

金属および合金の Radiation Damage について

木 村 宏

1. ま え が き

“Radiation Damage” という言葉を広い意味に解釈すれば、写真感光などもその一例であるが、最近この問題が盛んにとり上げられるのは、速度の大きい粒子を固体に照射した時、固体内におこる変化についてであり、原子力の応用に関連しておこった新しい研究分野である。これは固体物理学の見地からも興味ある分野であるが、工業的にもまた未開の沃野といえよう。

原子力工業が進んでくれば、たえず中性子流にさらされているような所に金属材料を用いることもあろうし、原子炉も現在のように固定したものでなく、種々特殊なものが設計されるようになると、その構成材料としての金属材料について、当然この種の考慮が払われなければならない。また、将来豊富にエネルギーの高い粒子を得ることができるになれば、もちろん放射性同位元素の生成も考慮しなければならないが、radiation damageということが熱処理などのように材料処理の一つの方法として登場してくる可能性がある。例えば、加熱しては都合の悪いような製品に熱処理と同じような効果を与えることもできようし、従来の処理法では得られなかったような性能を材料に与えることもできよう。

Radiation damage に関する研究は、発表されている範囲では、米国において最も盛んであり、その内容も純粋に物理学的なものである。それで、ここでは Physical Review および Acta Metallurgica に発表された研究を中心として、主として基礎的な事項について述べてみたい。

2. Radiation Damage によって生ずる格子欠陥

サイクロトロンで加速された荷電粒子や、リアクターから得られる高速中性子などが結晶に衝突すると、結晶内に種々の欠陥を作りながら、そのエネルギーを失って行く。このエネルギーの散逸は、(a) 原子との弾性衝突、(b) 電子を励起することによる。弾性衝突の結果原子に与えられたエネルギーの中、一部は格子振動のエネルギー即ち熱となり、一部は原子をその正規の格子点からたたき出すことに使われる。このたたき出された原子のことを“Knock-on”という。電子を励起することについては、高分子化合物のようなものではその結合が

きれて性質が脆くなったりすることが知られている⁽¹⁾が、金属や合金ではその自由電子のエネルギーが増すだけで、本質的な変化とは考えられない。

Knock-on は、それ自身かなり大きい運動エネルギーを持ち、さらに2次、3次の Knock-on を作り、そのために粒子が当ることによって多数の空孔と格子間原子が作られる。一個の粒子が入射したことによって作られる空孔—格子間原子の対の数は Seitz⁽²⁾ によって計算されている。

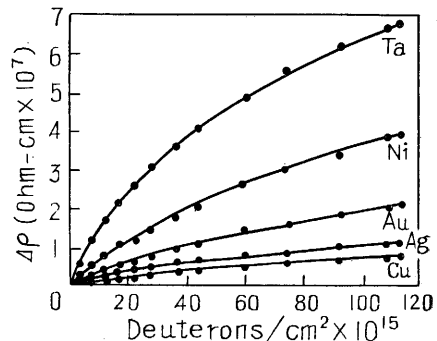
また、衝突による熱エネルギーもかなり大きく、入射粒子、時には一次の Knock-on の進路にそって非常に高温を生じ、局所的な melting や quenching がおこっていると考えられる。この種の欠陥を“thermal spike”とよんでいる。

現在行われている研究の大部分は空孔及び格子間原子に議論が集中されており、thermal spike についての考察は比較的少いが、空孔—格子間原子だけでは説明されない現象が多く、thermal spike についての研究がのぞまれる。

3. 純金属の Radiation Damage

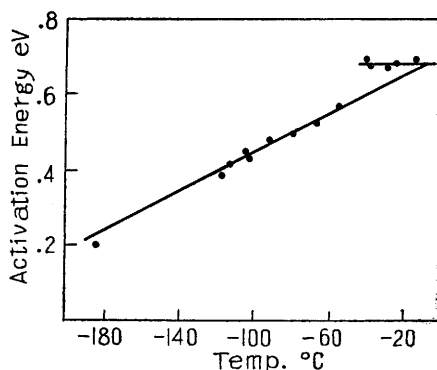
(1) 物理的性質の変化とその回復

Marx 等⁽³⁾ は、Cu, Ag, Au, Ta, Ni を 12 MeV の deuteron で照射した時の電気抵抗の変化を測定している(第1図)。



第1図 電気抵抗の変化(文献3)

また、この電気抵抗変化の回復は、銅について、Marx 等⁽³⁾、Overhauser⁽⁴⁾、および Eggleston⁽⁵⁾ によって詳しく追究された。そして極めて低い温度から回復がおこり、また、活性化エネルギーを異にする多くの過程の存



第 2 図 活性化エネルギー (文献 4)

在が知られた。温度と活性化エネルギーの関係は第 2 図のようである。10°K 附近でも回復のおこることは認められているが、その辺での活性化エネルギーは測定されていない。また、常温から 100°C 附近の過程についての詳しい研究はないが、200°C~300°C 附近では Eggleston によって 2.12 eV という値が得られている。

-180°C 附近で粒子線照射を行った試料で、順次温度を上げて行くと、-60°C 位迄は、活性化エネルギーが温度に比例して変るような多くの過程によって、順次回復が進行して行く。全変化量の約 $\frac{1}{4}$ がこの期間に回復する。2次3次の Knock-on は、その運動エネルギーが小さいため、空孔と格子間原子は遠く離れることができず、一、二原子距離へただただでいる。そのため、その再結合に要する活性化エネルギーは極めて小さく、互いの距離の函数となっている。そして、活性化エネルギーの小さいものから、順次再結合してなくなって行く。また、-30°C 附近の回復は、0.68 eV という一定の活性化エネルギーをもった単一の過程によって支配されている。ここで全変化の約 $\frac{1}{4}$ が回復する。空孔の移動の活性化エネルギーは約 1 eV、格子間原子のそれは約 0.5 eV と計算されている。したがって、この過程は、試料全体に比較的均一に分布した空孔と格子間原子の中、格子間原子の移動によって再結合がおこると考えられる。これを空孔の移動によると考え、空孔が二つ集って複空孔を作ってその移動の活性化エネルギーを下げるとか、格子間原子の存在によって格子歪を生じ、そのため空孔が動き易くなるといったことを仮定しなければならない。残りの $\frac{3}{4}$ は再結晶温度迄も回復しないで残る。250°C 附近での回復の活性化エネルギーは 2.12 eV と測定されており、これは銅の自己拡散の活性化エネルギーに等しい。拡散の活性化エネルギーは、空孔の形成エネルギーとその移動の活性化エネルギーの和と考えられるから、この段階を支配する過程は、転位が空孔を吸収してポリゴニゼーションをおこすように、前段迄の回復で残った欠陥 (主として thermal spike) が空孔を吸収して回復して行くものと思われる。thermal

spike の model がはっきりしない限り、この過程をこれ以上追究することは難しい。

-60°C 以下の第 1 段の回復と、-30°C 附近の第 2 段の回復とが、共に空孔と格子間原子の再結合という同一の機構によっていることは、第 1 段で解放される歪エネルギー V_1 とそこで回復する抵抗の量 ρ_1 との比が第 2 段における両者の比に等しく $V_1/\rho_1=1.7$ cal/g per microhm-cm であること⁽⁶⁾ から知られる。

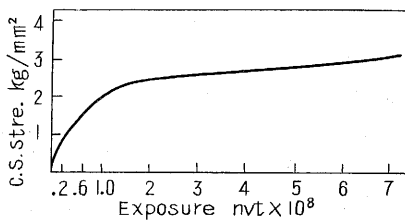
問題を更に明確にまた定量的にするには、空孔と格子間原子を分離して観測することがのぞましい。また、他に欠陥の少ない結晶中での空孔や格子間原子の移動についてさらに詳しい研究が必要だし、回復についても、活性化エネルギーのみでなく、頻度係数の測定やその解析も必要となろう。格子間原子が特に強く影響する性質としては、弾性常数がある⁽⁷⁾。実験的には銅のヤング率が粒子線照射によって 10 %増加した⁽⁷⁾と報告されている。剛性率についても次のような研究がある⁽⁷⁾。銅を 20-MeV の deuteron で照射することによって変化した全量の $\frac{1}{4}$ が -196°C から -125°C で回復し、-100°C から -75°C では殆んど回復せず、全変化量の $\frac{3}{4}$ が -50°C から +100°C 迄に回復した。以上の実験結果から、100°C 迄に格子間原子は殆んどなくなり、200°C 迄残るような歪は thermal spike によると考えられる。また、-100°C~-75°C で殆んど回復しないことは注目すべきである。また、Tucker 等⁽⁸⁾は X 線的に格子常数を精密に測定することによって 5×10^{-5} 迄の濃度の格子間原子を測定し得る可能性を示した。

Radiation damage の比重に及ぶ影響⁽⁹⁾も銅について測定されたが、空孔による体積増加を一原子当りの体積の程度と考えると、21 MeV の deuteron 5×10^{17} 個/cm² が 10^{-3} 程度の濃度の空孔を作ることになり、Overhauser⁽⁶⁾がエネルギーの測定から得た 5×10^{-5} に比して著しく大きい。これは表面で特に体積の増加があるような damage がおきるとでも考えなければならぬ。試料表面の電子回析や、常温で照射した後、表面から etch して比重を測定したりすることも必要となろう。

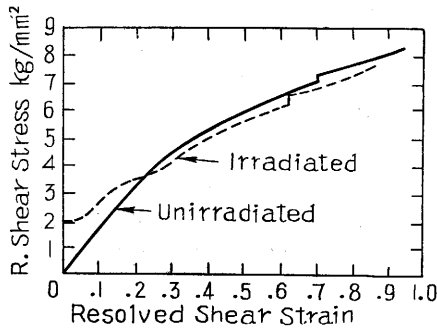
(2) 機械的性質の変化

これについては Dienes⁽¹⁾のすぐれた解説があるから、ここでは要点だけ述べたい。

Blewitt 等⁽¹⁰⁾によると、粒子線照射によって銅の critical shear stress は第 3 図のように変る。また、stress-strain curve も第 4 図のようになる⁽¹¹⁾。なお、 α -brass のそれに良く似たものとなる⁽¹²⁾。こうした一連の結果は、粒子線照射が、他の元素を添加することと良く似た作用をもつことを示している。即ち、格子間原子が不純物に相当する役割を果している。しかし、この効果を不純物と同じ mechanism で説明しようとする、格子間原子によって作られる歪が非常に大き



第3図 Critical Shear Stress の変化 (文献10)



第4図 応力-ひきり曲線 (文献11)

なものとなり、格子間原子が何個か cluster するというような無理を考えなければならなくなる。この点については、更に critical shear stress の回復や、格子間原子と転位との相互作用などを詳しく検討する必要がある。

銅以外では、鉄、亜鉛、鉛に中性子照射を行った実験がある⁽¹³⁾。鉄、亜鉛は硬化し、鉛は殆んど変化しない。鉄については更に回復の活性化エネルギーを求め、自己拡散の活性化エネルギーに等しい 3.1 eV を得た。この実験の詳細は不明であるが、常温で短時間の照射を行っている点、新しい材料処理法としての可能性を示すものといえよう。

クリープなどは金属や合金が構造材として用いられる時すぐ問題となることであるが、研究は極めて少い。Andrade⁽¹⁴⁾ は Cd を Po からの α -粒子で照射しながらクリープを測定し、かなりその rate が促進されることを認めた。しかし、Witzig⁽¹⁵⁾ は銅を deuteron で照射しながらクリープを測定したが、その rate には殆んど変化なかった。

Radiation damage はまた、転位論研究の一手段として用いることもできる。例えば、Seitz によって発展させられた空孔及び格子間原子と転位との相互作用などを実験によって確かめることができよう。空孔や格子間原子が転位に吸収されて jog を作ると、電気抵抗の回復には寄与しても、機械的性質の回復には寄与しないと考えられている。Blewitt と Coltman⁽¹⁶⁾ がこれについて実験し、銅の単結晶に対し室温以上で中性子照射を行い、抵抗は 2% 増加し、critical shear stress は 100% 増したことを認めている。また、低温で照射し空孔や格子間原子を沢山作り、これを更に低温で変形させる。すると、転位がこれらの欠陥を吸収しながら運動して行くので電

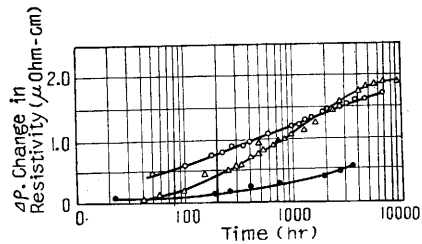
気抵抗は減少するであろう。

4. 合金の radiation damage

合金の radiation damage は純金属の場合よりも更に複雑であり、研究の数も少い。Cu-Be 合金と Cu-Au 合金について若干の研究がある。

(1) Cu-Be 合金

Siegel 等⁽¹⁷⁾ は過飽和固溶体の Cu-Be 合金に neutron をあて、その硬度及び電気抵抗の増加が、純銅及び標準組織をもった Cu-Be 合金の場合よりも遙かに大きいことを示した。また Murray 等⁽¹⁸⁾ は、上述の結果は粒子線照射によって Be の析出核が作られることによると考えて、次のような実験を行った。即ち、Be 約 2% を含む Cu-Be 合金の過飽和固溶体に対し、原子炉中で中性子照射を行い (温度は 0°C~40°C)、それによって生ずる電気抵抗の変化を 75°C での aging による変化と比較して、同じ傾向のあることを認めた (第5図)。中性子照射の場合、多結晶も単結晶も同一の曲線の上にあることは、radiation damage が結晶粒界に影響されない



第5図 Cu-Be における電気抵抗の変化 (文献18)

Aged at 750°C

- Polycrystals
- Single crystals irradiated $\phi: 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
- ▲ Polycrystals
- △ Single crystals

ことを示している。また、125°C で 122 時間 aging を行った試料では X 線廻折像に何の変化も見られないが、中性子照射を行ったものは廻折線の位置がずれ、強度が落ちた。この線のズレは全照射量に大体比例し、 5×10^{18} 個/cm² で 0.25° の程度である。また、中性子照射を行った試料についても、aging の場合と同様に復元現象が見られた。なお、硬度についても同様であった。

以上の結果から Murray 等は、中性子照射によっても Be の析出核が作られるが aging の場合には核は主として結晶粒界などに集るのに反して、中性子照射では試料全体に均一に分布しており、したがって電気抵抗や硬度では両者同じ傾向を示すが、X 線的には異ってくるのだと考えた。

Murray 等の研究は、radiation damage の材料処理への応用の可能性を示すものとして重要であり、更に、析出核生成の機構や、核の大きさ、形、方向、分布などを研究すべきである。

(2) Cu-Au 合金

Cu₃Au, Cu Au という典型的な規則格子合金に対する中性子照射の影響を調べたものとして, Cook, Cushing⁽¹⁹⁾ の研究がある.

Cu₃Au の不規則状態のもの及び 200°C で規則化して焼入れたものに対して, 原子炉内で中性子照射を行ったが, その際, 速中性子と熱中性子の影響を別々に考察できるようにした. 熱中性子照射によっては電気抵抗が減少し, 局部的に規則化がおこったと考えられる. また, 速中性子によっては電気抵抗の増加が見られたが, 既に不規則状態にあるものは規則状態にあるもの程いじむしい増加ではなかった. これは, X 線的にも不規則化が進行していることに対応し, thermal spike (この場合局部的な quenching) によるものと思われる. そして, この thermal spike については次のようなことが結論された.

1. spiking の rate は照射中一定. この実験では不規則化の initial rate は 5.93 %/day.

2. spiking の rate は中性子の flux に比例する.

3. thermal spike 1 箇所は 10⁴ 程度の原子を含む.

また, Cu Au についてもほぼ同様の結果であった.

純金属の radiation damage がもう少しはっきりしない中は, 合金の場合の解析はなかなか困難であると思うが, この Cook 等の研究は, thermal spike について実験的に考察した最初のものであろう.

5. あとがき

以上 radiation damage に関する最近の研究を総合的に解説し, その問題となっている点を考察した. 空孔による電気抵抗の増加なども計算されており当然ここに加えて論ずべきであった. また, 最近, Brinkman⁽²⁰⁾ によって提出された理論も興味あるものであるが, 共に紙面の都合上解説できなかったのは残念である. より pra-

ctical な問題と併せて, 次の機会に考えてみたい.

なお, 本解説を書くに当って, 種々御援助いただき, また, 有益な御討論をいただいた神前熙氏に感謝の意を表したい. (1954. 11. 13)

文 献

- (1) G. J. Dienes J. App. phys. 24, 666. (1953)
- (2) F. Seitz, Disc. Faraday Soc. No. 5, 271 (1949)
- (3) J. W. Marx, H. G. Cooper, J. W. Henderson, Phys. Rev. 88, 106 (1952)
- (4) A. W. Overhauser, Phys. Rev. 90, 393 (1953)
- (5) R. R. Eggleston Acta Metall. 1, 679 (1953)
- (6) A. W. Overhauser Phys. Rev. 94, 1551 (1954)
- (7) H. Dieckamp, E. C. Crittenden, Phys. Rev. 94, 1417 (1954)
- (8) C. W. Tucker, J. B. Sampson, Acta Metall. 2, 433 (1954)
- (9) W. R. McDonell, H. A. Kierstead, Phys. Rev. 93 247 (1954)
- (10) T. H. Blewitt, Reference 55 in (1)
- (11) T. H. Blewitt, R. R. Coltman, Phys. Rev. 82, 769 (1951)
- (12) R. E. Jamison, T. H. Blewitt, Phys. Rev. 86, 641 (1952)
- (13) F. W. Kunz, A. W. Holden, Phys. Rev. 94, 1417 (1954)
- (14) E. N. da Andrade, Nature 156, 113 (1945)
- (15) W. F. Witzig, Unclassified AEC Report WAPD-43 (1951)
- (16) T. H. Blewitt, R. R. Coltman, Phys. Rev. 82, 769 (1951)
- (17) S. Siegel, D. Billington, Metal Progress 58, 847 (1950)
- (18) G. T. Murray, W. E. Taylor, Acta Metall. 2, 52 (1954)
- (19) L. G. Cook, R. L. Cushing, Acta Metall. 2, 539, 549 (1954)
- (20) J. A. Brinkman, J. App. Phys. 25, 961 (1954)

次 号 予 告 (1 月号)

巻頭言 年頭所感

星 合 正 治

研究解説

抵抗線歪計の簡易装置について

大井光四郎

弗化物ガラスについて

今 岡 稔

サンドスリンガーの実験

千々岩健児

円筒函数の商函数について

尾 上 守 夫

研究速報

与えられた磁界分布を実現する

磁極形状の解析 小 川 岩 雄

小型ベータートロン

の磁極の形状について 道 家 忠 義

穴広げ試験工具と試験片寸法に

関する研究 山 田 嘉 昭

螺旋溝粘性ポンプの理論

宮 津 純

正 誤 表 (11 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
表 2		下 6	目次	石川政吉	石井政吉
2	左	8	本文	$(v^2 - P^2)^2 + \dots$	$(v^2 - P^2)^2 + \dots$
3	"	14	"	プロファイル	プロファイル
3	右	下 18	"	R_s	R_3
6	"	6	"	隅部回転角	隅部回転角
20	"	1	"	張力大,	張力, 大
20	"		第 3 図	10 (横軸)	0 (横軸)
21	左	12	本文	4-クロル無水ナ フタル酸	4-クロル無水ア フタル酸
表 3		右 7	ニュース	山本寛助教授 (第 4 部)	山本寛助教授 (第 3 部)