

論文

UDC 669.12-172 : 621.039.83 : 539.125.5 : 621.785.3 : 620.172 :
539.4.011.2 : 621.3.028

鉄ウイスカーオンによる中性子照射の影響*

大蔵明光**・稻垣淳一***
寺沢優一***・中田栄一****

Irradiation Effects in Iron Whisker

Akimitsu ŌKURA, Junichi INAGAKI,
Yuichi TERASAWA, and Eiichi NAKATA

Synopsis:

An investigation was carried out on the formation and recovery of radiation defects of iron whiskers irradiated by Rikkyo University reactor (TRIGA 11 type) and Kyoto University Reactor (KUR).

Iron whiskers produced by hydrogen reduction of liquid iron halide salt were irradiated to a fission neutron dose of $\sim 10^{16} \text{ n/cm}^2$ ($> 1.28 \text{ MeV}$) at $19 \pm 1^\circ\text{K}$ and the electrical resistivity changes ($\Delta\rho$) were measured during irradiation.

It was shown that $\Delta\rho$ was proportional to neutron dose (ϕ_t) in the present dose range, and the defect formation velocity (i.e. $d\Delta\rho/d\phi_t$) varied with direction of neutron incidence.

On the basis of the present study it is suggested that the direction dependence of $(d\Delta\rho/d\phi_t)$ is due to that of threshold energy.

On the other hand some whiskers have been isochronally annealed after irradiation and mechanical properties, for instance upper yield stress, were measured using an Instron type tensile machine at -196°C .

Annealing after neutron irradiation was found to cause a softening effect on iron whiskers; the upper yield stress remained unchanged on annealing temperature up to 330°C and then recovered steadily until it returned to the unirradiated value at 500°C .

It is presumed that softening of iron whiskers is attributed to aggregation of point defects such as dislocation loops.

1. はじめに

金属の機械的諸性質を説明する手法として、近年転位論が非常な発展をみせている。しかしながら現象としての金属の機械的性質を、転位論で説明するのはその要因の複雑さのために実際にはなかなか困難でまだ多くの研究が必要とされている。特に BCC 金属は変形機構が複雑なために、疑問な点が多く残されている。

最近、金属材料の放射線損傷が実用面から重要な問題となつてきており、放射線損傷によつて生じる格子欠陥の研究は実用上の問題を研究する上で、主要な手段となつてゐる。しかし照射に関する研究の多くは室温以上の温度でおこなわれており、この温度においては照射によつて形成された欠陥が拡散することが可能で、形成され

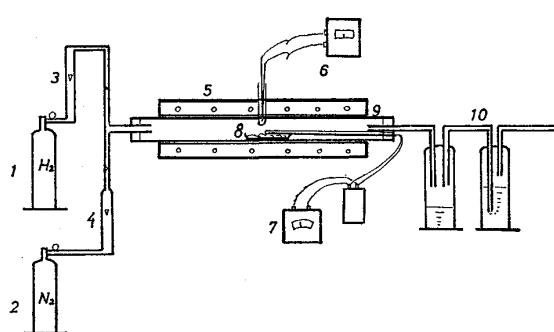
た欠陥の性質が照射中および照射後に変化していると思われ、実際に形成された欠陥の影響を知ることが困難である、その影響を防ぐ方法は低温で照射をおこなうというものであり、それにより照射欠陥の回復をある程度防ぐことができる。

本研究は試料として欠陥の少ない材料とみなせる鉄ウイスカーオンを用い、原子炉々温度 ($< 100^\circ\text{C}$) および低温 (-195°C) で中性子照射をおこない、形成された欠陥がその機械的性質にどのような影響を及ぼすか、また照射により電気抵抗がどのように変化するかを調査した。特に低温照射後の焼なましによる降伏挙動の変化を炉内温度照射のものと比較検討をおこなつた。

なお中性子照射は京都大学原子炉実験所 (KUR) と立教大学原子炉実験所 (TRIGA II型) の炉によつて実施

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 11 月 21 日受付 (Received Nov. 21, 1978)
** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo 7-22-1
Roppongi Minato-ku 106)

*** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University)
**** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)



1. H₂ gas
2. N₂ gas
3, 4. gases flow meter
4. electric furnace
5. temp. regulator
6. thermo meter
7. sampel
8. quartz pipe
9. traps

Fig. 1. Schematic diagram of production apparatus for iron whisker.

した。

2. 実験方法

2.1 鉄ウィスカーの製造

鉄ウィスカーは塩化第一鉄 ($\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を水素還元することにより作製した、製造装置を Fig. 1 に示す。

試薬として市販の特級塩化第一鉄を用いた、軟鋼板製のポートに塩化第1鉄約 15 g を入れ、シリコニット炉中に設置されている直径 50 mm、長さ 1 m の石英管内で約 700°C に保持し、融液状態にして水素還元をする。石英管内の温度が 700°C に到達するまで約 300 cc/min の窒素ガスを流し、炉内の雰囲気の調節をした。

所定の温度に達したのち水素ガスに切換え約 4 h 還元した。

石英管内の温度を一定に保持するため、管内・外に白金-白金 13% ロジウム熱電対を設け自動温度調節器を作動させた、塩化第1鉄が完全に水素還元された後も水素を流し、冷却もこの状態でおこなつた。

冷却後石英管内からポートを取り出し、ウィスカーの特性をそこなわないようにして切断し、乾燥したガラス管に入れてデシケータ中に保存した。

2.2 中性子照射

中性子照射をおこなうために、試料として選別したウィスカーをアルミニウム管に真空封入し、照射試料とした。封入は外径 5 mm、内径 3 mm のアルミニウム管中にウィスカー約 30 本を入れ真空 ($10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr) にし、アルミニウム管の両端を封じ切つた（管内のウィスカーカーは石英ウールによつて自由な状態にある）。このカプセルを原子炉内に入れ照射した。

また低温照射中の電気抵抗変化測定用試料は、樹脂中に埋込み両端より測定用電線を配置したものを持った。

常温での中性子照射は立教大学 TRIGA II 型原子炉で実施し、低温照射は、京都大学原子炉低温照射装置 (LTL) でおこなつた。その照射条件は Table 1 に示す。I、およびIVの条件で照射した試料を引張試験に供し、電気抵抗の測定は条件II、IIIで行つた。

立教大学原子炉を用いた照射は、燃料棒挿入孔にカプセルを挿入し行つた。一方低温照射は京大原子炉 (KUR) に設置されている低温照射装置で模型である。試料は挿入管によつて炉心部に押し込まれ、冷部装置本体でヘリウムガス循環によつて冷却されながら照射される機構である。

得られた試料の照射量は、原子炉内温度すなわち I の条件のものは、 $\phi_t = 1.9 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$ であり、低温照射試料すなわち II、III、IV の条件のものはそれぞれ $\phi_t = 3.3 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$ 、 $\phi_t = 5.4 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$ 、 $\phi_t = 1.8 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$ であつた。

2.3 引張試験

I、IV の条件で照射した試料について、インストロン

Table 1. Neutron irradiation conditions.

Condition	I	II	III	IV
Reactors	TRIGA II type	KUR LTL	"	"
Power	0.1 MW	5 MW	"	"
Neutron energy	$0.2 \text{ Mev} < E_n < 1 \text{ Mev}$	$E_n > 1.28 \text{ Mev}$	"	"
Temperature	70°C	19°K	30°K	19°K
Time	260 h	77 h	72 h	49 h
Flux	$2.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$	$1.2 \times 10^{11} / \text{nvt}$	$2.1 \times 10^{11} / \text{nvt}$	$1.1 \times 10^{11} / \text{nvt}$
Irradiation volum	$1.9 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$	$3.3 \times 10^{16} \text{n} / \text{cm}^2$	$5.4 \times 10^{16} \text{n} / \text{cm}^2$	$1.8 \times 10^{16} / \text{cm}^2$

型引張試験機を用いて引張試験をおこなつた。低温照射試料は照射後液体窒素中に取出し、引張試験をおこなうまで液体窒素中に保存した。

ウィスカーレを瞬間接着剤アロン α （東亜合成化学製）でチャックに取付け、光学顕微鏡600倍でその形状寸法を測定した。試料の長さはすべて2mmとした。クロスヘッド速度は常に0.4mm/minでおこなつた。従つて歪速度はすべて $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

試験温度は-196°Cで、浴槽に液体窒素を満たし、静かにウィスカーレを上下部チャックごと浸漬し、試料全体が十分冷却されたのを待ち引張試験をおこなつた。

2.4 電気抵抗測定

電気抵抗測定は標準四端子ポテンショメータ法によつた、測定電流は10mAを基準とした。

抵抗測定は太さの異なる〈100〉および〈110〉成長方位のウィスカーレについて実施した。この場合成長方位を炉心、つまり中性子源に向けることで照射方向と成長方位を一致させた、照射中試料近傍の銅線も当然照射されることになるので、銅線のみの抵抗についても測定し、後に抵抗を補正した。

温度測定は銅コンスタンタン熱電対を用い、液体窒素温度での熱起電力を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 中性子照射による電気抵抗の変化

Fig. 2に本実験で得られた照射量 ϕ_t と電気抵抗の増加 $\Delta\rho$ との関係を示す、この図で条件Ⅲにより照射した試料のプロットは条件Ⅱのそれと比較してばらつきが大きい。これは照射中の温度変化によるものと考えられる。照射以前に測定した抵抗の温度依存性と比較したものをFig. 3-1, 3-2に示す。この図から30°K付近の曲

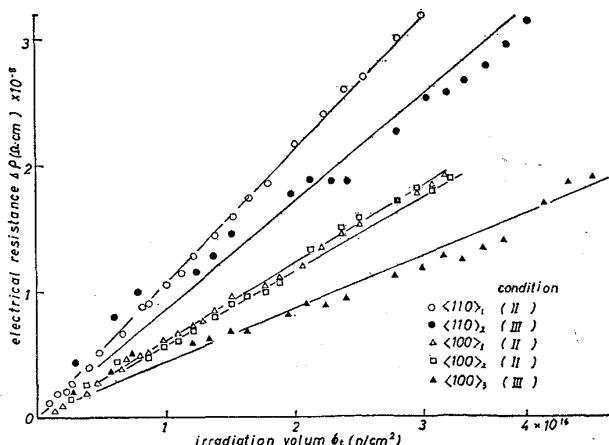


Fig. 2. Relation between irradiation volume and electrical resistance.

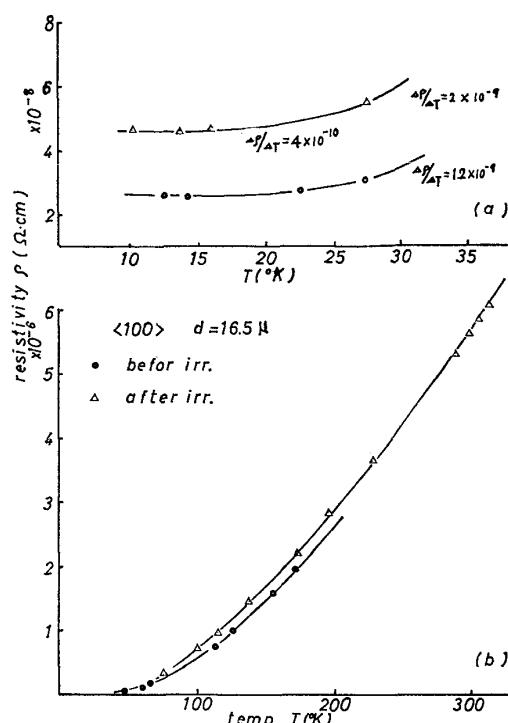


Fig. 3-1. Temperature dependency of resistivity for iron whisker.

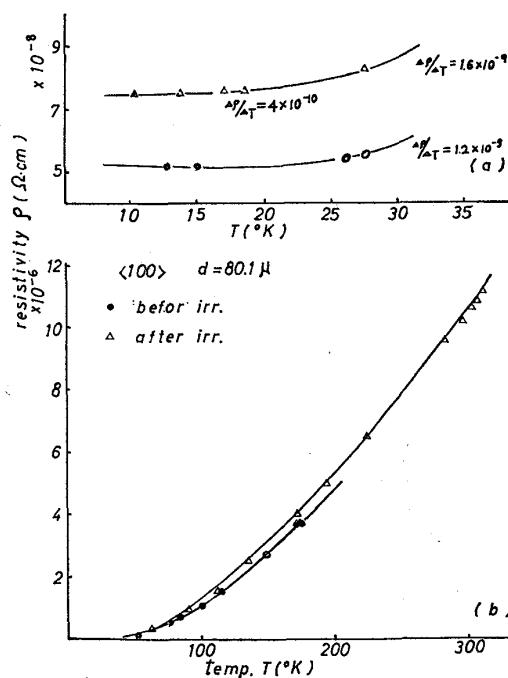


Fig. 3-2. Temperature dependency of resistivity for iron whisker.

線の勾配、すなわち $(\Delta\rho/\Delta T)_{30^\circ\text{K}}$ のほうが $(\Delta\rho/\Delta T)_{19^\circ\text{K}}$ よりも大きく、温度変化の影響を受けやすいことが認められる。図中の試料〈100〉で太さのことなるものに關しても同様の傾向が認められた。従つてこのような照射中の温度変化の影響を除くために、温度-抵抗曲

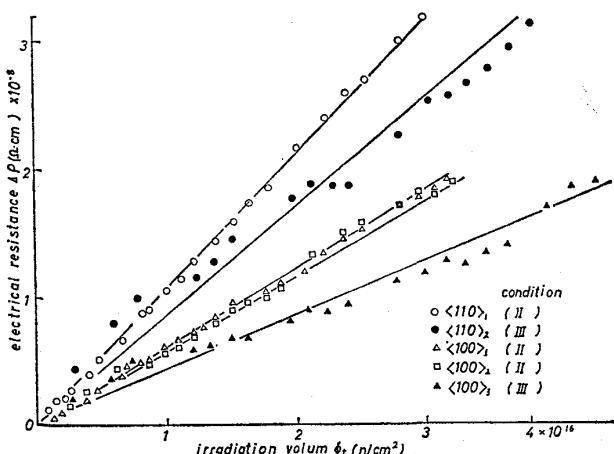


Fig. 4. Relation between irradiation volum and electrical resistance to revised temperature.

線からばらつきの大きい試料 <100> および <110> の各プロットを補正したものが Fig. 4 である。

この図から次のことがわかる。

1) 照射中の温度変化を補正すると ϕ_t と $\Delta\rho$ との間にほぼ直線関係がある。

照射により生成される フレンケル欠陥 1 at%あたりの抵抗増加量を ρ_F とすると、欠陥濃度 C_F と抵抗の増加 $\Delta\rho$ との間には次の関係がある。

$$C_F = \Delta\rho / \rho_F \quad \dots \dots \dots (1)$$

一般に金属の ρ_F は欠陥濃度や結晶方位に依存しないことから^{1,2)}、Fig. 4 の直線の勾配、すなわち $d\Delta\rho/d\phi_t$ は欠陥の生成速度が各試料についてほぼ一定であり、照射による焼なまし効果が起こっていないことがわかる。純鉄における $d\Delta\rho/d\phi_t$ の直線からのずれは $\phi_t \approx 10^{17}$ の近傍で現われることが報告されている³⁾。

2) $d\Delta\rho/d\phi_t$ が照射温度により異なる、すなわち 30°K で照射した試料の勾配は 19°K で照射した試料の勾配より小さい。

純鉄における照射欠陥の回復に関する研究はいくつか報告されているが、それによると 25°K 付近に近接フレンケル対の消滅に起因する最初の回復ステージ (I_{A0}) が存在する⁴⁾。したがつて 30°K で照射をおこなつた <110>₂ および <100>₃ の試料は照射中に回復を起こしており、それゆえに直線の勾配すなわち欠陥生成速度が小さくなつたものと考えられる、また照射による勾配の変化が <110>, <100> 方位の試料についてほぼ等しいことから、このステージで回復する欠陥の量が照射方位に依存しないことがわかる。

3) $d\Delta\rho/d\phi_t$ が照射方位により異なり <110> 方位のものが <100> 方位に比較して大きい。

E_p なるエネルギーを持つ 1 個の一次ノックオン原子が

作るフレンケル欠陥の総数 $\nu(E_p)$ は E_p が十分大きい時、

$$\nu(E_p) = k(E_p - E_{in})/2E_d \quad (E_p \gg E_d) \quad \dots \dots \dots (2)$$

と表わされる⁵⁾、ここで k ははじき出しの確率、 E_{in} は非弾性散乱によるエネルギーである。 k および E_{in} はほとんど結晶方位に依存しないことから、 $\nu(E_p)$ の依存性は E_d によるものと考えることができる。

BCC 金属における E_d の結晶方位依存性の研究は JUNG²⁾ 等が Ta に関して行つており、次のような値を得ている。

$$\left. \begin{array}{l} E_d<100>\approx 56(\text{ev}) \\ E_d<111>\approx 34(\text{ev}) \\ E_d<110>\approx 35(\text{ev}) \end{array} \right\} \quad \dots \dots \dots (3)$$

このような E_d の方位依存性は BCC 金属の結晶構造特有なものとして説明されている。したがつて彼等の結果を受け入れるならば鉄についても $E_d<110><E_d<100>$ すなわち $\nu(E_p)<110>>\nu(E_p)<100>$ が成立するはずであり、本実験における欠陥生成速度の方位依存性を説明することができる。

本実験で得られた $(d\Delta\rho/d\phi_t)_{19^\circ\text{K}}$ の値を Table 2 に示す、この表から

$$(d\Delta\rho/d\phi_t)<100>/(d\Delta\rho/d\phi_t)<100>=1.75 \quad \dots \dots \dots (4)$$

となり、この値は JUNG 等の結果から得られた

$$\begin{aligned} \nu(E_p)<110>/\nu(E_p)<100> \\ = E_d<100>/E_d<110>\approx 1.65 \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (5)$$

とほぼ一致することがわかる。

なおはじき出しのしきいエネルギーについて計算をしてみる。

Table 2 に示した実験結果を用いて(1)式から C_F を求めると次のとくとなる。

$$\begin{aligned} 16.5 \mu<100>_1 & C_F=1.94 \times 10^{-3} \text{ at.\%} \\ 80.1 \mu<100>_2 & C_F=2.22 \times 10^{-3} \text{ at.\%} \\ 68.6 \mu<110>_1 & C_F=3.37 \times 10^{-3} \text{ at.\%} \end{aligned}$$

Table 2. Value of $\Delta\rho$ and $d\Delta\rho/d\phi_t$ calculated from Fig. 4.

diameter d (μ) orientation	16.5 <100>	80.1 <100>	68.6 <110>	
$\Delta\rho$ ($\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$)	$\Delta\rho$ I $\Delta\rho$ II $\Delta\rho$ Total	0.55 1.88 2.43	0.91 1.87 2.77	0.93 3.28 4.21
$d\Delta\rho/d\phi$ ($\times 10^{-24} \Omega \cdot \text{cm}$)	$d\Delta\rho$ / $d\phi_t$ I ave $d\Delta\rho$ / $d\phi_t$ II	5.47 0.60	9.05 0.59	9.30 1.40

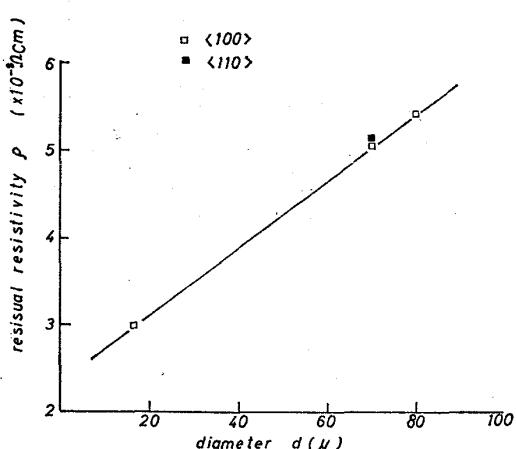


Fig. 5. Effect of size on residual resistivity at 19°K for iron whisker.

なおフレンケル欠陥 1 at% による抵抗の増加 ρ_F としては LUCASSON⁵⁾ により求められ広く使われている $\rho_F = 12.5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm/at\%}$ を用いて E_d を求める、

$$16.5 \mu\langle 100 \rangle_1 \quad E_d = 48 \text{ eV}$$

80.1 $\mu\langle100\rangle_2$ $E_d=42$ eV

68.6 $\mu\langle110\rangle_1$ $E_d = 28$ eV

が得られ、明らかに $E_d\langle 100 \rangle > E_d\langle 110 \rangle$ の関係にあり、 E_d の方位依存性が計算によって確認できた。

残留抵抗の寸法効果について検討してみる、格子振動による電気抵抗は低温になると急激に減少し、残るのは不純物や格子欠陥による電子散乱に基づく電気抵抗である、この抵抗は温度に依存しないと考えられ、 0°K でもそれだけ残るとして残留抵抗と呼ばれている。多くの場合残留抵抗 ρ_r は 4.2°K で論じられているが、本実験では 4.2°K を得ることができなかつたので 19°K での残留抵抗を求め図示したのが Fig. 5 である。〈100〉成長方位のウィスカーでは $15 \mu < d < 80 \mu$ で ρ_r は d と直線関係にある。

鉄ウィスカの欠陥としては、内部では不純物原子のほか、空孔、表面では表面清浄度などが考えられるが、これらの種々の欠陥が直径の増加に基づく体積・表面積の増加により残留抵抗に影響をおよぼしたと推定される。

3.2 引張試驗結果

鉄ウィスカーの上部降伏応力 σ_{uy} はその試料断面積 S の逆数に比例することが知られているが、低温照射後焼なまししたウィスカーについてもその関係が成立するか否かを検討した。その結果若干のばらつきが認められたが、非照射試料の場合と同様に寸法効果が認められた。このばらつきは非照射試料についても認められるところから、照射に起因するものでなく、成長過程から持つ

ていた固有のものと考えられる。

ウィスカーノ强度が径によつて変化すること、またウィスカーノ强度自体が変化しやすいということは最小径のものを除いたウィスカーノでは、ある種の任意に分布した欠陥が存在することを暗示している。ウィスカーノ中の初期転位および転位となつた欠陥の一部が上部降伏点に達する前に転位源として働いていることが実験的に観察されている。例えば上部降伏点前での応力-歪曲線の勾配がヤング率から予測される値よりも小さいという事実である⁹⁾。このような事実からウィスカーノには生成過程中に生じた欠陥が存在しており、これらの欠陥が强度に影響を与えたものと考えられる。

このようにある種の欠陥が存在すれば、太さ d とともに変化し、ウィスカーの降伏強度が試料断面積の逆数に比例することになる。

任意の太さのウィスカーにおける上部降伏応力の平均値を求めるために上記の関係より

とおき最小二乗法を用いて a , b を求めた。その結果を Table 3 に示す。この a と b の値を用いて σ_{uy} と S^{-1} の関係を示したのが Fig. 6 である。この直線の傾きは $330^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間で急激に変化し、焼なまし温度上昇とともに非照射ウィスカーハード度の直線の傾きに近づいてくる。この値が前表で示した b の値であり、バルク状鉄単結晶の上部降伏応力に相当するものと考えられる。つまり太いウィスカーハード度では、ウィスカーハード度固有の性質である高い上部降伏応力を示さず、バルク状単結晶のもつ強度と同程度の強度と考えられる。

次に照射軟化とその回復について検討してみる。低温中性子照射した鉄 ウィスカーの上部降伏応力は、照射により減少し、焼なまし温度の上昇とともに非照射のそれに回復する。

任意の太さをもつ鉄ウィスカーの照射後の焼なまし温度と上部降伏応力の関係について示したのが Fig. 7 である。この結果によれば、鉄ウィスカーの上部降伏応力

Table 3. Value of a and b at the differential condition of annealing temperature.

Annealing condition	$a (\times 10^{-2}\text{kg})$	$b (\text{kg} / \text{mm}^2)$
A unirr.	2.4	48
B R. T. 30 min	1.4	54
C R. T. 1 h	1.5	45
D 200°C, 2 h	1.2	66
E 330°C, 2 h	1.4	51
F 400°C, 2 h	1.9	63
G 500°C, 2 h	2.1	56

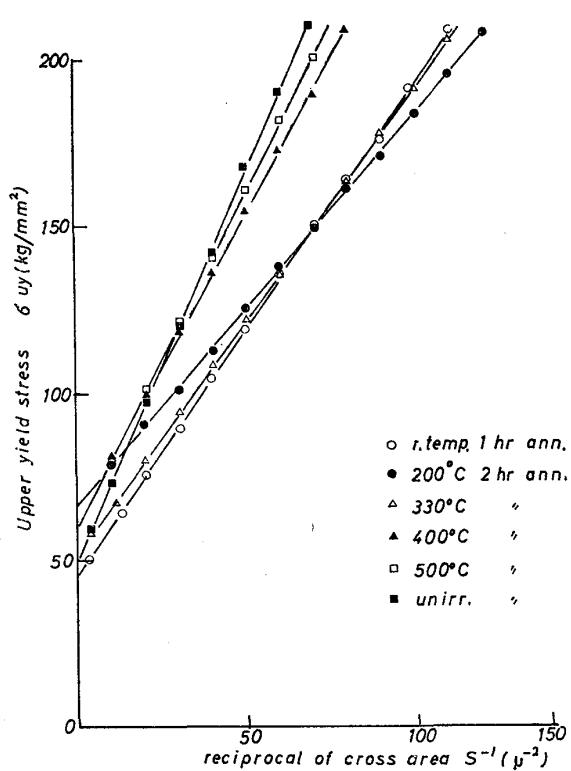


Fig. 6. Upper yield stress as function of reciprocal of cross area

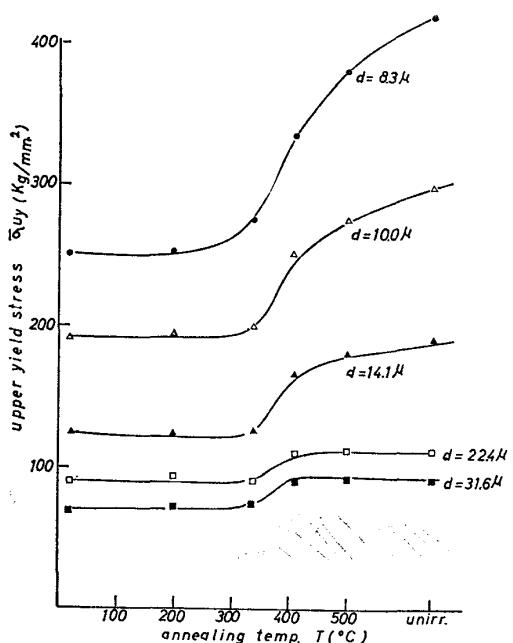
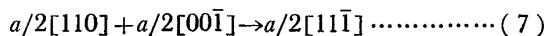


Fig. 7. Relation between upper yield stress and annealing temperature.

は 350°C 付近で変化しており、その強度の増加割合は細いウィスカーほど大きい。

この照射軟化は照射により生成された欠陥が、その回復過程で二次欠陥を形成することによると考えられる。EYRE⁸⁾によれば、中性子照射した α -Fe 中に格子間

原子型の転位ループが観察されている。そしてそれが {110} 面にのる $\mathbf{b} = a/2\langle 111 \rangle$ の転位ループであることを確かめている⁹⁾。これらの転位ループの形成機構は次のように考えられている。すなわち $\langle 110 \rangle$ 分裂型格子間原子が {110} 面上に平面的に集まり、まず $\mathbf{b} = a/2\langle 110 \rangle$ の格子間原子転位ループを作る。これは高いエネルギーをもつ積層欠陥を含むから $\langle 110 \rangle$ あるいは $\langle 100 \rangle$ 方向にずれ、下式のように積層欠陥を含まない転位ループに移行すると考える。



(7), (8)式を比較すると(8)式は高いエネルギーを必要とする、従つて $a\langle 010 \rangle$ 転位ループはより高温での照射や時効をしないと、できにくいことが予想され、EYREらの実験結果と合致する。

照射による二次欠陥は室温付近で生成されるとされているが、その生成は不純物原子に強く捕えられた格子間原子がその温度で移動し、集合することによる。本実験での照射量は EYRE らのそれと比べて小さいが、ウィスカーやでは照射欠陥がその回復過程で欠陥のそうくつとなる粒界や転位が非常に少ないので、比較的低温照射で空孔や格子間原子の飽和が達成されやすく、従つてこの二次欠陥により可動転位の密度が増加し照射軟化が生じたものと推定される。

回復の第5ステージは活性化エネルギーが自己拡散のそれとほぼ等しいことから二次欠陥の消滅によると考えられているが、純鉄の第5ステージが約 $0.35T_m$ (T_m : 1807°K) すなわち 360°C⁹⁾¹⁰⁾ 付近にあり、本実験の結果はこれとよく一致している。

従つて二次欠陥である転位ループの消滅により転位源が減少することで硬化し、照射前の強度に回復する。

なお細いウィスカーホド 400°C 付近での回復量が大きいのは、照射による欠陥の生成量はウィスカーハ寸法に依存せず、照射による一次欠陥と回復過程で生ずる二次欠陥の量が比例関係にあることからも理解できる。

4. ま と め

回復の起こらない極低温で中性子を照射し、電気抵抗の測定および引張試験をおこない、鉄ウィスカーにおける格子欠陥の生成と回復を調べた結果次のことが明らかとなつた。

1) 格子欠陥の生成速度は、結晶方位に依存し、 $\langle 110 \rangle$ 方位では $\langle 100 \rangle$ 方位と比べ生成速度は大きい、そしてこの方位依存性は、はじき出しのしきいエネルギーの方位依存性に基づくものと考えられる。

2) 格子欠陥の生成速度は、照射初期ではそれ以降と比べて大きいが、これは欠陥濃度により生成速度が変化したものと推定できる。

3) 極低温での残留抵抗は、鉄ウィスカの直径と比例関係にあつたが、これは細いウィスカほど高い結晶の完全性を有するという従来の考え方を裏付けるものである。

4) 照射により減少した鉄ウィスカの上部降伏応力は 400°C の焼鈍によりほぼ照射前のそれに回復する、この照射軟化および、その回復は照射による欠陥の回復過程で生じた二次欠陥およびその消滅によるものと考えられる。

この実験遂行に当たり、種々御指導と援助を賜わつた立教大学原沢進助教授、また京都大学吉田博行助教授、同岡田守民助手、跡部紘三助手、中川益夫助手に感謝するものである。なお有賀敬記君(現日本酸素)の労に感謝する。

謝する。

文 献

- 1) L. C. ALFRED: Phys. Rev., 152 (1966), p. 693
- 2) P. JUNG, W. SHILLING: Phys. Rev., 135 (1972), p. 2046
- 3) M. NAKAGAWA, K. BÖNING, P. ROSNER, and G. VOGL: Phys. Letters, 56, A (1976) p. 481
- 4) A. SATO, M. MESHILL: Phys. Stat. Solid., (a) 22 (1974) p. 253
- 5) P. G. LUCASSON: Phys. Rev. 127 (1967), p. 1130
- 6) S. S. BRENNER: J. Appl. Phys. 27 (1956), p. 1484
- 7) K. YOSHIDA, Y. GOTOH, and M. YAMAMOTO: J. Phys. Soc. Japan, 24 (1968), p. 1099
- 8) B. L. EYRE: Phil. Mag., 7 (1962), p. 2107
- 9) B. L. EYRE, and A. F. BARTLETT: Phil. Mag., 12 (1965), p. 261
- 10) 奥田重雄: 金属便覧 (1972), p. 1083 [丸善]