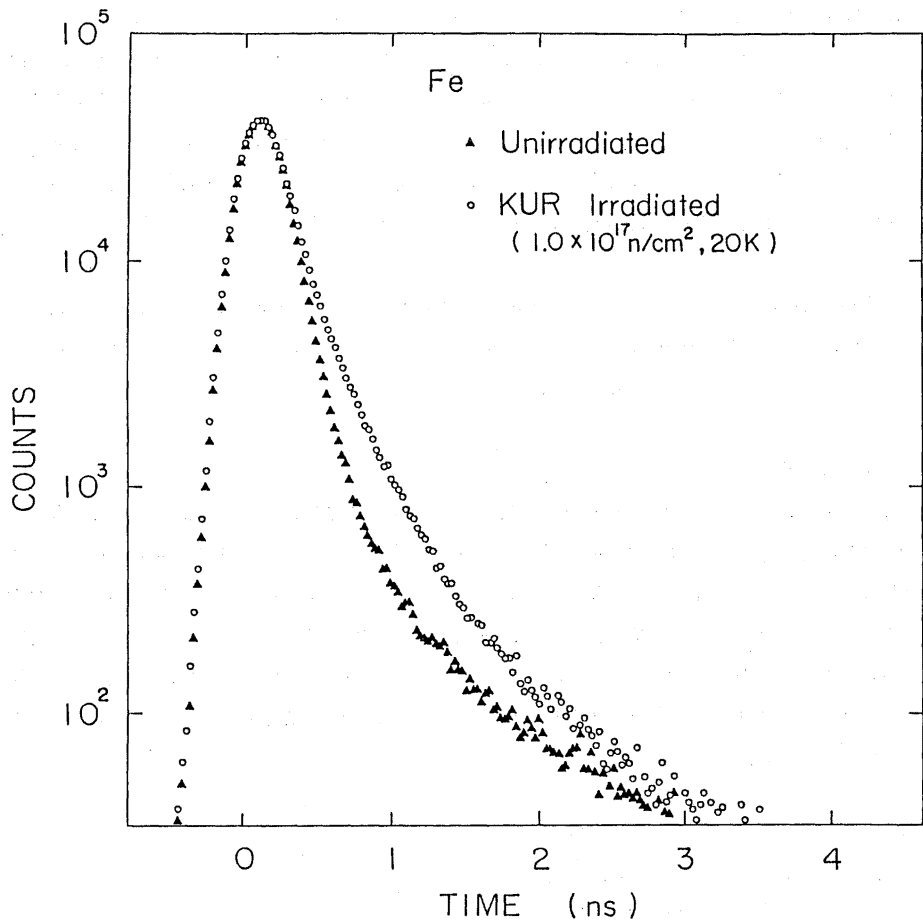


図1 KUR 中性子照射 ($1 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, 20 K) された純鉄の室温における陽電子消滅寿命スペクトル

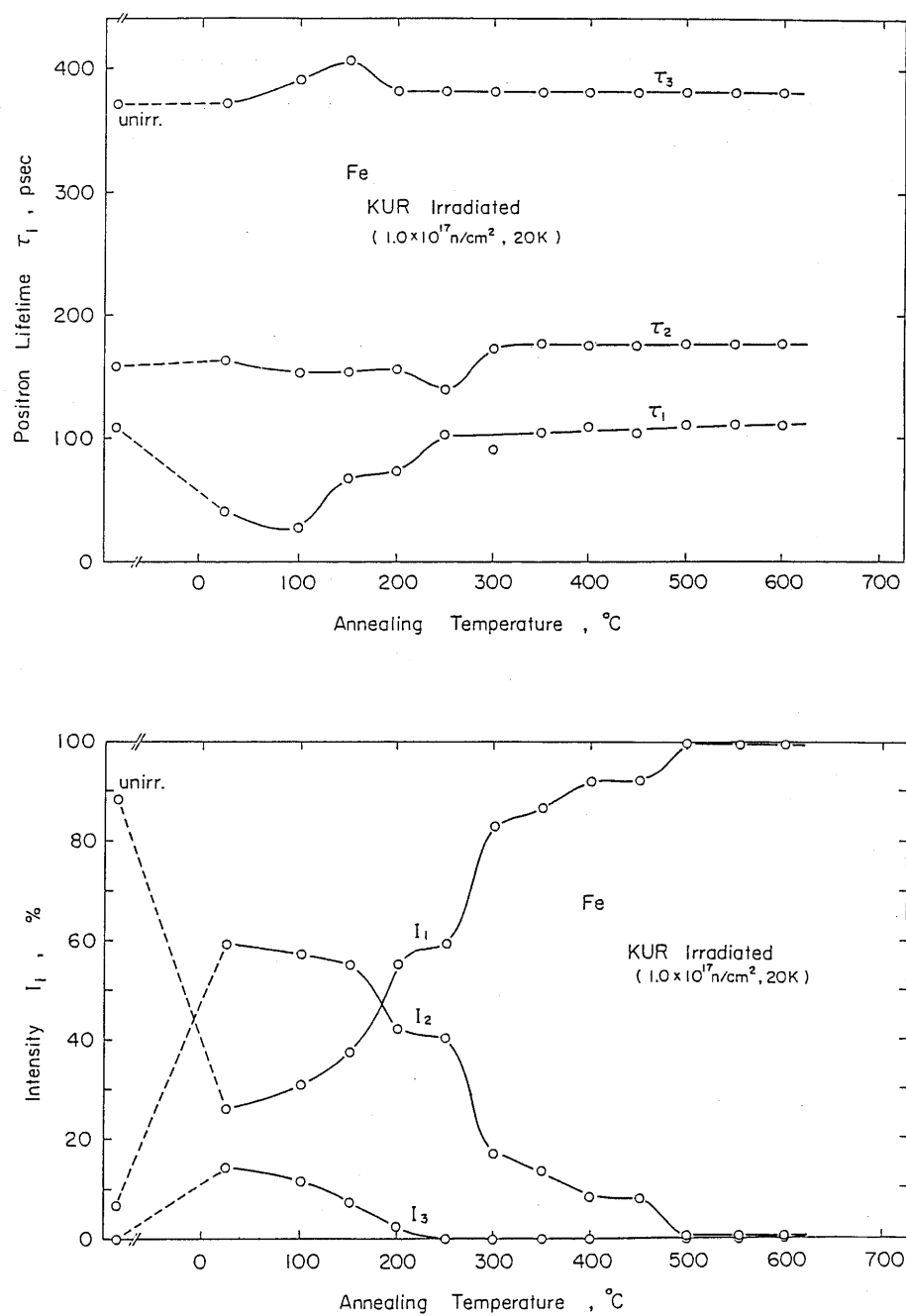


図2 KUR 中性子照射 ($1 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2, 20\text{K}$) された純鉄の室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

いて分裂中性子による照射が行われた。又重イオン照射は九大タンデム加速器を用いて 100 MeV Ni^{10+} イオンの照射を行った。

試料の作製に関しては純鉄は多大の注意を払って作製し、得られた残留抵抗比は約3,000であった。作製方法は高純度水素がガス中での帯溶融精製法である。JFMS は Japanese Ferritic/Martensitic Stainless Steel の略であり国内核融合炉材料研究者間の共通試料であり、炉壁構造材料の第一候補である。組成は 0.05 C, 0.67 Si, 0.58 Mn, 0.009 P, 0.006 S, 9.85 Cr, 0.94 Ni, 2.31 Mo, 0.12 V, 0.06 Nb, 0.01 N, Fe bal. である。1050°C 1 hr, 750°C 2 hr の熱処理を行い、二相合金である (tempered martensite 相, δ -ferrite 相)。粒径は小さく $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度であり、特に TM 相は細かく転位密度も高い。

3. 実験結果および考察 図1, 2に KUR 中性子照射 ($20\text{ K}, 1\times 10^{17}\text{ n/cm}^2$) した純鉄の室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程の結果を示す。図1から分かるように照射によって導入された欠陥のために寿命スペクトルが外側に、すなわち寿命が長くなる

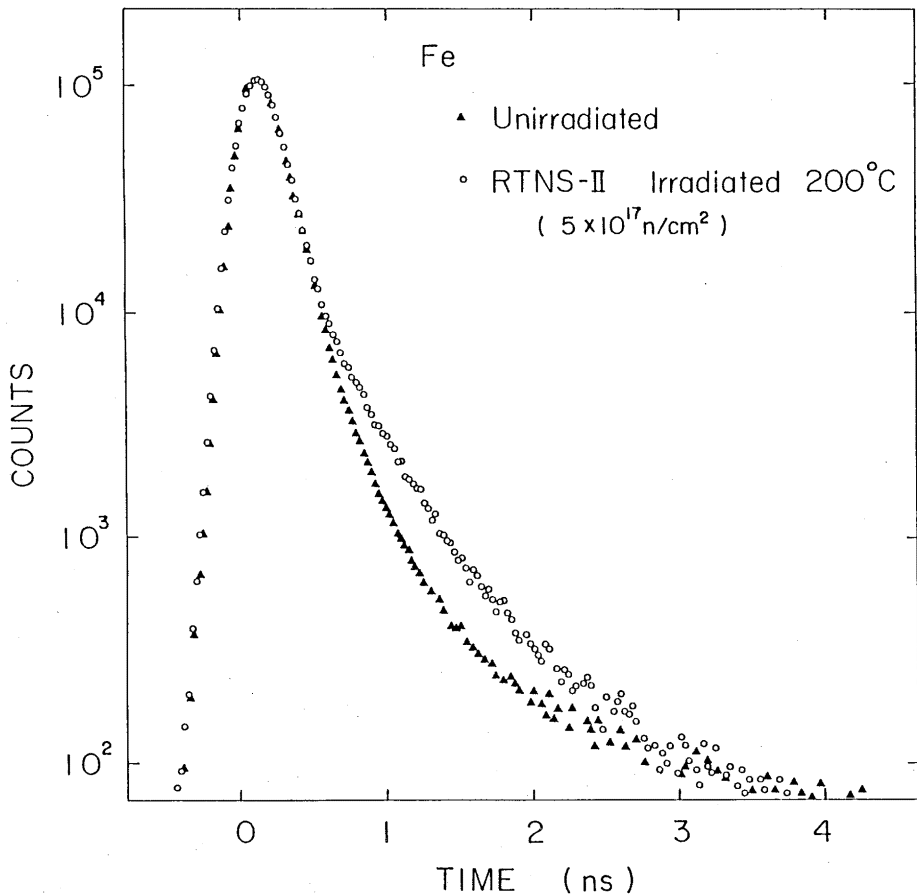


図3 RTNS-II 照射 (14 MeV 中性子, $5\times 10^{17}\text{ n/cm}^2$, 200°C) された純鉄の室温における陽電子消滅寿命スペクトル

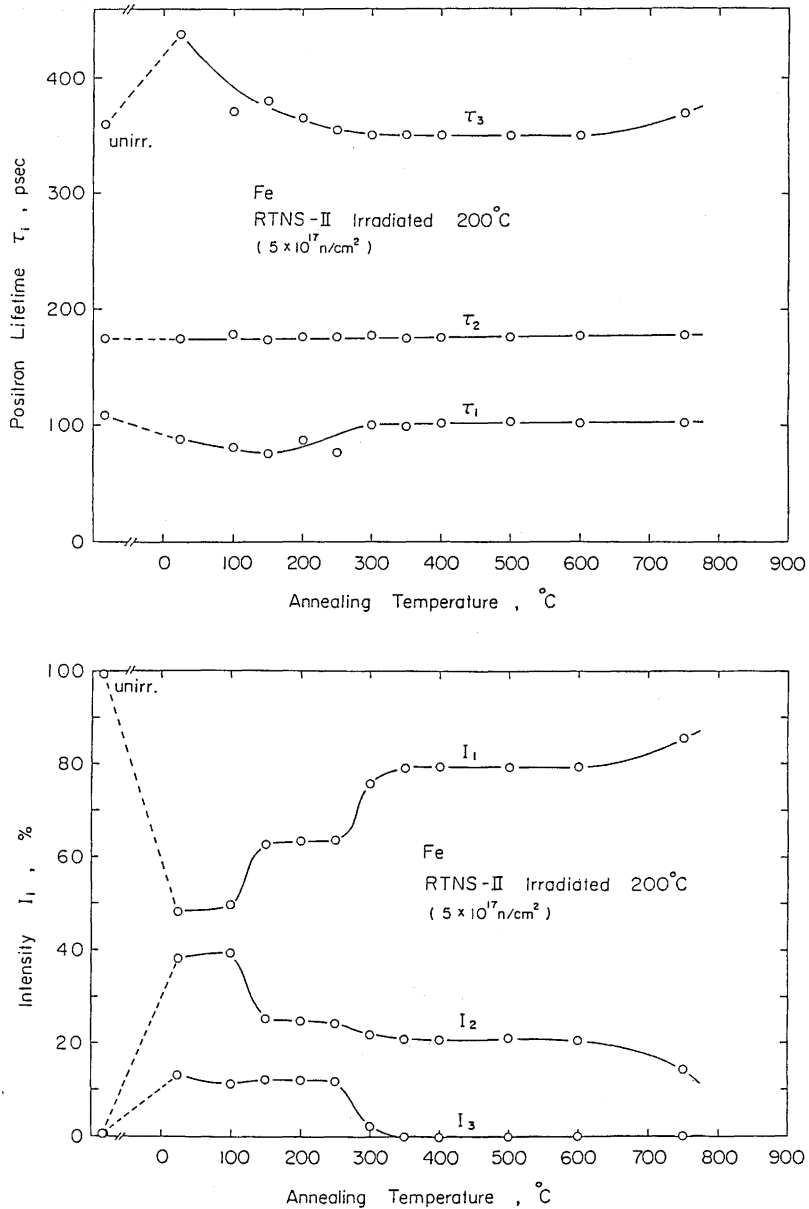


図4 RTNS-II 照射 (14 MeV 中性子, $5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, 200°C) された純鉄の室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

側に変化している。三成分解析の結果第2成分と第3成分が存在する。第3成分は原子空孔の立体的集合体（マイクロボイド）と考えられる。これに対応する寿命の長さ（ ~ 370 psec）からみてマイクロボイド中の平均の原子空孔数は10個前後ではないかと考えられる³⁾。マイクロボイドの形成機構としては原子空孔が室温ではかなりの易動度を持っており、その結果集合体を形成したと考えるのが妥当である。事実、高純度鉄中の原子空孔は室温以下で移動可能であることが以前の実験から知られている^{4,5)}。この効果の他に中性子照射であるから欠陥がカスケード状に形成され集合体を作りやすいことも考えられる。第3成分がマイクロボイドであるとする、第2成分は単一原子空孔からの寄与はほとんど無いと考えなければならない。従って第2成分は格子間原子の微小集合体又は原子空孔の平面状集合体ということになる。後者はbcc金属では存在確率は高くないので主として前者であると考えられる。回復のステージがいくつかに分かれているのは微小な格子間原子の集合体から転位ループまで存在しているためであると考えられる。マイクロボイドは 300°C までには回復している。

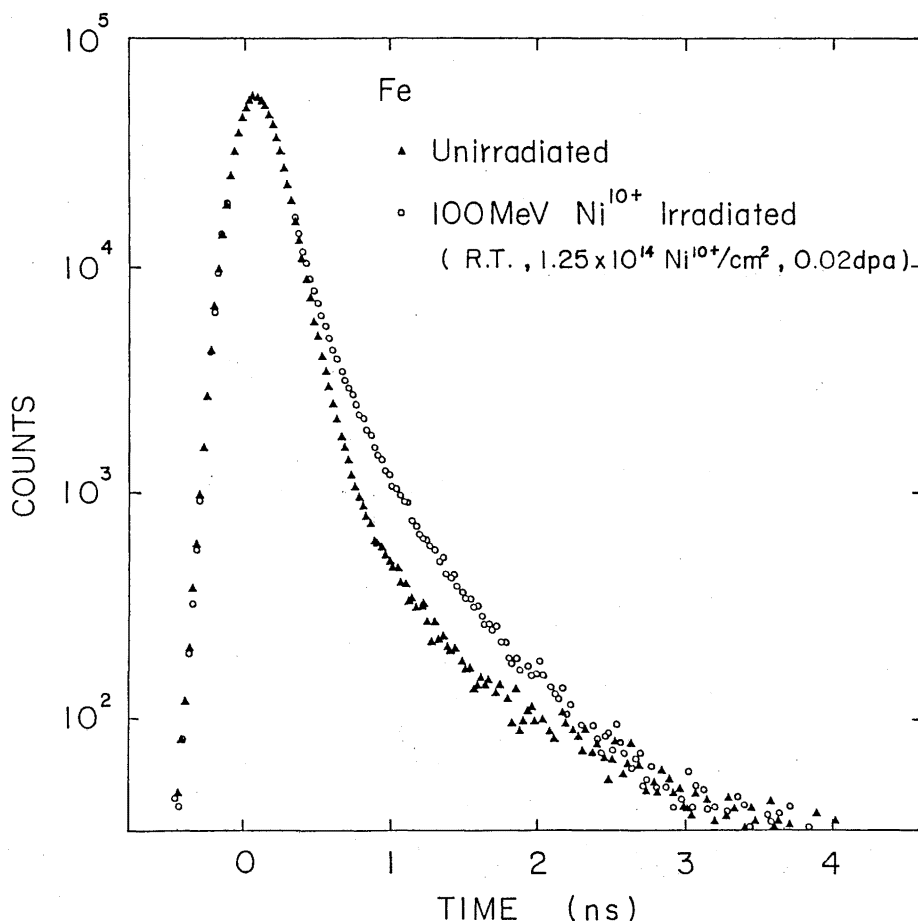


図5 100 MeV Ni^{10+} イオン照射 ($1.25 \times 10^{14} \text{ Ni}^{10+}/\text{cm}^2$, R.T.) された純鉄の室温における陽電子消滅寿命スペクトル

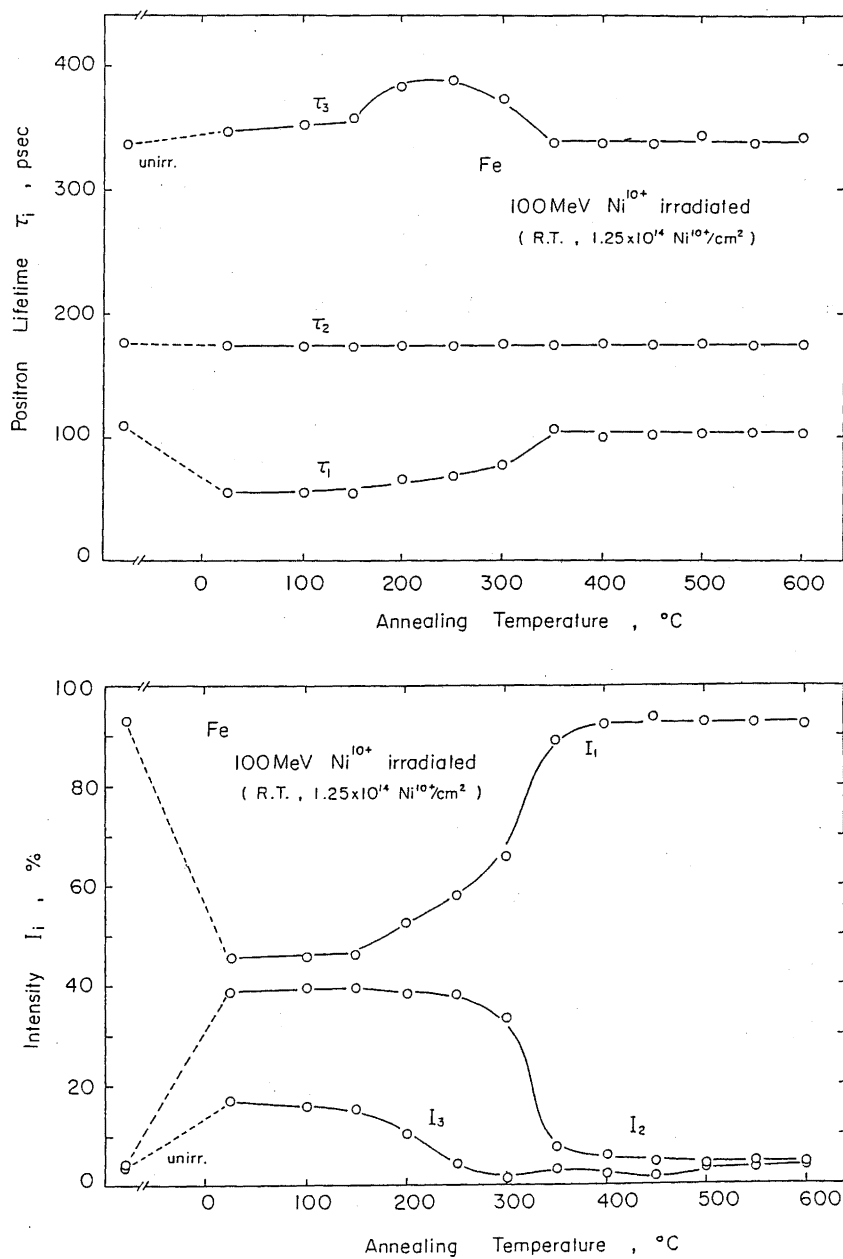


図6 100 MeV Ni^{10+} イオン照射 ($1.25 \times 10^{14} \text{ Ni}^{10+}/\text{cm}^2$, R.T.) された純鉄の室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

図3, 4にRTNS-II照射(14 MeV中性子による照射, $5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, 200°C)された純鉄の室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程の結果を示す。スペクトルの形からやはり長寿命成分(マイクロボイド)が含まれていることは明らかである。この成分はやはり 300°C 付近で消滅している。第2成分がKUR照射の場合と比べて高温まで残る点の特徴であるが、これは微量(0.1 appm 以下)ではあってもHeとHの発生が欠陥の回復過程になんらかの影響を及ぼしているのではないかと考えられる。このことは14 MeV中性子による照射の特徴と言える。この第2成分には原子空孔中にガスが複数個含まれているようなもので陽電子の寿命がそれほど長くないものも含まれる可能性も考えられる。原子空孔の数も2以上の場合もあり得ると考えられる。図5, 6に九大タンデム加速器を用いて100 MeV Ni^{10+} イオンを照射した($1.25 \times 10^{14} \text{ Ni}^{10+}/\text{cm}^2$, R.T.)純鉄の室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程の結果を示す。スベ

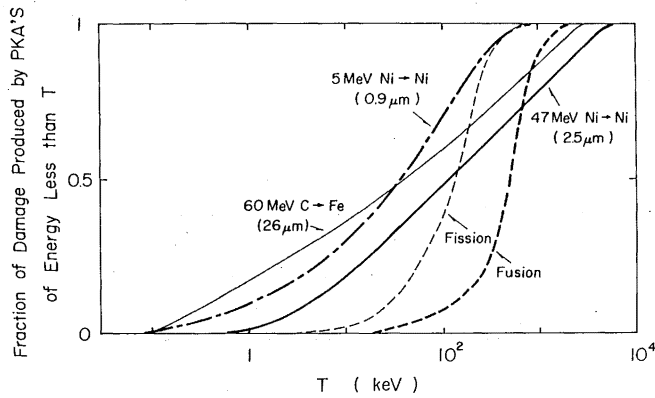


図7 種々の照射におけるPKAスペクトル

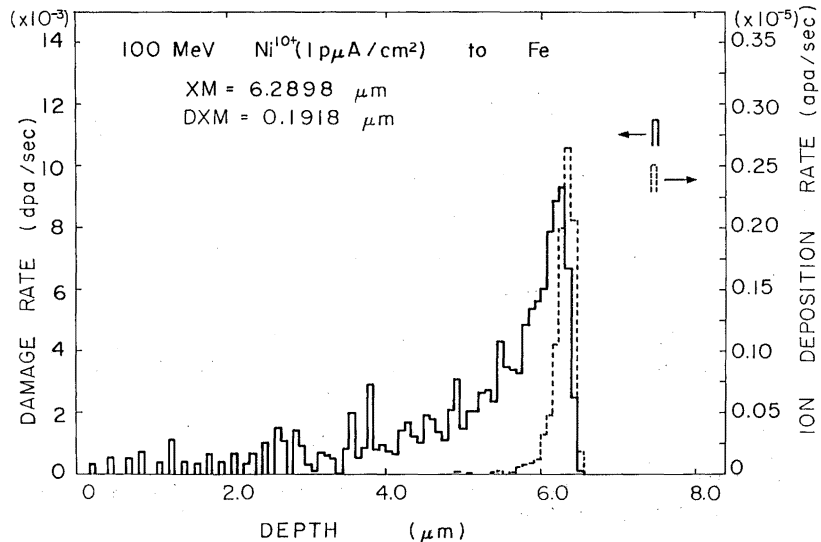


図8 100 MeV Ni イオンの照射による欠陥生成の深さ依存性及び入射イオンの分布

クトルの形から中性子照射の場合と同じように一見して長寿命成分（マイクロボイド）が含まれていることは明らかである。高エネルギーの重イオン照射の場合にはPKAのエネルギーは相当に高いものも含まれることが図7に示したTRIMコードを用いた計算よりわかる。図8には飛程及び損傷の計算結果を示す。

図9、10にLINAC照射（28 MeV 電子線、 $6 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$, 77 K）されたFe-10%Crの室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程の結果を示す。スペクトルの形から純鉄の場合と異なり長寿命成分、すなわち第3成分であるマイクロボイド成分は少ないことは明らかである。三成分解析の結果もこのことを示している。第2成分は200°C付近と420°C付近にはっきりしたステージを持っている。この前者に対応するものは他の鉄合金でも常に表れており原子空孔の回復ステージと考えられる。高温側のステージは格子間原子集合体の回復ステージと考えられる。このステージは他の鉄合金でも見られるが試料によって様子が非常に異なっている。

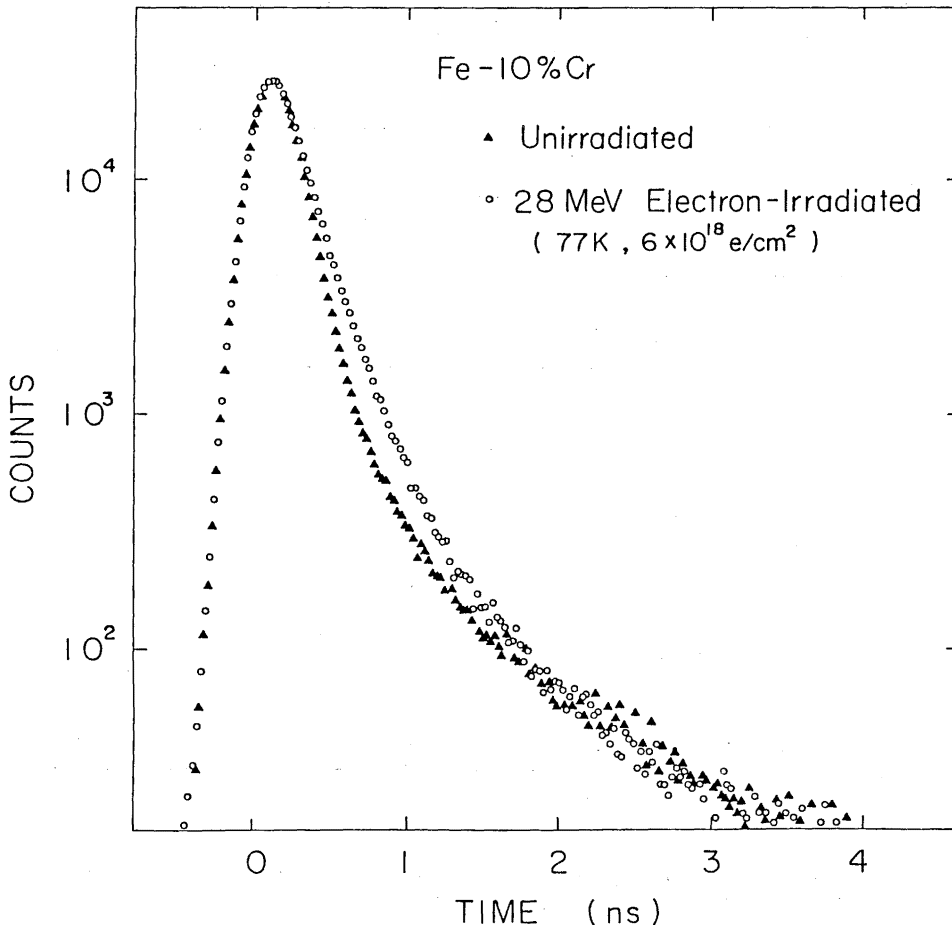


図9 LINAC照射（28 MeV 電子線、 $6 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$, 77 K）されたFe-10%Crの室温における陽電子消滅寿命スペクトル）。

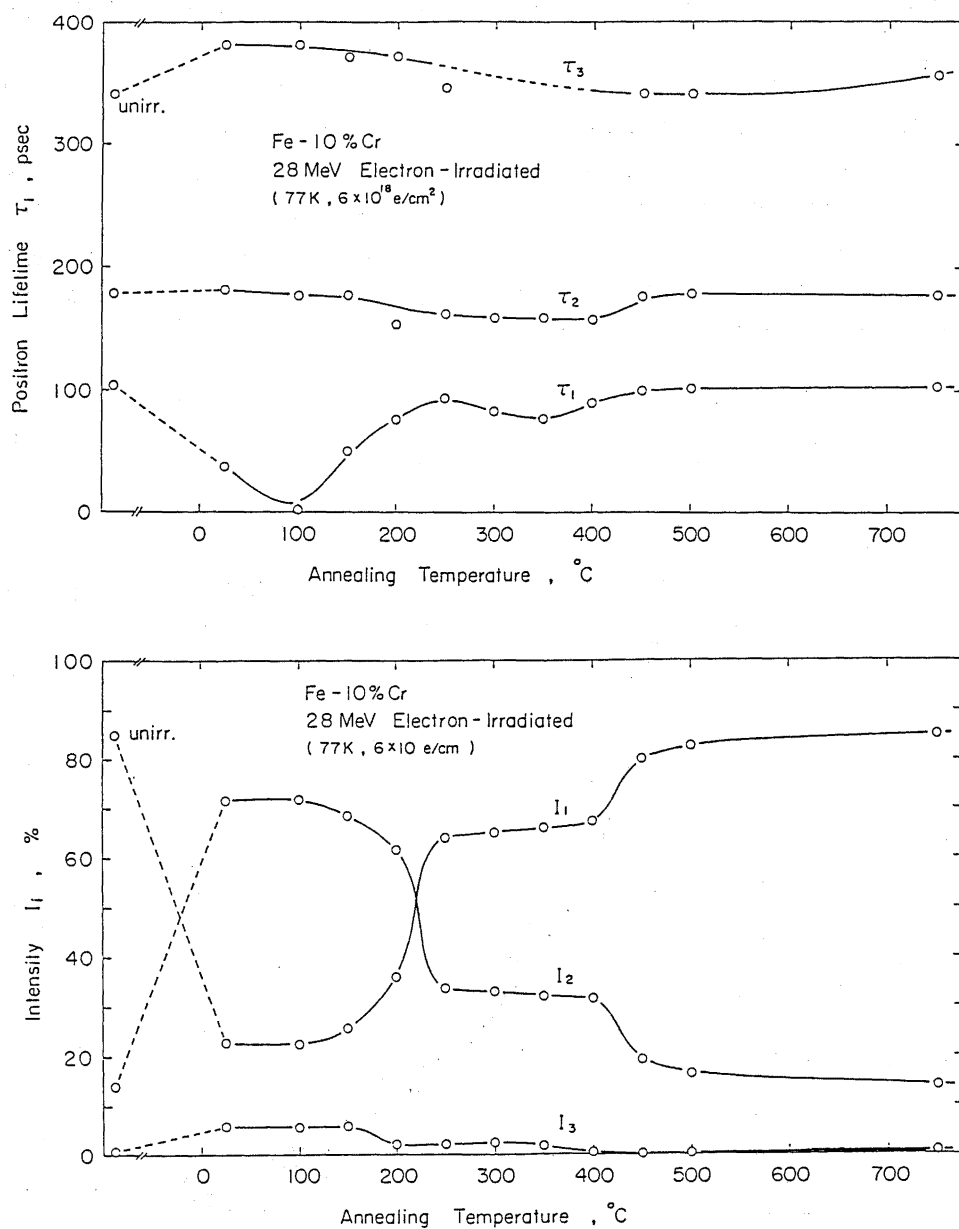


図10 LINAC照射(28 MeV電子線, 6×10^{18} e/cm², 77 K)されたFe-10%Crの室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

図11, 12に LINAC 照射 (28 MeV 電子線, $6 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$, 77 K) された Fe-10%Cr-0.07%C の室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程の結果を示す。この試料は核融合炉候補材料である JFMS (Japanese Ferritic/Martensitic Stainless Steel) の基礎研究のためのモデル合金であり 1050°C 1 hr, 750°C 2 hr 熱処理を行い tempered martensitic 相と δ -ferrite 相の二相合金である。結晶粒の大きさは 5~10 μm , 程度であり粒界にはカーバイトが見られる。スペクトルの形が第3成分は少し入っているように見える。三成分解析の結果確かに第三成分 (マイクロボイド) が少しあり 250°C までには回復している。Fe-10%C と比べてマイクロボイド成分が多い理由は明らかではないが実質的照射量が Fe-10%Cr-0.07%C の場合の方が多きことは $I_2 + I_3$ の値が大ききことからわかる。従って 28 MeV 電子線照射におけるわずかなカスケード形成の際に原子空孔同志近接位置に形成され, 集合体を形する確率が照射量と共に上昇していることも考えられる。原子空孔の回復のステージは 150°C 付近に見られ Fe-10%Cr の場合よりも低い。炭素の添加によって原子空孔の移動エネルギーが減少するのは考えにくいのでシンクまでの移動距離の減少による見かけ上の低下と考えるのが

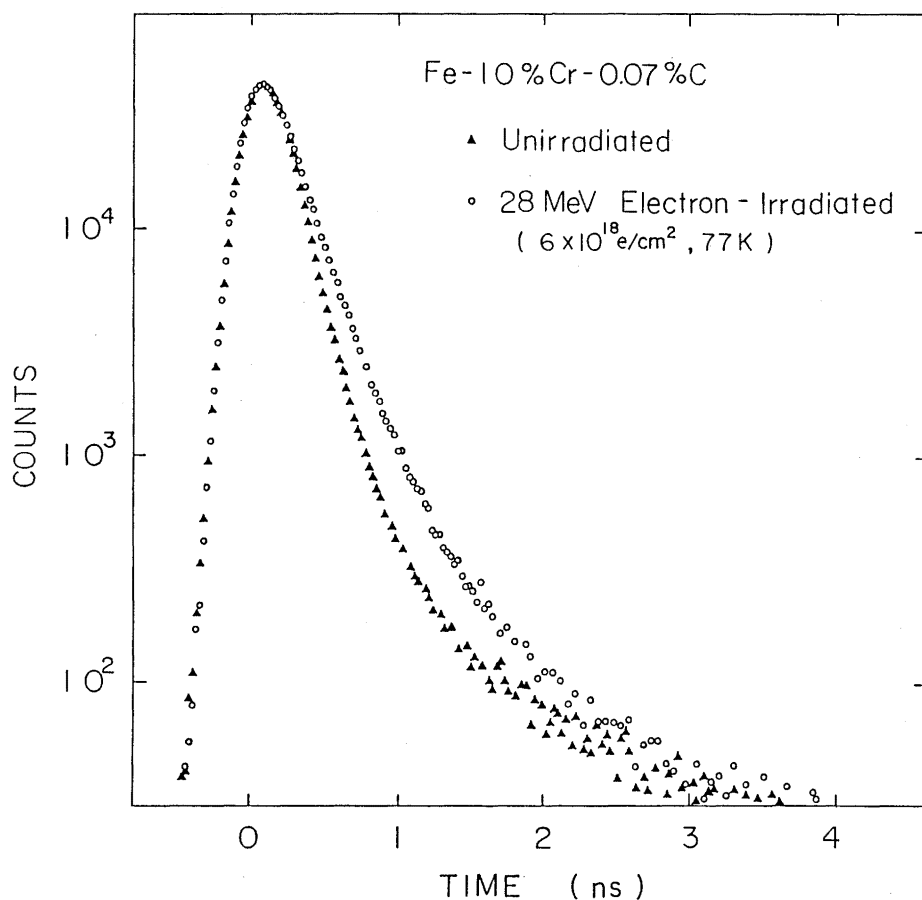


図11 LINAC 照射 (28 MeV 電子線, $6 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$, 77 K) された Fe-10%Cr-0.07%C の室温における陽電子消滅寿命スペクトル

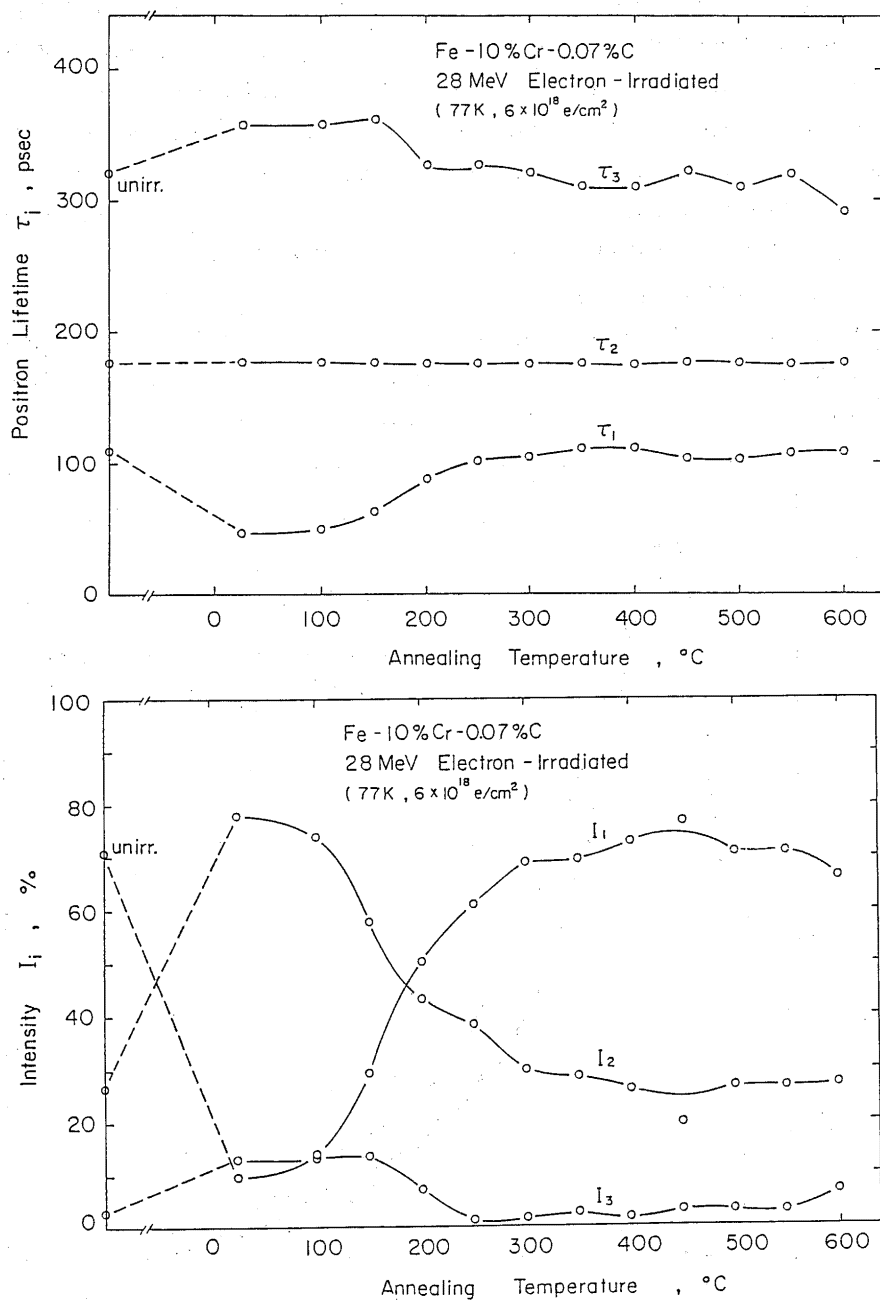


図12 LINAC照射(28MeV電子線, 6×10^{18} e/cm², 77 K)されたFe-10%Cr-0.07%Cの室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

妥当である。事実 Fe-10%Cr-0.07%C の内部組織は二相合金であり tempered martensite 相では転位密度も高い。結晶粒の大きさも $5\sim 10\mu\text{m}$ と小さく Fe-10%Cr にくらべると実質的シンク強度ははるかに高い。高温側の回復ステージ，すなわち格子間原子集合体と考えられるものはこの試料ではあまり顕著でなく 270°C 付近に見られる。このことはやはりシンク強度が高いことの結果であると考えられる。すなわち格子間原子がシンクに吸収される確率が高く格子間原子の集合体を形成しにくいために小さな集合体のみが形成されていると考えられる。そのために回復温度が低く表わされていると考えるのが妥当である。

図13, 14に 2.5 MeV 電子線照射 ($1\times 10^{18}\text{ e/cm}^2$, 77 K) された JFMS (Japanese Ferritic/Martensite Stainless Steel) の室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果を示す。Fe-10%Cr-0.07%C と同様に二相合金でありシンク強度は高い。ス

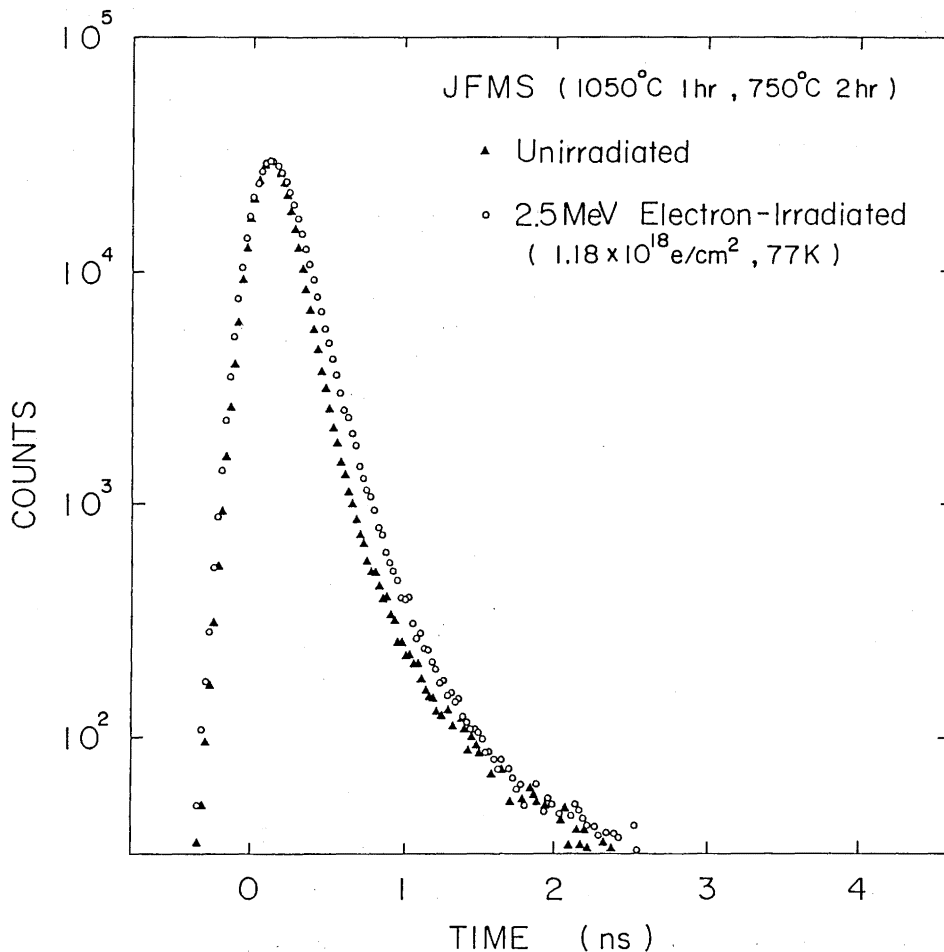


図13 2.5 MeV 電子線照射 ($1\times 10^{18}\text{ e/cm}^2$, 77 K) された JFMS の室温における陽電子消滅寿命スペクトル

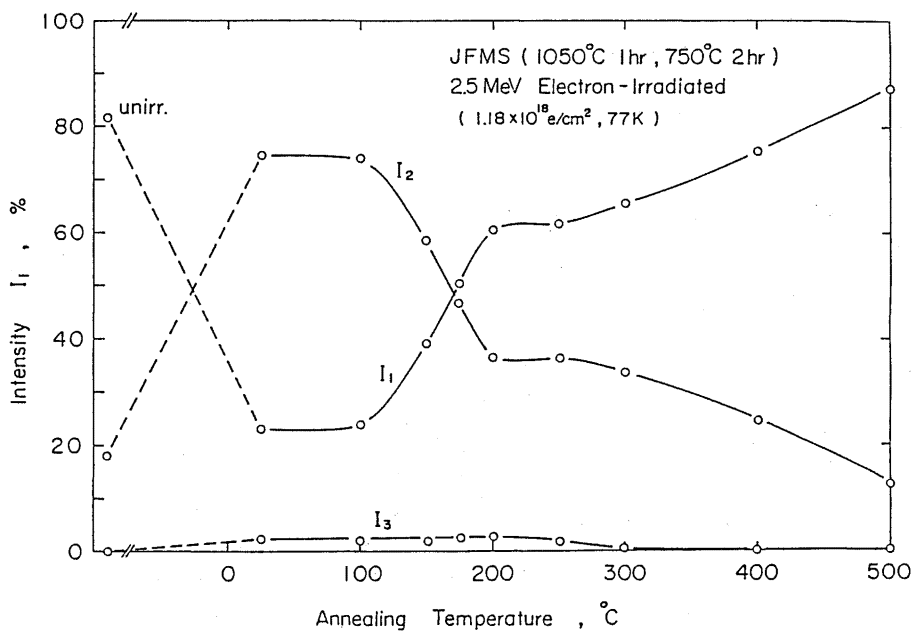
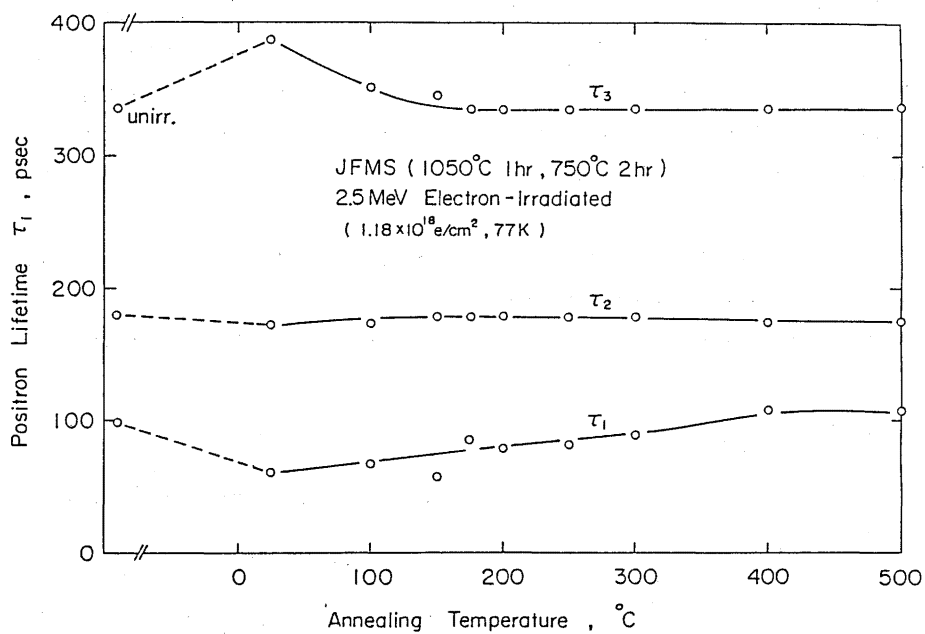


図14 2.5 MeV 電子線照射 ($1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$, 77 K) された JFMS の室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

ペクトルの形から第3成分（マイクロボイド）は無いことは明らかである。原子空孔の移動消滅のステージはやはり 150°C 付近でありかなり低い。Fe-10%Cr-0.07%C の場合と同様の理由によると思われる。等温焼鈍実験の結果より原子空孔の移動エネルギーは 1.15 eV であることがわかった。高温側の格子間原子集合体の回復のステージはあまり顕著ではないが $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 付近に見られる。

図15, 16に 100 MeV Ni^{10+} イオン照射 ($1.25\times 10^{14}\text{ Ni}^{10+}/\text{cm}^2$, R.T.) された JFMS の室温における陽電子消滅寿命スペクトルおよびその室温から上の等時焼鈍による回復過程のの三成分解析結果を示す。スペクトルの形から第3成分が無いことは明らかである。JFMS はこれまでの種々の照射でも第3成分は表れていない^{6,7)}。原子空孔の移動ステージが高温側にシフトしていることが 100 MeV Ni^{10+} イオン照射の特徴であるがこの原因として2つ考えられる。図8に示すように飛程が $7\mu\text{m}$ 足らずであるので第2成分が100%以下であっても飛程内では飽和している可能性がせあり、原子空孔がすべて移動消滅しても第2成分の値は変わらないことも考えられる。もう1つの考えは高エネルギーの重イオン照射の場合の PKA スペクトルは非常に大きい値を持つことは図7に示す通りであるが、炭化物がこの

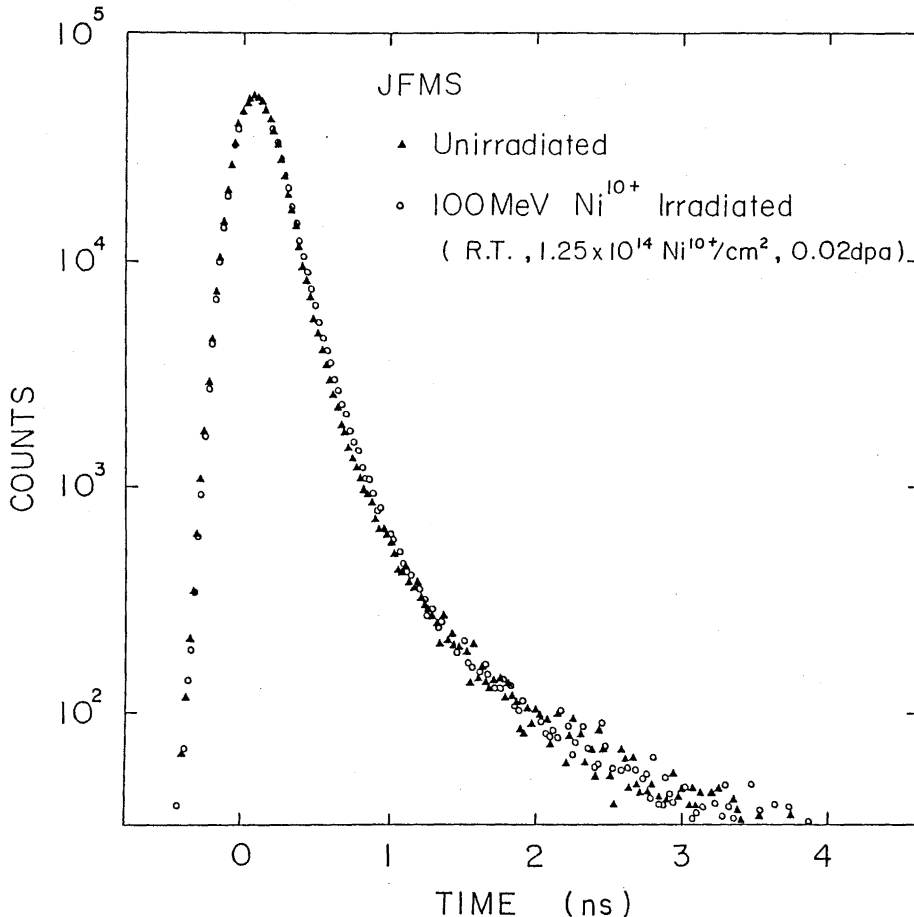


図15 100 MeV Ni^{10+} イオン照射 ($1.25\times 10^{14}\text{ Ni}^{10+}/\text{cm}^2$, R.T.) された JFMS の室温における陽電子消滅寿命スペクトル

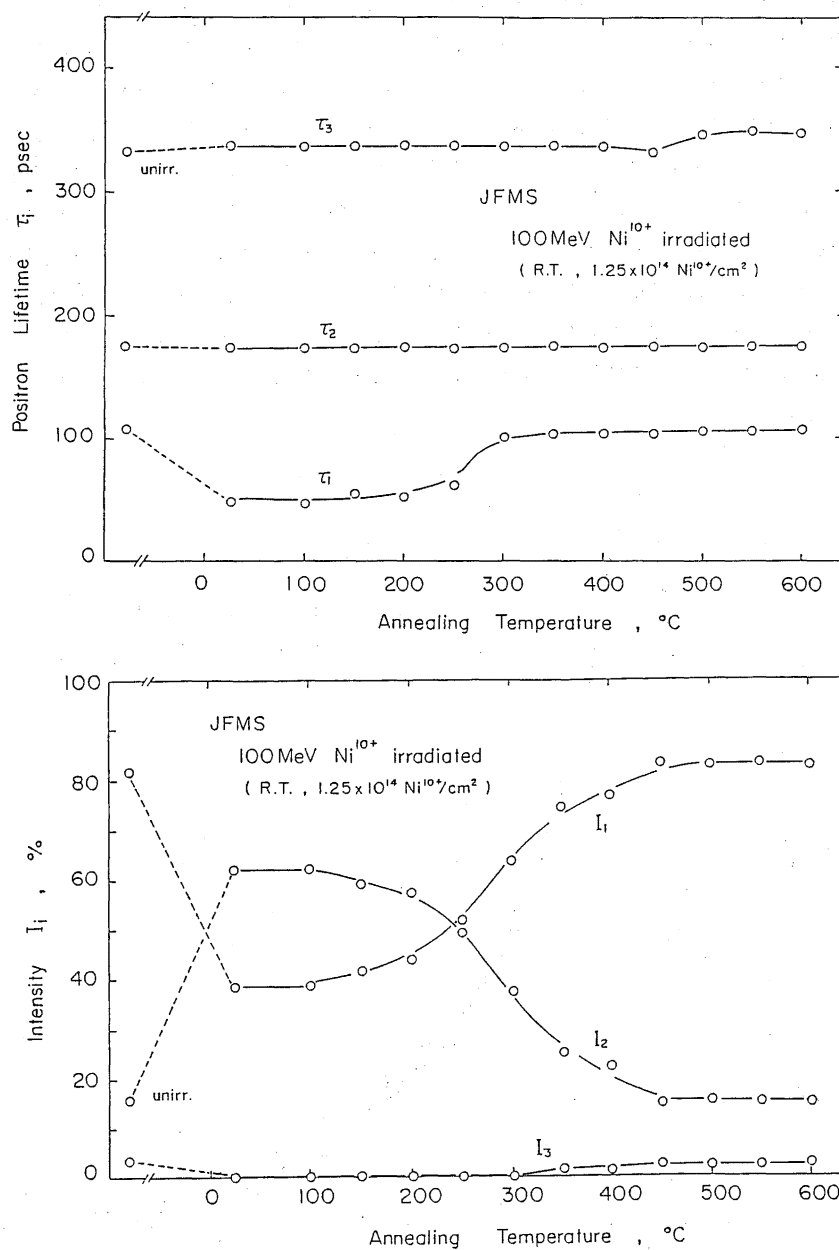


図 16 100 MeV Ni^{10+} イオン照射 ($1.25 \times 10^{14} \text{ Ni}^{10+}/\text{cm}^2$, R.T.) された JFMS の室温から上の等時焼鈍による回復過程の三成分解析結果

カスケードによって分解されて固溶炭素が形成され原子空孔をトラップするために高温側にシフトすることである。この点に関しては今後のさらに詳しい研究が必要である。マイクロボイドを形成しない理由としてはやはりマトリックス中にある多数の添加元素，微小カーバイトのために原子空孔が近接して存在するカスケード内にあってもその集合体が形成しにくいためであると考えられる。高温において重イオンで照射すれば原子空孔の集合体が観察されると思われる。今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) R.E. Gold, E.E. Bloom, F.W. Clinard Jr., D.L. Smith, R.D. Stevenson and W.G. Wolfer, Nucl. Tech./Fusion 1 (1981) 169.
- 2) E. Kuramoto and K. Kitajima, Rep. Res. Inst. Appl. Mech., Kyushu Univ. Vol. XXVI, No. 81 (1978) 11.
- 3) P. Hautojärvi, J. Heiniö, M. Manninen and R. Nieminen, Phil. Mag. 35 (1977) 973.
- 4) E. Kuramoto, K. Kitajima, M. Hasegawa and S. Koike, Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, Lake Yamanaka, (1979) 505.
- 5) P. Hautojärvi, J. Johansson, T. Judin, P. Moser, M. Puska, A. Vehanen and J. Yli-Kauppila, Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, Lake Yamanaka, (1979) 737.
- 6) E. Kuramoto, N. Tsukuda, Y. Aono, M. Takenaka, Y. TAKANO, H. Yoshida and K. Shiraishi, J. Nucl. Mat. 133 & 134 (1985) 561.
- 7) E. Kuramoto, Y. Takano, N. Kikuchi and M. Takenaka, to be published to J.N.M.

(昭和61年 5 月31日 受理)