

バナジウム及びバナジウム・チタン合金の照射及び 焼鈍効果の陽電子消滅寿命測定による研究

入澤, 大逸
九州大学大学院総合理工学研究科 : 博士1年

蔵元, 英一
九州大学応用力学研究所 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4785242>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 66, pp.349-360, 1988-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



バナジウム及びバナジウム・チタン合金の照射及び焼鈍効果の 陽電子消滅寿命測定による研究

入 澤 大 逸* 蔵 元 英 一**

概 要

V及びV-Ti合金に対して導入された照射欠陥の回復挙動を調べるために、格子欠陥、特に原子空孔型欠陥に対して敏感な陽電子消滅寿命測定法を用いた等時焼鈍回復実験を行った。その結果、原子空孔の移動が、Vに対しては室温以下、V-Ti合金に対しては250~300°Cの温度で観測された。また、V-Ti合金においては、原子空孔集合体が400°C前後で回復した後、長寿命成分の増加が観測された。これは焼鈍実験により母金属中のTiが析出し、陽電子がトラップされるようになったためであると考えられる。

Key words: Vanadium, Vanadium-Titanium alloys, Electron irradiation, Neutron irradiation, Vacancy, Vacancy cluster, Thermal aging, TiO, α -Ti, Positron annihilation lifetime measurement

1. 序 論

高速で物質中に入射した陽電子は、陽電子の寿命よりも非常に短い時間で熱化した後、物質中の電子と相互作用して、その電子密度分布に比例した速度で消滅する。このように陽電子消滅法は、陽電子をプローブとして用いることによって、物質中の電子密度分布等の電子に関する情報を直接与えてくれる。特に、格子欠陥の研究において、陽電子は原子空孔型欠陥に敏感であるため、原子空孔形成エネルギーや照射導入された非平衡欠陥の回復過程における stage III、すなわち原子空孔移動温度（移動の活性化エネルギー）の決定的な手段となっている。

本研究では、結晶中の格子欠陥、特に原子空孔やその集合体に敏感な陽電子をプローブとして用い、その寿命を測定することによって照射導入された非平衡欠陥の回復過程を研究することにある。本研究において対象とした金属は、V及びV-Ti合金である。格子欠陥の分野において、当初、比較的高純度の得られやすいCu, Al, Auなどのfcc金属が研究されてきた。しかし、高い融点を持ち純化しにくいbcc金属における格子欠陥の挙動研究は、fcc金属に比べかなり遅れている。そこで、現在まだ明確に決定されていないバナジウムの照射導入された非平衡欠陥の stage III、すなわち原子空孔移動温度の決定

*九大総理工博士1年

**九州大学教授、応用力学研究所

及びバナジウム中に添加する Ti 濃度を変えることによる stage III の変化を研究することにある。

2. 実験方法

2.1. 試料の組成及び熱処理

今回使用した V-3Ti-1Si 合金及び V-20Ti 合金の母材の成分表を表 1, 2 に示す。バナジウム単結晶は残留抵抗比 \sim 22 である。純度は 99.7% 程度, 総不純物量は 1,000 \sim 2,000 at ppm, そのうち酸素不純物量は数 100 at ppm 含まれていると考えられる。

表 1 V-Ti 合金で使用されたバナジウムの成分表

Fe	Si	Cr	Mo	Al	N	C	H	O	V
0.01>	0.03	0.002>	0.01	0.02	0.007	0.008	0.0005	0.05	99.6 up

表 2 V-Ti 合金で使用されたチタンの成分表

Fe	Si	Cl	Mn	Mg	N	C	H	O	Ti
0.024	0.010>	0.090	0.002>	0.031	0.002	0.003	0.003	0.040	99.7 up

全ての陽電子消滅法用試料は 8 mm \times 8 mm \times 0.2 mm の板状に圧延切断した後, 化学研磨を行った。研磨液は, 硫酸 (H₂SO₄) : 硝酸 (HNO₃) : フッ酸 (HF) = 5 : 2 : 2 を使用した。バナジウム単結晶においては, まず Zr-foil を 30 分間ベーキングした後, 試料をこの Zr-foil に包んで 2.0×10^{-6} Torr で 800°C, 2 時間の焼鈍を行った。V-3Ti-1Si 合金及び V-20Ti 合金においては, 2.0×10^{-6} Torr で 1,000°C, 2 時間の焼鈍を行った。非照射測定用 V-20Ti 合金においては, 3.0×10^{-7} Torr で 1,000°C, 2 時間の焼鈍を行った。

2.2. 中性子線及び電子線照射

中性子線照射は京都大学研究用原子炉 (KUR) において, バナジウム単結晶を 20 K の低温中性子線照射を行い, その照射量は $1.0 \times 10^{21}/m^2$ だった。また, 電子線照射は京都大学原子炉実験所電子線照射施設 (KURRI-LINAC) において, 加速電圧 28 MeV, 77 K の低温電子線照射を行い, その照射量は V-3Ti-1Si 合金に対して, $3.0 \times 10^{22}/m^2$, V-20Ti 合金に対しては, $6.0 \times 10^{22}/m^2$ だった。

2.3. 陽電子消滅寿命測定実験

照射したバナジウム単結晶及び V-Ti 合金に対して, 全て室温より上の温度で 50°C 間隔 20 分の等時焼鈍回復実験を行った。非照射の V-20Ti 合金に対しても同様に, 室温より上の温度で 50°C 間隔 20 分の等時焼鈍回復実験を行った。

解析は, Ris ϕ で開発された RESOLUTION を用いて 2 成分解析を行った¹⁾。陽電子のトラッピングモデルから²⁾, 解析パラメーター τ_1 (短寿命成分) は, 陽電子をトラップする欠陥が存在する温度領域にお

いて、見かけの Matrix の寿命を表している。また、欠陥回復後は Matrix の寿命を示す。 τ_2 (長寿命成分)は、単一原子空孔及び原子空孔集合体の寿命を表している。 I_2 は、その相対強度を表す。ただし、V-Ti合金の400°Cより上の温度領域において、長寿命成分はTiの析出を示している。 τ_M は、1成分解析を行った結果の平均寿命で等時焼鈍回復曲線の全体の傾向を表す。

3. 実験結果及び考察

3.1. バナジウム単結晶

京都大学原子炉実験所 (KUR) で中性子線照射されたバナジウム単結晶の陽電子消滅寿命測定実験による陽電子消滅寿命スペクトル及び等時焼鈍回復曲線をそれぞれ図1, 2に示す。室温ですでに300 psec程度の長寿命成分が25%観測された。この長寿命成分は、H. E. Schaefer et al によるバナジウム中の単一原子空孔寿命191 psecよりも十分長く³⁾、また陽電子の寿命変化はvacancy clusterの大きさと一致するという理論計算から⁴⁾、vacancy clusterの形成を示している。vacancy clusterの形成はvacancyの移動によってのみ生じるので、この結果から室温以下の温度ですでに原子空孔が移動し、vacancy clusterを形成していることがわかる。

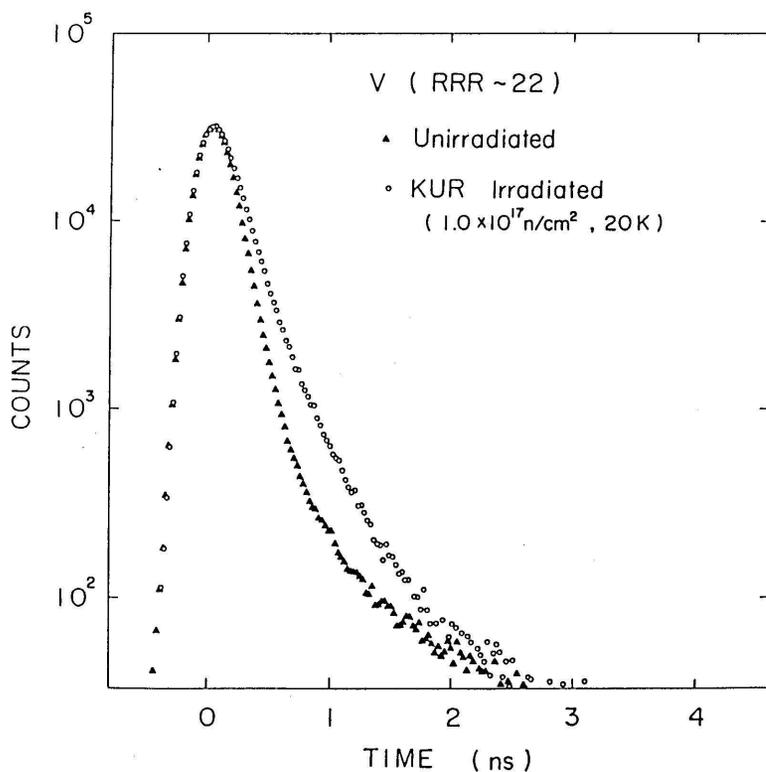


図1 非照射及び中性子線照射 (KUR, $1.0 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, 20 K) されたバナジウム単結晶の陽電子消滅寿命スペクトル

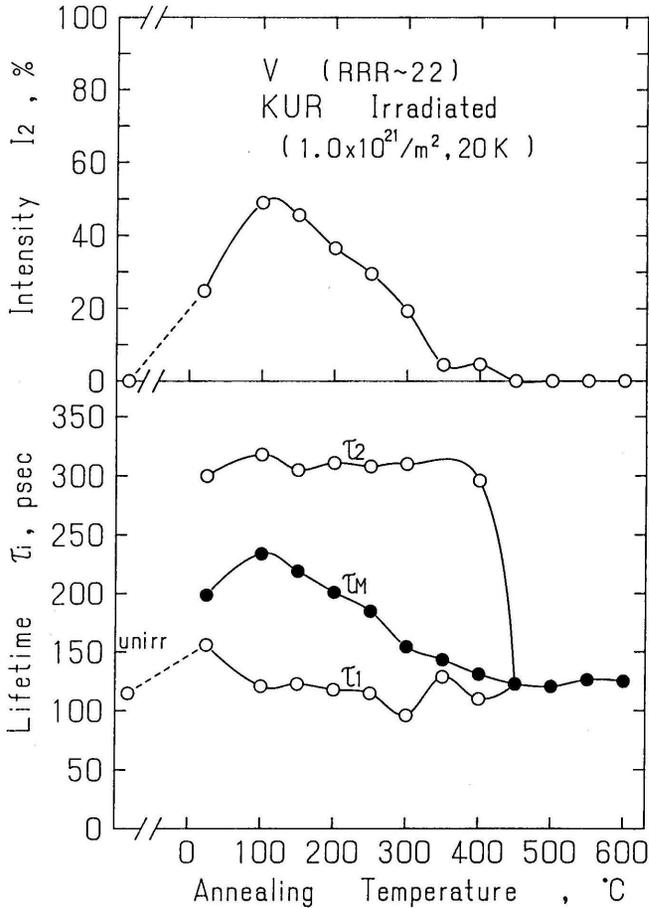


図2 中性子線照射 (KUR, $1.0 \times 10^{21}/\text{m}^2, 20\text{K}$) されたバナジウム単結晶の陽電子消滅寿命測定法による等時焼鈍回復曲線

室温から 100°C にかけて、短寿命成分の寿命 (τ) の減少及び長寿命成分の相対強度 (I_2) の増加が観測された。この場合、短寿命成分 τ は母金属であるバナジウム中での陽電子寿命 (115 psec) と vacancy 中での陽電子寿命 (191 psec) との平均寿命を表している。したがって、この温度範囲において τ が 150 psec から 120 psec へ減少したことは、室温で残留していた vacancy が 100°C までに移動したことを示している。今回使用したバナジウム単結晶は数 1,000 ppm の不純物を含んでいるために、室温以下での vacancy の移動によって vacancy が安定な不純物にトラップされ、室温まで安定に存在したと推測される。 100°C までに vacancy が不純物から分離・移動し、vacancy cluster を形成したため相対強度 I_2 が増加したと考えられる。その後、長寿命成分の相対強度は I_2 、 100°C の 50% をピークとして緩やかに減少し、 450°C 以降では 0% となり長寿命成分である vacancy cluster はほとんど回復した。全ての温度範囲にわたって長寿命成分の寿命は 300 psec 程度で一定だった。陽電子の寿命変化がなく一定である

ことから, vacancy cluster の大きさの変化はないと考えてよい。バナジウム単結晶中に含まれる多種類の不純物とその量の多さのために, 今回の実験では vacancy cluster の回復原因を特定することは出来ない。

3.2. V-Ti 合金

3.2.1. 電子線照射した V-3Ti-1Si 合金及びV-20Ti 合金

非照射の V-3Ti-1Si 合金には, EDS 分析により Ti リッチの析出物が観察された⁵⁾。この析出による陽電子の寿命への影響を調べるために非照射 V-3Ti-1Si 合金及び V-20Ti 合金を 1,000°C, 2 時間の熱処理後測定した結果, Matrix 成分しか存在せず影響がないことがわかった。

京都大学原子炉実験所(LINAC)で 28 MeV 電子線照射された V-3Ti-1Si 合金及び V-20Ti 合金の等時焼鈍回復曲線をそれぞれ図 3, 4 に示す。電子線照射した V-3Ti-1Si 合金は, 室温における長寿命成分

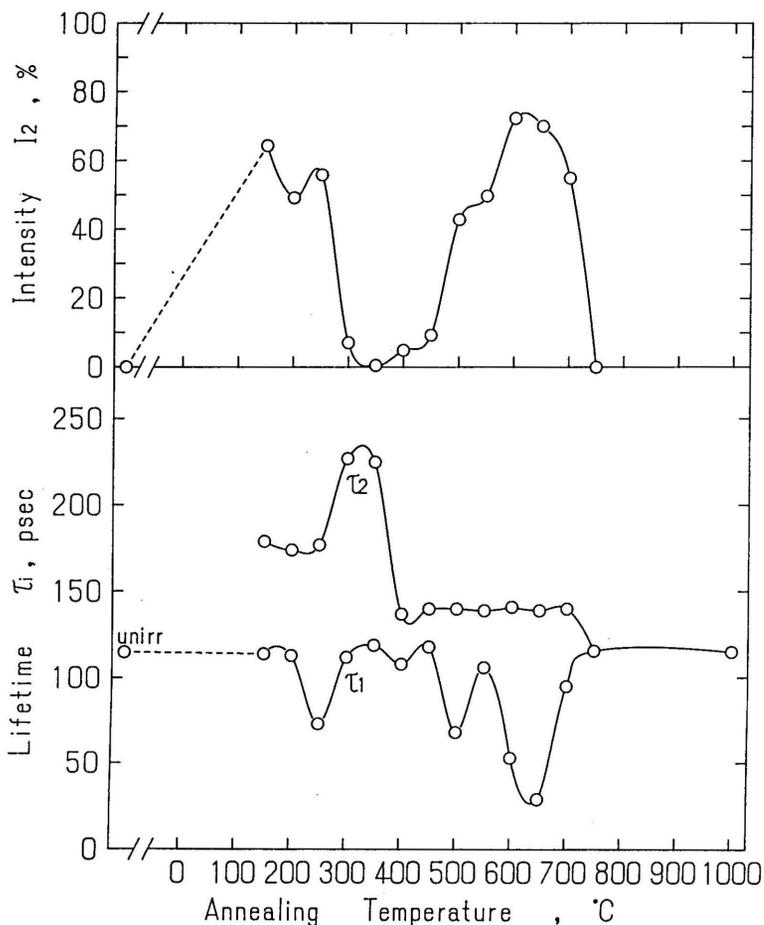


図3 電子線照射 (LINAC, $3.0 \times 10^{22}/\text{m}^2$, 77 K) された V-3Ti-1Si 合金の陽電子消滅寿命測定法による等時焼鈍回復曲線

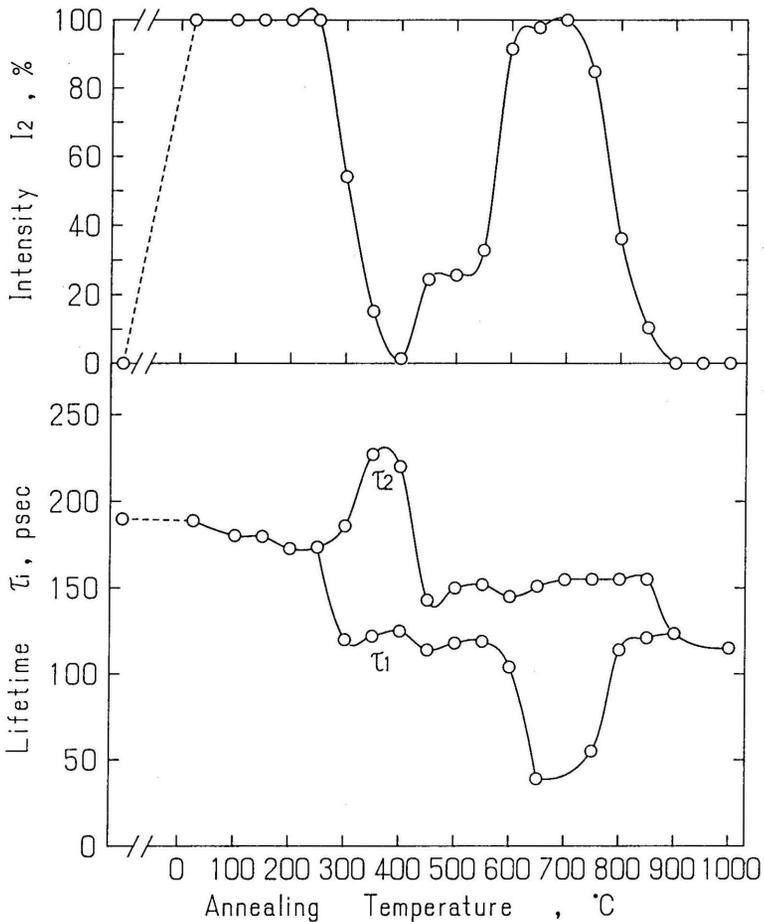


図4 電子線照射 (LINAC, $6.0 \times 10^{22}/\text{m}^2$, 77 K) された V-20Ti 合金の陽電子消滅寿命測定法による等時焼鈍回復曲線

の相対強度は 60% 程度である。一方、同じく電子線照射した V-20Ti 合金は、室温において相対強度は 100% に達している。これは後者に比べ前者の照射量が少ないためである。この時、両方の合金における陽電子の寿命 187 psec であることから室温で存在する欠陥は、原子空孔である。前者は室温から 250°C まで長寿命成分の変化は観測されない。しかし、250°C から 300°C の間で長寿命成分の相対強度が急激に減少するとともに寿命が 230 psec 程度に増加する。これらは明らかに原子空孔の移動に伴う vacancy cluster の形成を示している。後者においても 250°C まで長寿命成分である原子空孔成分は一定であるが、250°C より長寿命成分の相対強度が急激に減少し、同時にその寿命が増加している。この変化も原子空孔が 300°C 前後で移動し、vacancy cluster を形成していることを示している。双方の合金ともバナジウムの原子空孔移動温度よりも高くなっている。これは Ti 濃度の異なる V-Ti 合金の原子空孔移動温度が Ti 濃度に依存して高くなることから、バナジウム中に固溶している Ti 原子が原子空孔をトラップするためである。

その後 V-3Ti-1Si 合金は、350°C で長寿命成分 (vacancy cluster) の相対強度がほとんど 0 になり、照射導入欠陥は消失する。しかし 400°C より再び相対強度が増加を始め、650°C で 72% にも達し、750°C で回復する。この温度範囲において長寿命成分の寿命は、140 psec 前後で一定だった。V-20Ti 合金も同様に 400°C で照射導入欠陥が回復した後、450°C から 600°C まで長寿命成分の寿命が 145 psec であり、650°C から 850°C までは 155 psec に増加している。また、450°C から増加し始めた長寿命成分の相対強度は 700°C の 100% をピークに減少し、最終的な回復は 900°C である。この現象はバナジウム単結晶では全く観測されなかった。また、Ti 濃度の多い V-20Ti 合金の方が相対強度が 100% まで到達し、V-3Ti-1Si 合金より大きいことから、この現象は Ti 原子が原因であると考えられる。

3.2.2. 非照射の V-20Ti 合金

照射された V-Ti 合金における高温域(400~850°C)の焼鈍効果を調べるために、非照射の V-20Ti 合金を同一条件下で等時焼鈍実験を行った。その結果を図 5 に示す。平均寿命 τ_M が 500°C まで一定の

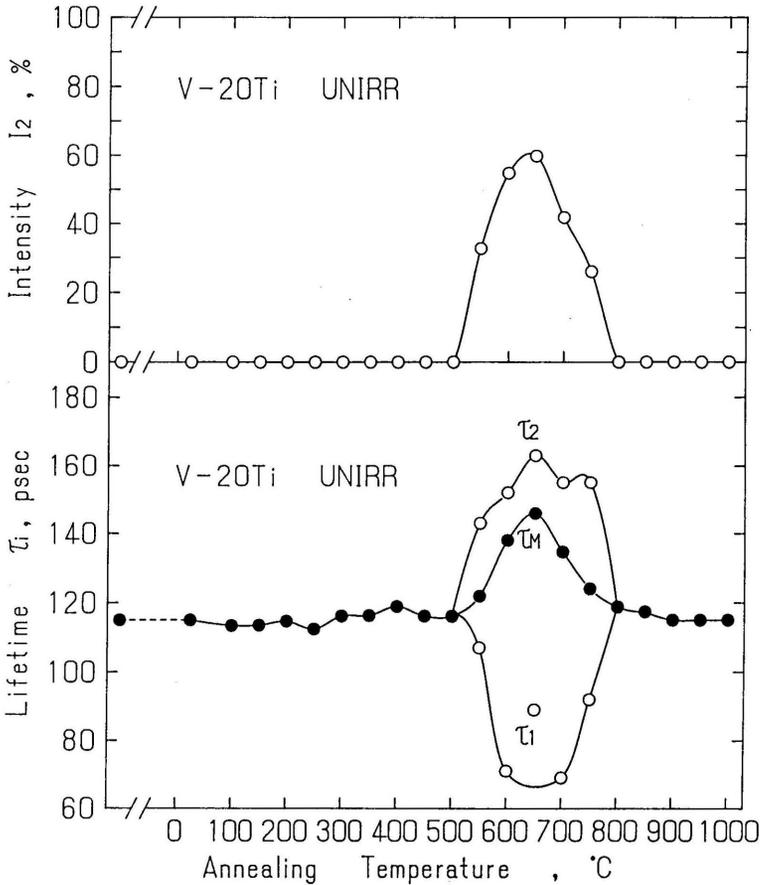


図5 非照射 V-20Ti 合金の陽電子消滅寿命測定法による等時焼鈍回復曲線

Matrix 寿命 115 psec が得られた。これは、明らかにサンプル中に欠陥が存在していないことを示している。550°C から相対強度 I_2 が増加を始め、650°C の 60% をピークに減少し、800°C で回復する。この実験結果から非照射においても、照射を行った場合とよく似た現象が観測された。したがってこの現象が照射導入欠陥によるものではないことがわかる。照射及び非照射の V-20Ti 合金の相対強度比較 (I_2) を図 6 に示す。明らかに照射を行った場合の方が大きくエンハンスしており、また低い温度から観測されている。これは原因となる欠陥が照射導入欠陥の移動にともない、移動、形成しやすくなったためであると考えられる。

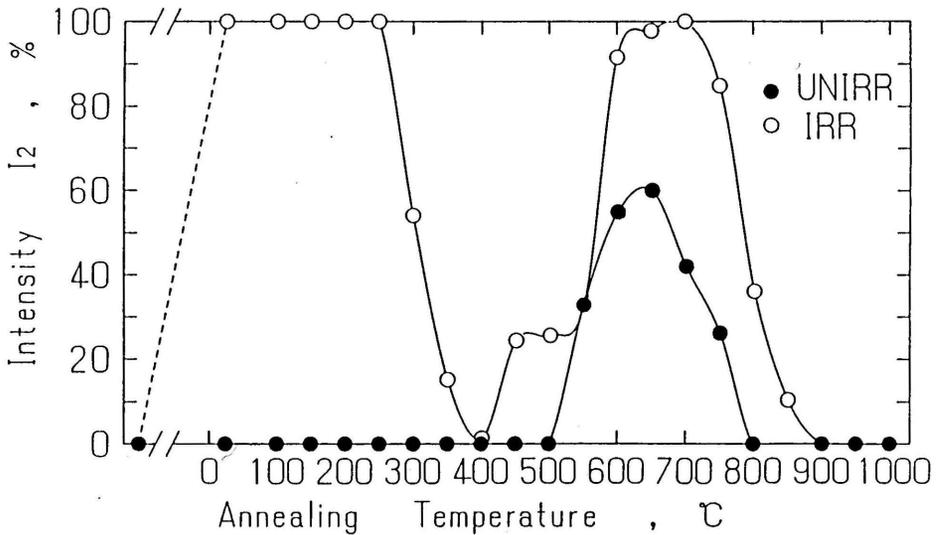


図6 非照射及び電子線照射 (LINAC, $6.0 \times 10^{22}/\text{m}^2$, 77 K) された V-20Ti 合金の陽電子消滅寿命測定法による長寿命成分の相対強度比較

3.2.3. 陽電子トラッピングメカニズム

この現象をよく把握するために図 7 に V-Ti の状態図を示す。この状態図から V-20Ti 合金を 675°C 以下の温度で焼鈍を行うと、hcp 構造をもつ α -Ti を形成することがわかる。また 700°C 以上の温度での焼鈍では bcc 構造をもつ β -Ti になり、同じ bcc 構造をもつバナジウム中に固溶することがわかる。Kramer et al による V-Ti 合金の電子顕微鏡を用いた thermal aging の研究からバナジウム中に NaCl 型構造をもつ TiO を形成しており、また TiO は (001) 面において Matrix とコヒーレントであるが、[110] 面ではコヒーレントでないことが報告されている⁶⁾。Higashiguti et al により中性子線照射された V-20Ti 合金の電子顕微鏡を用いた観察から TiO は、酸素原子の構造原子空孔をもつ TiO_{1-x} であることが報告されている⁷⁾。以上のことは、照射及び非照射の V-Ti 合金の等時焼鈍実験結果とよく一致する。つまり 400°C~550°C から始まる相対強度の増加は、 α -Ti の析出とそれに伴う TiO の析出により増加し、675°C を越えた温度で焼鈍することにより α -Ti 及び TiO 中の Ti 原子がバナジウム中に固溶し始めるため、相対強度は減少し回復すると考えられる。

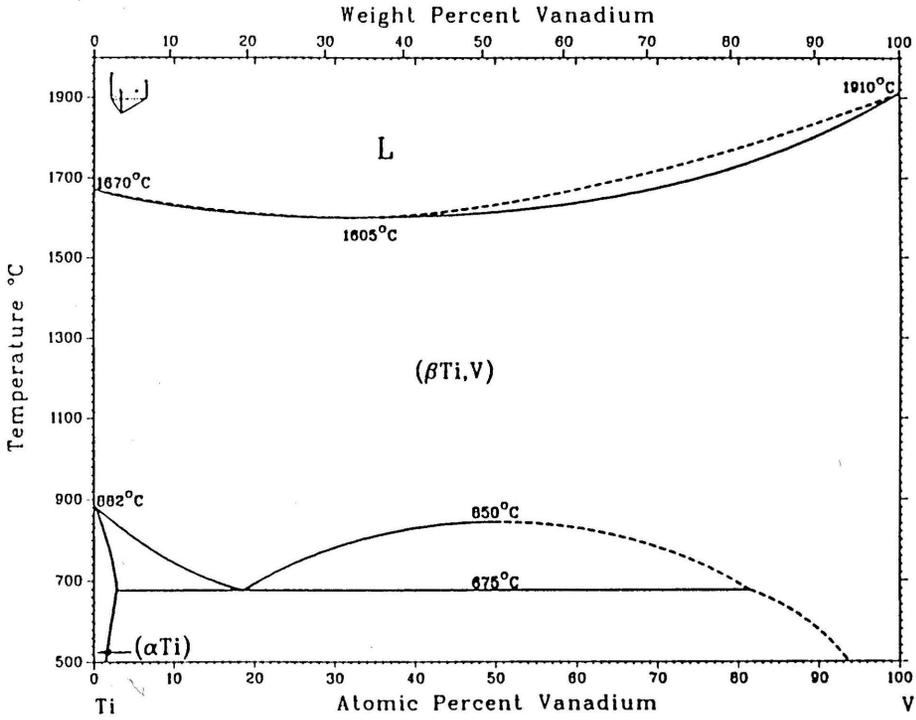


図7 V-Ti状態図

しかし、実際に陽電子がバナジウム中の Ti 及び TiO にトラップされるのかという問題がある。陽電子は基本的にその正電荷のため原子と反発し、負に帯電している領域に引き付けられるという特徴がある。周期律表においてバナジウムと Ti は遷移金属であり、Ti はバナジウムより 1 つ *d* 電子が少ない。したがってバナジウム Matrix から Ti をみると、Ti は負に帯電している。Doyama et al によって、固溶している Cu 希薄合金の陽電子 γ - γ 角相関実験から、Cu 中に添加された金属が周期律表において Cu より左にある遷移金属の場合、陽電子消滅スペクトルにその影響が観測されている⁸⁾。しかし陽電子消滅寿命測定実験においてその影響が観測された報告はない。それは陽電子 γ - γ 角相関実験が金属中の電子運動量分布を観測するのに対して、陽電子消滅寿命測定実験は消滅サイトでの電子の密度分布を観測するために、母金属に固溶している添加金属が負に帯電しているでも、そのポテンシャルが非常に浅く、強力な陽電子のトラップサイトにはなり得ないからである。

上述したようにバナジウム中に依存する Ti には hcp 構造をもつ α -Ti と bcc 構造をもつ β -Ti がある。V-Ti 状態図において、前者はバナジウム中に 675°C 以下で析出して存在し、後者は 675°C 以上の温度でその bcc 構造のために同じ bcc 構造であるバナジウム中のバナジウム原子位置に置換し、固溶状態で存在する。上の議論から固溶状態にある β -Ti は陽電子をトラッピングしない。しかし α -Ti で析出するため、陽電子をトラッピングするような浅く広いポテンシャルを形成し、陽電子をトラップすることができると考えられる。同様に TiO 及び TiO_{1-x} もまた陽電子をトラップすることができると思われる。

る。TiO_{1-x} は NaCl 型構造をもち、また酸素原子の抜けた構造原子空孔が存在する。この酸素原子の抜けた構造原子空孔は、TiO_{1-x} 生成過程で酸素原子が1つの電子とともに抜けた状態である。したがって、この構造原子空孔は正に帯電している。陽電子は、本来負に帯電した領域にトラップされるので、この構造原子空孔にはトラップされないように思われるが、この TiO_{1-x} はバナジウム中に析出した状態で存在するため、正に帯電した構造原子空孔にバナジウム中の電子が飛び込み、結果として構造原子空孔は中性状態になると考えられる。陽電子はその正電荷のため原子と反発するので、格子中にたとえ中性状態の空間でも存在すれば、原子との反発を避けるためにその空間に逃げ込み、その場所での電子密度分布を反映して陽電子は消滅する。したがって、陽電子は中性状態にある構造原子空孔にもトラップされ、構造原子空孔のまわりにしみこんでいる電子状態に応じて消滅するので、Ti-Matrix よりも寿命は長くなる。

3.2.4. V-3Ti-1Si 合金と V-20Ti 合金の長寿命比較

高温域における V-Ti 合金の長寿命 (τ_2)。図8に示す。Hasegawa et al による α -Ti の陽電子消滅寿命測定実験の結果から、 α -Ti の Matrix の寿命が 146 ± 3 psec であることが報告されている⁹⁾。ここで電子線照射された V-3Ti-1Si 合金と V-20Ti 合金とを比較すると、前者はこの現象が観測され始める

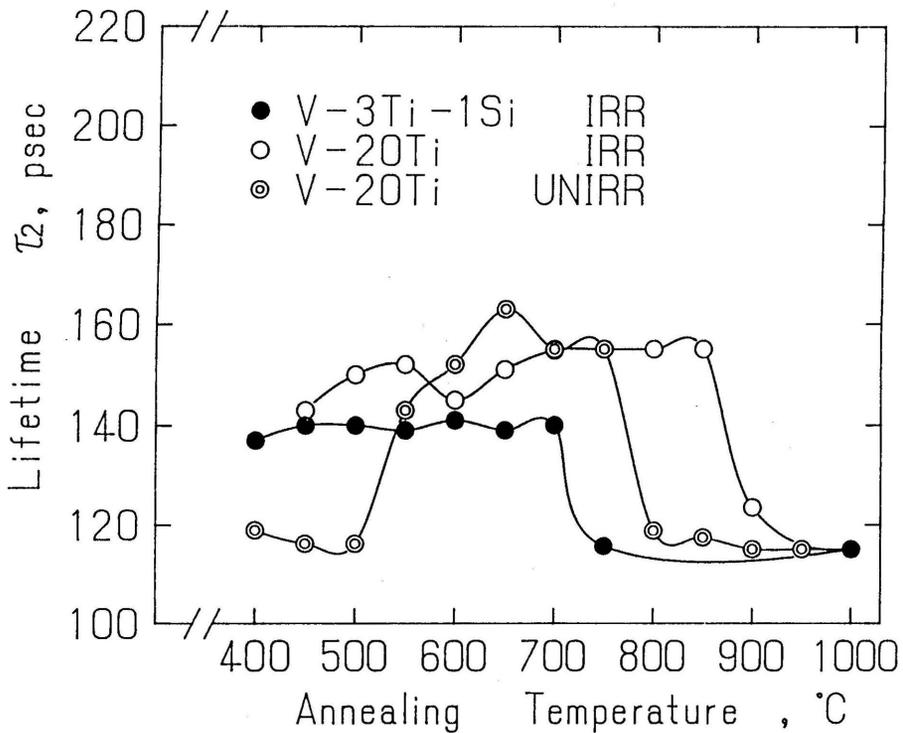


図8 V-Ti合金の thermal aging を生じあ温度における陽電子消滅寿命測定法による長寿命成分の寿命比較

400°C から 700°C までほぼ一定の 140 psec である。一方、後者は 450°C で 143 psec が観測された後、500°C から 650°C までほぼ一定の 150 psec であり、700°C から 800°C まで一定の 155 psec である。前者は微小な α -Ti の析出が広く分布し、TiO まで成長していないと考えられる。V-20Ti 合金の場合 450°C で α -Ti が析出し、500°C から 650°C にかけて α -Ti と TiO が混在する状態が続いた後、700°C より上の温度では TiO だけが残り、 α -Ti の析出はバナジウム中に β -Ti として固溶すると考えられる。

3.2.5. 非照射及び電子線照射された V-20Ti 合金の長寿命成分

非照射及び電子線焼射された V-20Ti 合金の長寿命成分を比較すると、前者の寿命は 550°C で 143 psec が観測された後、600°C から 650°C まで 152 psec から 163 psec に増加し、700°C から 750°C まで 155 psec で一定である。非照射及び照射の場合ともに、この現象が観測されはじめた時の寿命は一致しており、143 psec である。これは α -Ti の析出であると考えられる。前者は 650°C まで寿命が増加した後、700°C 以降は両者の場合とも TiO の析出であると考えられる。ここで前者の 650°C における陽電子の寿命 163 psec に関して、2つの推測が考えられる。1つは、TiO 中の構造原子空孔が1つの面上に集まったため、もう1つは TiO の [110] 面とバナジウムとのコヒーレントでない TiO 表面からパンチアウトして発生した転位にトラップされたためであると考えられる。しかし本研究の実験結果からは推測の域を越えない。図6から明らかに照射することによって V-20Ti 合金中の Ti の析出がエンハンスされていることがわかる。前者は後者に比べ α -Ti の析出が 100 K も遅くなっている。これは照射によって導入された原子空孔の移動にもなって固溶している Ti 原子も移動・集合し、 α -Ti の析出が生じるための核を形成しているためである。

4. 結 論

- (1) 中性子線照射されたバナジウム単結晶の原子空孔移動温度は、室温以下であった。
- (2) 電子線照射された V-3Ti-1Si 合金及び V-20Ti 合金の原子空孔移動温度は、それぞれ 275°C 及び 300°C 前後であった。
- (3) V-Ti 合金に対して、高温域(400~850°C)で Ti の析出が観測された。これは照射によってエンハンスされる。

謝 辞

本研究で使用した V-Ti 合金は、東北大学金属材料研究所(現、真空冶金)東口安宏氏の作製によるものであり、御厚意に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) P. Kirkegaard, *Comput. Phys. Commun.*, 23 (1981) 307.
- 2) 谷川庄一郎, 「物理学最前線 5 陽電子を用いた表面研究」, 共立出版, 88.
- 3) H. E. Shaefer, *Proc. of the sixth Int. Conf. on Positron Annihilation* (Texas, Arlington, 1982), 369.
- 4) P. Hautojarvi, J. Heinio and M. Manninen, *Phil. Mag.*, 35 (1977) 973.
- 5) T. Muroga, 「核融合炉環境条件下における低放射能バナジウム合金開発に関する基礎的研究」(昭和 61, 62 年度エネルギー特別研究, 研究成果報告書), 32.
- 6) K. H. Kramer, *J. Less-Common Metals*, 21 (1970) 365.
- 7) Y. Higashiguchi, H. Kayano and S. Morozumi, *J. Nucl. Mater.*, 133 (1985) 662.
- 8) M. Doyama, S. Nanao, K. Kuribayashi and S. Tanigawa, *J. Phys.*, F3 (1973) L125.
- 9) M. Hasegawa, in *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, Ed. J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, 695.

(昭和 63 年 5 月 31 日 受理)