

鉄-モリブデン希薄合金の電子線照射欠陥と固溶原子との相互作用

安部, 博信
九州大学応用力学研究所 : 助手

上田, 陽一
九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 修士過程

青野, 泰久
九州大学応用力学研究所 : 助手

蔵元, 英一
九州大学応用力学研究所 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4743902>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 68, pp.291-301, 1989-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



鉄-モリブデン希薄合金の電子線照射欠陥と 固溶原子との相互作用

安 部 博 信* 上 田 陽 一†
青 野 泰 久* 蔵 元 英 一‡

概 要

電子線照射 ($E = 28 \text{ MeV}$, $T_{\text{irr.}} = 77 \text{ K}$) した Fe および Fe-Mo 希薄合金 (650~4, 300 at.ppm) の電気抵抗の回復実験から照射欠陥の回復ステージをしらべ, $\sim 160 \text{ K}$ と $\sim 260 \text{ K}$ に合金に特有なステージを見つけた。回復スペクトルの合金濃度依存性から, これらのステージはそれぞれ, 固溶原子からの格子間原子, 原子空孔の解離によるものである可能性が強い。また, Fe-Mo 合金 (650 at.ppm) において, 等時焼鈍と各回復ステージの等温焼鈍実験から, 回復の活性化エネルギーおよび反応次数を決定した。これらの実験結果から, 格子間原子と固溶原子, 原子空孔と固溶原子との結合エネルギーが推定され, それぞれ $\sim 0.1 \text{ eV}$, $\sim 0.2 \text{ eV}$ が得られた。

Key words: Electron irradiation, Iron-molybdenum dilute alloy, Electrical resistivity measurement, Isochronal annealing, Isothermal annealing, Radiation induced point defects, Self interstitial, Vacancy, Interstitial-solute complex, Vacancy-solute complex, binding energy

1. 序 論

BCC 希薄合金中の照射欠陥 (radiation-induced defects: RID) と固溶原子 (solute atoms: S) との相互作用についての研究は, Fe 基合金を用いて, 最近徐々に行なわれつつある。これまでの系統的なものとしては, フランスの Orsay グループの Maury らによる電気抵抗¹⁾²⁾³⁾と陽電子消滅実験⁴⁾および, 西ドイツの Konstanz グループによる μ^+ スピン緩和実験⁵⁾⁶⁾による研究を挙げることができる。Maury らは低エネルギー電子線照射後の電気抵抗の回復実験から, RID と S との相互作用を次の 2 つの立場から議論している。1 つは RID の回復特性と合金中の Fe 原子と S との原子半径の大小との相関, 他の 1 つは Fe 原子と S との 3d 電子数の差との相関についてである。彼らの実験結果によると, 自己格子間原

* 九州大学助手, 応用力学研究所

† 九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻修士過程

‡ 九州大学教授, 応用力学研究所

子 (self interstitials: I) と S との複合体に関しては, 原子半径が Fe より小さいかあるいは同じ程度の S は I と mixed dumbbell を¹⁾²⁾³⁾, これに対して大きい S は I とある種の複合体を形成する¹⁾ (S は置換サイトにある)。一方, 陽電子消滅実験によれば, V-S 複合体の解離温度によって決まる, V と S との結合の強さは, 合金元素の原子半径の差異より, むしろ電子状態の差異により著しく依存する傾向を示す⁴⁾。

Konstanz グループによる実験では, 自由な V, S に捕獲された V がそれぞれ異なった μ^+ の歳差運動振動数をもつことを利用して, その振幅強度の回復挙動から V の移動温度, V の S からの解離温度が求められる。これらの実験を一定の濃度の種々の固溶合金について, 一定の電子線照射条件で行ない, V と S との結合エネルギーを決定している。この実験結果も陽電子消滅と同様な傾向を示すが, V と S との解離温度には 2 つの実験において顕著な不一致がみられるものもある。しかしこの原因は今のところ正確には理解されていない。

本研究では, 上に述べた 2 つのグループと同様に, I の長距離移動が起らない低温で電子線照射した濃度の異なった 3 種類の高純度 Fe-Mo 希薄合金* を用いて, 実験が比較的容易な電気抵抗の等時焼鈍と等温焼鈍の回復実験を組み合わせ, I と S および V と S との結合エネルギーを決定し, 相互作用の強さをしらべることを目的とした。

2. 実験方法

本研究では RID と S との純粋な相互作用をしらべるために, 純度の高い Johnson Matthey 社製 Fe および Mo 素材を真空中 ($\sim 10^{-6}$ Torr) および高純度リーク水素中 ($\sim 10^{-4}$ Torr) で数回電子ビーム浮遊溶解精製を行ない合金材料とした。Fe と Mo の残留抵抗比, RRR_H , RRR_0 はそれぞれ 3,300, 6,000 である。合金化は高純度水素気流中, 高周波加熱浮遊ゾーン・レベリング法により行なわれた。固溶 Mo 濃度は 650, 1,300, 4,300 at.ppm の 3 種類である。冷間圧延, 線引きした 0.3 mm ϕ 細線は W 型に整形後, 純水素気流中, 800°C で 4 時間焼鈍した。さらに水素焼鈍中に石英管から還元されたシリコンによる試料表面汚染を除去するため, 十分な化学研摩を行なった。最後に, 電気抵抗測定用端子は高純度 Fe 細線 (~ 0.15 mm ϕ) をスポット・ウェルドして接続した。試料の最終直径は ~ 0.2 mm ϕ である。

電子線照射は京大原子炉 LINAC 装置を用いて液体室素中で行なわれた。電子線のエネルギーは 28 MeV で, 照射により導入されたフレンケル対濃度は 60 $\sim$ 70 ppm である*。

電気抵抗はすべて液体ヘリウム中, 約 670 エルステッドの縦磁場で測定した。これは強磁性体における磁気抵抗を減少させるためである。測定精度の再現性は $\pm 10^{-11}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ よりよい。

照射後焼鈍実験 ($77 \text{ K} < T_A < 350 \text{ K}$) はすべて液体ヘリウム・クライオスタットのヘリウムガス中で行ない, 等時焼鈍条件は $77 \text{ K} \leq T_A \leq 200 \text{ K}$ で 3 K/3 min, $205 \text{ K} < T_A \leq 300 \text{ K}$ で 5 K/5 min, 300 K

* Orsay グループの実験では, 純水素中で試料の純化を行なう際に, 試料表面からのシリコン汚染の事実がある。

* フレンケル対濃度は純鉄の照射による電気抵抗率の増加量から決定された。ただし 1 ppm フレンケル対濃度あたりの抵抗率の増加を 3 n $\Omega \cdot \text{cm}$ としている。

$< T_A$ で 10 K/10 min, すなわち加熱速度 $\Delta T/\Delta t$ は全温度域で 1 K/min で統一している。この条件は回復ステージにおける反応次数を決定するときに必要な (付録 2)。

3. 実験結果およびその考察

図 1, 2 はそれぞれ, 純 Fe および 3 種類の Fe-Mo 合金についての電気抵抗の等時焼鈍回復曲線とその温度微分曲線を示す。図 1 から単一の I の消滅がほぼ完了する温度 (純 Fe ではより顕著で ~ 130 K) での RID の回復量が合金濃度の増加とともに減少する傾向が明らかに認められる。これと図 2 から示されるように, 純 Fe におけるステージ I_E (~ 125 K) が合金ではほぼ消滅している結果とステージ II' (~ 160 K) のピーク温度が合金濃度に殆ど依存しない結果を基にして, このピークはステージ I で V と消滅せずに S に捕獲された I がそれから解離, 消滅によって起る*ものとして説明できる⁷⁾。一方,

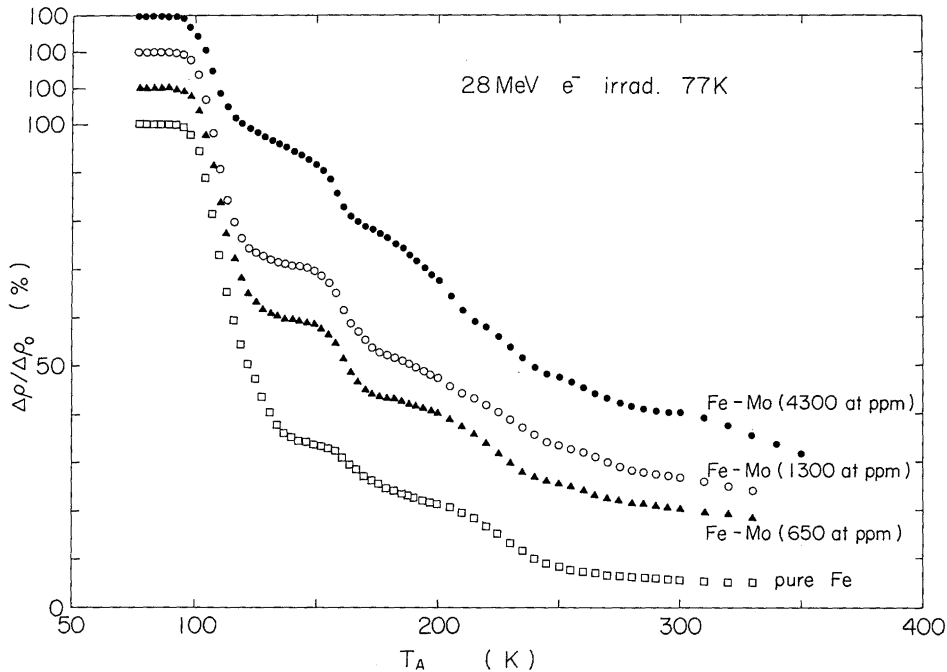


図 1 純 Fe および 3 種類の Fe-Mo 合金 (Mo 濃度, 650, 1,300, 4,300 at.ppm) の等時焼鈍回復特性の比較。ここで $\Delta\rho_0$, $\Delta\rho$ はそれぞれ, 電気抵抗率の照射による増加量, 焼鈍による回復量を示す。

* Fe-Mo 合金中の Mo の原子半径は Fe より約 8% 大きい⁹⁾。したがって, mixed dumbbell 以外の複合体の形成が予想される。実際, Kijek と Palmer による He イオン・チャネリングの実験結果¹⁰⁾ もこれを支持している。

† Fe-Mo 合金 (1,300 at.ppm) では回復温度が高温側 ~ 240 K にシフトしているのは導入されたフレンケル対濃度が純 Fe および他の合金の $1/3 \sim 1/2$ であることによると考えられる (この原因については明らかではないが試料の一部しか電子ビームが当たらなかった可能性も考えられる)。

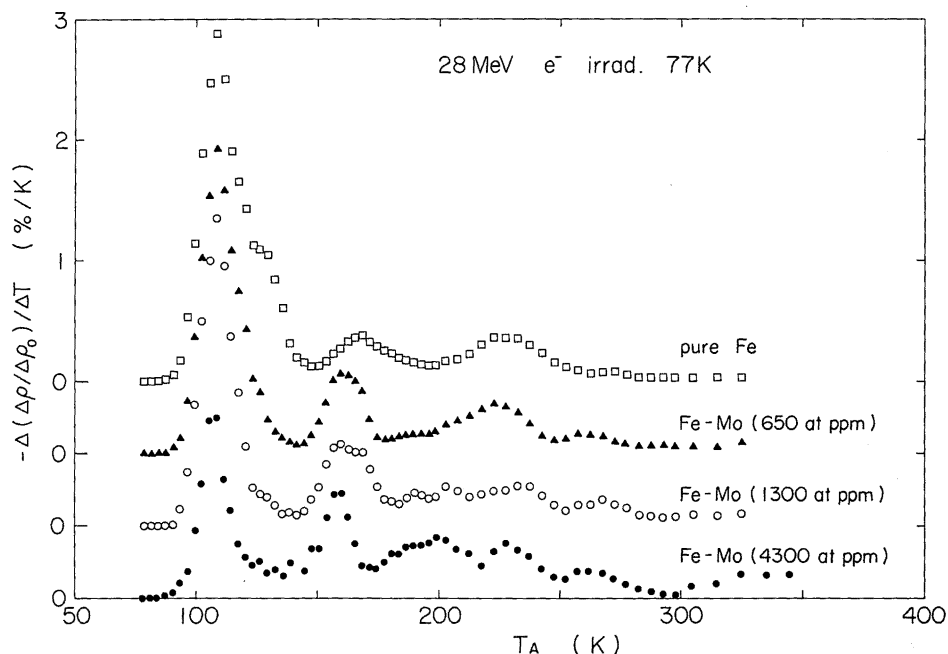


図2 図1の等時焼鈍回復の温度微分曲線の比較。

260~270 K に存在するステージⅣについてもステージⅢ (~230 K) で移動[†]してSに捕獲されたVの解離によるとして説明された⁷⁾。したがって、それらのステージでの回復の活性化エネルギーが求められるとIおよびVとSとの結合エネルギーが決定される。活性化エネルギーはslope of change法により決定された。その詳細については付録1に示した。図3はFe-Mo合金(650 at.ppm)のステージⅡ'における実際の実験例である。これらの曲線の勾配を時間に対してプロットすると、図4が得られ、これから $t = 12 \text{ min}$ へ外挿するとその点の $(dn/dt)_1$ および $(dn/dt)_2$ が求められる。同様に、各ステージで得られた結果を表1に示す。また、表1には、付録2に示した方法により決定した各ステージにおける反応次数 γ も示されている。図5はFe-Mo合金(650 at.ppm)の実際の解析例である。

次に表1の結果についての考察を行なう。まず、ステージⅠの活性化エネルギー0.23 eVはTakakiら⁸⁾の純Feの低エネルギー電子線照射の場合のステージ I_D のそれによく一致している。 γ も1に近く、correlated annihilationによる I_D ステージと考えることができる[‡]。ステージⅡ'について、 $\gamma = 2.3$ はステージⅠでSから解離したIの消滅相手がVであることを示している。活性化エネルギー値0.43 eVはTakakiらによって得られた純FeのステージⅡのそれに近い⁸⁾(しかし、それぞれのステージにおけるRIDの回復機構は異なったものである可能性が強い。Fe-Mo合金(650 at.ppm)のSに対する照射

[‡] Iの移動中に形成されたI-S複合体の電気抵抗率の大きさは、IとSとが独立に存在するときの電気抵抗率の和よりそれほど小さくない¹⁾と考えている。

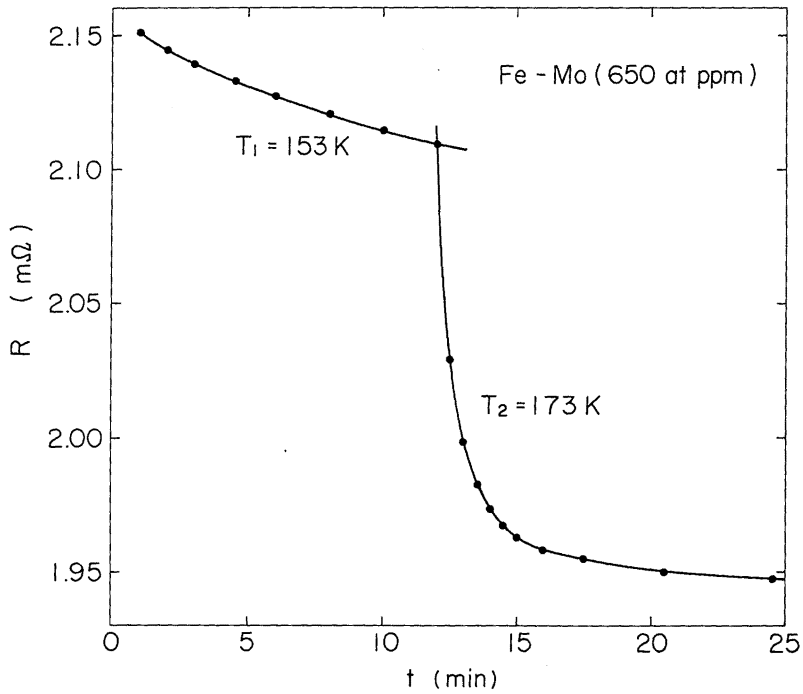


図3 Fe-Mo 合金 (650 at.ppm) のステージII' 温度域の2点 ($T_1=153$ K, $T_2=173$ K) の等温焼斜曲線。

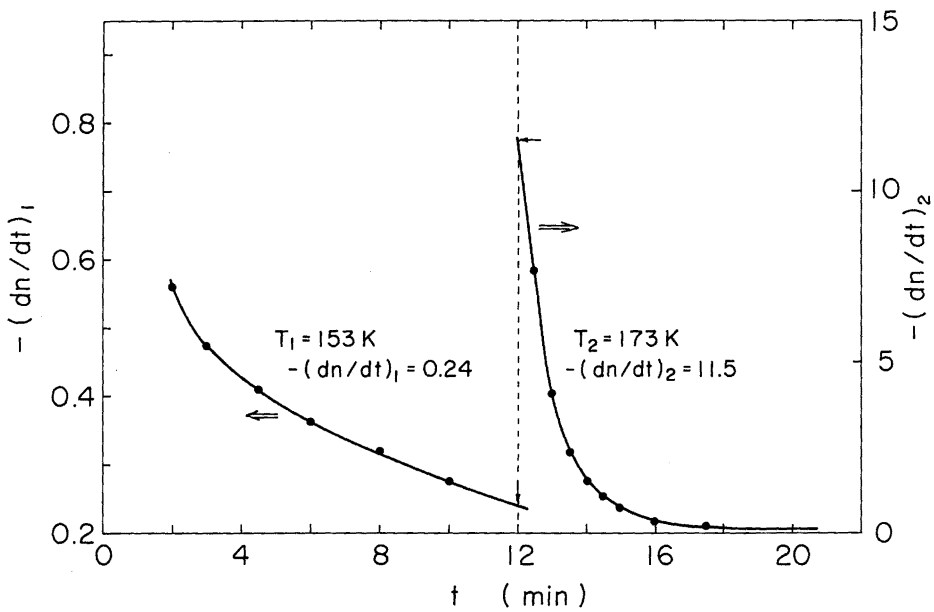


図4 図3の等温焼斜曲線の勾配の時間プロット。

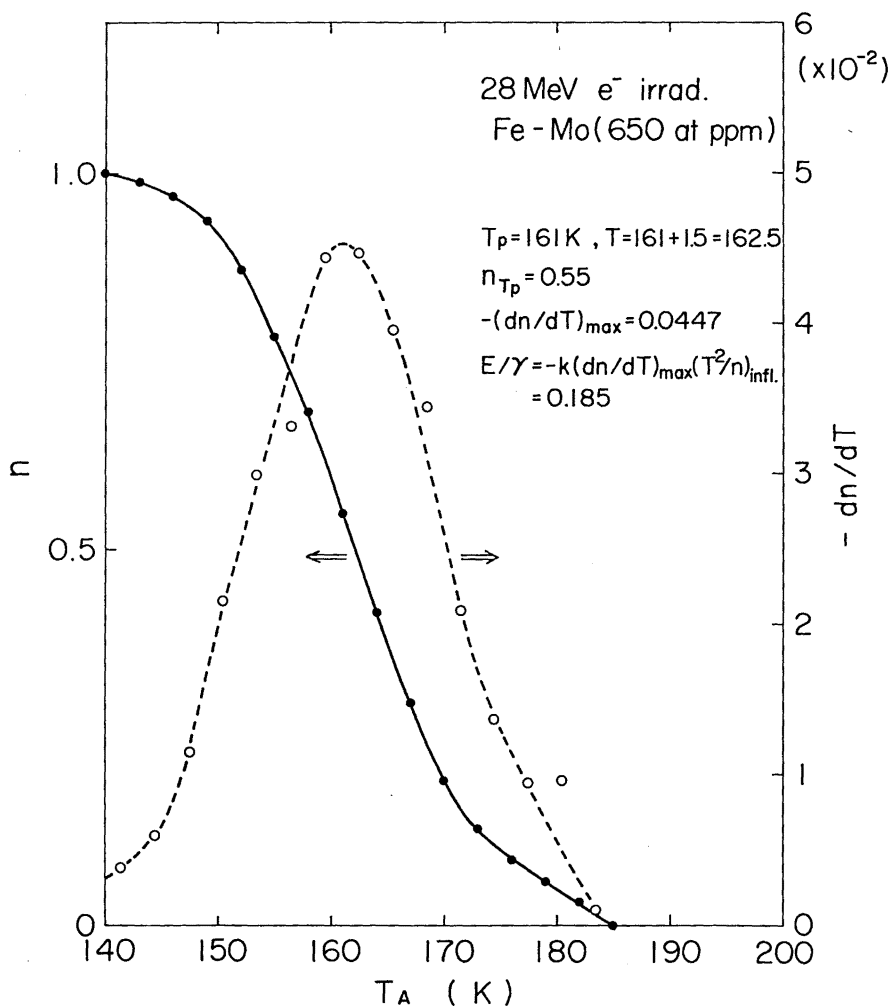


図5 Fe-Mo合金(650 at.ppm)のステージII'の等時焼鈍曲線を用いて反応次数 γ を決定した実際の例。

により導入されたフレンケル対の濃度比は約10で、ステージIでIが移動する際に形成される格子間原子対(di-interstitials: I_2)は純Feにくらべて著しく小さいことが推測される。したがって、Takakiらの純FeにおけるステージIIのピーク温度が欠陥濃度の減少とともに高温側へシフトする結果とFe-Mo合金の実験結果は矛盾する。今ステージII'をSからのIの解離、消滅によると考え**、純FeのステージI_Eの活性化エネルギーを0.32 eVとすると⁹⁾、SとIとの結合エネルギーは ~ 0.1 eVとなる。

次に、ステージIII(220 $\sim$ 230 K)での $\gamma = 2.1$ は、このステージで移動するRIDをVと考えると、そ

** Mauryらは電子線照射したFe-Au合金の電気抵抗の回復をしらべ¹⁾、 ~ 160 KステージをIのSからの解離によるとしている。

表1 Fe-Mo 合金 (650 at. ppm) の各ステージで決定された回復の活性化エネルギー, E および反応次数 γ の一覧表. T_1 , T_2 は等温焼鈍温度を示す.

Fe-0.065at%Mo				
	$T_1(K)$	$T_2(K)$	$E(eV)$	γ
stage I	105	120	0.23	1.4
II'	153	173	0.43	2.3
III	225	240	0.70	2.1
IV	255	275	0.88	1.5
pure Fe III	215	235	0.64	2.4

の sink は I タイプのものであることを示唆する. もし V が S に捕獲され, その複合体の形成が顕著な電気抵抗率の減少を伴うときには, このときの反応次数は 1 になる. したがって, そのときでも, 複合体濃度は I タイプの sink で消滅する V 濃度より高いと考えられるのでこのステージでは $\gamma \rightarrow 1$ となり実験結果を説明しない. Takaki らの Fe-C 合金についての実験結果⁹⁾ によると, ステージ III は S より RID 濃度が低いときには, S 濃度の増加とともに低温側へシフトする. もし Fe-Mo 合金でも同様な傾向を示すとすれば, Fe-Mo (1300 at.ppm), Fe-Mo (4300 at.ppm) における ~ 200 K ステージがそれに相当している可能性も残されている. 一方, ステージ III で移動する RID を I の集合体と仮定すると, $I_n (n \geq 3)$ または S から解離した $I_n (n \geq 2)$ が考えられるが, ステージの温度域から, 後者の I_2 の可能性が強い. しかし, これらの機構の詳細については, 陽電子消滅などの実験を行なう必要があり, 今後の研究が待たれる.

今, Weidinger⁶⁾ らに従って, ステージ III, IV をそれぞれ, V の移動ステージ, S からの V の解離によるステージとする. ステージ IV の $\gamma = 1.5$ については, V の移動中に V_2 が形成され, それが S に捕獲された機構と考えたと説明される. したがって, 表から S と V との結合エネルギー ~ 0.2 eV が得られる. また, Weidinger⁶⁾ は電子線照射した種々の Fe 希薄合金の μ^+ スピン緩和実験から, それぞれの合金に特有な V および V-S 複合体に捕獲された μ^+ の固有の歳差運動振動強度の等時焼鈍回復特性をしらべ, V-S 複合体の結合エネルギー E^B が次の式で与えられることを示した.

$$E^B = E_V^M(T_2 - T_1)/T_1 + kT_2 \ln(\nu_1/\nu_2)$$

ここで T_1 , T_2 はそれぞれ, V, V-S 複合体中の μ^+ 固有振動強度がピーク値の 1/2 になる温度で, E_V^M は V の移動の活性化エネルギーである. また, $\nu_1 = \nu_0 e^{-E_V^M/kT} \approx 1/8C$ (C : 合金濃度), $\nu_2 = \nu_0 e^{-(E_V^M + E^B)/kT_2} \approx 1$ とする. 実験結果を図 6 に示す. ついて, $T_1 = 225$ K, $T_2 = 265$ K, $E_V^M = 0.70$ eV* とすると $E^B = 0.24$ eV となり, 表 1 のステージ III, IV の活性化エネルギーの差から求めた値より幾分か大きくなる. いずれの場合についても, これらの値は結合エネルギーの lower limit 値を与えると考えられる. 図 6 が示すように, この値は Pd($\sim 17\%$) と Au($\sim 13\%$) の間に位置する. また異常に大きい E^B を示す Sb($\sim 11\%$) からも明らかのように, E^B と原子サイズとの相関は小さい. Moser らも S 原子の電子

* 表 1 の純 Fe のステージ III の γ 値から 2 次反応であることが示される. $E = 0.64$ eV は Takaki らが得た値より ~ 0.1 eV 高く, 合金との差も明白である. この原因は今のところ不明である.

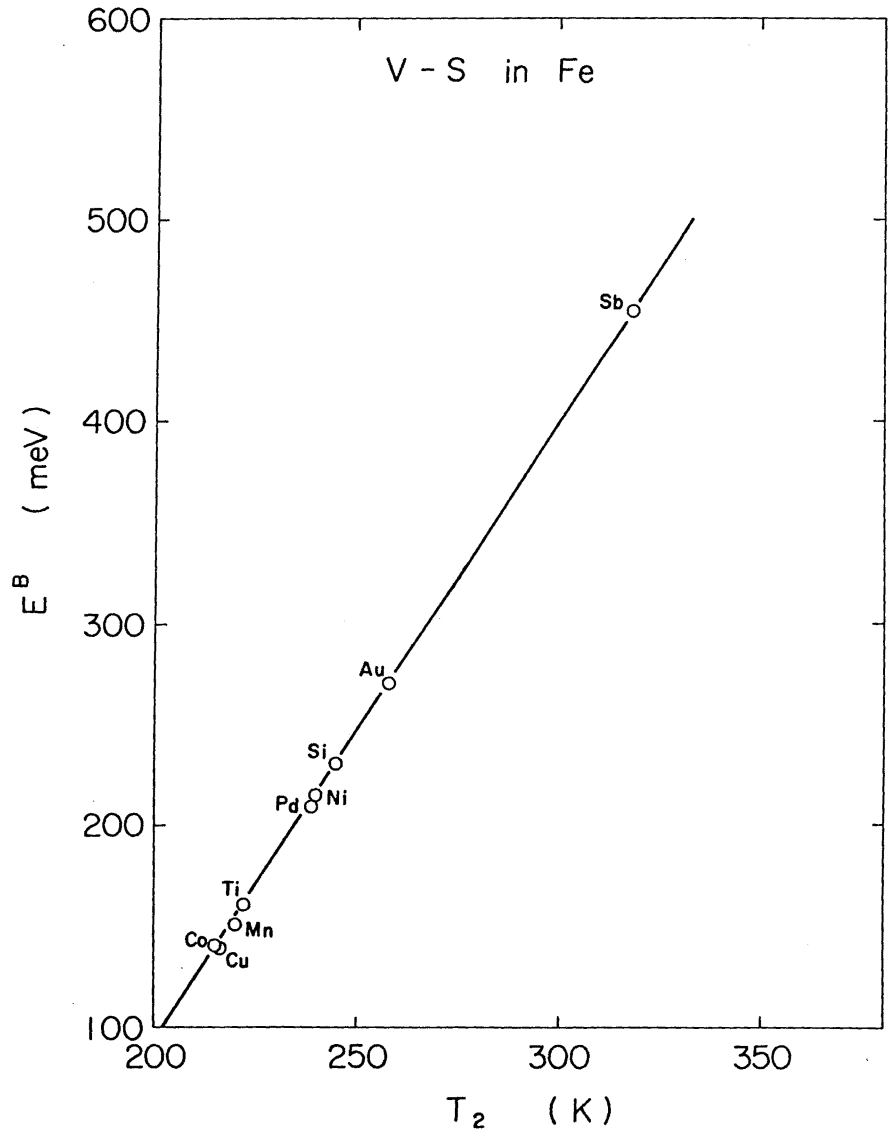


図6 鉄中の固溶原子に捕獲された原子空孔の解離温度 T_2 と固溶原子と原子空孔との結合エネルギー E^B のプロット (Möslang らの μ^+ スピン緩和実験から得られた結果をまとめたもの⁵⁾⁶⁾).

構造, それに起因する溶質原子と溶媒原子との相互作用のうちでも, とくに磁気的な相互作用の重要性を指摘している⁴⁾.

4. 結 論

液体窒素温度で 28 MeV 電子線照射した純 Fe および 3 種類の Fe-Mo 合金 (Mo 濃度: 650, 1,300,

4,300 at.ppm) の等時焼鈍実験から得られた各 Mo 濃度の回復ステージのピーク温度の Mo 濃度依存性と Fe-Mo 合金 (650 at.ppm) について等温焼鈍実験から各ステージで決定された回復の活性化エネルギーおよび反応次数を基にして各ステージで関与する照射欠陥の同定が試みられた。その結果、ステージ II', IV はそれぞれ、ステージ I, III で移動中に捕獲された格子間原子と原子空孔の固溶原子からの解離、消滅によるものとする、それぞれの結合エネルギーは ~ 0.1 eV, ~ 0.20 eV となる。これらの値は lower limit 値を与えるものと考えられる。

謝 辞

試料製作にご協力いただいた宮本技官に心から感謝いたします。また京都大学原子炉実験所 LINAC 共同利用照射グループの皆様にもご協力に感謝いたします。

文 献

- 1) Maury, F., Lucasson, A., Lucasson, P., Moser, P. and Loreaux, Y., J. Phys. F: Met. Phys. Vol. 15, 1985, p. 1465.
- 2) Maury, F., Lucasson, A., Lucasson, P., Loreaux, Y. and Moser, P., J. Phys. F: Met. Phys. Vol. 16, 1986, p. 523.
- 3) Maury, F., Lucasson, P., Lucasson, A., Faudot, F. and Bigot, J., J. Phys. F: Met. Phys. Vol. 17, 1987, p. 1143.
- 4) Moser, P., Corbel, C., Lucasson, P. and Hautojärvi, P., Materials Science Forum, Vol. 15-18, 1987, p. 925.
- 5) Möslang, A., Graf, H., Balzev, G., Recknagel, E., Weidinger, A., Wichert, Th. and Grynzpan, R. I., Phys. Rev., Vol. B27, 1983, p. 2674.
- 6) Weidinger, A., Hyperfine Interactions, Vol. 17-19, 1984, p. 153.
- 7) Abe, H., Aono, Y. and Kuramoto, E., Rep. Res. Inst. Appl. Mech., Kyushu Univ. Vol. 66, 1988, p. 335 (in Japanese).
- 8) Takaki, S., Fuss, J., Kugler, H., Dedek, U. and Schultz, H., Rad. Effects, Vol. 79, 1983, p. 87.
- 9) King, H. W., J. Mater. Sci., Vol. 1, 1966, p. 79.
- 10) Kijek, M. M. and Palmer, D. W., Material Science Forum, Vol. 15-18, 1987, p. 703.
- 11) Overhauser, A. W., Phys. Rev., Vol. 90, 1953, p. 393.
- 12) Evans, J. H., Phys. Lett., Vol. 17, 1965, p. 105.
- 13) Nihoul, J. and Stals, L., phys. stat. sol., Vol. 17, 1966, p. 295.

付 録 1

change of slope 法による焼鈍の活性化エネルギーの決定¹¹⁾

一定の活性化エネルギーをもった単一の活性化過程によって、照射欠陥の回復が起るとすると、欠陥濃度の変化率は

$$dn/dt = -f(n)K_0 e^{-E/RT}$$

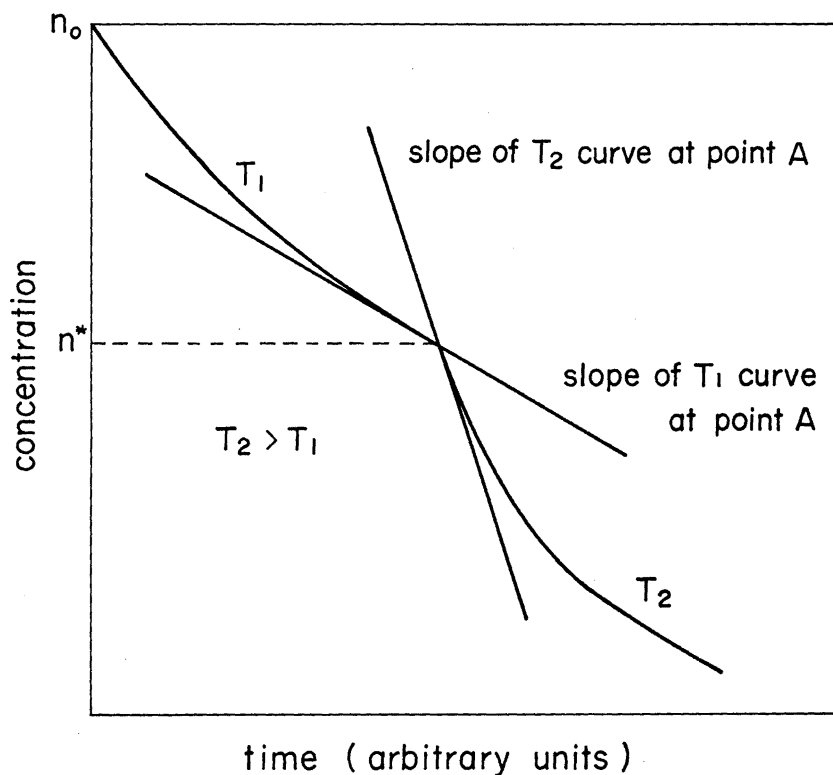


図1 付 change of slope 法による活性化エネルギーの決定 (模式図).

となる。ここで n は欠陥濃度, $f(n)$ は n の連続関数, K_0 は定数, E は過程の活性化エネルギーである。図付1に示すように, 初期濃度 n_0 からの等時焼鈍 (温度 T_1) を濃度 n^* で等時焼鈍 (温度 $T_2 > T_1$) に変化させる。このとき上式から

$$(dn/dt)_1 = -f(n^*)K_0e^{-E/kT_1}$$

$$(dn/dt)_2 = -f(n^*)K_0e^{-E/kT_2}$$

が成り立つ。両辺の自然対数の比をとると

$$\ln\{(dn/dt)_1/(dn/dt)_2\} = -E/k(1/T_1 - 1/T_2)$$

これから E が求められ

$$E = -\frac{\ln\{(dn/dt)_1/(dn/dt)_2\}}{1/k(1/T_1 - 1/T_2)}$$

となる。

付 録 2

活性化過程での反応次数 γ の決定¹²⁾

付録1の欠陥濃度の時間変化をあらわす式の $f(n)$ を n^γ とすると

$$dn/dt = -n^{\gamma} K_0 e^{-E/kT}$$

ここで

$$T = at + T_0$$

と変数変換して

$$dn/dT = -n^{\gamma} (K_0/a) e^{-E/kT}$$

ここで a は定速昇温焼鈍実験における昇温速度である。上式は等時焼鈍曲線の勾配を与え、その極大値は曲線の変曲点で求められる。したがってこの条件は $d^2n/dT^2 = 0$ となり

$$dn/dT = -(E/k)(n/\gamma T^2)$$

またこれは、

$$E/\gamma = -k(dn/dT)_{\max} \cdot (T^2/n)_{\min}.$$

とあらわせる。ただし

$$T = T_p + (1/2)\Delta T.$$

ここで、 T_p は等時焼鈍実験のパルス温度、 ΔT はパルス焼鈍の温度間隔である。ただし、Nihoul と Stals¹³⁾ によると、

$$\Delta T \lesssim kT_0^2/E$$

が充たされなければならない。ここで、 T_0 は回復の測定が可能となる温度である。すなわち、上の各条件が成り立つ場合に、定速昇温実験は等時焼鈍実験で近似され、さらに回復過程における活性化エネルギーが求められると、反応次数 γ が決定される。

(平成元年6月7日 受理)