

JAERI-Tech
2003-015



JP0350086



陽電子親和力による量子ドット内閉じこめを利用した
原子炉圧力容器鋼およびそのモデル合金(Fe-Cu)中の
超微小銅析出物の形成過程と構造解明

(原子力基礎研究 H11-034)

(委託研究)

2003年3月

長谷川 雅幸*・永井 康介*・唐 政*・湯蓋 邦夫*・鈴木 雅秀

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

陽電子親和力による量子ドット内閉じこめを利用した
原子炉圧力容器鋼およびそのモデル合金(Fe-Cu)中の
超微小銅析出物の形成過程と構造解明
(原子力基礎研究 H11-034)
(委託研究)

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター原子炉安全工学部
長谷川 雅幸*・永井 康介*・唐 政*・湯蓋 邦夫*・鈴木 雅秀

(2003年1月29日受理)

材料試験炉 (JMTR) で中性子照射した原子炉圧力容器鋼のモデル Fe-Cu について陽電子消滅実験を行い、照射によって生じたナノボイドや超微小 Cu 析出物を調べた。その結果、ナノボイドの表面は、Cu 原子で覆われていること、このようなナノボイドは、約 400°C の焼鈍でその内部の空孔が解離・消滅するために超微小 Cu 析出物となることを見いだした。これら照射誘起のナノボイドや超微小 Cu 析出物は照射脆化に関し重要な役割を果たすことが強く示唆された。照射脆化に重要な役割を果たすと考えられている Ni、Mn、P などを Fe-Cu モデル合金に添加した効果を調べた結果、(i)Ni や P は、ナノボイド形成を促進するが、Mn は逆に遅らせること、(ii) 約 400°C の焼鈍によって生ずる超微小 Cu 析出物はほぼ純銅でこれら添加元素を含んでいないこと、などを見いだした。さらに単結晶 Fe-Cu の陽電子消滅 2 次元角相関 (2D-ACAR) 測定から、Fe 中に埋め込まれた超微小 Cu 析出物 (体心立方結晶構造) の Fermi 面を求めた。この結果はバンド計算の結果と良く一致した。Fe-Cu モデル合金中の Cu 集合体の陽電子親和力閉じ込めの理論計算を行い、約 1nm 以上の埋め込み粒子になると陽電子量子ドット状態が実現することが分かった。運動量分布をより高い分解能かつ広い範囲で測定するための新たな位置敏感型 1 次元角相関装置を開発した。

本研究は、日本原子力研究所の平成 11-13 年度の「原子力基礎研究」の支援により実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

* 東北大学金属材料研究所

Studies on Formation and Structures of Ultrafine Cu Precipitates
in Fe-Cu Model Alloys for Reactor Pressure Vessel Steels
using Positron Quantum Dot Confinement
in the Precipitates by their Positron Affinity
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H11-034)
(Contract Research)

Masayuki HASEGAWA*, Yasuyoshi NAGAI*, Zheng TANG*, Kunio YUBUTA* and
Masahide SUZUKI

Department of Reactor Safety Research
Nuclear Safety Research Center
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 29,2003)

Positron annihilation experiments on Fe-Cu model dilute alloys of nuclear reactor pressure vessel (RPV) steels have been performed after neutron irradiation in JMTR. Nanovoids whose inner surfaces were covered by Cu atoms were clearly observed. The nanovoids transformed to ultrafine Cu precipitates by dissociating their vacancies after annealing at around 400°C. The nanovoids and the ultrafine Cu precipitates are strongly suggested to be responsible for irradiation-induced embrittlement of RPV steels. Effects of Ni, Mn and P addition on the nanovoid and Cu precipitate formations were also studied. The nanovoid formation was enhanced by Ni and P, but suppressed by Mn. The Cu precipitates after annealing around 400°C were almost free from these doping elements and hence were pure Cu in the chemical composition. Furthermore the Fermi surface of the "embedded" Cu precipitates with a body centered cubic crystal structure was obtained from two dimensional angular correlation of annihilation radiation (2D-ACAR) in a Fe-Cu single crystal and was agreed well with that from a band structure calculation. Theoretical calculation of positron confinement in Fe-Cu model alloys showed that a positron quantum dot state induced by positron affinity is attained for the embedded precipitates larger than 1nm. A new position sensitive detector with a function of one dimensional angular correlation of annihilation radiation (1D-ACAR) has been developed that enables high resolution experiments over wide ranges of momentum distribution.

This research was supported by the JAERI's Nuclear Research Promotion Program (JANP) from 1999 to 2001.

*Institute for Materials Research, Tohoku University

Keywords: Positron Annihilation, Reactor Pressure Vessel (RPV) Steels, Low Alloy Steels, Irradiation Embrittlement, Fe-Cu Model Alloys, Positron Quantum Dots, Positron Affinity, Ultrafine Cu Precipitates, Fermi Surface, BCC Cu, Position Sensitive Detector

This is a blank page.

目 次

1. 序 論	1
1. 1 背景と目的	1
1. 2 陽電子消滅法による Fe 中 Cu 原子集合体検出の原理と 熱時効研究への応用	4
1. 2. 1 Fe-Cu 合金研究の背景	4
1. 2. 2 微小析出物への陽電子の捕獲 — 陽電子親和性捕獲 —	5
1. 2. 3 陽電子消滅同時計数ドップラー広がり法	8
1. 2. 4 Fe-Cu モデル合金熱時効析出過程への応用	11
1. 3 第1章のまとめ	16
2. 原子炉中性子照射 Fe-Cu モデル合金(2元系)	17
2. 1 目的	17
2. 2 試料および中性子照射	17
2. 3 照射したままの状態 (100°C 照射)	18
2. 4 照射温度効果 (300°C 照射)	23
2. 5 照射後等時焼鈍挙動	25
2. 6 照射前熱時効効果	28
3. 原子炉中性子照射 Fe-Cu モデル合金(3元系)	33
3. 1 目的	33
3. 2 試料および中性子照射	33
3. 3 照射したままの状態	33
3. 3. 1 陽電子寿命測定結果	33
3. 3. 2 同時計数ドップラー広がり測定	34
3. 3. 3 照射したままの状態に関する考察	34
3. 4 焼鈍挙動	44
3. 4. 1 陽電子寿命測定結果	44
3. 4. 2 同時計数ドップラー広がり測定結果	46
3. 4. 3 S, W 相関焼鈍挙動	47
3. 4. 4 焼鈍挙動に関する考察	49
3. 5 第3章のまとめ	73
4. 単結晶 Fe-Cu モデル合金の2次元角相関	74
5. Fe-Cu モデル合金中の陽電子状態に関する理論計算	81
5. 1 自由原子重疊法による Fe 中 Cu 析出物の陽電子捕獲	81
5. 2 擬ポテンシャル第一原理計算	90
5. 3 FLAPW 法による全電子運動量分布理論計算	92
6. 新方式高速1次元角相関装置の開発	103
6. 1 位置敏感ガンマ線検出器の仕様	103

6. 2 陽電子消滅1次元広運動量領域測定装置の試作	105
6. 2. 1 背景と目的	105
6. 2. 2 従来の検出器の問題点と本装置の検出器の特徴	106
6. 2. 3 新方式検出器の概要	109
6. 2. 4 1次元角相関装置概要	122
6. 2. 5 テスト測定の結果	129
6. 2. 6 今後の課題	129
7. まとめ	133
参考文献	134
付録 発表論文リスト	136

Contents

1. Introduction	1
1.1 Background and Objectives	1
1.2 Principle of Detection of Ultrafine Cu Precipitates in Fe by Positron Annihilation Method and Its Application to Thermal Aging Experiments	4
1.2.1 Background of the Research on Fe-Cu alloys	4
1.2.2 Positron Trapping in Fine Precipitates — Trapping due to Positron Affinities —	5
1.2.3 Positron Annihilation Coincidence Doppler Broadening Method	8
1.2.4 Application to Thermal Aging Study on Fe-Cu Model Alloys	11
1.3 Summary of Chapter 1	16
2. Binary Fe-Cu Model Alloys Irradiated with Reactor Neutrons	17
2.1 Objectives	17
2.2 Specimens and Neutron Irradiation	17
2.3 As-irradiated Specimens (100°C Irradiation)	18
2.4 Irradiation Temperature Effect (300°C Irradiation)	23
2.5 Post-irradiation Isochronal Annealing Behavior	25
2.6 Thermal Aging Effect before Irradiation	28
3. Ternary Fe-Cu Model Alloys Irradiated with Reactor Neutrons	33
3.1 Objectives	33
3.2 Specimens and Neutron Irradiation	33
3.3 As-irradiated Specimens	33
3.3.1 Results on Positron Lifetime Measurements	33
3.3.2 Results on Coincidence Doppler Broadening Measurements	34
3.3.3 Discussion on As-irradiated States	34
3.4 Annealing Behavior	44
3.4.1 Results on Positron Lifetime Measurements	44
3.4.2 Results on Coincidence Doppler Broadening Measurements	46
3.4.3 S, W Correlation after Annealing	47
3.4.4 Discussion on Annealing Behavior	49
3.5 Summary of Chapter 3	73
4. Two Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation in a Single Crystalline Fe-Cu Model Alloy	74
5. Theoretical Calculations of Positron States in Fe-Cu Model Alloys	81
5.1 Calculations of Positron Trapping in Cu Precipitates in Fe Matrix by Free Atom Superposition Method	81
5.2 Pseudopotential-base First Principles Calculations	90

5.3 Theoretical Calculation of Total Electron Momentum Distribution by FLAPW Method	92
6. Development of New Position-sensitive Detector System for One Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation(1D-ACAR) Measurements	103
6.1 Specification of Position Sensitive Gamma-ray Detector	103
6.2 Prototype Detector for 1D-ACAR Measurements	105
6.2.1 Background and Objectives	105
6.2.2 Problems of the Current Detector and Advantages of the New Detector	106
6.2.3 Outline of the New Detector	109
6.2.4 Outline of the 1D-ACAR Apparatus	122
6.2.5 Results of Test Measurements	129
6.2.6 Future Issues	129
7. Summary	133
References	134
Appendix	
List of Publications	136

1. 序 論

1. 1 背景と目的

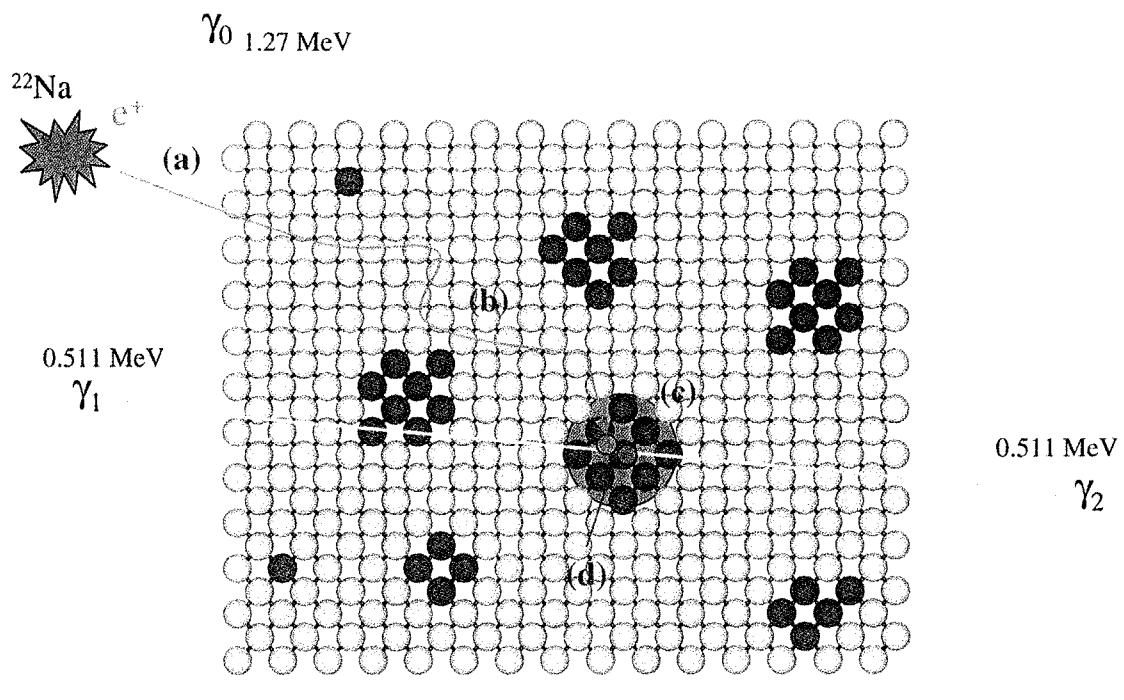
我国の電力の約3割は52基の軽水炉型原子炉によっている。そのうちの約20基は、1970年代に運転を開始しており、初期の稼働予定期間の約30年を迎えるとしている。現在の軽水炉立地の困難さ、経済性などから、経済産業省や電力会社を中心に、これら軽水炉をさらに30年程度の期間を稼働させようという高経年化対策が検討されている。そこで最重要課題の1つに、軽水炉本体（圧力容器）の健全性確保があげられる。

圧力容器鋼の照射脆化を引き起こしている微視的欠陥や析出物とその形成過程に関しては、古くから盛んに研究されてきたにもかかわらず、未だ解決されていない問題が多くある。このような問題の1つに、圧力容器鋼（低合金鋼）に含まれているCu不純物の照射促進析出に由来する脆化が挙げられる。1960-70年代に製作された初期の軽水炉には0.3wt%程度、最近製作のものには0.05wt%程度のCu不純物が含まれている。ところで、軽水炉の稼働温度である300°CでのFe中のCuの固溶度は3ppm程度に過ぎない。従って、圧力容器鋼に含まれているCu不純物が、照射下でその拡散を促進され、微小Cu析出物を形成し、照射脆化の原因となるのである。

析出初期の超微小Cu析出物は、マトリックスのFeと同じ体心立方(BCC)結晶構造をとり、マトリックスにコヒーレントであると考えられてきている。強磁性Feとコヒーレントで原子番号の近いCuの微小析出物は、最近の電子顕微鏡でも観察が困難である。電子顕微鏡で観察されるようになるのは、析出物が粗大化し、BCCから9Rや3R構造に変態し、約2nm以上になったときである。また3次元アトムプローブ(3D-AP)でも、その分解能は向上しつつあるが、現時点では1nm程度である。このような初期の超微小Cu析出物は照射脆化の主原因になると言われながら、直接の観察が困難なことから、それらの研究はあまり進んでいなかった。

最近我々は、陽電子がFeマトリックス中の超微小Cu析出物に敏感にとらえられることを見いだした。古くから、陽電子は、空孔やその集合体であるボイドなどの空孔型欠陥の敏感な検出手段であることはよく知られていたが、欠陥を含まない析出物も敏感にとらえる場合があることは、注目すべき結果である。このように空孔型欠陥を含まない微小Cu析出物に陽電子が敏感に捕獲され、そこ固有の情報を伝えてくれるのは、陽電子親和力による完全な捕獲が起こることによる。

陽電子親和力による超微小Cu析出物(Cuナノ粒子)に陽電子が完全に閉じこめ(量子ドット内閉じこめ)られ、そこの電子と消滅する様子をFig.1.1.1に示す。陽電子線源Na-22から β^+ 崩壊の結果放出された高速陽電子は、Fe試料中(Fe原子を白灰色、Cu原子を赤で示す)にはいると、数psの間にイオン化、電子励起などにより、そのエネルギーを失い、周りの系と熱平衡状態になる(熱化陽電子)。この熱化陽電子は試料中を拡散移動し、陽電子親和性の高いCuナノ粒子に出会うと、完全に量子閉じこめされ、このナノ粒子中の電子の1個と対消滅し、ほぼ正反対方向に2本の消滅 γ 線(エネルギー = mc^2 (511keV))(γ_1, γ_2)を放出する。この量子ドット閉じこめの様子を、59個のCu原子集合体(直径1nm)の場合を例として、Fig.1.1.2



(a) Injection and thermalization, (b) Diffusion, (c) Trapping, (d) Annihilation.

Fig. 1.1.1 Sketch of positron annihilation in the Fe-Cu alloys.

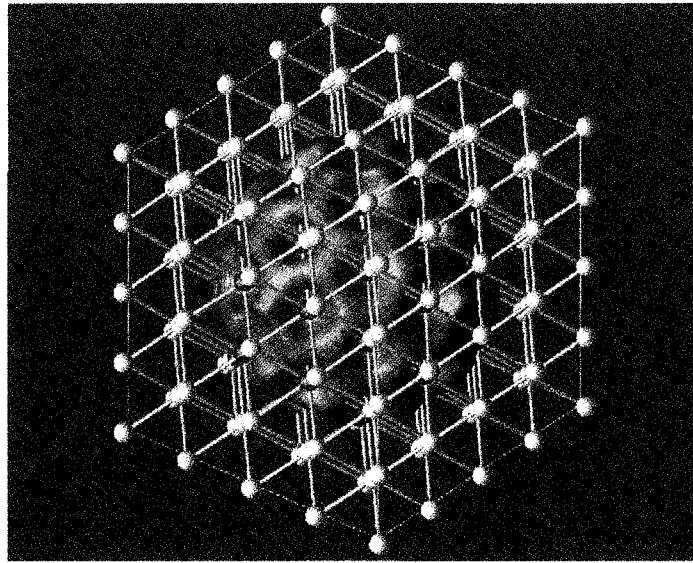


Fig. 1.1.2 Positrons in the Fe-Cu alloys can be completely confined by the nanosize Cu precipitates: An example of a precipitate of 59 Cu atoms (first-principles calculation).

に示す。ここに、陽電子密度の値が最大値の1%になる空間等高面を示す。陽電子が、完全にCu集合体に閉じこめられていることは、最外殻Cu原子（赤色）が等高面の外にあることから明らかである。

そこで本研究では、軽水炉型原子炉の高経年化対策の最重要課題である圧力容器鋼（低合金鋼A533B）の照射脆化の主原因とされる超微小Cu析出物の新たな検出手段の確立を目指す。すなわち、最近“陽電子と内殻電子との消滅”検出によって我々が発見したFe-Cuモデル合金中の超微小Cu析出物の陽電子量子閉じこめ現象を利用し、従来他の実験法（電子顕微鏡など）では検出が困難であった超微小Cu析出物の形成・発展(Evolution)過程と構造を明らかにするとともにその解析手法を確立させる。

高経年化60年運転の問題の1つにあげられる圧力容器鋼脆化に関し、最も重要な現象でCu析出物に関する研究を飛躍的に発展させる。本研究の方法（その物理現象、開発する測定装置）は我々独自のものであり、原子炉の安全稼働を切に願う一般国民の期待にも応えることができる研究であると自負する。具体的には、以下の目標を達成した。

- (i) 単純なFe-Cuモデル合金中に熱時効や照射によって生ずる（サブ）ナノメートルCu析出物（超微小銅析出物）の形成・成長ならびに回復・消失過程を明らかにする。
- (ii) また超微小Cu析出物の原子的・電子的構造（例えば“体心立方”銅のフェルミ面）を解明する。
- (iii) Fe-Cuモデル合金に、Cu以外にも脆化に大きな効果を与えると言われているMn,Ni,Pなどの第3元素を添加した3元系合金を用意し、これらのCu析出物や照射欠陥に対する影響を調べる。
- (iv) 現在用いている同時計数Doppler Broadening(CDB)より約4倍高精度に検出できる新方式の位置敏感型・広範囲運動量1次元角相関装置の開発を行う。
- (v) CDB、陽電子寿命および角相関による超微小Cu析出物の電子構造、欠陥構造解析およびそれらに対応するFull-potential Linearized Augmented Plane Wave(FLAPW)計算を行う。

1. 2 陽電子消滅法による Fe 中 Cu 原子集合体検出の原理と熱時効研究への応用

1. 2. 1 Fe-Cu 合金研究の背景

圧力容器鋼の照射脆化では、フレンケル対（点欠陥）、原子はじき出し衝突力スケードの結果生ずる通常の照射損傷欠陥の他に、Cu などの超微小析出物が重要な役割を果たすことが知られている。これらは、照射によって導入された空孔によって、添加元素原子や不純物元素原子の拡散が促進された結果である場合が多い。原子拡散の結果としておこる合金中の溶質原子のクラスターおよび微小析出物の同定とその挙動解明は、合金の物理的機械的特性を理解し制御する上で、非常に重要である。微小析出物を調べる手法としては、高分解能透過型電子顕微鏡（HR-TEM）、中性子小角散乱（SANS）、X 線回折等が盛んに用いられている。また、最近では特に、3 次元アトムプローブ（3DAP）により、微小析出物の形態や濃度を定量的に解析できるようになってきた。しかし、微小析出物中の欠陥、析出物界面の整合性といった原子レベルの構造や、その電子構造、あるいは、従来の手法では検出できないような小さな初期析出物の解析等、未解決の問題は多い。

陽電子消滅法は、空孔やボイドといった空孔型欠陥に敏感であることはよく知られており、金属や半導体の研究に盛んに用いられている [1-4]。陽電子のプローブとしての最大の特徴は、そ

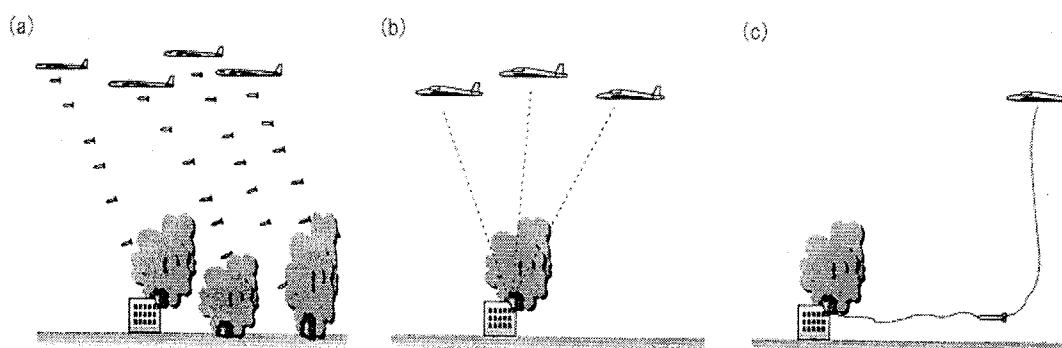


Fig. 1.2.1 Schematic diagram of “site-selectivity” and “self-seeking.”

の「サイト選択性」（「選り好み」あるいは「好き嫌いの激しさ」）と「自己探索性」にある (Fig. 1.2.1 参照)。固体に入射した陽電子は 数 ps のオーダーで熱化した後、消滅までの間 (~100ps 程度の平均寿命) 固体中を自由に伝搬して、自分の好きなところを探しまわり、それを見つけるとそこに局在して消滅する。陽電子の好きなサイトが、我々がいま調べたい対象である場合、陽電子はそこを高感度で検出し、そのサイトだけの情報をもった消滅 γ 線を放出するので、他の手段では得られない非常に有用な情報を与えてくれる。

上述の空孔型欠陥はそのよい例である。物質中の陽電子は、正の電荷ゆえに原子核からクーロン反発力を受ける。このため、原子核のない空孔やマイクロボイドでは陽電子の感じるポテンシャルが下がり、陽電子の捕獲が起こる。一方、空孔型欠陥を含まない、マトリックスとコヒーレントな微小析出物に対する敏感性は、実験的には、これまであまりはっきりしていなかった。し

かし、最近我々は、ある条件を満たせば、陽電子はそのような析出物にも非常によく捕獲されることを見いだした [5]。1.2.2 項では、陽電子の析出物への捕獲の原理（陽電子親和性捕獲）を簡単にまとめ、1.2.3 項では、その捕獲を実験的に証明するために我々が用いた方法（陽電子消滅同時計数ドップラー広がり法）について説明する。1.2.4 項では、この微小析出物への捕獲現象を Fe-Cu モデル合金で示し、Cu の時効析出過程の研究に応用する。

1. 2. 2 微小析出物への陽電子の捕獲——陽電子親和性捕獲——

空孔型欠陥では、確かに、陽電子の感じるポテンシャルは低く、陽電子捕獲が起こるが、捕獲は空孔型欠陥だけに制限されるものではない。たとえ空孔型欠陥を含んでいなくても、微小析出物中の陽電子状態のエネルギーレベルがマトリックスのそれよりも低ければ、陽電子はそこに捕獲・局在することが可能であると考えられる。以下にこの現象の一般的なことを述べる。Fe マトリックス中の Cu などの原子集合体について計算した結果については、次章で述べる。Fig.1.2.2 に金属中の電子と陽電子に対するポテンシャルとエネルギーレベルを示す [3,6]。 μ_+ と μ_- はそ

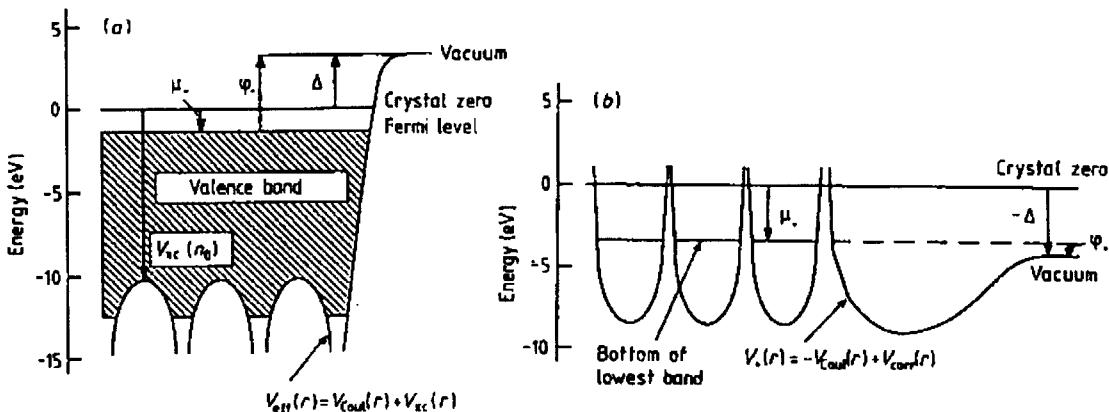


Fig. 1.2.2 (a) Electron and (b) positron potentials and energy levels near a metal surface (ref .[6])

それぞれ陽電子と電子の化学ポテンシャルで、結晶零点（無限結晶の原子核と電子によるクーロン静電ポテンシャルの平均）を基準にしている。真空を基準としたエネルギーレベルは、表面の電気双極子によって、電子に対しては Δ （双極子ポテンシャル）だけ下がり、陽電子に対しては逆に Δ だけ上がる。

いま、2種類の金属（A,B）を接合した場合を考える（Fig. 1.2.3 参照）。このとき、両者のフェルミレベルが等しくなるように、界面に電気双極子ができる。その大きさは、

$$\Delta_{AB} = \mu_-^A - \mu_-^B \quad (1)$$

であり、陽電子に対しては逆符号である。

よって、A, B における陽電子のエネルギー・レベルの差は、

$$\begin{aligned}\Delta E_{+}^{A,B} &= \mu_{+}^A - \mu_{+}^B + \Delta_{AB} \\ &= (\mu_{-}^A + \mu_{+}^A) - (\mu_{-}^B + \mu_{+}^B)\end{aligned}\quad (2)$$

となる。そこで、陽電子親和力を定義す

$$A_{+} = \mu_{+} + \mu_{-} \quad (3)$$

ると、2つの金属の接合において、陽電子親和力の値が小さい方がその差だけ、陽電子にとっては安定になる。以上の議論は半導体に対しても基本的に同様である。

Table 1.2. 1 は Puska 等 [6]による計算結果である。例えば、1.2.4 項で示す Fe-Cu 合金では、Cu の陽電子親和力は、Fe のそれよりも約 1eV 低い。よって、Cu 析出物は、陽電子にとって深さ ~1eV の井戸型ポテンシャルと見なすことができ、そこに陽電子は捕獲され得る。ただし、析出物による井戸の深さは、原子核のない空孔によるポテンシャル井戸の深さほどは深くない。このため、質量の小さい陽電子の量子効果（零点運動）が効いてくる。すなわち、析出物が小さいと、井戸の深さよりも陽電子の零点運動エネルギーが大きくなり捕獲できない。いま、球対称の井戸型ポテンシャルを仮定すると、陽電子を捕獲できる最小の析出物半径 r_c は、

$$r_c = 3.1 \text{ \AA} / \sqrt{\Delta A_{+} (\text{eV})} \quad (4)$$

で与えられる [3]。Fe 中の Cu 析出物の場合は、 $r_c \approx 6 \text{ \AA}$ である (Fig. 1.2.4 参照)。以上の原理に基づく捕獲を、陽電子親和性捕獲と呼ぶことにする。

陽電子親和性捕獲を利用すると、微小析出物の構造に関する様々な特徴を明らかにできる [7]。その一例を Fig. 1.2.5 に示す。(a) はコヒーレントで欠陥のない析出物、(b) はコヒーレントだが欠陥を含む析出物、(c) はコヒーレントでない析出物であるが、析出物中に捕獲された陽電子波動関数の違いから、それらの区別が可能になる。詳細は 1.2.4 項で Fe-Cu 合金を例に説明する。

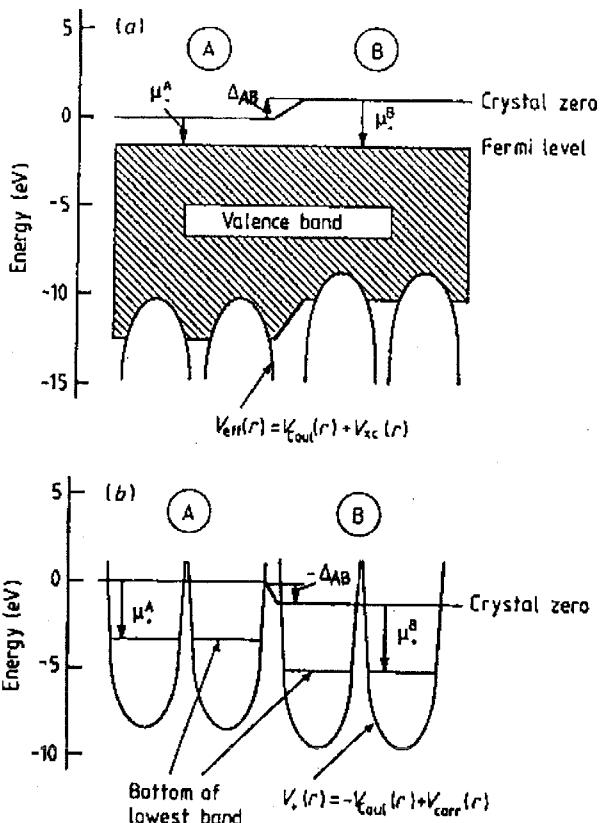


Fig. 1.2.3 (a) Electron and (b) positron potentials and energy levels near a junction of two metals (ref.[6]).

陽電子親和性捕獲は、もちろん、Fe-Cu 合金に限った話ではなく、一般的に、析出物の陽電子親和力がマトリックスのそれよりも低ければ全てにあてはまる普遍的な現象である。ただし、以上の議論では、陽電子の零点運動エネルギーの効果を除いて、析出物をバルクとして扱った。サブナノサイズの微小析出物に関しては、析出物中の陽電子状態をより正確に取り扱う必要があるかもしれない。

Table 1.2.1 Calculated positron affinities (eV) (ref.[6])

Li -7.36	Be -3.11													Al -4.41	Si -6.95
Na -7.12	Mg -6.18													Ge -6.69	
K -7.05	Ca -6.40	Sc -5.10	Ti -4.06	V -3.44	Cr -2.62	Mn -3.72	Fe -3.84	Co -4.18	Ni -4.46	Cu -4.81	Zn -5.24			Sn -7.60	
Rb -6.98	Sr -6.41	Y -5.31	Zr -3.98	Nb -2.93	Mo -1.92	Tc -1.67	Ru -1.92	Rh -3.10	Pd -5.04	Ag -5.36	Cd -5.78			Pb -5.56	
Cs -6.94	Ba -6.13	Lu -4.90	Hf -3.70	Ta -2.63	W -1.31	Re -0.97	Os -0.89	Ir -1.53	Pt -3.63	Au -4.59					

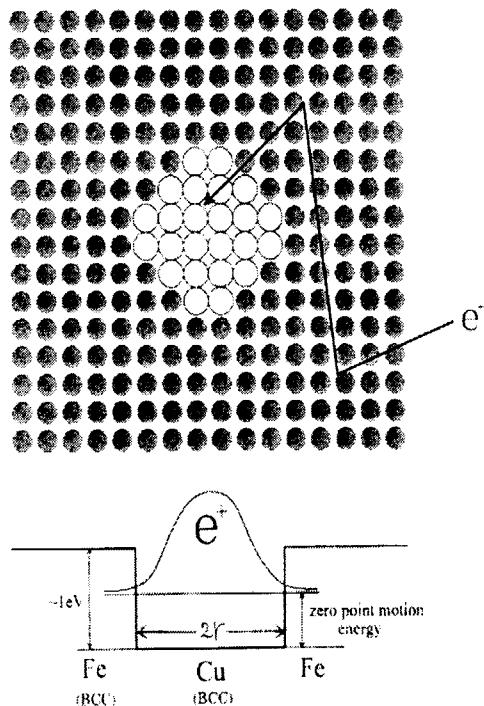


Fig.1.2.4 Schematic diagram of positron trapping in a precipitate (Cu precipitate in Fe). The precipitate can trap positrons when the well potential is deeper than positron zero-point-motion ($r > r_c$).

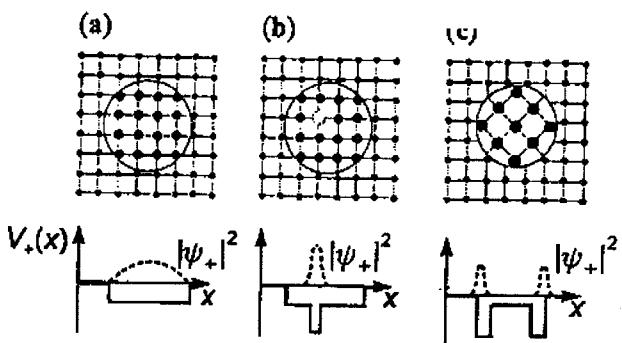


Fig. 1.2.5 Schematic diagram of probability density of positron trapped in several kinds of precipitates:

(a) coherent and defect free, (b) coherent with defect and (c) incoherent (ref.[7]).

1. 2. 3 陽電子消滅同時計数ドップラー広がり法

1.2.2 項で述べたような陽電子親和性捕獲は、10 年程前から理論的には指摘されているが [3,7]、実験的にはあまりはっきりしていなかった。それは、「陽電子がどの元素と消滅するのか？」に関する情報が十分でなかったためである。それを可能にする手法として、陽電子消滅同時計数ドップラー広がり法がある [8-11]。この方法は、最近、半導体中の空孔-不純物複合体の不純物同定や、化合物半導体の空孔の同定等にしばしば使われるようになった [12-14]。我々は、この手法を、微小析出物への陽電子捕獲を調べるとともに、その微小析出物の構造を明らかにするためにもちいた。以下に、その原理を簡単にまとめる。

陽電子が消滅する相手の元素を同定するためには、結合形式や結晶構造等に大きく影響される価電子（伝導電子）ではなく、ほとんど影響を受けない内殻電子を調べる必要がある。陽電子消滅法の場合、電子の「運動量分布」が比較的容易に測定できるので、内殻電子の運動量分布を測定することにする。

運動量分布を測定する手法としては、2 光子角相関法とドップラー広がり法がある。陽電子・電子対が2 光子対消滅するとき、消滅前後のエネルギーと運動量の保存則によって、2 本の消滅 γ 線のなす角（ 2π からのずれを θ とする）とエネルギー (E_1, E_2) が決まる。Fig. 1.2.6 のように、陽電子・電子対の運動量 \vec{p} の γ 線に垂直方向成分を p_T 、 γ 線方向成分を p_L とおくと、

$$p_T = mc\theta, \quad (5)$$

$$E_1 = mc^2 - \frac{E_B}{2} + \frac{cp_L}{2}, \quad (6)$$

$$E_2 = mc^2 - \frac{E_B}{2} - \frac{cp_L}{2}, \quad (7)$$

となる（ m ：電子の静止質量、 c ：光速、 E_B ：電子の束縛エネルギー）。（5）式を利用して2 本の γ 線のなす角度分布を測定することにより、 p_T 方向の運動量分布を得る方法が2 光子角相関法であり、(6)式又は(7)式のどちらか一方を利用して2 本のうち一方の消滅 γ 線のエネルギー分布を測定することにより、 p_L 方向の運動量分布を得る方法が通常のドップラー広がり法である。 \vec{p} は

正確には消滅した陽電子・電子対の運動量であるが、通常の場合（ポジトロニウムという陽電子と電子の束縛状態からの消滅でない場合）、陽電子は熱化した後消滅するので、ほぼ電子の運動量と考えて差し支えない。

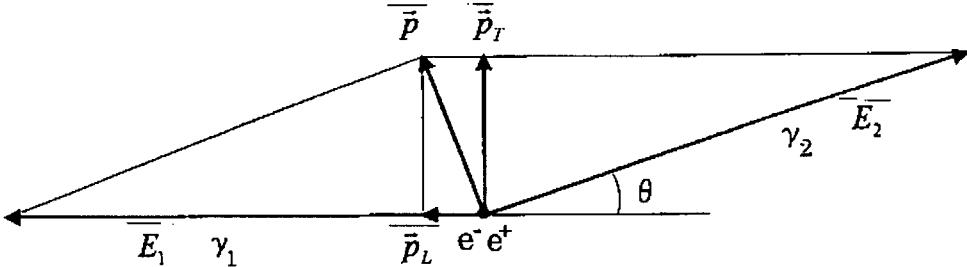


Fig. 1.2.6 Positron-electron pair annihilation

さて、ここで問題となるのは、内殻電子の運動量分布は広い分布を持つこと、さらに陽電子との消滅率が価電子のそれに比べて小さいことである。これらのこととは、内殻電子が原子核付近に局在していること（と不確定性原理）、正の電荷を持つ陽電子の波動関数が正電荷の原子核の付近にはあまり確率振幅を持たないことから容易に理解できる。このため、十分にバックグラウンドの低い運動量分布の測定が必要となる。ところが、前述の2光子角相関法や通常のドップラー広がり法では、バックグラウンドが高く内殻電子を精度よく測定することは難しい。

これを解決する方法が、2本のγ線を同時計測するドップラー広がり法である。我々が用いているシステムは、2本のγ線の両方のエネルギーを2つの半導体検出器で同時計測するもので（Fig. 1.2.7 参照）、バックグラウンドを通常のドップラー広がり法に比べて約3桁減らすことができる。（一方のγ線をシンチレーション検出器で検出するタイプもあるが、この場合は高エネルギー側のバックグラウンドのみを約2桁減らすことができる。）(6)式と(7)式より、2つのγ線のエネルギーの和は、

$$E_1 + E_2 = 2mc^2 - E_B \quad (8)$$

で束縛エネルギーを除いて一定になるが、この条件下で2つのγ線のエネルギーの差を取ると、

$$E_1 - E_2 = cp_L \quad (9)$$

となり、再びγ線方向の運動量を測定できる。Fig. 1.2.8 は2次元のドップラースペクトルの例である。左上から右下を結ぶ直線が、 $E_1 + E_2 = 2mc^2$ (=一定) であり、この線の断面に沿って $E_1 - E_2$ を観測すれば、バックグラウンドのほとんどないデータを取ることができる。Fig. 1.2.9 に通常のドップラー広がり法と、同時計数ドップラー広がり法の違いを示す。内殻電子の運動量分布の測定で重要なのは、 $15 \times 10^{-3} mc$ 以上の領域であるから、この方法の優位性がよくわかる。

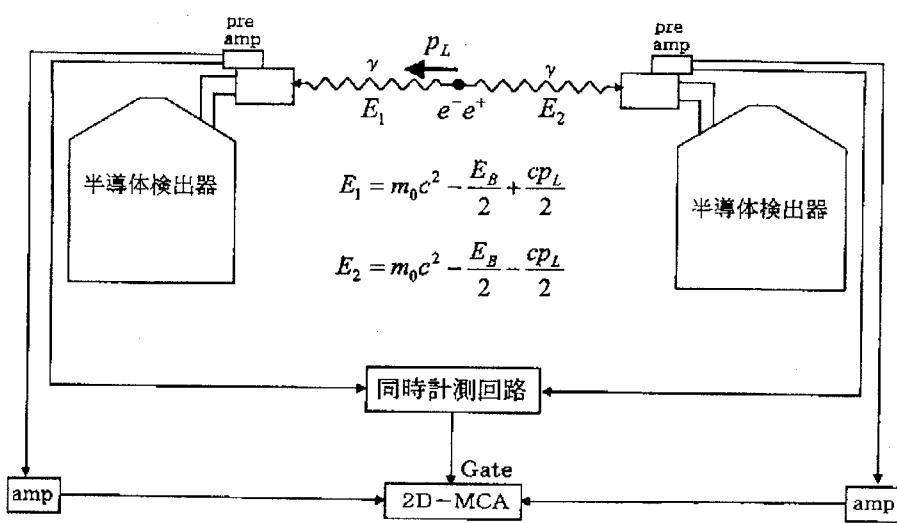


Fig 1.2.7 Schematic diagram of coincidence Doppler broadening apparatus using two HPGe detectors

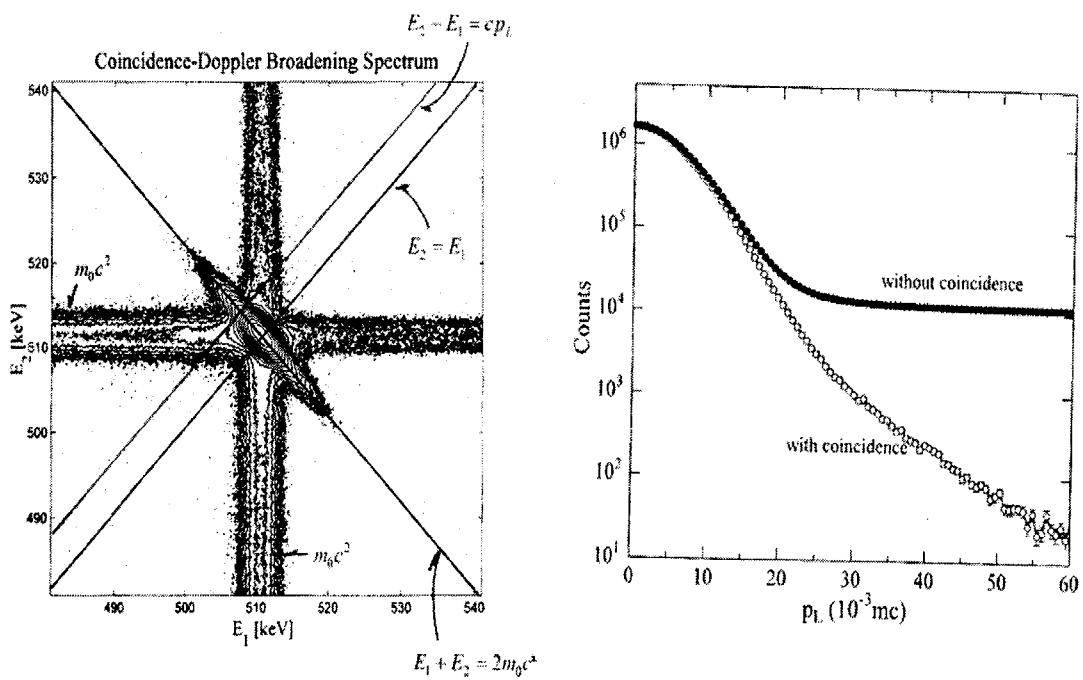


Fig.1.2.8 Example of 2D-plot of coincidence Doppler broadening spectrum (pure Fe)

Fig.1.2.9 Comparison between conventional Doppler broadening spectrum and coincidence Doppler broadening spectrum (pure Fe)

1. 2. 4 Fe-Cu モデル合金熱時効析出過程への応用

Fe-Cu 合金は、原子炉圧力容器鋼のモデル合金である。高速中性子照射による脆化は重要な問題であるが、この脆化に Cu 析出物が深く関与していることが知られている [15-17]。しかし、そのメカニズムについては未だ不明である。例えば、最近の HR-TEM でも Fe 中の Cu 析出物の大きさは 2nm が検出限界だといわれており、それ以下の析出物についてはよくわかつていない。これは、Fe と Cu の原子サイズが近いこと、Cu 微小析出物はマトリックスとコヒーレントである（と考えられている）こと、強磁性体であること、等が原因である。幸いなことに、1.2.2 項で述べたように、Cu の陽電子親和力は Fe のそれよりも約 1eV 低いので、6Å 程度以上の微小析出物が検出可能である。（Table 1 の Cu の値は FCC 構造に対する計算結果である。Fe 中の Cu 微小析出物は BCC 構造であると考えられるが、BCC に対しても別に計算があり [18]、FCC とほとんど同じ値である。）照射析出の話は別の機会にゆずり、ここでは、より単純な熱時効による Cu の析出過程を調べることにする。

試料として、Fe-1.0wt%Cu、および Fe-0.3wt%Cu を用意した。825°C で 4 時間の溶体化処理の後、氷水で焼き入れした。一部の試料は、550°C で、0.1, 0.2, 2, 10, 100, 312 時間の時効を行い、CDB および陽電子寿命測定を行った。これまでの研究から、Cu 析出物の大きさは、2 時間時効では 1nm 程度、0.1, 0.2 時間ではサブ nm であると考えられる。

Fig. 1.2.10 に焼き入れ直後と 2 時間時効の Fe-1.0wt%Cu の CDB スペクトルを示す。Fig. 1.2.10 から明らかなように、焼き入れ直後の高運動量域の運動量分布は、純 Fe のそれと同じである。焼き入れ直後は Cu 原子が Fe に過飽和に固溶しているが、孤立した Cu には陽電子は捕獲されず、Fe の電子とのみ（あるいは組成比に従って~99% は Fe と）消滅することを意味している。なお、Fig. 1.2.11 で示すように、焼き入れ直後の陽電子寿命 (109ps) はバルク Fe やバルク Cu にほぼ等しい (107ps) ので、欠陥は検出されていない。

ところが、2 時間時効の高運動量領域の運動量分布は、Cu のそれと同じである。このことは、ほぼ全ての陽電子が、Fe ではなく Cu と消滅していること、すなわちほぼ全ての陽電子が Cu 析出物に捕獲されてから消滅することを示しており、陽電子親和性捕獲の明確な証拠といえる。

（Cu 原子の 10% 程度が析出していると仮定すると、析出物濃度は $10^{18}/\text{cm}^3$ のオーダーである。この濃度は、マイクロボイドの場合には、陽電子を全て捕獲するのに十分な値である。）また、陽電子寿命も相変わらず 109ps と短い（Fig. 1.2.11 参照）。以上のことから、2 時間時効後の Cu ナノ析出物は、(1) Fe 原子を含まず Cu 原子のみからなる、(2) 欠陥を含まない、(3) マトリックスとの界面には陽電子と捕獲できるだけの空孔型欠陥はないので、おそらくコヒーレントな BCC Cu である、(4) Cu 析出物は板状ではないことがわかった。もし Fe マトリックスと Cu 析出物界面に陽電子が捕獲されていれば、観測されたように Cu としか消滅しないことはあり得ない。また、析出物が 1~2 原子層程度の厚さの場合、1.2.2 項で述べたように、陽電子の零点運動エネルギーが大きくなり、陽電子はそのような薄い析出物には捕獲されない。なお、我々の第一原理計算の結果から、BCC Cu の陽電子寿命、（多結晶の）2 光子角相関は、それぞれ FCC Cu のそれらにほぼ等しいことがわかっている。

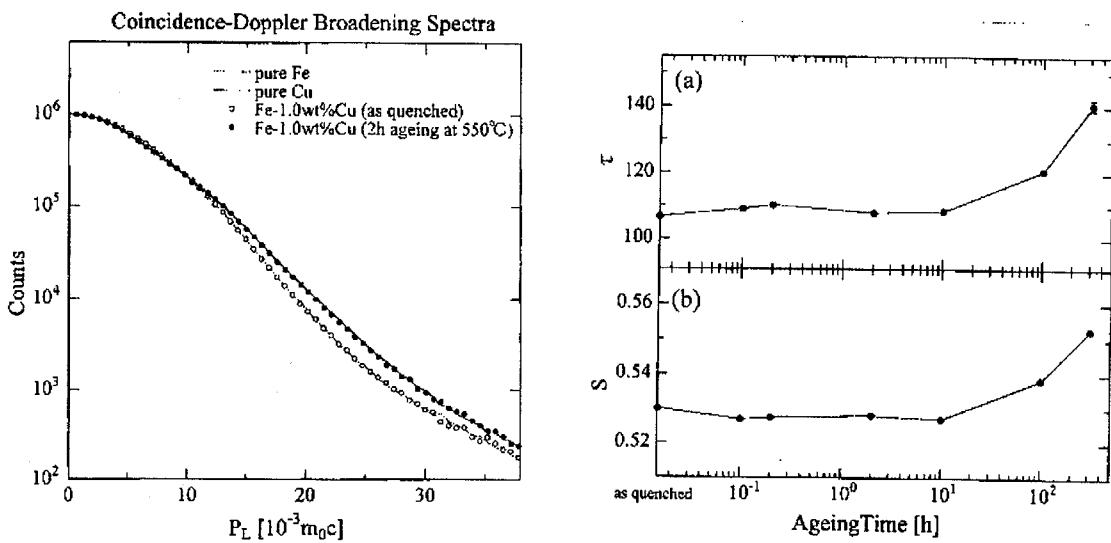


Fig.1.2.10 CDB spectra for Fe-1.0wt%Cu as-quenched and aged at 550°C for 2h, pure Fe and pure Cu

Fig.1.2.11 Aging time dependence of positron lifetime and S-parameter for Fe-1.0wt%Cu

これらの事実は、従来のドップラー広がり法による S パラメータ（ドップラースペクトルの全体に対する低運動量領域 ($|p_L| < 4 \times 10^{-3} mc$) の割合) 測定ではわからない (Fig. 1.2.11 参照)。時効時間変化を詳しく調べるために、以下では、CDB スペクトル $N(p_L)$ の比率曲線 :

$$R(p_L) = N(p_L)/N_0(p_L) \quad (10)$$

を導入する。これは総カウントで規格化された各 CDB スペクトルを、基準となる元素の CDB スペクトル $N_0(p_L)$ で割り算したものである。高運動量領域において $R(p_L)$ が一定であれば、陽電子は基準とした元素のみと消滅していることを示し、一定でなければ、基準とした元素以外の元素と消滅していることを意味する。また、高運動量領域の比率曲線の形は元素固有である。

まず、 $N_0(p_L)$ として、純 Fe の CDB スペクトルを用いると、比率曲線は Fig. 1.2.12 のようになる。焼き入れ直後では値が 1 と一定であるが、これは CDB スペクトルが純 Fe のそれと同じことを示している。また、2 時間時効に対する比率曲線が Cu のそれと同じであることも、前述の通りである。0.1, 0.2 時間時効で、比率曲線は大きく変化する。比率曲線の振幅は小さいが、形状は純 Cu と同じであり、Cu が 10 分程度の時効で急速に析出することがわかる。陽電子を捕獲できる最小の Cu 析出物の大きさは(4)式で見積もることができるので、10 分程度で ~6 Å 程度の Cu 析出物が生成しているものと考えられる。

次に、10 時間以上の時効変化を見ると、100, 312 時間時効では、Cu 特有の比率曲線に現れる $24 \times 10^{-3} mc$ 付近のピークが再び下がり始める。こうした変化の通常の解釈としては、析出が進むにつれて析出物の数密度が減少し、陽電子すべて捕獲できなくなった、と考える。実際、100

時間以上の時効では、Cu 析出物は 10nm 程度まで大きくなり、数密度も $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度以下に減少している。しかし、この議論は正しくないことは、以下のようにわかる。

Fig. 1.2.13 に基準となる元素を Fe ではなく Cu にした比率曲線を示す。0.1 時間時効では、純 Fe と同様に $24 \times 10^{-3} mc$ 付近に谷をもっており、陽電子は確かに Fe とも消滅している。しかし、100, 312 時間時効ではそのような谷はなく、 $15 \times 10^{-3} mc$ 以上の高運動量領域でほぼ一定である。これは、陽電子が Fe とは消滅せず Cu のみと消滅していることを示す。Fig. 1.2.12 で $24 \times 10^{-3} mc$ 付近のピークが下がったのは Fe との消滅によるためではなく、比率曲線の低運動量領域部分が増大しているためである。これは、S パラメータが大きくなることに対応し、陽電子が欠陥に捕獲されたために、価電子との消滅が増え内殻電子との消滅が減少したのである。また、陽電子寿命も長くなることとも対応する (Fig. 1.2.11 参照)。しかもその欠陥は、界面ではなく、析出物内部にある (なぜなら、陽電子は Cu のみとしか消滅していないのだから)。Cu 析出物は、小さいうちは Fe マトリックスにあわせて BCC 構造をとるが、大きく成長するにつれて、歪みエネルギーを開放し、双晶 9R 構造や双晶 3R 構造に相変態し、最終的に FCC になる [15-18]。そのような転移の初期段階で、析出物内部に欠陥が導入されることが明らかになった。

以上の議論を簡単に図示する方法として、横軸を S パラメータ、縦軸を W パラメータ (ドップラースペクトルの全体に対する高運動量領域 ($18 < |p_L| < 30 \times 10^{-3} mc$) の割合) にした「S-W プロット」がある (Fig. 1.2.14 参照)。(この W パラメータはバックグラウンドの低い CDB 測定によってのみ得られるものである。) 焼き入れ後から 10 時間時効までの (S,W) 点は、ほぼ 1 つの直線上を移動し、10~312 時間時効では別の直線に乗っているが、これらはそれぞれ、陽電子が Cu 微小析出物に捕獲される過程と、析出物内部に欠陥が生成する過程を端的に示している。

(S-W プロットに関しては、文献[19]を参照のこと)

Fig. 1.2.15 にヴィッカース微小硬度 Hv の時効時間変化を示す。Hv は時効初期段階から変化するが、W パラメータの変化は Hv の変化とよく対応している。

以上のまとめを Fig. 1.2.16 に示す。上記の熱時効に関する結果は文献 [4] に発表されている。

最後に、Fe-0.3wt%Cu の結果について簡単に述べる。Fig. 1.2.17 に Fe を基準にした比率曲線を示す。Fe-1.0wt%Cu の場合と異なり、312 時間の時効にもかかわらず、陽電子は Fe のみと消滅している。これは、Cu 析出物が非常に小さいので (大きくて ~6Å 以下) 陽電子を捕獲できないと考えられる。

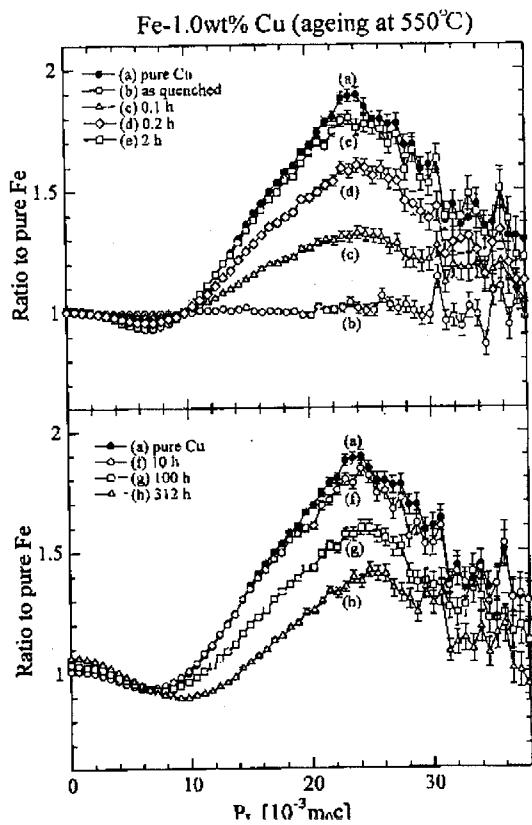


Fig.1.2.12 Aging time dependence of CDB ratio spectrum for Fe-1.0wt%Cu normalized to CDB for pure Fe

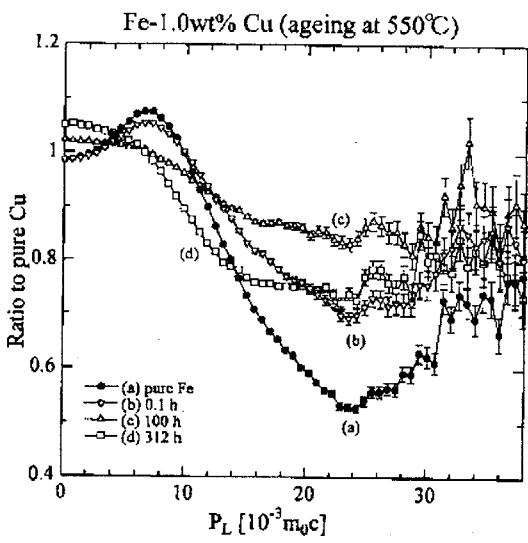


Fig.1.2.13 Aging time dependence of CDB ratio spectrum for Fe-1.0wt%Cu normalized to CDB for pure Cu.

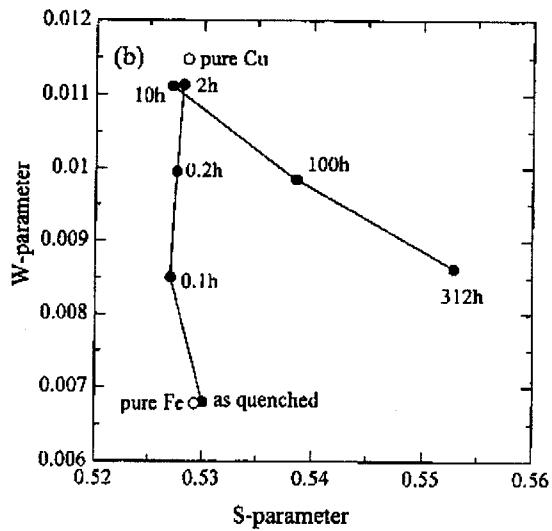


Fig.1.2.14 S-W correlation plot for Fe-1.0wt%Cu

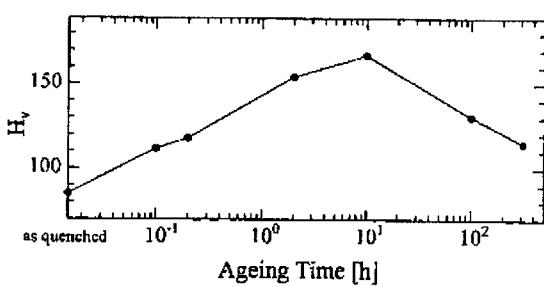


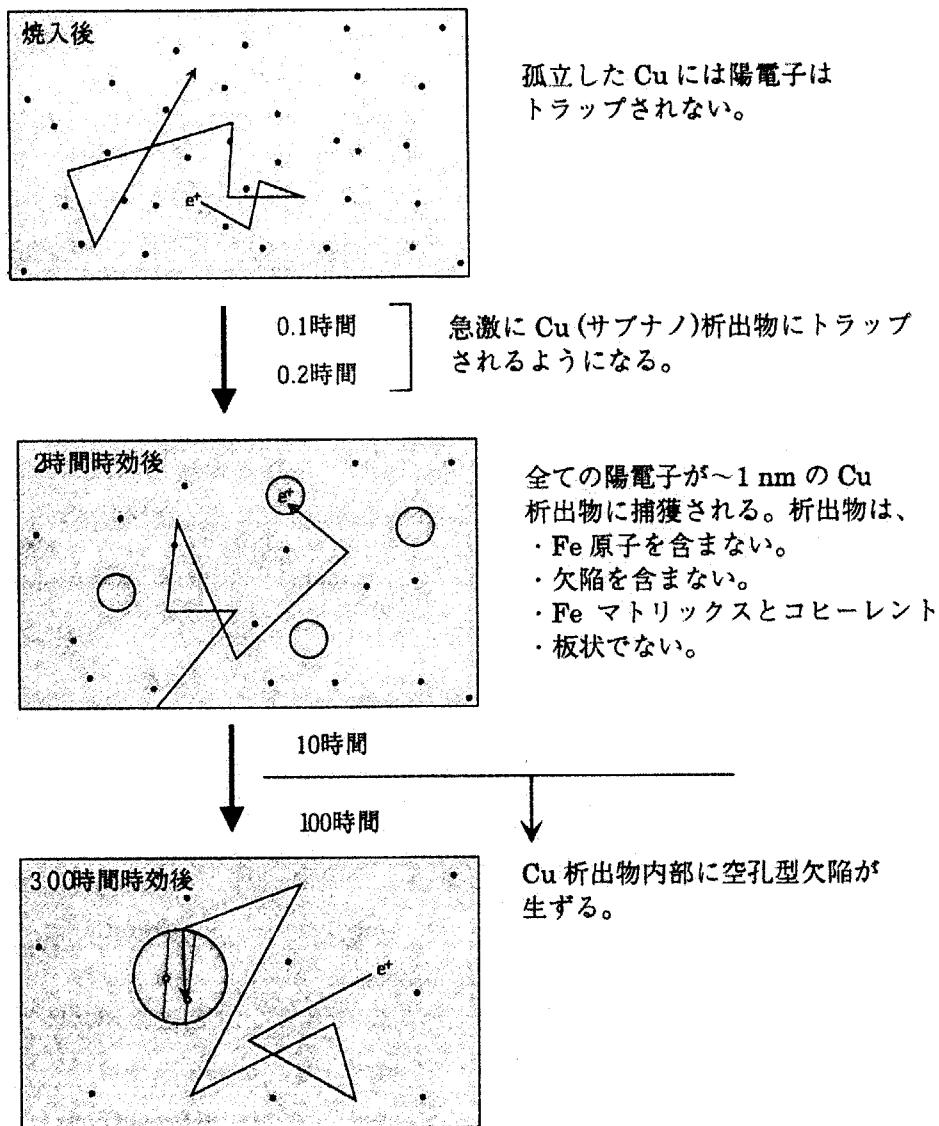
Fig.1.2.15 Aging time dependence of Vickers micro-hardness for Fe-0.3 wt% Cu

まとめ

熱時効

Fe-1.0wt%Cu

陽電子の微小析出物への Affinity Trapping.
空孔型欠陥を含まなくとも非常に敏感に捕獲される。



Fe-0.3wt%Cu

Cu 析出物は 300 時間の時効後も、陽電子を捕獲できる大きさには成長しない。
数密度が低い。

Fig. 1.2.16 Schematic diagram of Cu precipitation in Fe-Cu alloy by

(注1) 析出物への陽電子の親和性捕獲によって得られる、析出物の「大きさ」に関する情報は、その下限のみであり(Fe-Cu系では~6Å以上)、空孔クラスター或はマイクロポイドの場合のように、そのサイズ分布についての情報を得ることは難しい。

(注2) Fe-1.0wt%Cu中に10分程度の時効で生ずるサブナノCu析出物の組成については、以上の実験ではまだはつきりしていない。Fig. 1.2.12からわかるように、0.1, 0.2時間時効後は、陽電子は一部はCuと一部はFeと消滅している。可能な解釈は、(1)陽電子を捕獲できる大きさのCu析出物濃度が陽電子を全て捕獲できるほど高くない、(2)陽電子は全て捕獲されているが、析出物がCuだけでなくFeも混ざっている、の2通りある。

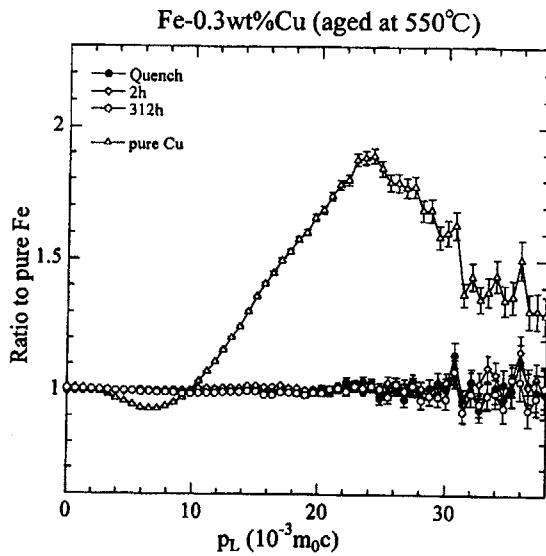


Fig.1.2.17 Aging time dependence of CDB ratio spectrum for Fe-0.3wt%Cu normalized to CDB for pure Fe.

1. 3 第1章のまとめ

陽電子消滅法といえば、「空孔型欠陥を調べる手法である」という印象が非常に強く、実際、他の手法では検出されていないような空孔やマイクロポイドを検出してきた。しかし、この点が少々強調されすぎていて、それ以外のサイトに対する陽電子の敏感性が見落とされていたような気がする。本研究の「陽電子親和性」微小析出物はまさにそのよい例であると思われる。ただし、陽電子が敏感なサイトがいろいろあるということは、陽電子の得意分野が増えるという好ましい事実の反面、結果の解析、解釈に十分な注意を払う必要性を示唆している。陽電子寿命法、あるいは通常のドップラー広がり法(Sパラメータ測定)だけで結論するのは少々危険な場合がある。本研究で用いた同時計数ドップラー広がり法や(1次元、2次元)2光子角相関法、さらには理論計算等をあわせることによって、これまでわからなかった現象が明らかになるものと思われる。

2. 原子炉中性子照射 Fe-Cu モデル合金（2元系）

2. 1 目的

前章で述べたように、陽電子消滅法は Fe 中の Cu 微小析出物を、たとえ空孔型欠陥を含まなくとも非常に敏感に検出し、その原子レベルの構造を明らかにできることがわかった。本節では、その結果をふまえて、原子炉圧力容器鋼の脆化に深く関与すると考えられる、中性子照射誘起 Cu 析出について調べた結果を報告する。

2. 2 試料および中性子照射

照射した Fe-Cu 合金は、Fe-1.0wt%Cu, Fe-0.3wt%Cu, Fe-0.15wt%Cu, Fe-0.05wt%Cu である。参考のため、pure Fe も用意した。すべての試料は、厚さ 0.2~0.3mm に圧延後、化学研磨を行った（過酸化水素：純水：フッ酸=200:30:15）。モリブデンホイルで包装し石英管封入して、825°C で 4h 焼鈍後、冰水で焼き入れし、再度化学研磨後、中性子照射した。一部の試料は、照射前に 550°C で熱時効を行った後照射した。これは、水焼き入れ後固溶している Cu 不純物が、時効によって析出物（クラスター）を形成することを利用し、照射前の Cu の状態の差異が照射後に与える影響を調べるためである。圧力容器鋼は、その製造過程において様々な処理が行われるため、製造時の Cu 状態は固溶しているとは限らない。そのため、このような照射前熱時効効果を調べることは重要である。

Fe-1.0wt%Cu は、熱時効（550°C）のみによって Cu 微小析出物が生じる。一方、前章で述べたように、0.3wt%Cu 以下では、300h 以上の熱時効でも、陽電子が検出できる析出物（約十数個程度以上のクラスター、直径約 6Å 以上）はできない。初期（30 年以上前）に製造された原子炉圧力容器鋼には、0.3wt%程度の Cu 不純物が含まれており、その照射誘起析出が照射脆化の原因の一つとされている。一方、最近製造されている圧力容器鋼に含まれている Cu 不純物は、0.05wt%程度と少量であり、Cu の析出はあまり重要ではないと考えられている。これらを詳細に調べるために、上記のように、1.0wt%から 0.05wt%まで幅広い Cu 濃度の Fe-Cu モデル合金を照射した。

中性子照射は、原研大洗の材料試験炉（JMTR）を用いた。各試料に対する照射量はすべて、 $8.3 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ である。照射温度は、100°C と 300°C で行った。300°C は、実際の原子炉稼働時の温度に近い。一方、この温度では、これまでの研究によって、空孔集合体の多くが回復するこ

とが知られている。Cu 集合体形成には照射によって生成される多くの空孔が深く関与していると考えられるが、その機構を解明するために、空孔集合体が回復しない 100°Cでの照射も行った。

また、一部の試料は、照射後等時焼鈍回復挙動を調べた。焼鈍時間は 30 分、50°C間隔で 100°C から 700°C程度まで行った。

2. 3 照射したままの状態 (100°C 照射)

Fig. 2.3.1 に、焼き入れ試料の 100°Cで中性子照射直後の CDB スペクトルの pure Fe に対する比率曲線を、Fig. 2.3.2 に、その陽電子寿命測定結果を示す。

Fig. 2.3.1において、照射した pure Fe の比率曲線は、低運動領域（約 5×10^{-3} mc 以下）では 1 よりも大きくなっている。これは陽電子の空孔、マイクロボイドへの捕獲を示す。高運動量領域（約 10×10^{-3} mc 以上）で 1 より低くなっているのは、陽電子の空孔型欠陥への捕獲により、内殻電子との消滅が、捕獲がないときと比べて相対的に減少したためである。いずれにせよ、pure Fe の場合は、Cu を含まないため、Cu の内殻電子との消滅時に現れる、 24×10^{-3} mc 付近の幅の広いピークはない。しかし、Fe-Cu 合金に対しては、その組成に関わらず、Cu に由来するピークが明確に観察されている。熱時効では何も見られなかった Fe-0.3wt%Cu のみならず、Cu 照射析出は重要でないと考えられていた Fe-0.05wt%Cu の場合もみられている。このことは、最近の原子炉の場合にも 0.05%程度のわずかな Cu 不純物の効果を無視できないことを示唆し、興味深い。

Fig. 2.3.2 では陽電子寿命が 2 成分解析した。長寿命 (τ_2) はマイクロボイドに対応する。そのサイズは、Fe-1.0wt%Cu は十数個の空孔集合体、それ以外は、約 50 個程度の空孔集合体に対応する。短寿命 (τ_1) は主に、空孔、転位等の比較的空間の狭い欠陥への捕獲に対応していると考えられる。いずれにせよ、バルクでの消滅はほとんどなく、陽電子はいずれかの空孔型欠陥に捕獲されると思われる。長寿命成分の強度は、マイクロボイドの相対的な密度に対応している。Cu 不純物が多い場合、マイクロボイドの生成およびサイズが抑制されていることがわかる。これは、Cu が空孔と相性がよく、空孔—Cu_(n)複合体を形成することにより安定化し、空孔集合体が大きく成長することを抑制しているためと考えられる。

Fig. 2.3.3 に、Fe-0.3wt%Cu の CDB スペクトルの pure Cu に対する比率曲線を示す。高運動量領域で曲線がほぼ一定であることがわかる。これは、陽電子が Fe 原子の電子とは消滅せず、Cu 原子の電子と消滅することを示している。Fe-0.05wt%Cu の場合を除いて、他の Fe-Cu 合金

でも同様であった (Fe-0.05wt%Cu の場合は、80%程度 Cu の電子と消滅、残りの 20%程度は Fe の電子と消滅)。

以上の結果から、Fe-Cu 合金は、照射により、Cu 原子と空孔の集合体を形成し、内部に空孔 (あるいはマイクロボイド) その外側を Cu 原子が覆うような構造をしていることがわかった。 (Fig.2.3.4 の(a), (b) 参照)。

Fe 中の空孔は 200K 程度以上で動くことができるため、照射によって導入された空孔は容易に移動し、Cu 原子と出会うと結合する。(Cu 原子は Fe 原子よりも大きいため、このことは合理的である。) 生成した空孔-Cu 複合体がさらに移動し、空孔-Cu_n あるいは (空孔-Cu)_n ができる。Cu の表面エネルギーが Fe の表面エネルギーよりも小さいため、空孔は Cu 析出物の内部にため込まれたような (空孔集合体の周りを Cu 原子が覆う) 構造をとると考えられる。

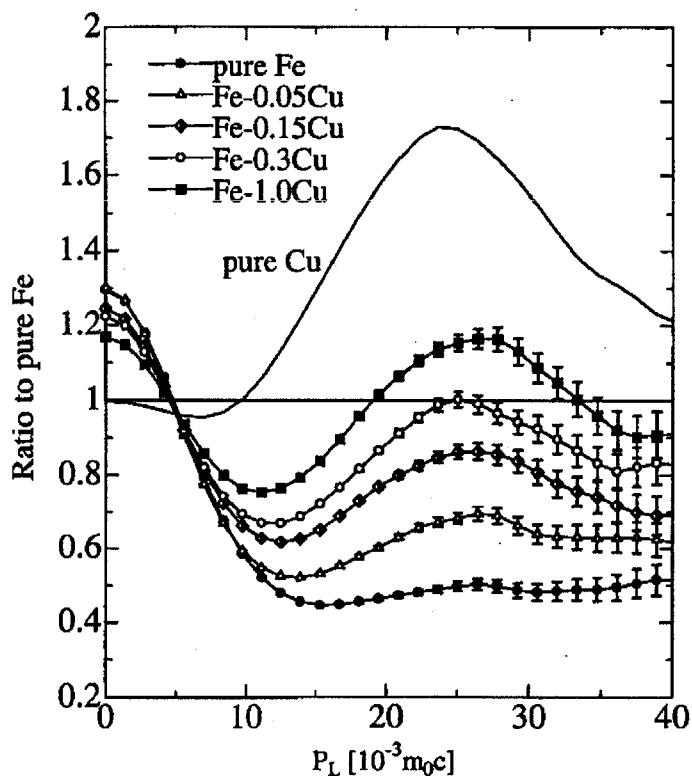


Fig. 2.3.1 CDB ratio curves for Fe-Cu alloys neutron irradiated at 100°C after quenching normalized to CDB for pure Fe

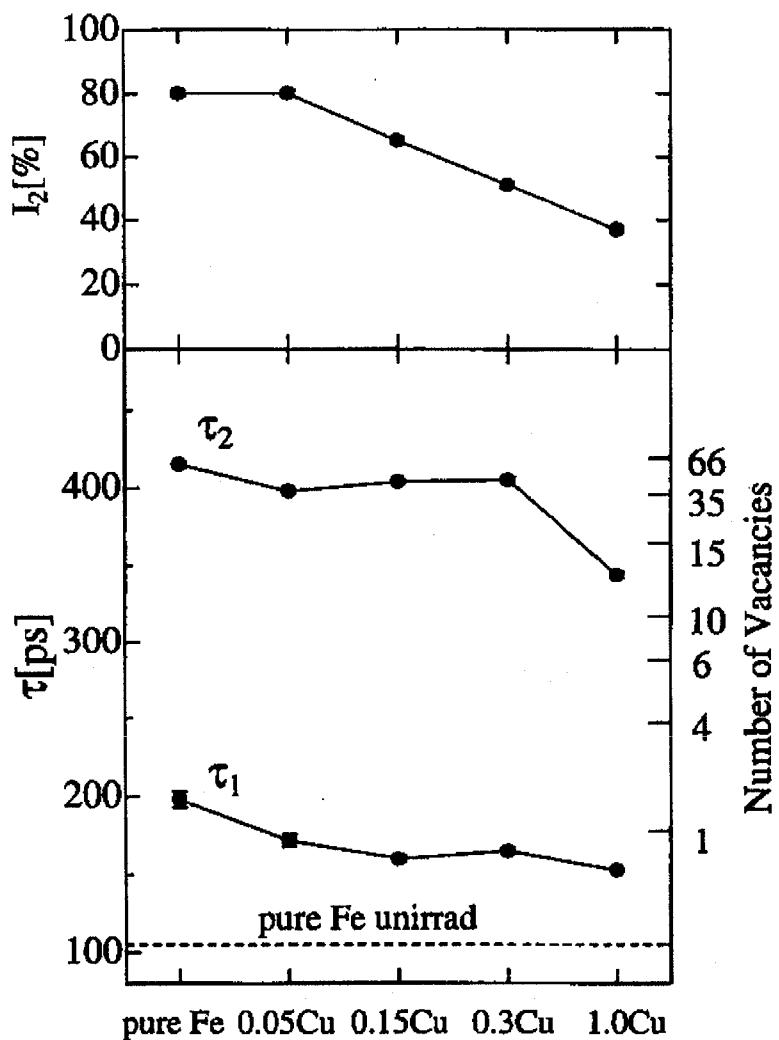


Fig. 2.3.2 Positron lifetime for Fe-Cu alloys neutron irradiated at 100°C after quenching
(two-component analysis).

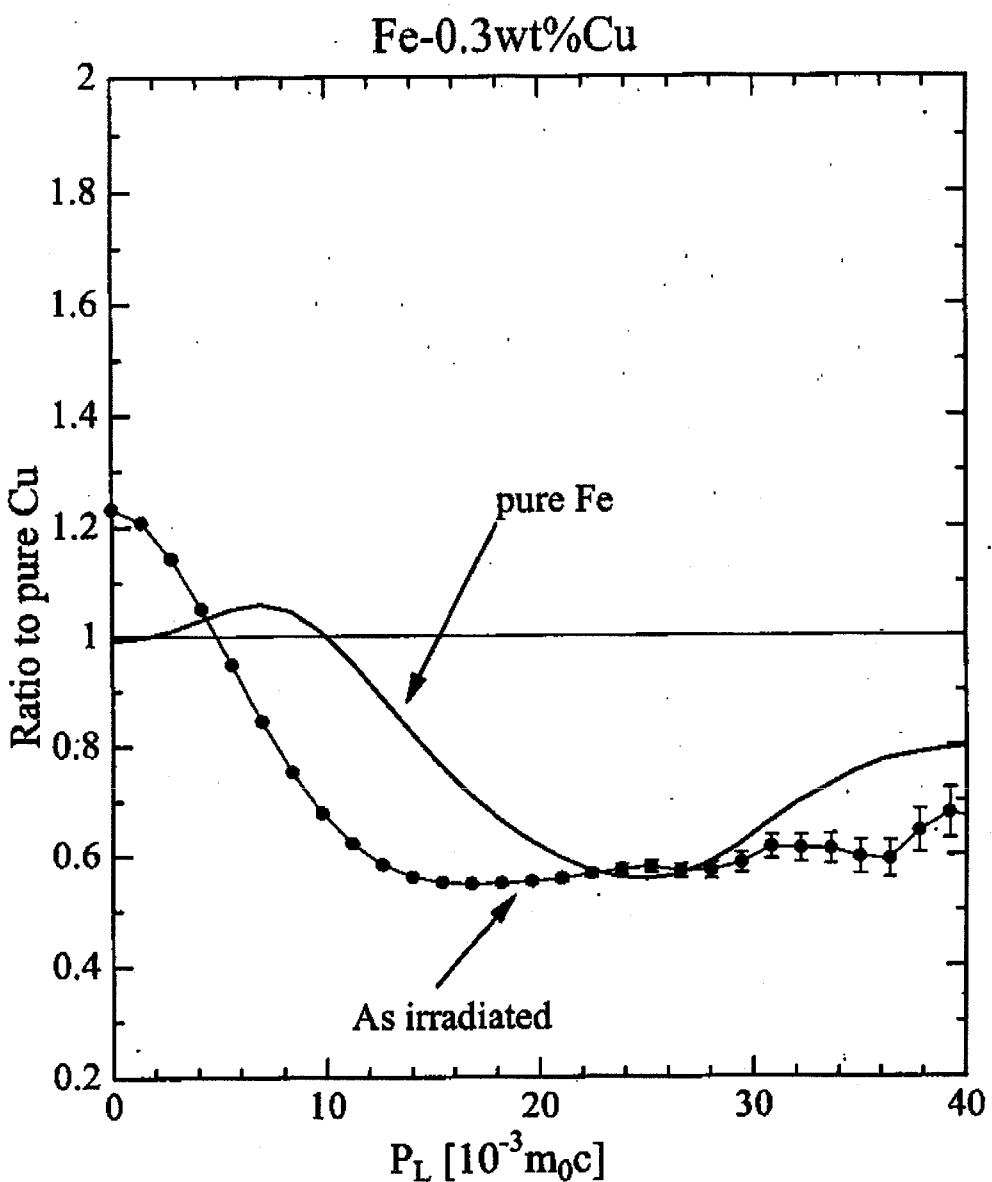


Fig. 2.3.3 CDB ratio curve for Fe-0.3wt%Cu alloy neutron irradiated at 100°C after quenching normalized to CDB for pure Cu.

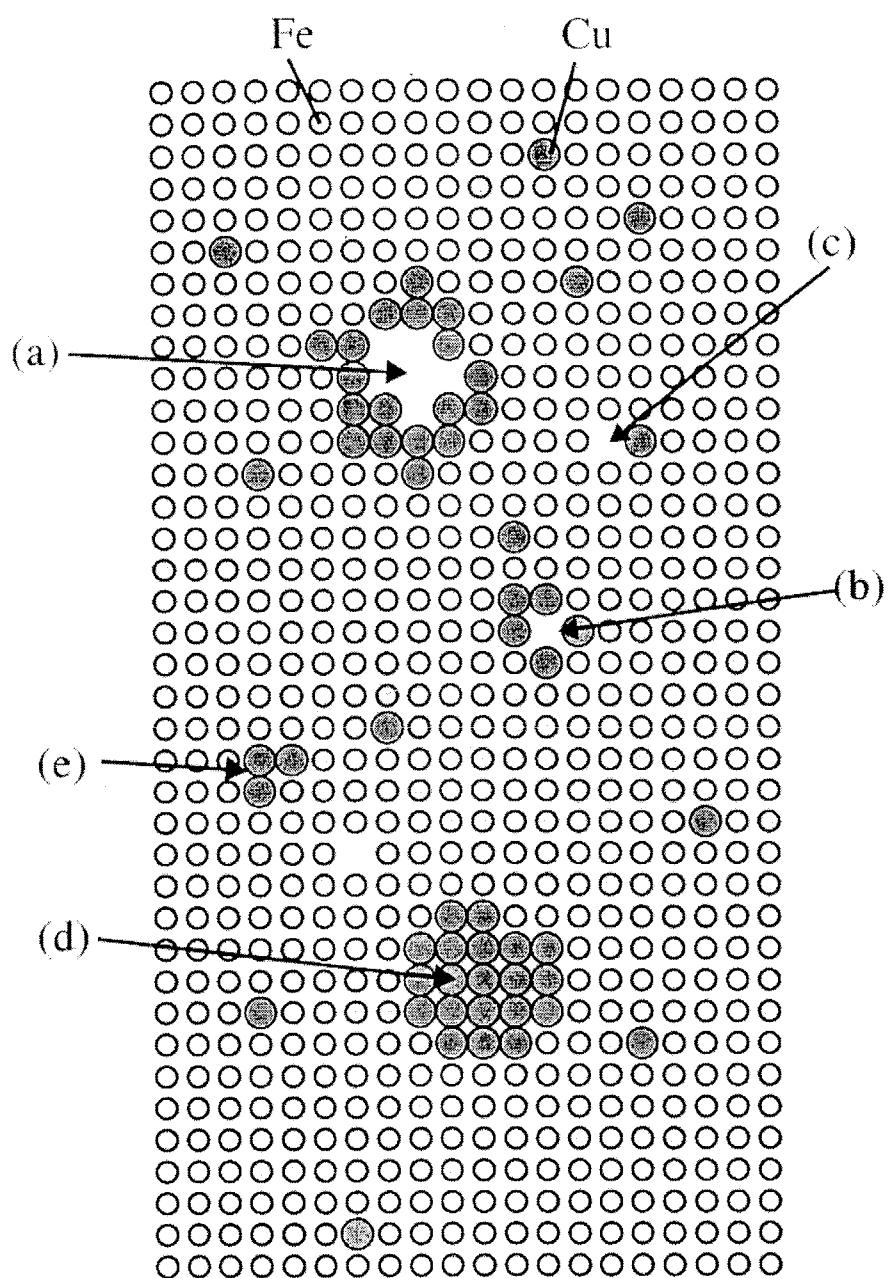


Fig. 2.3.4 Schematic diagram of aggregation of Cu atoms and vacancies formed in neutron irradiated Fe-Cu alloys.

2. 4 照射温度効果 (300°C 照射)

Fig. 2.4.1 に、焼き入れ試料の 300°C で中性子照射直後の CDB スペクトルの pure Fe に対する比率曲線を、Fig. 2.4.2 に、その陽電子寿命測定結果を示す。

Fig. 2.4.1 は、100°C 照射の場合と同様の傾向である。よって、原子炉稼働時の温度でも確かに、Cu 集合体ができることがわかった。Fig. 2.4.2 の陽電子寿命結果の 100°C 照射の場合との相違は、マイクロボイド成分の強度の減少と、Cu を多く含む Fe-Cu 合金に対するマイクロボイドのサイズの減少である。これは、照射時にすでに焼鈍の効果が現れていることを示している。実際、2.5 節で述べる照射後等時焼鈍回復挙動と比べると、100°C 照射試料を 300°C 程度に焼鈍したものとほぼ一致することがわかる。

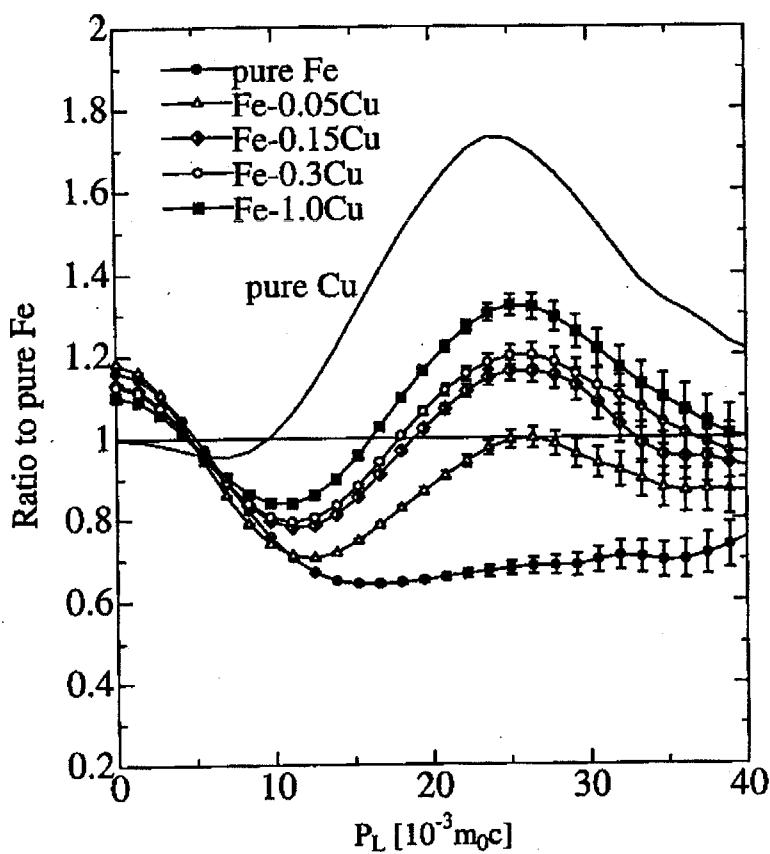


Fig. 2.4.1 CDB ratio curves for Fe-Cu alloys neutron irradiated at 300°C after quenching normalized to CDB for pure Fe

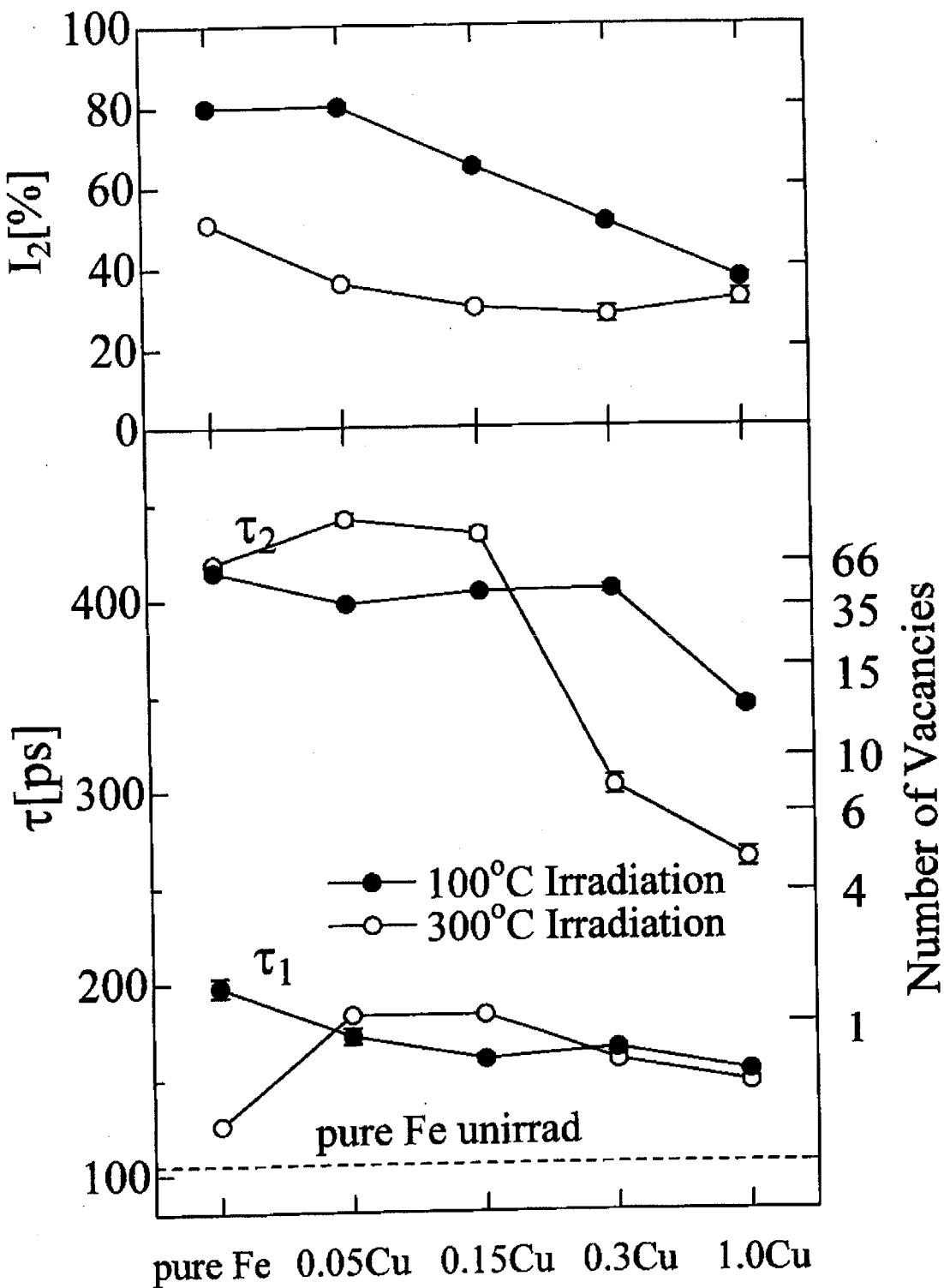


Fig. 2.4.2 Positron lifetime for Fe-Cu alloys neutron irradiated at 300°C after quench (two-component analysis).

2. 5 照射後等時焼鈍挙動

稼働後約 30 年以上経過した原子炉は、製造時に予定された寿命を迎えており、しかし、最近の様々な社会的環境により、さらに 30 年程度使用することが計画されている。その場合、照射脆化した圧力容器鋼を焼鈍回復させることが計画されている。よって、照射後焼鈍回復実験は重要である。現在の計画では、450°C、160 時間という条件が提唱されているが、この条件が原子レベルの回復に十分かどうかを調べるのに非常に有用である。

Fig.2.5.1 に、100°C 照射 Fe-1.0wt%Cu, Fe-0.3wt%Cu, Fe-0.05wt%Cu, pure Fe に対するビックアース微小硬度と陽電子寿命測定の等時焼鈍回復挙動を示す。焼鈍時間は 30 分である。硬度は脆化のよい指標である。陽電子寿命は、400°Cまでの焼鈍でほぼバルクの値まで回復することがわかる。しかし、照射した Fe-Cu 合金の硬度は、400°C 焼鈍後も未照射時の硬度に比べて高いことがわかる。

この原因は、CDB スペクトルの比率曲線を調べることでわかる。Fig.2.5.2 に Fe-0.3wt%Cu と Fe-0.05wt%Cu の CDB スペクトルの pure Fe に対する比率曲線を、焼鈍温度の関数として 3 次元プロットした図を示す。400°C以下の領域で低運動量側の増大はマイクロボイドの存在に対応する。Fig.2.5.1 に示すようにマイクロボイドは 400°C 焼鈍によって回復するが、Cu の電子との消滅に由来する $24 \times 10^{-3} \text{mc}$ 付近のピークは、Fe-0.3wt%Cu では 650°C、Fe-0.05wt%Cu では 600°C の焼鈍でようやく回復する。

このことは、マイクロボイドの回復後、400°Cから 600°C の間の焼鈍では、欠陥を含まない Cu 微小析出物ができていることを示す。Fig.2.3.4 の(a)や(b)のような Cu と空孔の集合体のうち空孔が抜け、跡に空孔型欠陥を含まない、すなわち Fe マトリックスとコヒーレントな bcc 構造の微小 Cu 析出物が残っていると結論できる。このような小さな析出物は、他の手法では観測することが難しい。陽電子消滅法は微小析出物に対する敏感性のみならず、非破壊測定であるため、このような焼鈍回復挙動が容易に明らかにできた。これらの結果は *Phys. Rev. B63* (2001) 134110 に発表された。

以上の結果は、現在の計画されている原子炉焼鈍の、450°C、160 時間という条件が、十分でない可能性を示唆しており重要である。もちろん、本研究では、実用鋼ではなく、Fe-Cu モデル合金であり、Cu 以外の不純物の効果を十分に議論する必要がある。それに関しては、来年度以降の課題である。

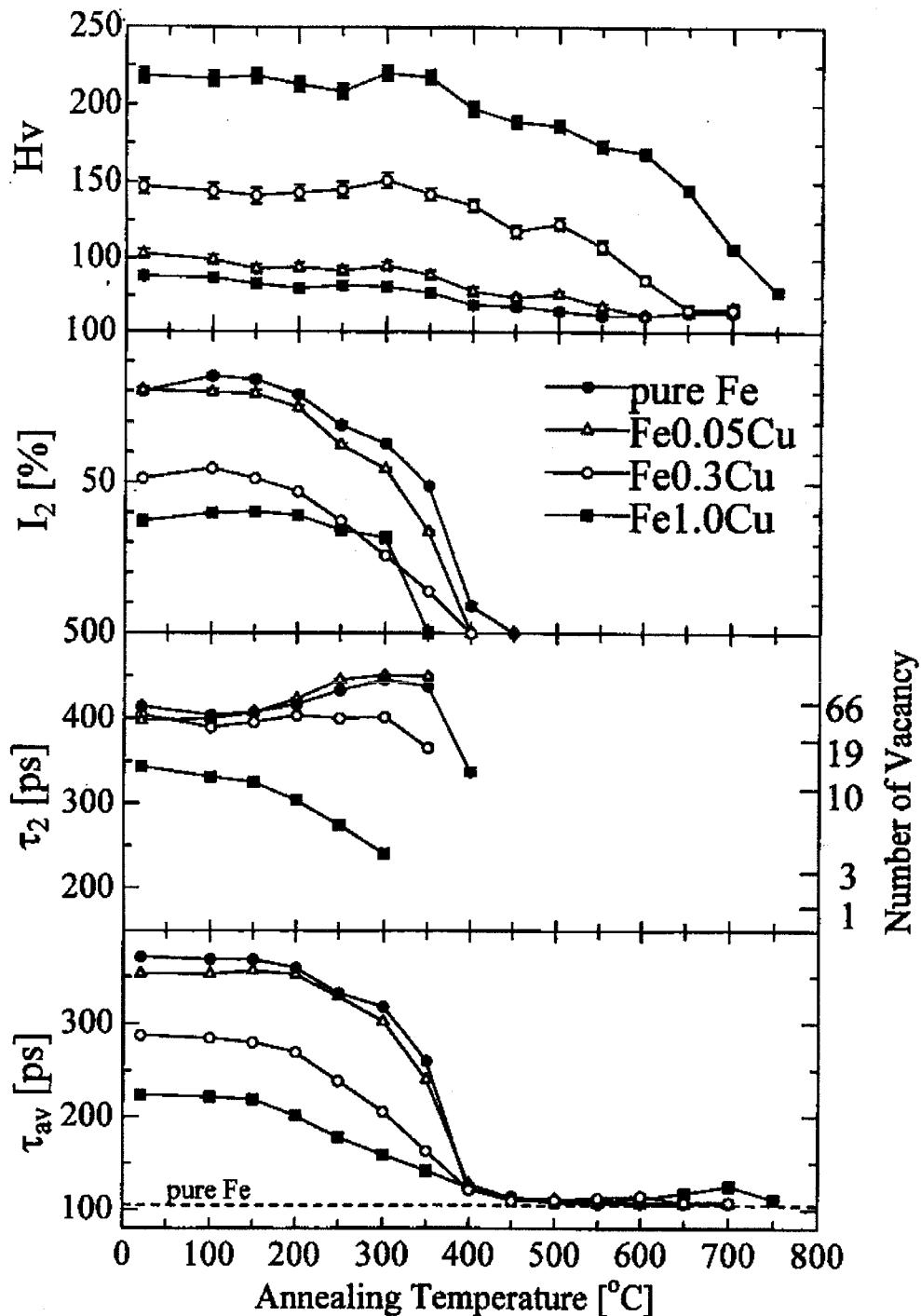


Fig.2.5.1 Isochronal annealing behavior of Vickers micro-hardness and positron lifetime for Fe-1.0wt%Cu, Fe-0.3wt%Cu, Fe-0.05wt%Cu and pure Fe irradiated at 100°C.

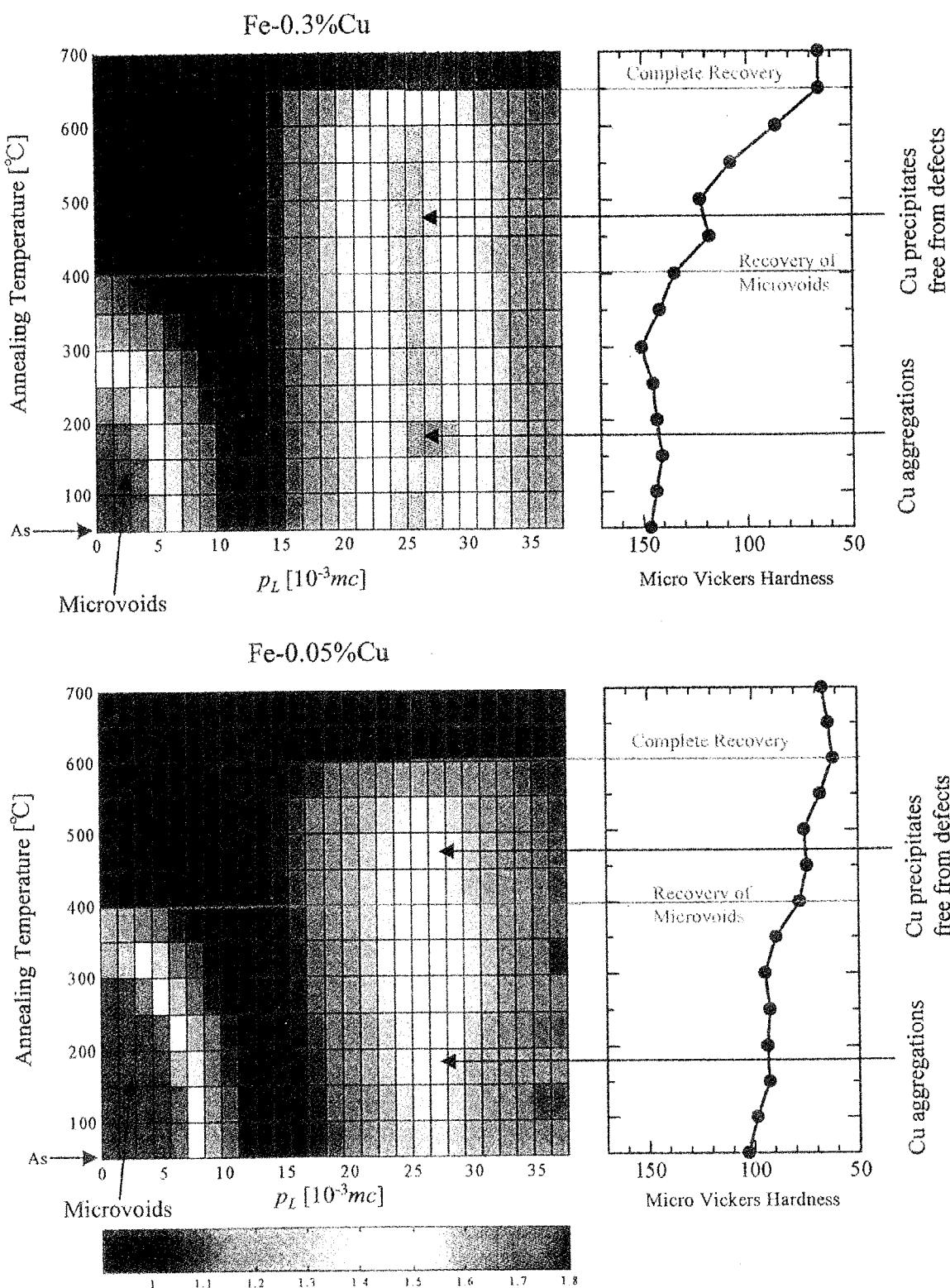


Fig.2.5.2 Isochronal annealing behavior of CDB ratio curve for Fe-0.3wt%Cu and Fe-0.05wt%Cu normalized to CDB for pure Fe

2. 6 照射前熱時効効果

2.2 節で述べたように、実際の圧力容器鋼では製造時の Cu 不純物の状態が、部位によって異なることが予想される。本節では、照射前に 550°Cで熱時効を行い、照射効果に及ぼす影響について調べた。これは、水焼き入れ後固溶している Cu 不純物が、時効によって析出物（クラスター）を形成することを利用し、照射前の Cu の状態の差異が照射後にどのような効果を及ぼすか調べるためである。

2.2 節で示したように、Cu が 0.3wt%以下の試料に対しては、300h 以上の熱時効でも陽電子消滅法で検出できる大きさの析出物は生成していないことがわかっている。ところが、以下に示すように、照射後の結果は照射前熱時効に大きく依存することがわかった。

Fig. 2.6.1 に照射前に熱時効（0h~312h）を行った Fe-0.3wt%Cu, Fe-0.15wt%Cu, pure Fe の照射後の陽電子寿命結果を示す。熱時効による影響が顕著なのは Fe-0.3wt%Cu である。2~100h 程度の熱時効によって τ_2 が減少し、マイクロボイドのサイズが小さくなっていることを示す。このことは、熱時効によって、すでに、陽電子でも検出できないような超微小 Cu クラスター（数個程度）ができていると考えると説明できる。超微小 Cu クラスターが照射によって導入された空孔を捕獲してその移動を止め、空孔集合体が大きく成長するのを抑制していると考えられる。312h の時効では、超微小 Cu クラスターの成長とともに空孔を捕獲するクラスターの数密度が低下したため、再びマイクロボイドが大きくなったと考えられる。Fig. 2.6.2 に、照射前に熱時効（0h, 10h, 312h）を行った Fe-0.3wt%Cu の照射後の CDB スペクトルの比率曲線を示す。結果は上記の考察とコンシスティントである。

Fig. 2.6.3 に、照射前に熱時効（0h~312h）を行った Fe-1.0wt%Cu の照射後の陽電子寿命結果を示す。Fe-0.3wt%Cu よりも多くの Cu を含むので、照射によって導入された空孔の周囲には多くの Cu があり、素早く Cu-空孔集合体が形成すると考えられる。よって、熱時効をしていない試料に対しても、 τ_2 は Fe-0.3wt%Cu の場合に比べて短く、マイクロボイドのサイズが小さい。また、Fe-1.0wt%Cu では、熱時効により陽電子で検出できる微小 Cu 析出物が生成することがわかっている（2.3 節および 付録の Phys. Rev. B61 (2000)6574 参照）ので、Fe-0.3wt%Cu の場合と同様の議論により、2~10h 時効では、マイクロボイドのサイズが小さいままである。100h 以上の時効では、微小 Cu 析出物は粗大化して数密度は低下するとともに、固溶している Cu 原子の数密度が低下する。このため、再びマイクロボイドが大きくなったと考えられる。Fig. 2.6.4 に、照射前に熱時効（0h, 10h, 312h）を行った Fe-1.0wt%Cu の照射後の CDB スペクトルの比

率曲線を示す。結果は陽電子寿命の結果とコンシスティントである。

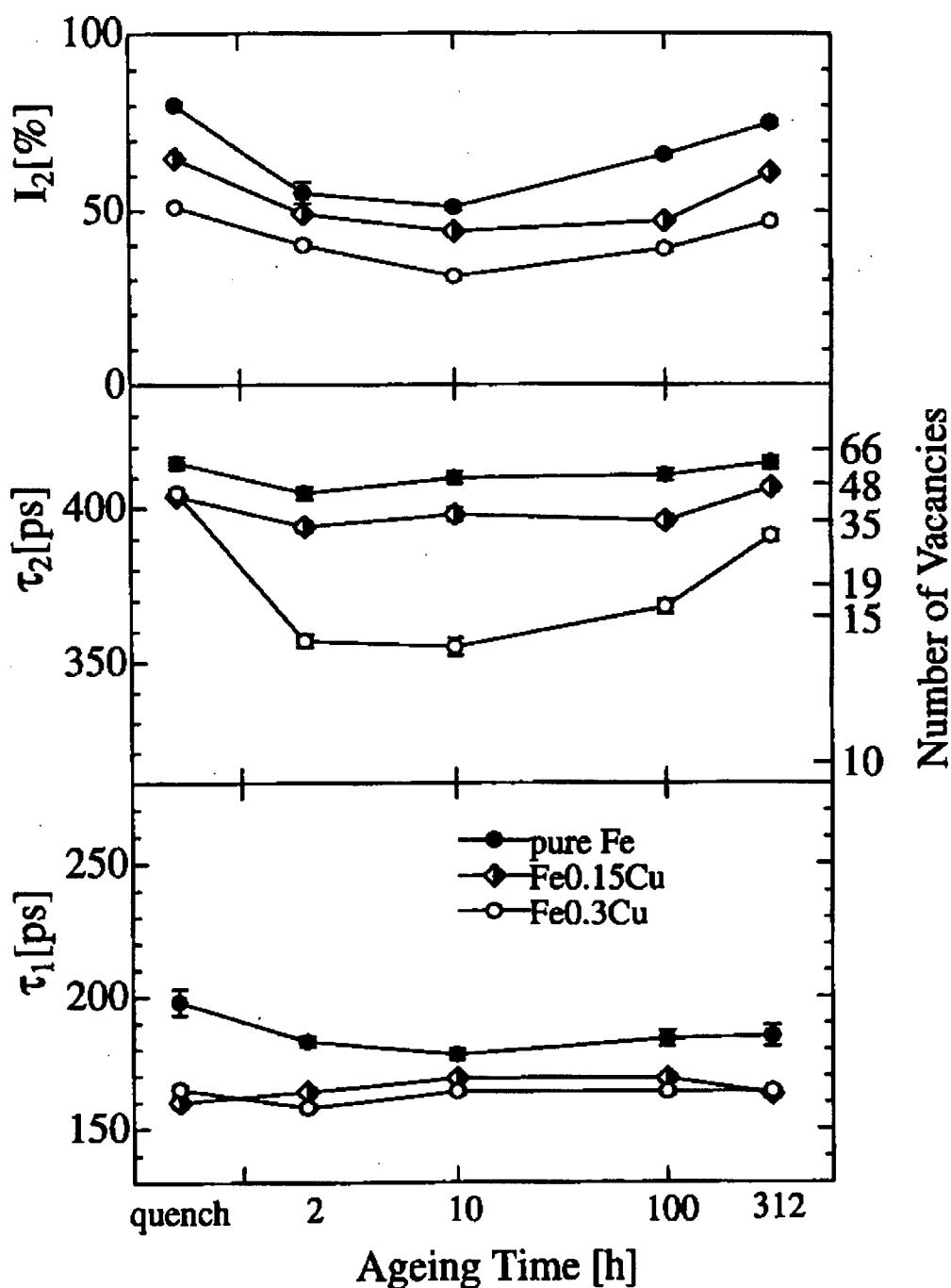


Fig. 2.6.1 Positron lifetime for irradiated Fe-0.3wt%Cu, Fe-0.15wt%Cu and pure Fe thermally aged (0h~312h) at 550°C before irradiation.

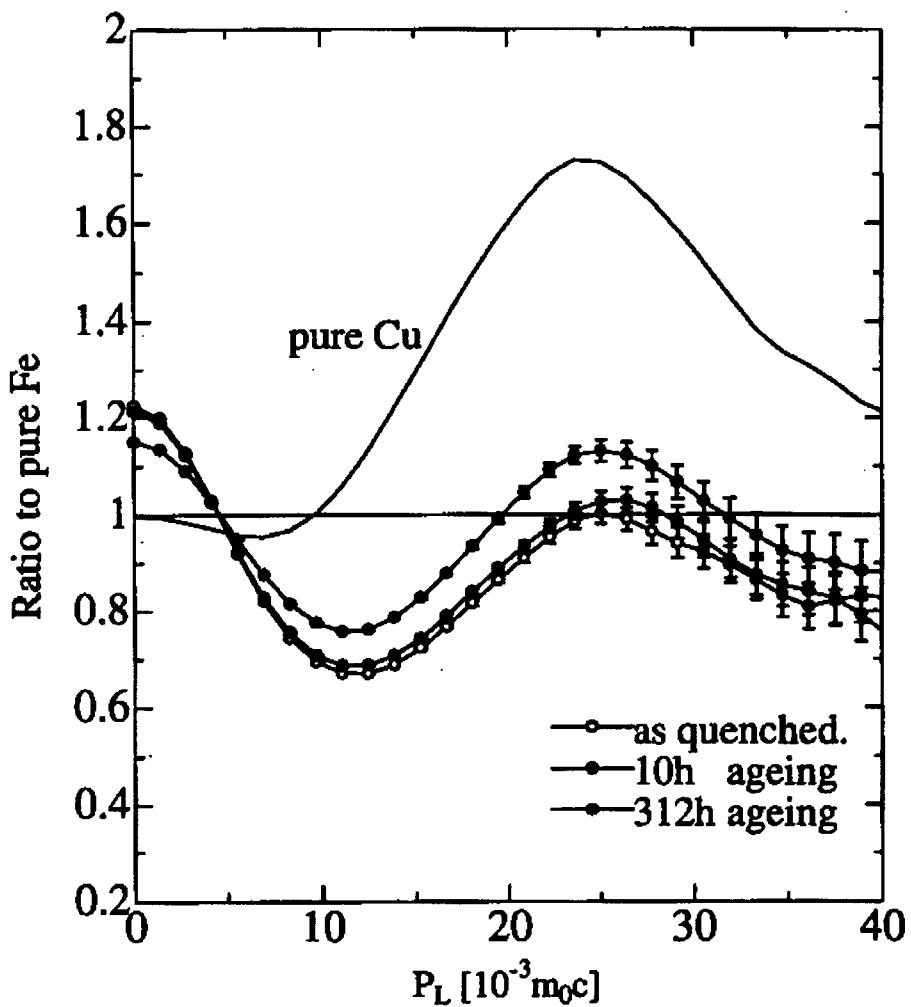


Fig. 2.6.2 CDB ratio curves for irradiated Fe-0.3wt%Cu thermally aged (0h, 10h and 312h) at 550°C before irradiation.

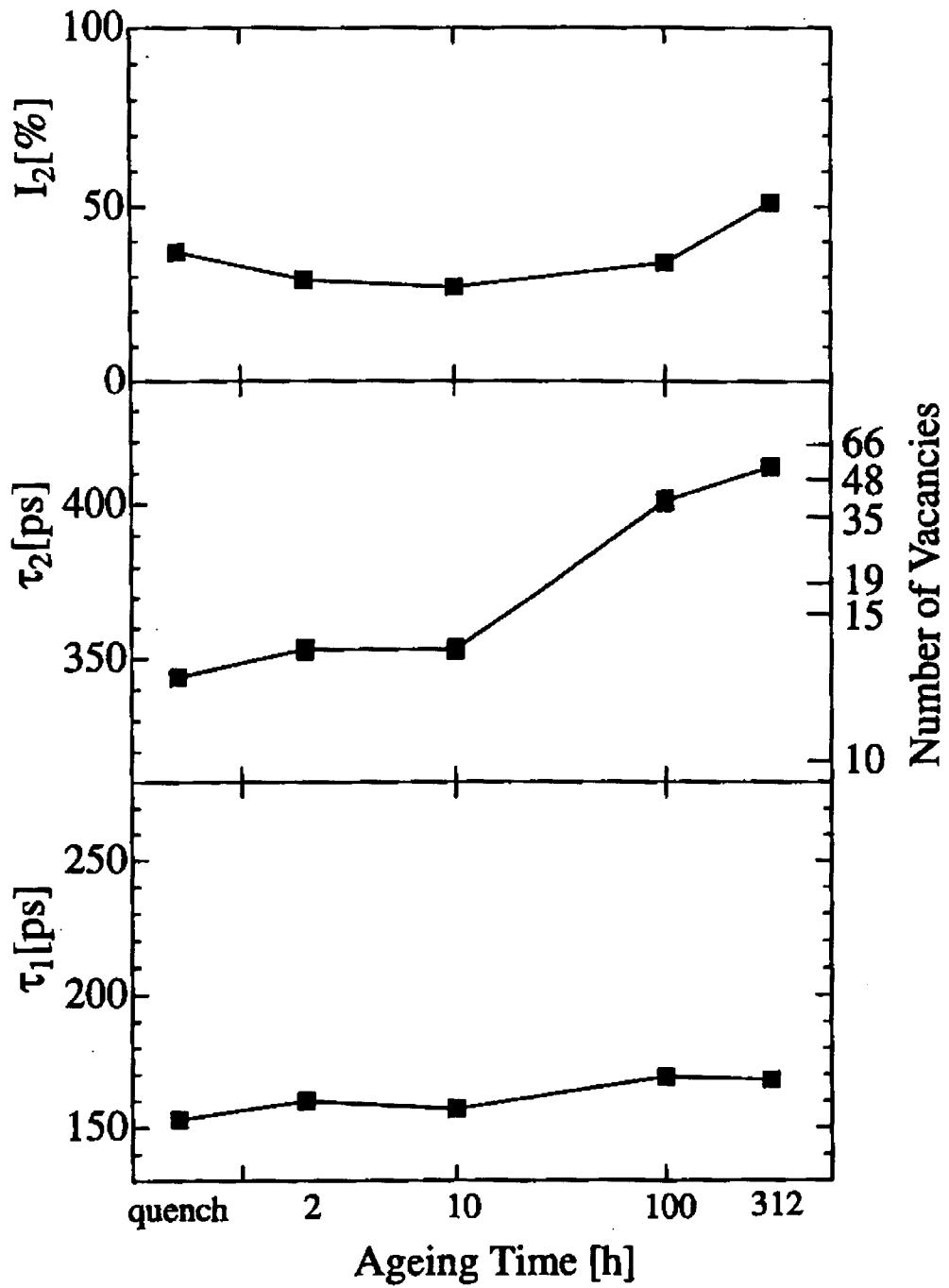


Fig. 2.6.3 Positron lifetime for irradiated Fe-1.0wt%Cu thermally aged (0h~312h) at 550°C before irradiation.

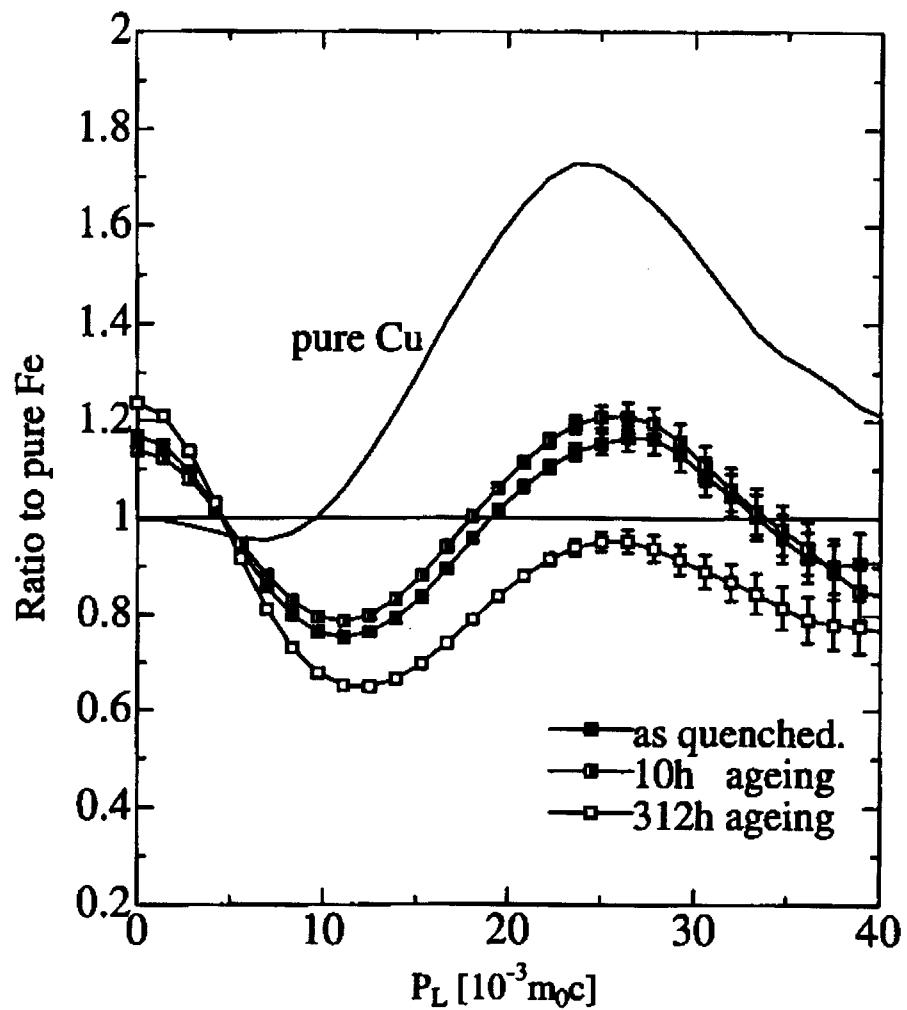


Fig. 2.6.4 CDB ratio curves for irradiated Fe-1.0wt%Cu thermally aged (0h, 10h and 312h) at 550°C before irradiation.

3. 原子炉中性子照射 Fe-Cu モデル合金（3元系）

3. 1 目的

これまでの我々の実験結果から、Cu 富裕析出物の形成には、Cu 原子と不純物元素との相互作用が重要であることが示唆されている。さらに Cu 以外の元素（例えば、Ni, P）について、空孔クラスター形成促進効果という特徴的な効果が確認された。これらの結果を踏まえ本研究では、これら Cu 以外の元素が空孔や Cu 原子のクラスター形成に及ぼす影響を調べることを目的とし、基準となる Fe-Cu 合金に Ni, Mn, P をそれぞれ添加した 3 元系モデル合金を中性子照射した試料について、陽電子消滅実験を行った。

3. 2 試料および中性子照射

本実験で用意した試料は、Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn, Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P, Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni 合金試料の 3 種類と、比較のために用いる pure Fe, Fe-0.3wt%Cu 合金試料の合計 5 種類である。本実験における中性子照射量は、 $8.3 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$ ($\geq 1 \text{MeV}$, $\sim 100^\circ\text{C}$) であり、はじき出し損傷量は $1.2 \times 10^{-2} \text{dpa}$ である。

3. 3 照射したままの状態

3. 3. 1 陽電子寿命測定結果

未照射の状態における陽電子寿命値はいずれの試料も 106ps であった。Fig.3.1 に中性子照射したままの状態における各試料の陽電子寿命スペクトルの 2 成分 (τ_1, τ_2) 解析結果を示す。陽電子長寿命成分 τ_2 を見ると、いずれの試料においても電子線照射とは異なり、中性子照射によるカスケード損傷などにより比較的大きなナノボイドが形成されていることが分かる。特に pure Fe については、電子線照射では欠陥がほとんど形成されなかつたのに対して、中性子照射試料では今回照射したものの中では τ_2 および相対強度 I_2 の値がともに最も大きく (436ps, 82%)、それを反映して陽電子平均寿命値 τ_{av} も最も長い。それに対し今回の実験で基準となる Fe-Cu 合金試料については、照射によっておよそ V_{35} 程度のナノボイドが形成され、このとき I_2 は 34% であった。このように、Cu 添加試料の方が pure Fe に比べてナノボイド形成は抑制されている。

Fe-Cu-Mn 合金試料の結果を見ると、形成されたナノボイドは V_{20} 程度と Fe-Cu 合金試料のものと比べて小さく、相対強度は Fe-Cu 合金試料の半分にあたる 17% であった。このように Mn を添加することでナノボイド形成（大きさおよび濃度）は著しく抑制されている。

しかしそれに対して Fe-Cu-P 合金試料、Fe-Cu-Ni 合金試料については、形成されたナノボイ

ドの大きさだけでなく相対強度 I_2 の値についても、基準となる Fe-Cu 合金試料のものよりも大きい。形成されたナノボイドの大きさはそれぞれ P 添加試料では V_{60} 程度以上、Ni 添加試料では V_{50} 程度であり、 I_2 の値はそれぞれ P 添加試料で 64%、Ni 添加試料では 44% であった。このように P や Ni を添加した試料では Fe-Cu 合金試料に比べてナノボイド形成（大きさおよび濃度）が促進されている。

ところで陽電子短寿命成分 τ_1 を見ると、pure Fe では 191ps と複空孔程度の寿命値、Cu を含む試料では 169～178ps と単空孔程度の寿命値を示していることから、陽電子は全て欠陥に捕獲されているものと考えられる。

3. 3. 2 同時計数ドップラー広がり測定

Fig.3.2 に各試料の未照射の状態における比率曲線（未照射 pure Fe 基準）を示す。これを見ると、いずれの試料においても未照射の状態の比率曲線は未照射 pure Fe とほぼ一致しており、添加元素は固溶した状態であることが分かる。

Fig.3.3 に照射したままの状態における pure Fe の比率曲線を示す。それ以外の試料の照射したままの状態における比率曲線を Fig.3.4 に示す。

まず pure Fe についての結果である Fig.3.3 を見ると、照射によって空孔型欠陥が導入されたため、比率曲線の低運動量領域の値が大きくなっているが、その分高運動量領域の値が相対的に低くなっている。しかし陽電子は Fe の電子とのみ消滅しているので、高運動量領域では比率曲線がほぼ一定である。それに対して Fig.3.4 に示した Cu を含む試料の比率曲線の高運動量領域を見ると、いずれの試料においても未照射の状態では見られなかった Cu に特徴的なピークが見られている。これは試料照射後の Cu を含んだ全試料において、陽電子は Cu の電子と消滅していることを示している。これら試料についても、照射により空孔型欠陥が導入されているので、比率曲線の低運動量領域が高くなり相対的に高運動量領域が低下している。

この比率曲線をもう少し詳しく見ると、Fe-Cu, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni, Fe-Cu-Mn 合金試料の 4 種類の中で、Fe-Cu-Mn 合金試料の高運動量領域における Cu に特徴的なピークは、他の試料のピークと比べると弱く緩慢となっている。

3. 3. 3 照射したままの状態に関する考察

Cu を含む合金(Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni)における陽電子寿命の結果から、Mn を添加するとナノボイド形成が抑制される効果が確認され、P, Ni を添加した合金では逆にナノボ

イド形成が促進される効果が確認された。興味深いことに、P, Ni のナノボイド形成促進効果については、以前の我々の研究で示したように電子線照射単純2元系 Fe モデル合金においての実験で、P, Ni 添加試料について得られた結果と同じ傾向が現れた。試料も照射形態も異なっているのに、添加した元素によって得られる結果に同じ傾向が現れていることから、この効果は元素特有の効果であるものと考えられる。Mn についても、電子線照射 Fe-Mn 合金において単空孔程度の欠陥のみが生じ空孔クラスターが生じなかつことと矛盾しない。よって Mn のナノボイド抑制効果も、Mn 特有の効果であるものと考えられる。

統いて同時計数ドップラー広がり測定の結果から得られた比率曲線について議論する。

Fe-Cu 合金試料の比率曲線には Cu に特徴的なピークが非常に明瞭に見られた。Fig.3.5 は比率曲線の高運動量領域への寄与が Fe と Cu のみと仮定して求めた、照射したままの状態における各試料の I_{Cu} (陽電子が Cu の電子と消滅している割合) を示している。これを見ると Fe-Cu 合金試料の I_{Cu} はほぼ 100% である。照射したままの状態では、陽電子寿命よりいずれの試料においても、全ての陽電子は欠陥に捕獲されていると考えられる。全ての陽電子は欠陥に捕獲されており、全ての陽電子が Cu の電子と消滅している ($I_{Cu} \sim 100\%$) ということは、Fe-Cu 合金試料中の空孔型欠陥の内表面は全て Cu 原子で覆われていることを意味している。このことは、以前の研究報告とも一致する。

Fe-Cu-Ni 合金試料の比率曲線は Fe-Cu 合金試料のそれと非常によく一致している。Fe-Cu-Ni 合金試料の I_{Cu} はやはり 100% であり、全ての陽電子は Cu の電子と消滅しているものと考えられる。未照射 pure Ni は未照射 pure Cu よりも内殻電子ピークが弱く幅広いため、もし陽電子が Ni と消滅しているならば、 I_{Cu} は小さく見積もられるはずである。しかしこのときの I_{Cu} は 100% である。このことから Fe-Cu-Ni 合金試料中に生じた空孔型欠陥もやはり Cu 原子で覆われているものと考えられる。しかし、未照射 pure Cu と未照射 pure Ni の比率曲線は比較的似ているため、陽電子が Cu の電子と消滅しているのか Ni の電子と消滅しているのか区別はつかないようと思われる。

そこで Fe-Cu-Ni 合金試料の比率曲線を新たに未照射 pure Cu および未照射 pure Ni を基準として作成する。Fig.3.6 は Fe-Cu-Ni 合金試料の未照射 pure Ni を基準とした比率曲線である。陽電子がもし Ni の電子と消滅しているならば、この比率曲線の高運動量領域は一定であるはずであるが、この図の高運動量領域は未照射 pure Cu の傾向と同じように一定にはなっていない。Fig.3.7 は Fe-Cu-Ni 合金試料の未照射 pure Cu を基準とした比率曲線である。もし陽電子が Ni と消滅しているならば、未照射 pure Ni の比率曲線のように下向きにピークが出るはずであるが、

Fe-Cu-Ni 合金試料の比率曲線は高運動量領域において一定である。またいずれの比率曲線においても参考のために載せた Fe-Cu 合金試料の比率曲線とも非常によく一致している。以上のこととは、陽電子は Ni の電子ではなく Cu の電子と消滅していることを示す。よって、やはり Fe-Cu-Ni 合金試料中に生じた空孔型欠陥は Cu 原子で覆われているものと考えて差し支えない。

Fe-Cu-P 合金試料の比率曲線は、低運動量領域の値が大きいため相対的に高運動量領域が沈み込んでいるが Cu に特徴的なピークは明瞭に見られる。Fe-Cu-P 合金試料の I_{Cu} は 96% であり陽電子のほぼ全ては Cu の電子と消滅している。さらに全ての陽電子は欠陥に捕獲されているものと考えられるため、Fe-Cu-P 合金試料中の空孔型欠陥はやはり Cu で覆われているものと考えられる。

Fe-Cu-Mn 合金試料の比率曲線の Cu に特徴的なピークは、他の試料のピークと比べると弱いものであった。このときの Mn 添加試料の I_{Cu} は 69% と低い。未照射 pure Mn の比率曲線の高運動量領域は、pure Fe と同じようにほぼ一定である。したがって、もし陽電子が Mn の電子と消滅していれば I_{Cu} は小さく見積もられる。

Mn 添加試料においても全ての陽電子は欠陥に捕獲されているものと考えられるが、その陽電子のおよそ 7 割程度しか Cu の電子とは消滅していない。このことはすなわち、Mn 添加試料で生じた欠陥の周りは他試料のものとは異なり、Cu 原子で覆われているわけではないことを示している。残りの原子は Fe か Mn であるが、ナノボイド形成に Mn が影響を及ぼしていることや、電子線照射 Fe-Cu 合金試料で生じる空孔型欠陥周りもやはり Cu 原子で覆われると言った事実から、欠陥周りに Fe 原子があると考えるよりは、Mn 原子があると考える方が自然であるように思われる。よって今回得られた結果は、Fe-Cu-Mn 合金試料中に中性子照射によって生じる空孔型欠陥の周りは Cu 原子だけで覆われているわけではなく、Mn 原子もある程度結合していることを示唆するものであると考えられる。

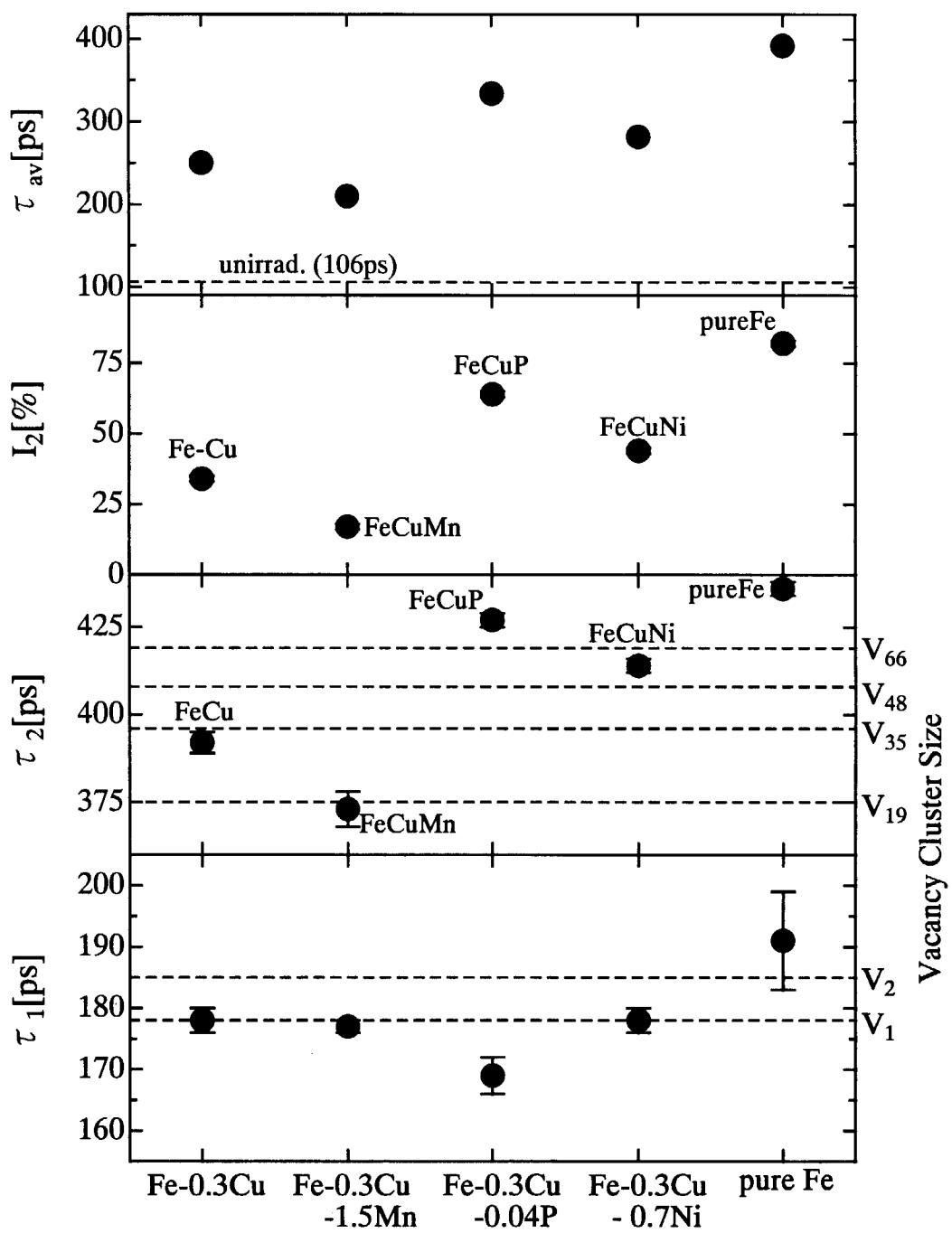


Fig. 3.1 Positron lifetime for Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni and pure Fe as irradiated.

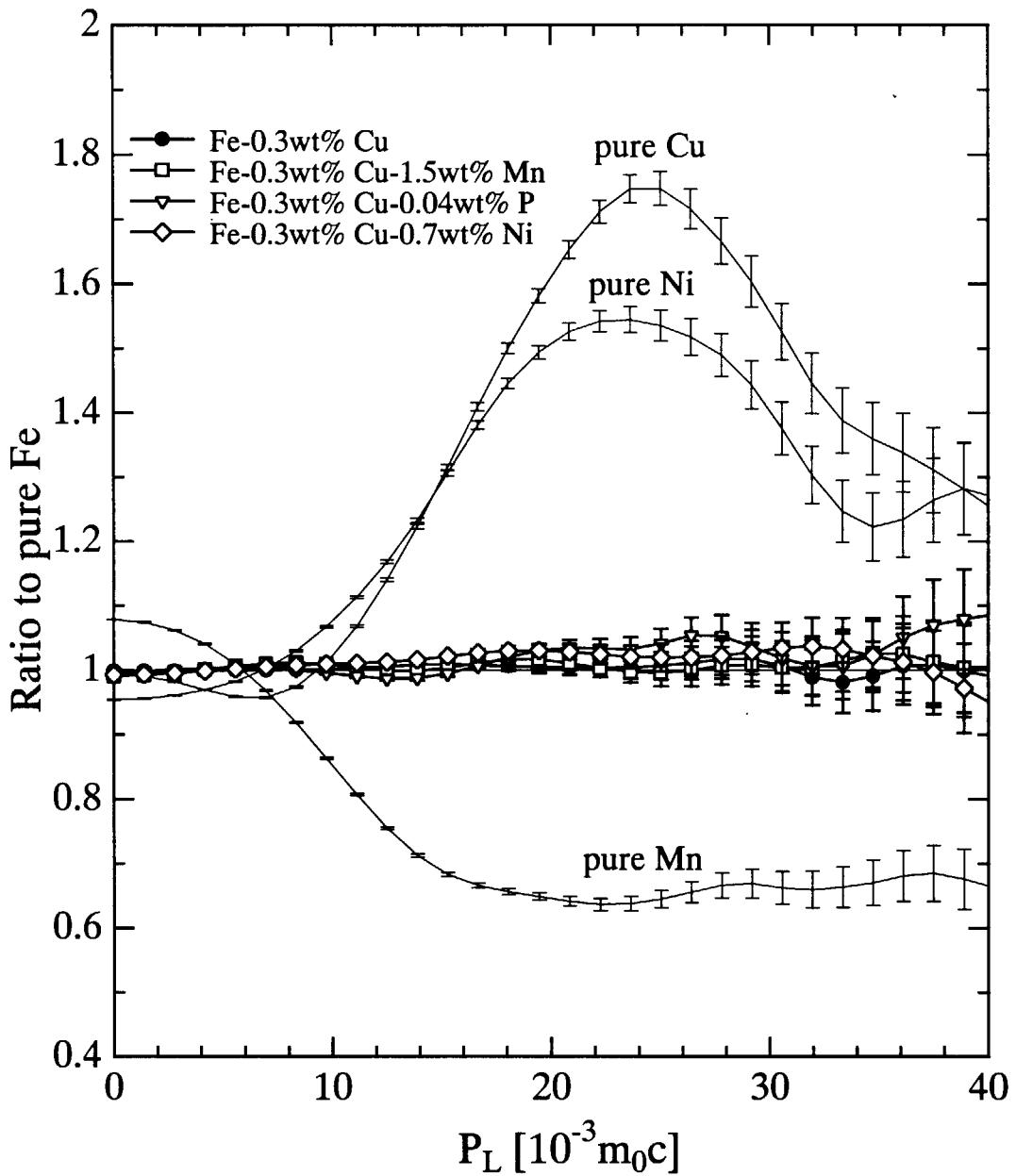


Fig. 3.2 CDB ratio curve for unirradiated Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni and pure Fe normalized to CDB of unirradiated pure Fe

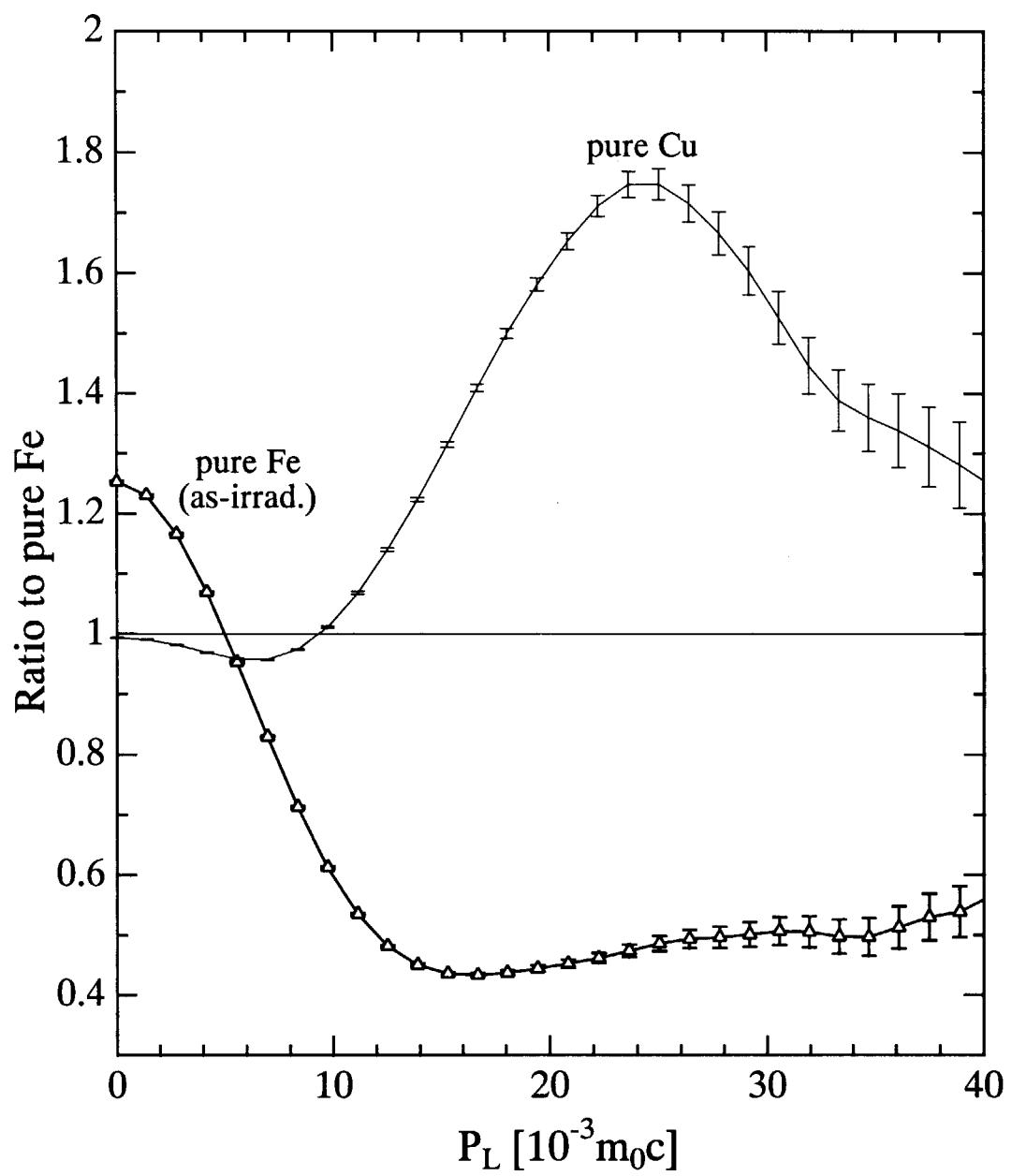


Fig. 3.3 CDB ratio curve for as-irradiated pure Fe.

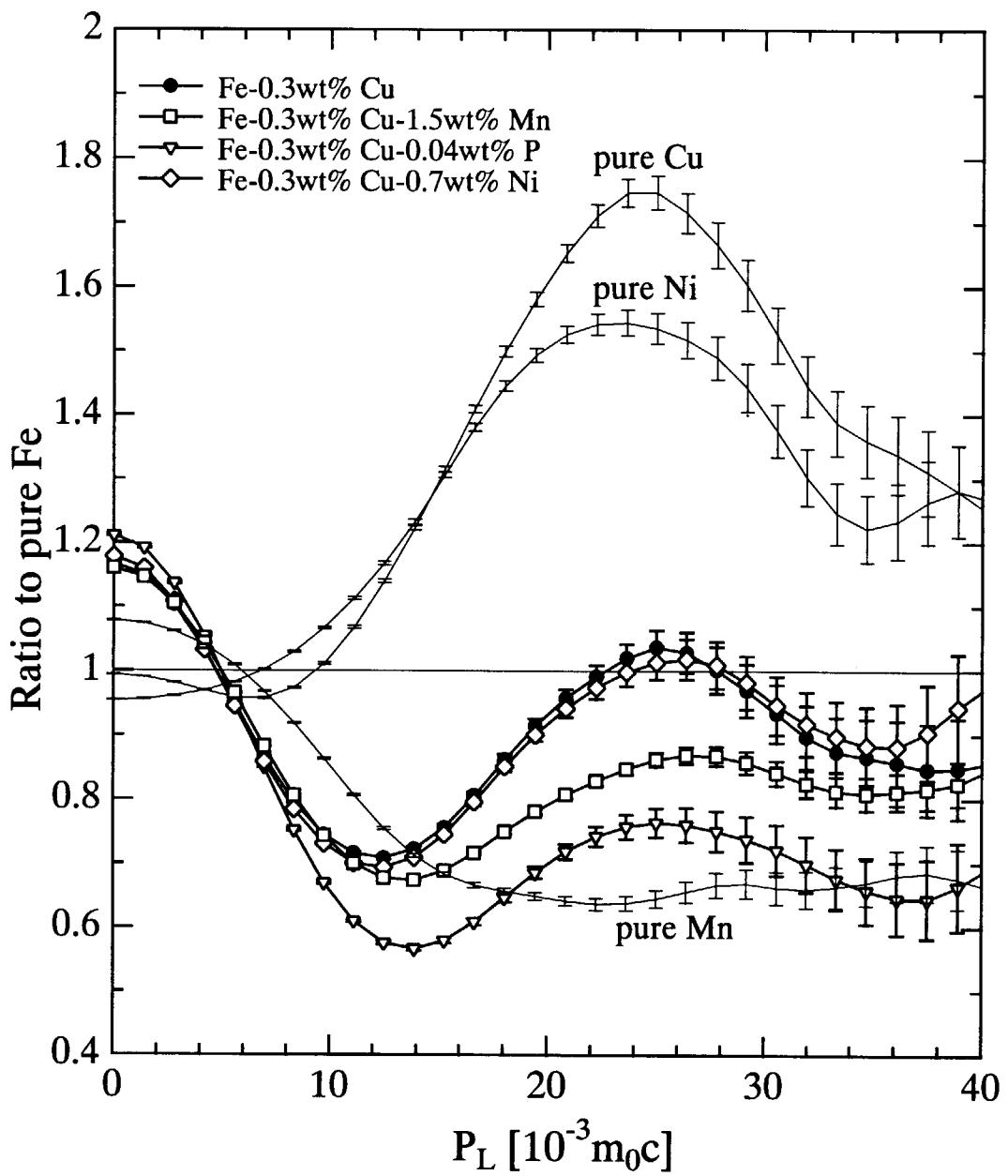


Fig. 3.4 CDB ratio curve for as-irradiated Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni and pure Fe.

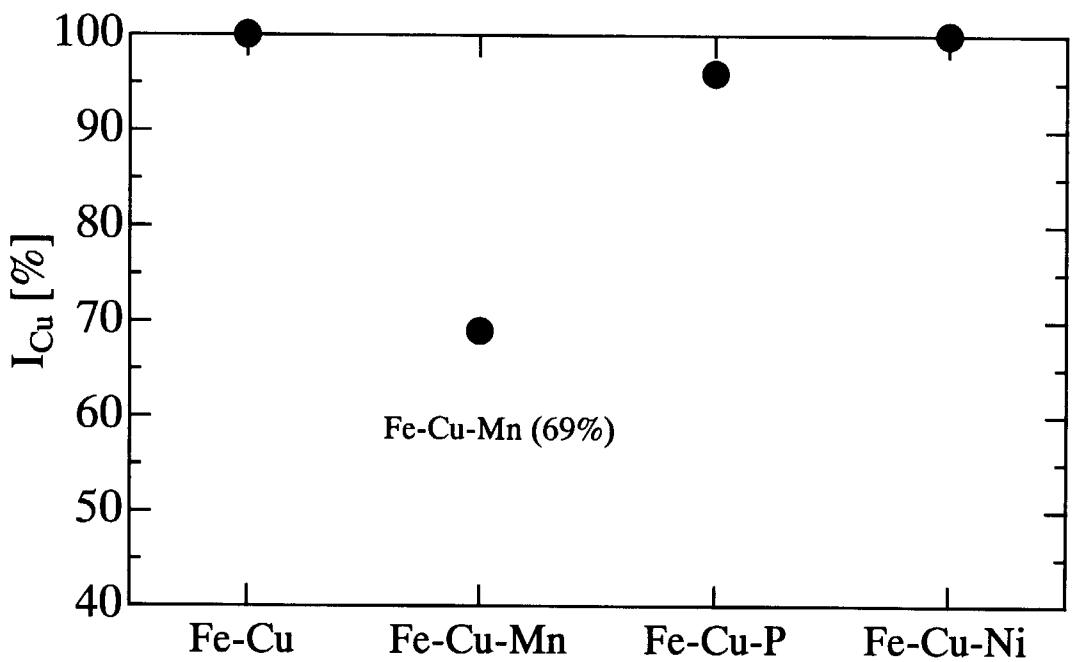


Fig. 3.5 I_{Cu} for as-irradiated Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni and pure Fe.

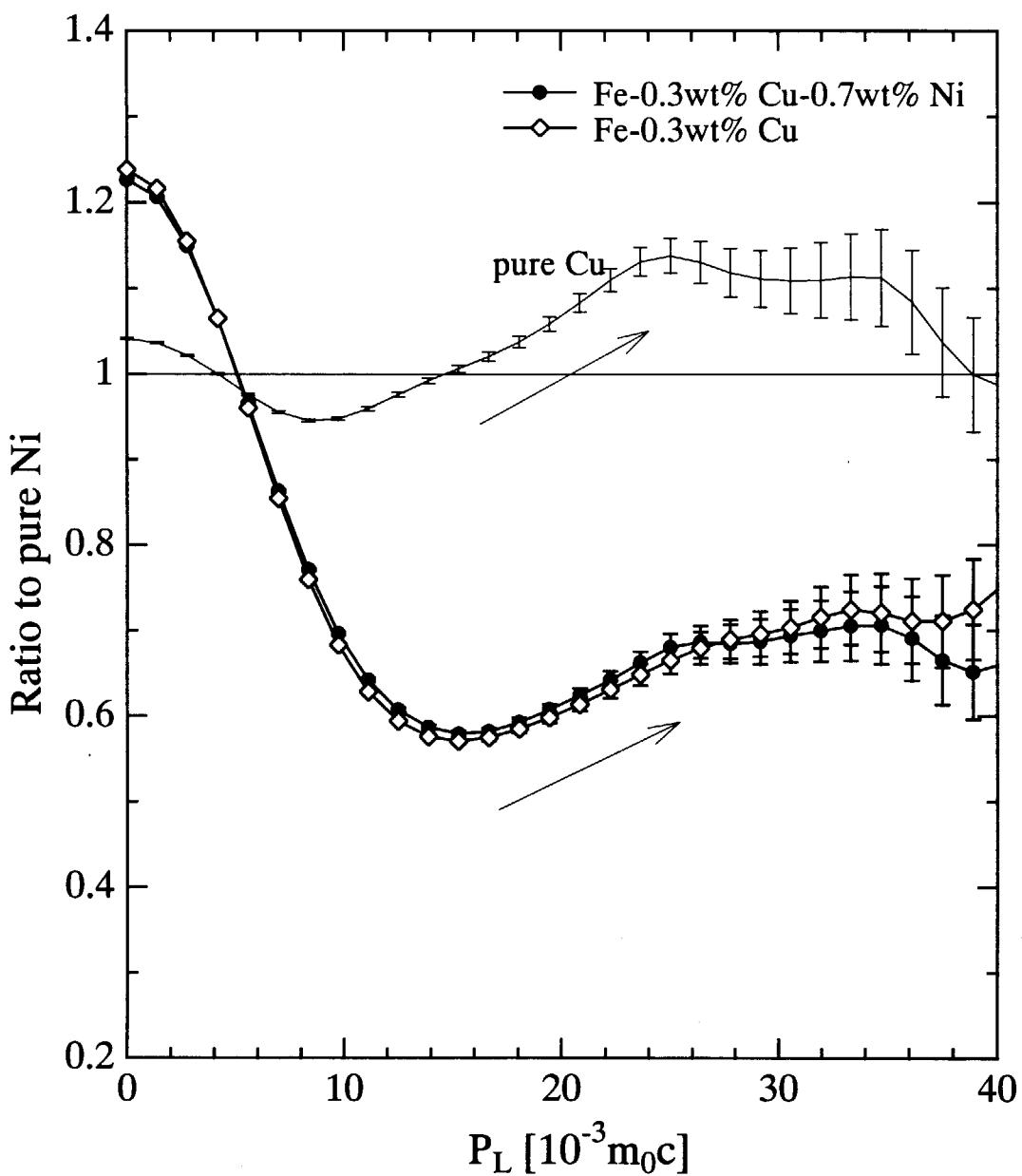


Fig. 3.6 CDB ratio curve for as-irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni normalized to CDB of unirradiated pure Ni.

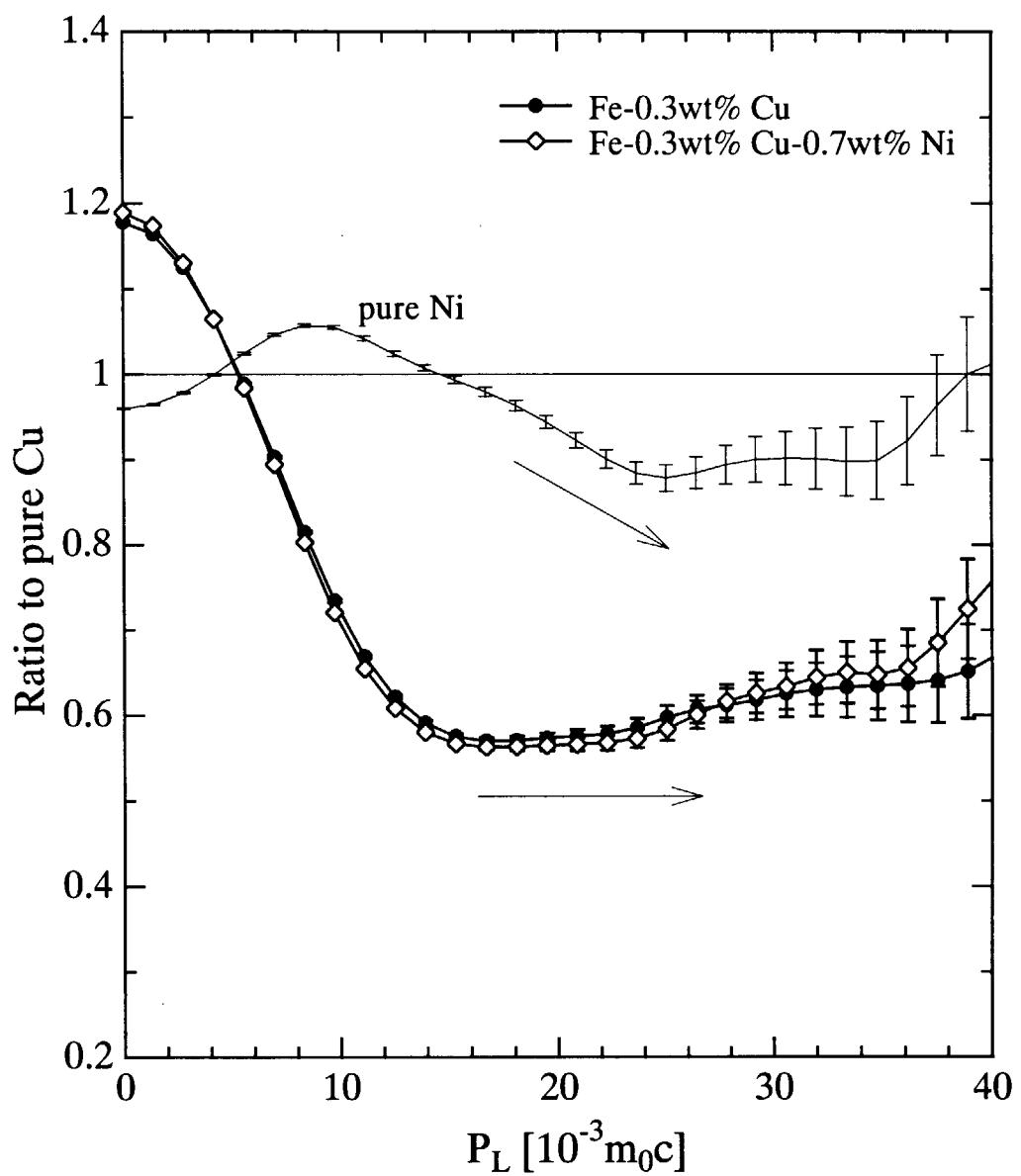


Fig. 3.7 CDB ratio curve for as-irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni normalized to CDB of unirradiated pure Cu.

3. 4 焼鈍挙動

3. 4. 1 陽電子寿命測定結果

1) pure Fe

Fig. 3.8 に pure Fe の陽電子寿命の焼鈍挙動を示す。pure Fe の τ_2 は 200°C の焼鈍までは、さほど変化が見られない。しかし 250°C 焼鈍になると τ_2 は急激に増加し、ナノボイドが大きく粗大化したことが分かる。 τ_1 は複空孔程度の寿命値を示していたが、このとき τ_1 が大きく減少した。 τ_2 はその後、350°C 焼鈍までは変化せず、400°C 焼鈍で減少し始めた。ナノボイドは最終的には V₆ 程度の空孔クラスターにまで小さくなり、やがて消失した。I₂ は 500°C 焼鈍で零となり、このとき、陽電子平均寿命値もほぼ未照射の状態へと回復したので、空孔型欠陥は 500°C 焼鈍で完全に回復したことが分かる。

Fig.3.9 には Cu を添加した各試料の陽電子寿命の焼鈍挙動を示している。以下に各試料についての結果を示す。

2) Fe-0.3wt%Cu

陽電子寿命の長寿命成分 τ_2 は 250°C 焼鈍まではその値に変化が現れず V₃₅ 程度のナノボイドの存在を示唆したままであった。300°C 焼鈍で V₂₀ 程度の寿命値 (382ps) に減少し、ナノボイド回復直前の 350°C 焼鈍では V₁₀ (317ps) ~ V₁₅ (365ps) 程度の寿命値である 345ps となった。

相対強度 I₂ は 200°C 焼鈍から減少し始め、400°C の焼鈍で回復した。しかしこのときの陽電子平均寿命値は 136ps であり、未照射の状態 (106ps) のものよりも長い。よって 400°C 焼鈍ではナノボイド（空孔クラスター）は回復しているが、何らかの空孔型欠陥（転位など）が残存している。450°C 焼鈍で陽電子平均寿命値 (τ_{av}) は 118ps となり、未照射 pure Cu の寿命値 (114ps) とほぼ等しい値となった。これは陽電子が試料中に形成された Cu 析出物へ捕獲されているためであり、空孔型欠陥が残存しているためではない。このため Fe-Cu 合金試料においては 450°C 焼鈍で空孔型欠陥が完全に回復したことが分かる。このことについては後ほど同時計数ドップラー広がり測定で得られた結果から詳しく述べる。

3) Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn

照射によって今回用意した試料の中で最も小さいナノボイド (V₂₀ 程度) が形成された Fe-Cu-Mn 合金試料の長寿命成分 τ_2 は、200°C における焼鈍で減少し始め、ナノボイドが解離し始めたことが分かる。このように Mn 添加合金中に生じたナノボイドは、焼鈍の比較的早い段階

から解離し始めた。その後も焼鈍が進むにつれて τ_2 は減少し続け、300°C 焼鈍では V₆ 程度に対する寿命値である 278ps にまで減少した。

I₂ に関しては回復するまで、およそ 15%程度のまま推移しており、大きな変化は見られない。350°C における焼鈍で I₂ は回復したが、このときの陽電子平均寿命値は 149ps であり、何らかの空孔型欠陥はいまだ残存している。450°C 焼鈍で陽電子平均寿命値は 115ps となり、未照射 pure Cu の寿命値 (114ps) とほぼ一致した。これも陽電子の Cu 析出物への捕獲を示すが、詳細は後ほど述べる。すなわち、空孔型欠陥は 450°C 焼鈍で完全に回復した。

4) Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P

今回、Cu を添加した試料の中では最も大きなナノボイド (V₆₀ 程度以上) が形成された Fe-Cu-P 合金試料については、長寿命成分 τ_2 は焼鈍温度の上昇に伴い増加した。350°C 焼鈍までに τ_2 は pure Fe のものとほぼ等しいところまで増加しており、Fe-Cu-P 合金試料中に生じたナノボイドは焼鈍が進むにつれて粗大化することが分かる。I₂ は 400°C の焼鈍で回復し、この温度において空孔型欠陥が回復したことが分かる。このときの陽電子寿命値は 117ps であった。これも陽電子の Cu 析出物への捕獲を示すが、詳細は後ほど述べる。

5) Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni

Fe-Cu-Ni 合金試料の τ_2 についても Fe-Cu-P 合金試料と同じような傾向が現れ、 τ_2 は焼鈍温度の上昇に伴い増加した (V₅₀ 程度 → V₆₀ 程度)。その増加傾向は Fe-Cu-P 合金試料と比べると弱いが、少なくとも Fe-Cu, Fe-Cu-Mn 合金試料で見られたような焼鈍温度の上昇に伴う τ_2 の減少傾向は見られない。

I₂ は Fe-Cu-P 合金試料と同じく 400°C 焼鈍で回復し、このとき空孔型欠陥が回復したことが分かる。このときの陽電子平均寿命値は 117ps であった。これについても、試料中に Cu 析出物が形成されていることを示しているが、詳細は後ほど述べる。

3. 4. 2 同時計数ドップラー広がり測定結果

1) pure Fe

Fig.3.10 に pure Fe の比率曲線の焼鈍挙動を示す。照射したままの状態から 200°C 焼鈍まではそれほど変化は見られない。300°C 焼鈍では空孔型欠陥の回復が始まっているので、それを反映した比率曲線の低運動量領域の減少により、高運動量領域は相対的に増加している。300°C～400°C の焼鈍で、低運動量領域の値は急速に未照射の状態 (1.0) へと近づく。このため相対的に高運動量領域も急激に増加し、未照射の状態へと近づく。このことから空孔型欠陥は 300°C～400°C の焼鈍で急速に回復することが分かり、この挙動は陽電子寿命の結果とも一致する。pure Fe では 500°C 焼鈍で空孔型欠陥が完全に回復したが、このときの比率曲線を見ると未照射の状態とほぼ等しい。

2) Fe-0.3wt%Cu

Fig.3.11 に Fe-Cu 合金試料の比率曲線 (as-irrad.～500°C) の焼鈍挙動を示す。照射したままの状態から 200°C 焼鈍まではそれほど変化は見られない。そして 300°C 焼鈍では空孔型欠陥の回復が始まっているので、それを反映した比率曲線の低運動量領域の減少により、高運動量領域は相対的に増加している。Fe-Cu 合金試料では 450°C 焼鈍で空孔型欠陥は回復したが、それ以上の温度である 500°C で焼鈍を行っても Cu に特徴的なピークは保持されたままであり、その比率曲線は未照射 pure Cu のものとほぼ等しい。以前の報告にもあるように、このことから試料中には超微小 Cu 析出物が形成されていることが分かる [20]。

3) Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn

Fig.3.12 に Fe-Cu-Mn 合金試料の比率曲線の焼鈍挙動 (as-irrad.～500°C) を示す。基本的な挙動は Fe-Cu 合金試料のものとほぼ同じであるが、各温度における Cu 内殻電子ピークの現れ方が特徴的である。200°C 焼鈍までは、Cu 内殻電子ピークは照射したままの状態とほぼ変わらない形を示している。しかし空孔型欠陥が回復し始めている 300°C 焼鈍の比率曲線を見ると、照射したままの状態のものよりは Cu 内殻電子ピークが明瞭に現れている。

Cu 内殻電子ピークはその後、焼鈍温度の上昇に伴い増え明瞭に見られるようになり、空孔型欠陥が完全に回復した 500°C における比率曲線は、未照射 pure Cu のものと非常に近い形となっている。

4) Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P

Fig.3.13 に Fe-Cu-P 合金試料の比率曲線の焼鈍挙動 (as-irrad.~500°C) 示す。この試料についても 200°C 焼鈍までは照射したままの状態における比率曲線とそれほど変化ない。300°C 焼鈍になると空孔型欠陥の回復が始まっているので、比率曲線の低運動量領域は低くなり高運動量領域が相対的に高くなる。このとき Cu に特徴的なピークは見られたままであり、陽電子が Cu の電子と消滅していることが分かる。この試料では 400°C 焼鈍で空孔型欠陥は完全に回復していたので、このときの比率曲線は 500°C 焼鈍における比率曲線とほぼ等しくなっており、未照射 pure Cu のものに非常に近い。

5) Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni

Fig.3.14 に Fe-Cu-Ni 合金試料の比率曲線の焼鈍挙動 (as-irrad.~500°C) を示す。この比率曲線の挙動は Fe-Cu-P 合金試料のものとほぼ同じである。空孔型欠陥は 400°C 焼鈍で完全に回復しており、このときの比率曲線は未照射 pure Cu のものに非常に近い。図中には比較のために未照射 pure Ni の比率曲線も載せているが、400°C および 500°C における比率曲線は、pure Ni のものよりもむしろ pure Cu の比率曲線に近い。

6) 高温側での焼鈍挙動

Fig.3.15～Fig.3.18 に Cu を含んだ各試料の比率曲線の焼鈍挙動 (550～650°C) を示す。いずれの試料においても 550°C 焼鈍までは空孔型欠陥回復後から変化は見られないが、600°C における焼鈍で Cu 内殻電子ピークは減少し、650°C 焼鈍で未照射の状態へと回復した。このように Mn や P, Ni を添加した試料においても、未照射の状態へと完全に回復する温度には差異は見られなかった。

3. 4. 3 S, W 相関焼鈍挙動

1) pure Fe, Fe-0.3wt%Cu

Fig.3.19 は pure Fe および Fe-Cu 合金試料の S,W 相関焼鈍挙動である。Fe-Cu 合金試料の照射したままの状態における S,W 値は、pure Fe の照射したままの状態におけるそれよりもかなり W 値が高いところにある。これは Fe-Cu 合金試料では、照射したままの状態で陽電子が Cu の電子と消滅しているからであり、比率曲線の Cu 内殻電子ピークを反映したものである。

さらに焼鈍挙動を見ると、pure Fe は未照射の状態に向けて回復していくのに対し、Fe-Cu 合

金試料では pure Cu の S,W 値に向けて回復していくことが分かる。そして空孔型欠陥が回復する 450°C 焼鈍における S,W 値は pure Cu のものと比較的近い値となっている。S,W 値は 550°C 焼鈍までこの点に留まった後、600°C 焼鈍で未照射の状態へ向けて回復し始め、650°C 焼鈍で未照射の状態へと完全に回復した。この挙動は、基本的には以前の我々の電子線照射試料の結果と同じである。

2) Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn

Fig.3.20 は Fe-Cu-Mn 合金試料の S,W 相関焼鈍挙動である。比較のために Fe-Cu 合金試料の結果も載せてある。照射したままの状態における Fe-Cu-Mn 合金試料の S,W 値は、Fe-Cu 合金試料のものと比べると特に W パラメータが低い。これは前にも述べたが、照射したままの状態における Fe-Cu-Mn 合金試料の比率曲線の Cu 内殻電子ピークが、Fe-Cu 合金のものに比べてかなり低いからである。しかし焼鈍温度が上昇するにつれて、Fe-Cu-Mn 合金試料の S,W 値は Fe-Cu 合金試料のものに近づいていき、やがて空孔型欠陥が回復した 450°C になると Fe-Cu 合金試料の S,W 値とほぼ一致した。

3) Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P

Fig.3.21 は Fe-Cu-P 合金試料の S,W 相関焼鈍挙動である。比較のために Fe-Cu 合金試料の結果も載せてある。照射したままの状態における Fe-Cu-P 合金試料の S,W 値は、Fe-Cu 合金試料のものに比べて S パラメータが大きい。

焼鈍を行っていくと、S,W 相関挙動は Fe-Cu 合金試料の線とほぼ重なるようにして、pure Cu に向けて回復していく。空孔型欠陥回復後 (400°C) の S,W 値は Fe-Cu 合金試料のものとほぼ一致した。

4) Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni

Fig.3.22 は Fe-Cu-Ni 合金試料の S,W 相関焼鈍挙動である。比較のために Fe-Cu 合金試料の結果も載せてある。Fe-Cu-Ni 合金試料の S,W 相関焼鈍挙動は、Fe-Cu 合金試料のものと非常に似ている。回復温度に差異は見られるが、傾向としてはよく一致しており、空孔型欠陥が完全に回復した温度 (400°C) では、Fe-Cu 合金試料の S,W 値とほぼ等しくなっている。

以上、Cu を含むいずれの試料においても、空孔型欠陥が回復した後の S,W 値は Fe-Cu 合金試

料のものとほぼ等しいという結果が得られた。その後はいずれの試料においても S,W 値は 550°C まで同じ点に留まり、600°C 烧鈍で未照射の状態へと向けて回復し始め、650°C 烧鈍で未照射の状態へと完全に回復した。W パラメータの回復温度には試料による差異は見られなかった。

Fig.3.23 に各試料の S および W パラメータとビッカース微小硬度を比較したものを示す。ビッカース微小硬度は未照射の状態における硬度からの硬化の度合い [$\Delta Hv = Hv - Hv(\text{unirrad.})$] で示している。それぞれの試料の未照射の状態におけるビッカース微小硬度は、pure Fe : 61, Fe-Cu : 61, Fe-Cu-Mn : 105, Fe-Cu-P : 67, Fe-Cu-Ni : 68 であった。

各試料のビッカース微小硬度の焼鈍挙動は、照射したままの状態から空孔型欠陥が回復するまで (S パラメータが回復するまで) は、S パラメータの回復挙動と非常によく似ている。しかし S パラメータが回復した後も、Cu を含む合金試料については硬化が残存している。このとき W パラメータがいずれの試料においても高く、pure Cu のものと比較的近い値を示しており、試料中に Cu 析出物が残存していることを示している。そしていずれの試料においても、W パラメータの完全回復温度でビッカース微小硬度も未照射の状態 ($\Delta Hv=0$) へと回復した。pure Fe については S パラメータの回復とともに ΔHv も回復した。

3. 4. 4 焼鈍挙動に関する考察

P,Ni 添加合金については、照射によって生じたナノボイドは、その大きさも濃度も基準となる Fe-Cu 合金試料のものよりも大きいものであった (ナノボイド形成促進効果)。それにも関わらず、これら合金の空孔型欠陥の完全回復温度は 400°C であり、Fe-Cu, Fe-Cu-Mn 合金試料のもの (450°C) よりも低かった。このことは、焼鈍中も P や Ni が空孔の移動を助長したためであると考えられる。焼鈍中、ナノボイドがさらに粗大化したのもその影響によるものであると考えられる。

以前から知られているように、Fe 中の Cu 原子は 17.53% ものオーバーサイズで存在しているため [21] 空孔と相性がよく、以前の我々の研究で示した単純 2 元系モデル合金についての実験結果を見ても、Fe-Cu 合金試料には多くの空孔型欠陥が導入される。しかし今回の実験結果からは、たとえ試料中に Cu 原子があっても、P や Ni には空孔の移動を助長するような効果があるものと考えられる。

Fe-Cu-Mn 合金試料については、試料中のナノボイドは粗大化しなかった。陽電子長寿命成分 τ_2 は焼鈍の進行に伴い減少し、やがて V6 程度の寿命値にまで小さくなつた。これは Fe-Cu-Mn

合金試料中に照射により生じたナノボイドは、焼鈍の早い段階（200°C）から解離し始めたことを示しており、Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni 合金試料における挙動とは対称的で興味深い。

続いて、Cu 析出物形成について議論する。Fig.3.24 には 500°C 焼鈍における各試料の比率曲線を示している。この図を見ると、いずれの試料の比率曲線も、基準となる Fe-Cu 合金試料の比率曲線と非常によく一致している。Fe-Cu 合金試料ではこの時、以前に我々が行った電子線照射試料と同じように、試料中に超微小 Cu 析出物が形成されており、Cu 析出物への親和性捕獲により陽電子の多くは Cu の電子と消滅している。そのために比率曲線には Cu に特徴的なピークが明瞭に見られる。さらに Fig.3.25 には各試料の S,W 相関焼鈍挙動を 1 つの図にまとめたものを示しているが、結果にも示したようにいずれの試料においても空孔型欠陥回復後の S,W 値は、基準となる Fe-Cu 合金試料のものとほぼ一致していることが分かる。

このように空孔型欠陥回復後では、比率曲線も S,W 相関も、すべての試料において Fe-Cu 合金試料のものとこれ程までに一致していることから、いずれの試料においてもこのとき、陽電子のほとんどは Cu の電子と消滅していることを示している。すなわち、Mn, P, Ni を含むいずれの試料においても Fe-Cu 合金試料中に形成されたものと同じような超微小 Cu 析出物(1nm 程度)が形成されており[20]、陽電子はその析出物に捕獲されていることが分かる。

このとき、陽電子寿命値はいずれの試料においてもほぼ未照射 pure Cu のものと一致していることから、この析出物は Fe マトリックスに対してコヒーレントである。さらに各試料で確認されたこの Cu 析出物内部には、Mn や Ni,P が固溶した状態で存在していることはないと考えられる。その理由は次のように考えられる。実験で得られた結果から陽電子は完全に析出物中に閉じ込められていると考えられるが、このときの陽電子密度は析出物中心で高いが、析出物中全体にも広がっている。したがって析出物中に他元素が固溶した状態であるならば、陽電子は Cu 以外の電子とも消滅するものと考えられる。しかし今回得られた結果では、そのような結果は得られていない。よって Cu 析出物中に他元素が相当量固溶して存在していることは考えられない。

ところで Fe-1.28wt%Cu-1.43wt%Ni 合金を熱時効した際に、試料中に生じる Cu 析出物について調べられた例が報告されている [22,23]。その中で 500°C、10min 热時効の条件で調べられた例では、Cu 析出物中には 3~15at%程度の Ni 原子が含まれていると報告されている [22]。この析出物は大きさ 2~3nm のコヒーレントな析出物である。しかし 10h 時効した試料における析出物中心付近の Ni 濃度はわずか 0.6at%にまで減少しており、その代わり析出物とバルクとの界面における Ni 濃度がおよそ 3at%と富裕している。すなわち Ni で Cu 析出物が覆われるよう

な殻構造を示す。しかしこのときの析出物はおよそ 10nm 程度の大きさになっており、既にコヒーレントではない。

本実験で試料中に確認された Cu 析出物はいずれもコヒーレントな析出物である。もし文献に示されているようなコヒーレントな Cu リッチ析出物 (Ni~15at%) が本実験の試料中に存在しており、Ni が Cu 析出物中に固溶していれば、本実験結果は得られないものと考えられる。

しかし、他原子が Cu 析出物の周りを覆うように配置している殻構造をとつていれば、陽電子は Cu の電子とのみ消滅することが可能であると考えられる。上述の文献で報告されている殻構造は、コヒーレントでなくなった析出物について確認されているが、実際の A533B 鋼タイプ溶接部をアトムプローブで調べた研究によると [24]、試料中に 2~3nm 程度の Cu 富裕析出物が観測されており、その構造は中心部で Cu 濃度が高く、その周りは Mn,Ni,Si,P の富裕層で覆われている球形の殻構造をとっている。このような構造をとる理由としては、「Cu cluster-Fe」の界面エネルギーよりも「Mn(Ni)-Fe」の界面エネルギーの方がかなり低く、かつ Mn や Ni は Cu との相互作用が弱いために、「Cu cluster-Mn(Ni)-Fe」という界面構造をとることが、最も自由エネルギーを下げるからであると考察される [25,26]。このことから、Fe-Cu-Mn,Fe-Cu-Ni 合金試料中に生じた Cu 析出物は Mn や Ni 富裕層で覆われた殻構造をしていてもおかしくはないと考えられ、その場合実験結果とも矛盾しない。いずれにせよ本研究結果からは、Cu 析出物内部には、他元素は混入していないことが示唆される。

ところで、Fe-Cu-Mn 合金試料では照射により生じたナノボイドの周りに Mn が結合している可能性が示唆された。しかし、空孔型欠陥が回復した後には陽電子のほとんどは Cu の電子としか消滅していない。これは Fe-Cu-Mn 合金試料の S,W 値が空孔型欠陥回復後に Fe-Cu 合金試料のものとほとんど一致する事実からも明らかである。Fig.3.26 に比率曲線から求めた Fe-Cu-Mn 合金試料における I_{Cu} の焼鈍挙動を示す。比率曲線や S,W 相関焼鈍挙動からも見てとれるが、この図を見てもやはり、Fe-Cu-Mn 合金試料中で陽電子が Cu の電子と消滅する割合は、空孔型欠陥が回復し始める 250°C から増加し始め、空孔型欠陥回復後は Fe-Cu 合金試料における I_{Cu} に近い値にまで増加する。空孔型欠陥が存在している間は、陽電子は Mn の電子とも消滅しているものと考えられたが、このように空孔型欠陥が回復した後には、Fe-Cu 合金試料と同じようにほとんど Cu の電子と消滅するようになる。

Fe-Cu-Mn 合金試料中に生じたナノボイドは、焼鈍が進むにつれて解離していったことから、ナノボイドの構造が動的に変化していたことは明らかである。したがって、当初ナノボイドは Cu で覆われているだけでなく Mn も結合していると考えられたが、焼鈍の進行に伴いナノボイドが

小さくなっていく過程で、取り残された空孔クラスター周りは優先的に Cu で覆われるようになっていき、それに伴い I_{Cu} が高くなったものと考えられる。その理由はやはり上記の「界面エネルギーの差異」によるものであると考えられる。よって Mn は析出物の周りを覆うように配置されるような一種の殻構造を示している可能性は否定できない。Fe-Cu-Ni 合金の熱時効材の場合は、殻構造をとる析出物はすでにコヒーレントな析出物ではなくになっているが [22,23]、照射材の場合は空孔型欠陥がひずみ解消などの役割を演じ、コヒーレントな析出物のまま殻構造をとることが可能であると思われる。

ところで Fe-Cu 合金試料中のナノボイドが Cu 原子で覆われるという事実は、表面エネルギーの大小から考察されている [20]。これを Fe-Cu-Mn 合金試料に当てはめて考えてみると、表面エネルギーの大小関係は、Cu~Mn<Fe のようになっており [27]、Cu の表面エネルギーと Mn の表面エネルギーはそれほど変わらないか Mn の方が少し大きい。このような関係からナノボイドが存在している時の構造支配には表面エネルギーが重要になってくるが、ナノボイドが回復していくと、原子間の界面エネルギーが支配的になり、今回のような結果が得られたものと考察される。

続いて、Fig.3.23 に示した各試料の硬化について議論する。結果でも示したが、S パラメータが回復するまでの ΔH_v の焼鈍挙動は、S パラメータの焼鈍挙動とよく似ており、pure Fe の硬化は S パラメータの回復とともに回復した。このことから、照射したまま～空孔型欠陥回復までの試料硬化には、ナノボイドや転位ループ等が大きく関与しているものと考えられる。

S パラメータが回復しても、Cu を含む合金では W パラメータが以前高く、試料の硬化も回復しない。この硬化は W パラメータの回復と同時に回復することから、空孔型欠陥回復後の試料の硬化は、試料中に形成された Cu 析出物に起因するものであることが分かる。この Cu 析出物による硬化度合いを試料ごとに比較すると、Fe-Cu 合金における硬化が最も大きく、続いて P,Ni 添加試料、そして Mn 添加試料と硬化の度合いは小さくなる。しかし各試料による W パラメータの違いは見られない。

Fe-Cu-Ni 合金の熱時効材における Cu 析出物による試料の硬化度合いは、同 Cu 濃度の Fe-Cu 合金のものよりも小さくなることが報告されており [22,28]、本研究結果と一致する。熱時効析出と照射誘起（促進）析出とは析出物形成過程は異なるが、本研究でも同様の結果が得られていることから、今回得られた結果は試料硬化を引き起こす Cu 析出物に対する他元素の効果が現れたものと考えられる。

陽電子消滅実験で得られた今回の結果だけでは、各試料における Cu 析出物による硬化度合い

に差異が見られた理由を明確には説明できない。例えば、空孔型欠陥回復後の W パラメータにはいずれの試料においても差異が見られないが、試料の硬化度合いは異なっている。たとえ試料ごとに硬化度合いの変化をもたらすような Cu 析出物の濃度変化があっても、このとき全ての陽電子は試料中の Cu 析出物に捕獲されていると考えられるため、陽電子はその濃度差を判別できない可能性がある。または添加元素の違いにより、陽電子では判別できないような Cu 析出物の構造や組成の違いがあり、それが硬化度合いに影響を及ぼしてもおかしくはない。

いずれにせよ空孔型欠陥回復後の Cu 析出物構造については、アトムプローブなどによる詳細な研究が望まれる。

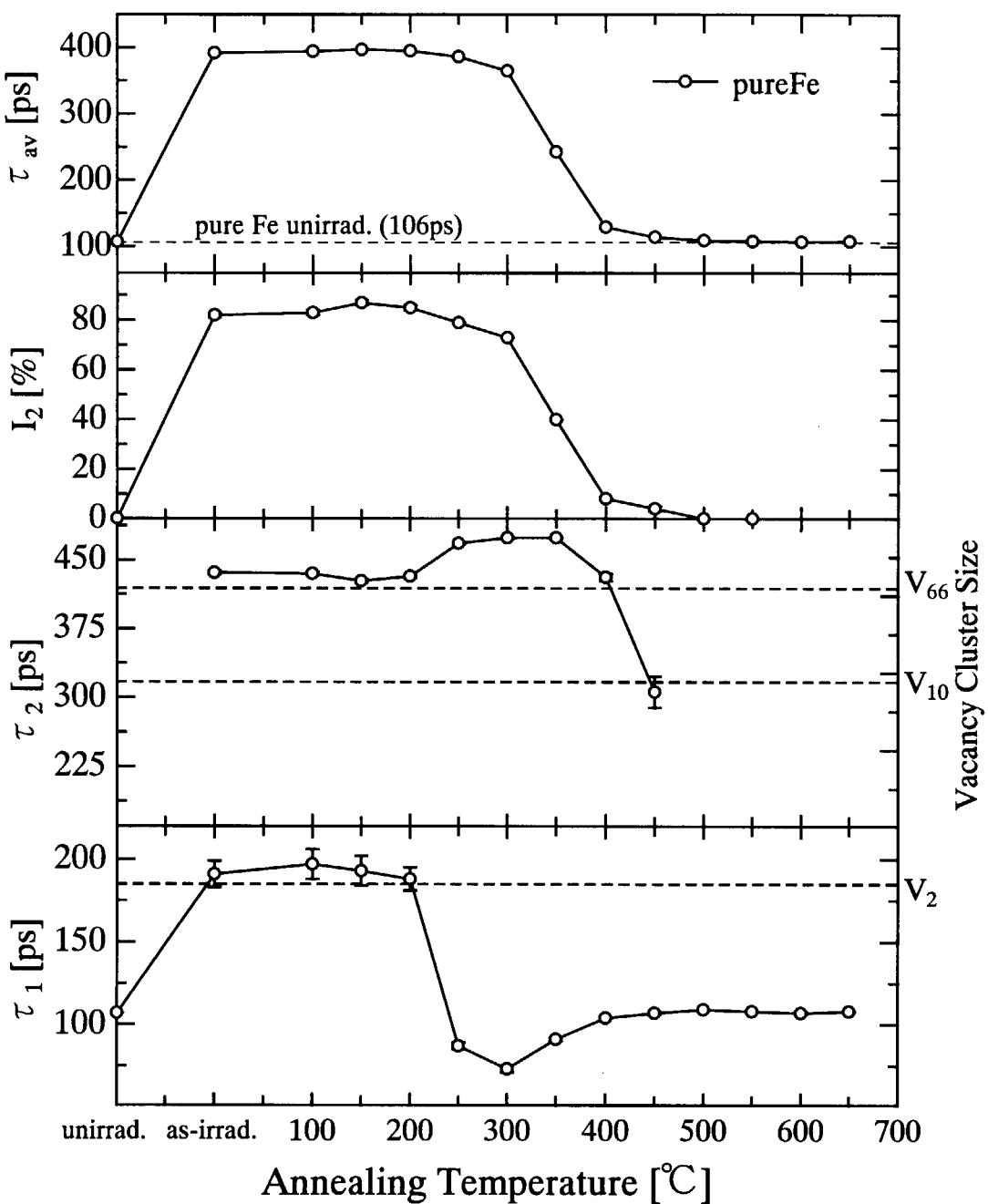


Fig.3.8 Isochronal annealing behavior of positron lifetime for neutron irradiated pure Fe.

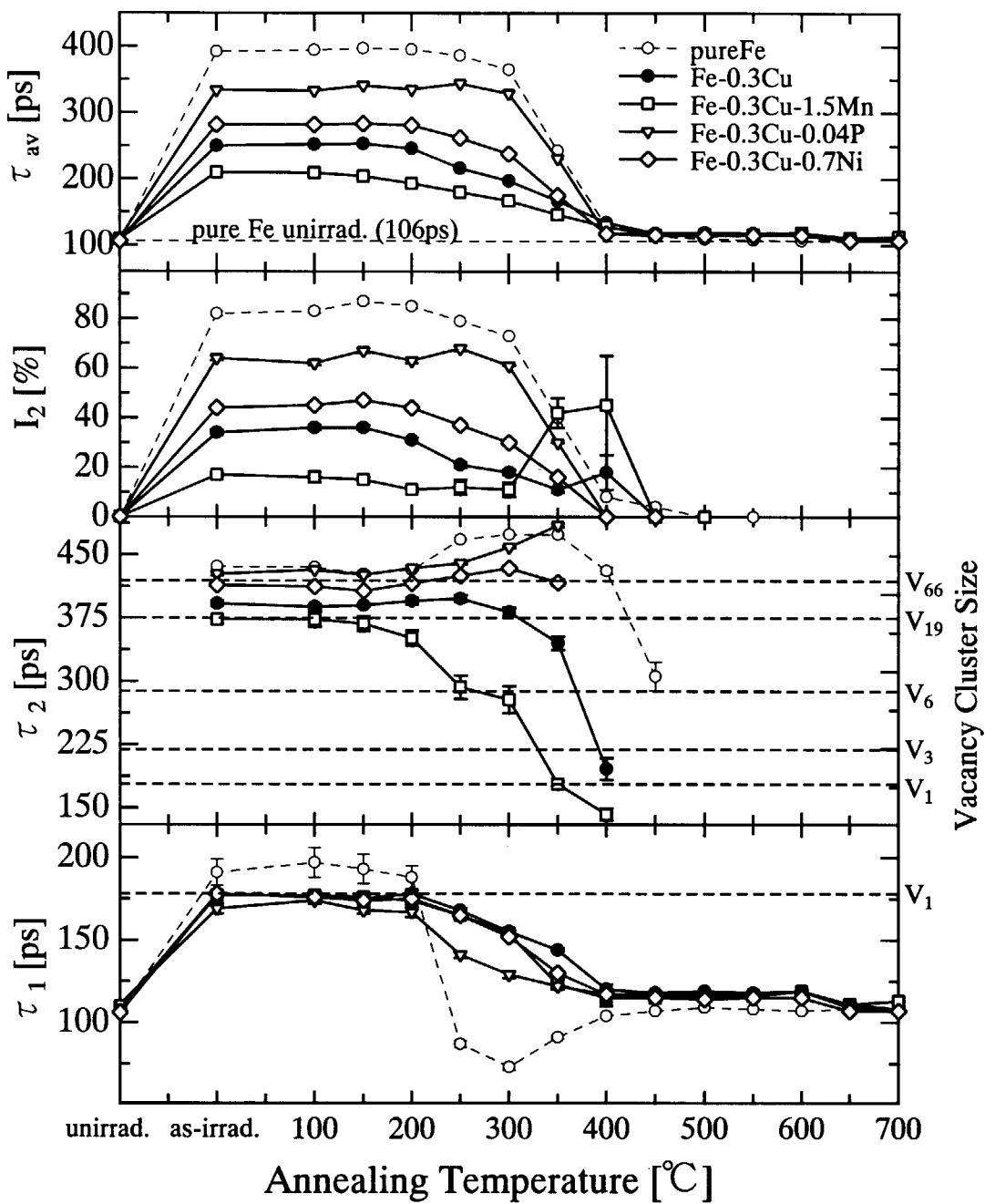


Fig.3.9 Isochronal annealing behavior of positron lifetime for neutron irradiated Fe-0.3Cu, Fe-0.3Cu-1.5Mn, Fe-0.3Cu-0.04P, Fe-0.3Cu-0.7Ni.

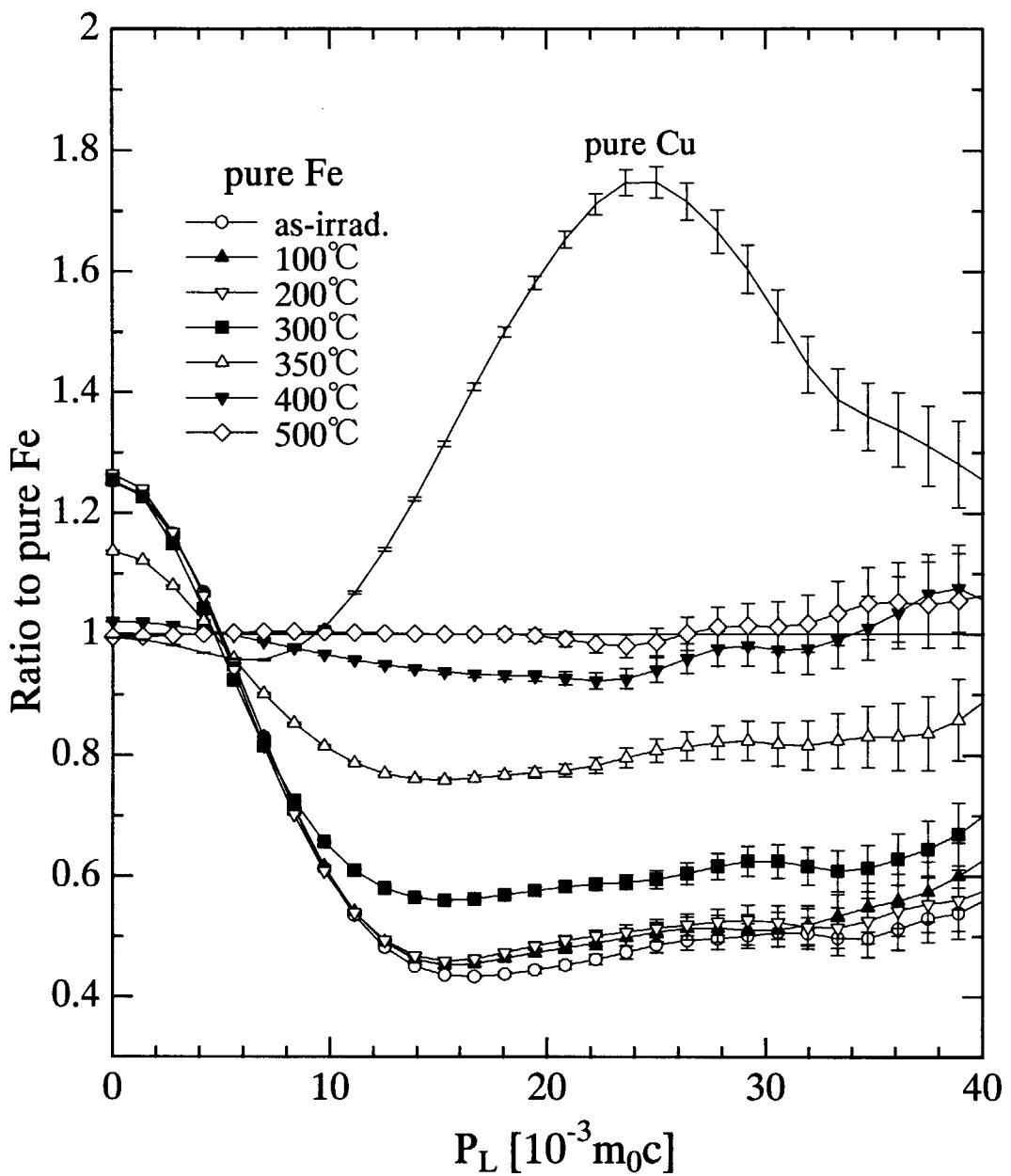


Fig.3.10 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated pure Fe ($\sim 500^\circ\text{C}$).

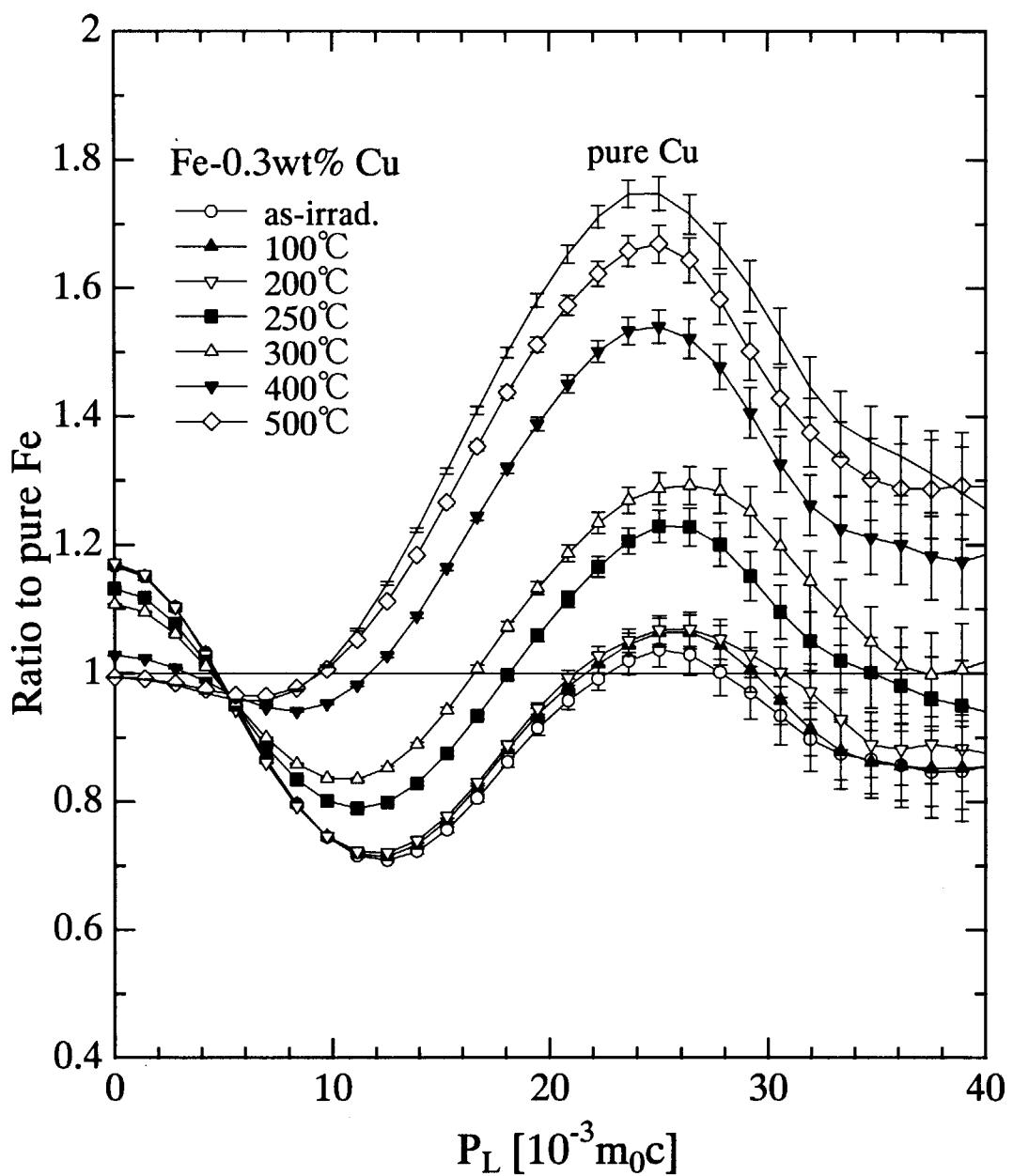


Fig.3.11 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu ($\sim 500^\circ\text{C}$).

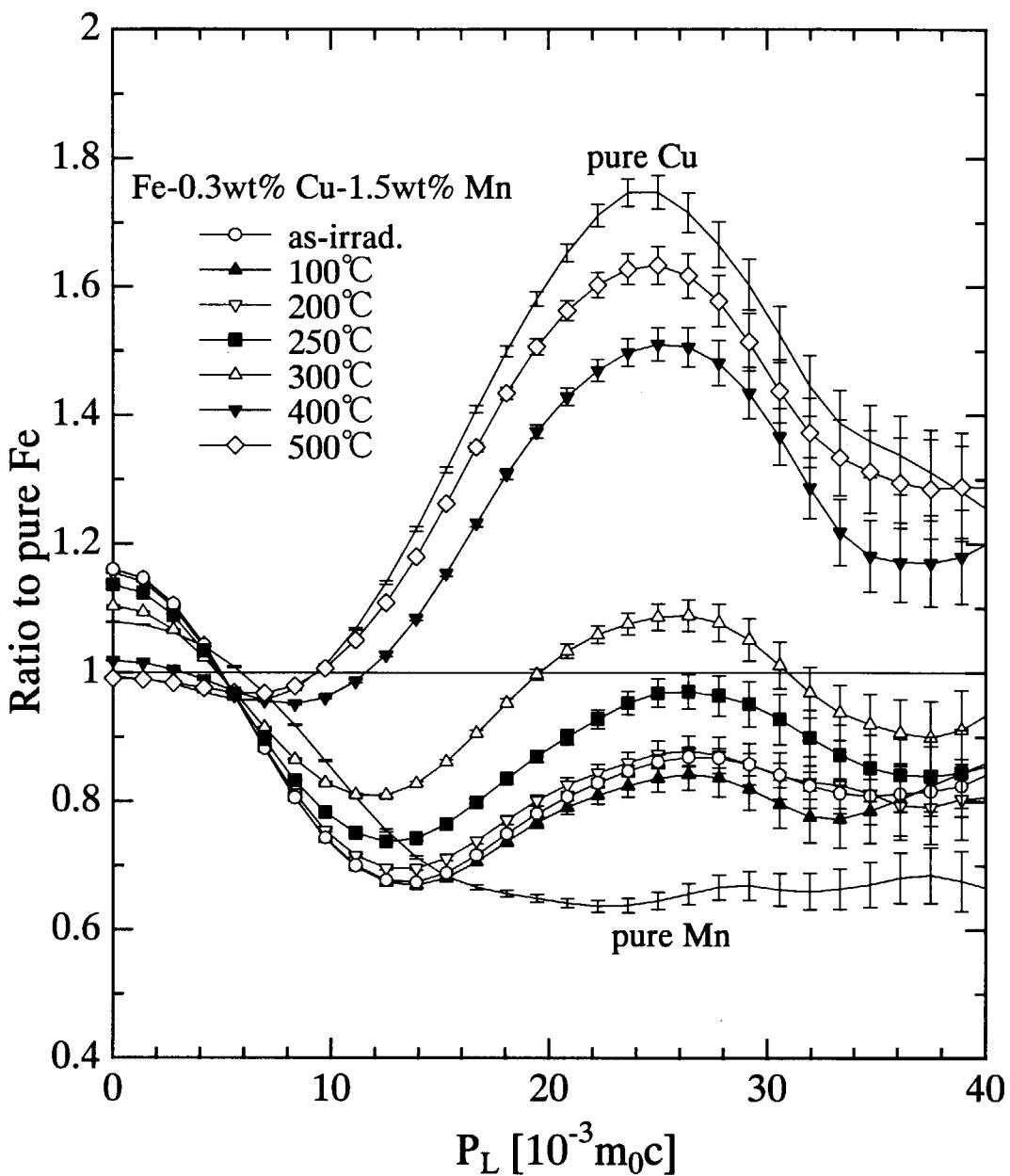


Fig.3.12 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn ($\sim 500^\circ\text{C}$).

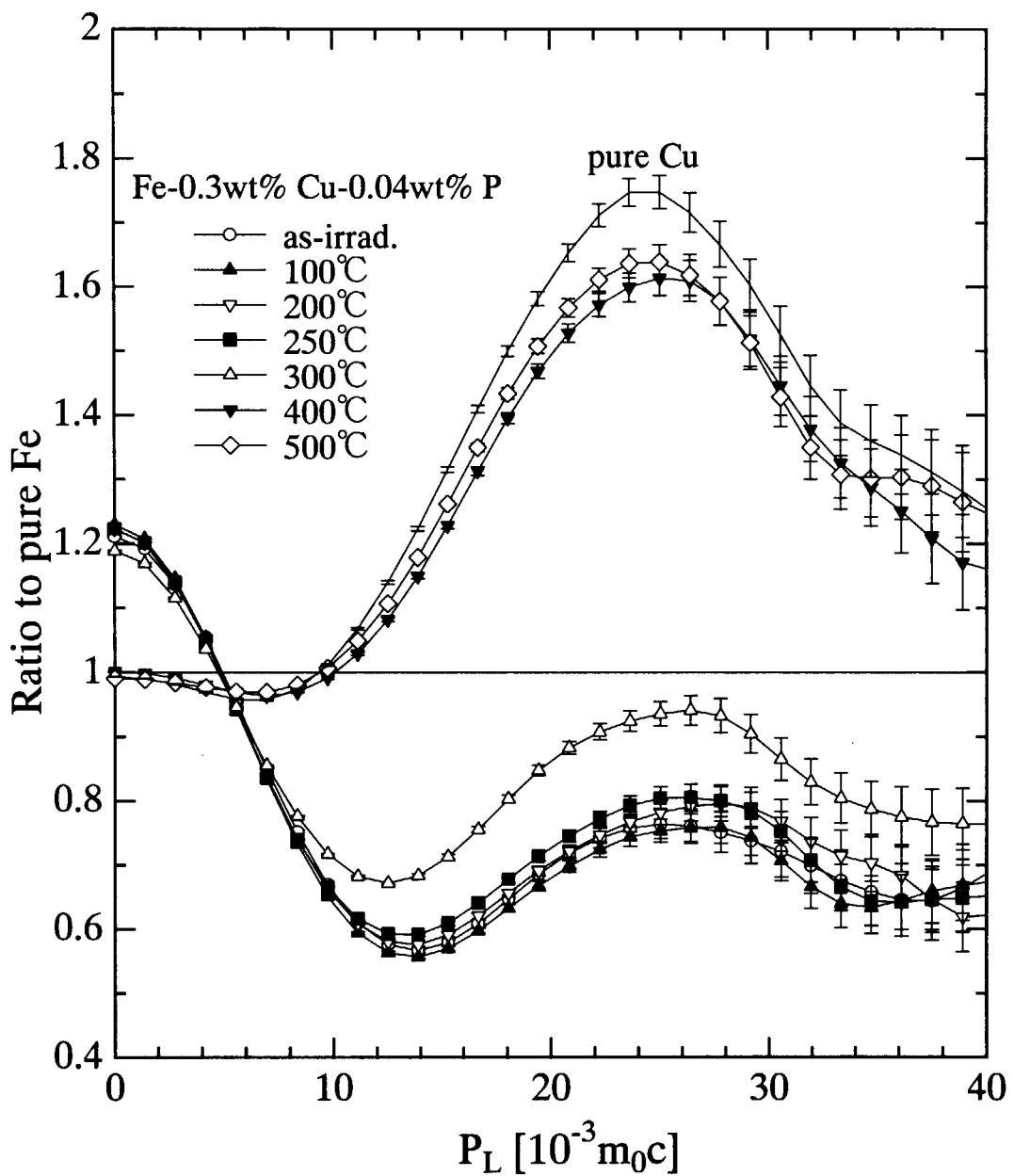


Fig.3.13 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P ($\sim 500^\circ\text{C}$).

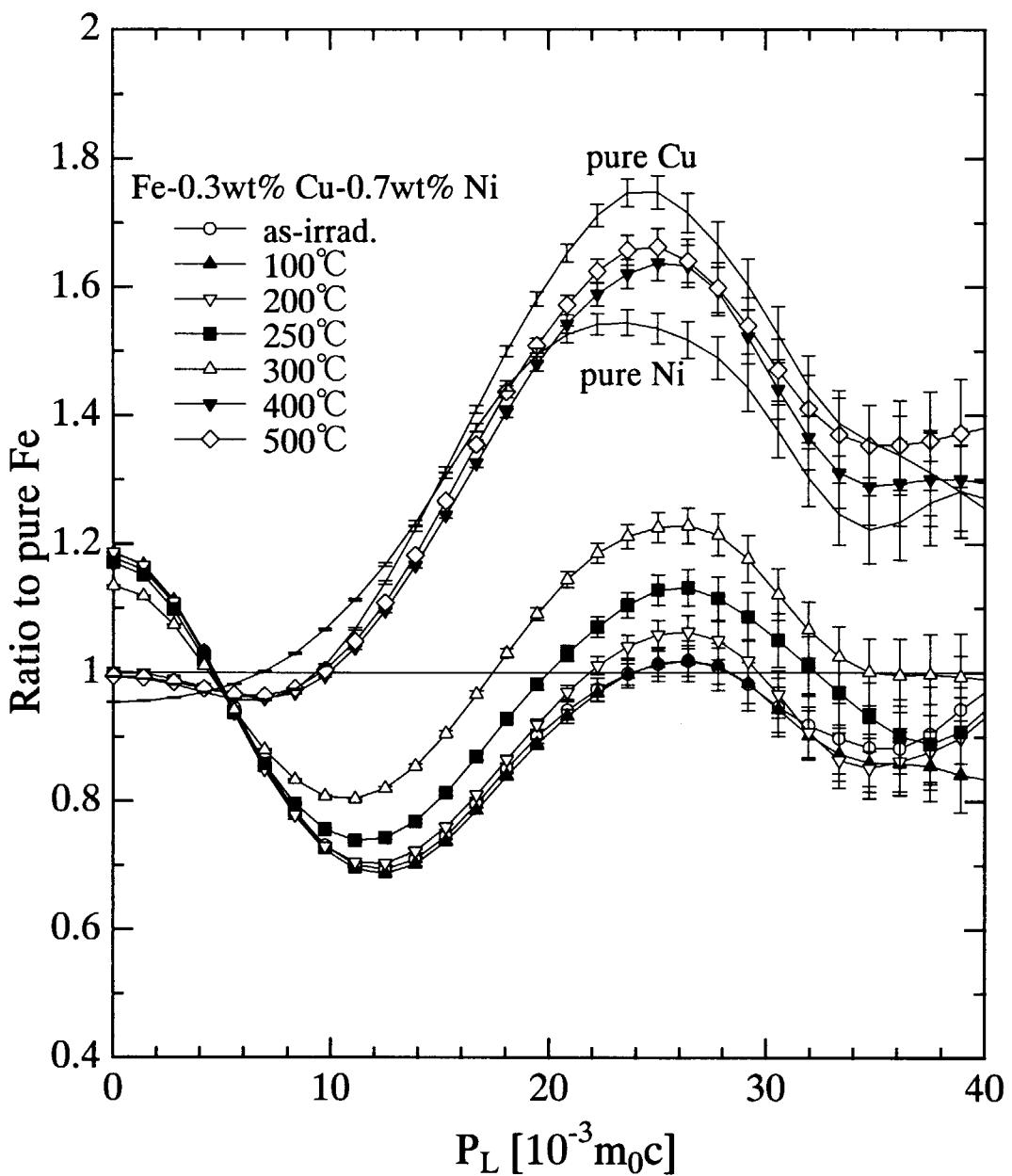


Fig.3.14 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni ($\sim 500^\circ\text{C}$).

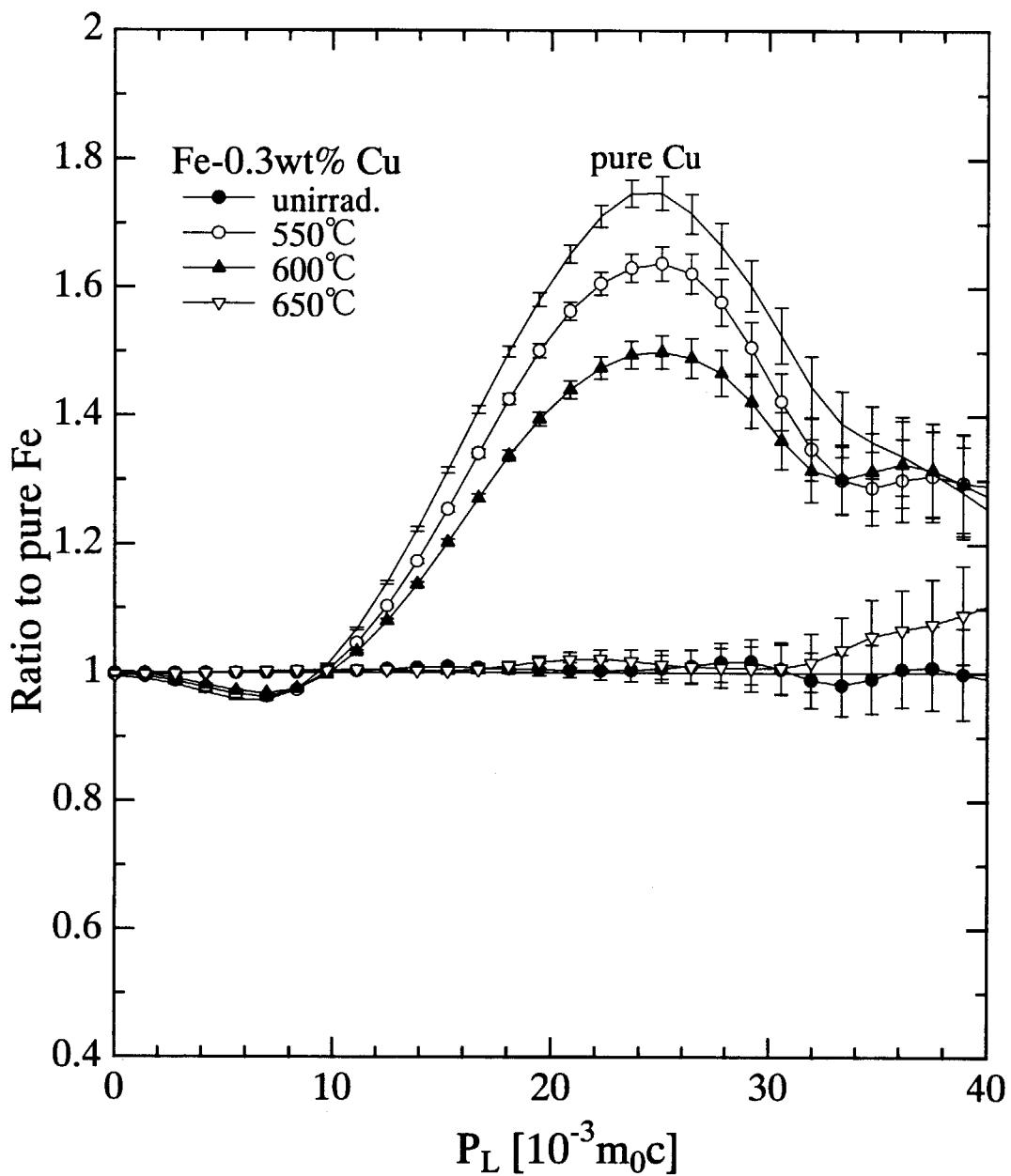


Fig.3.15 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu (550°C~).

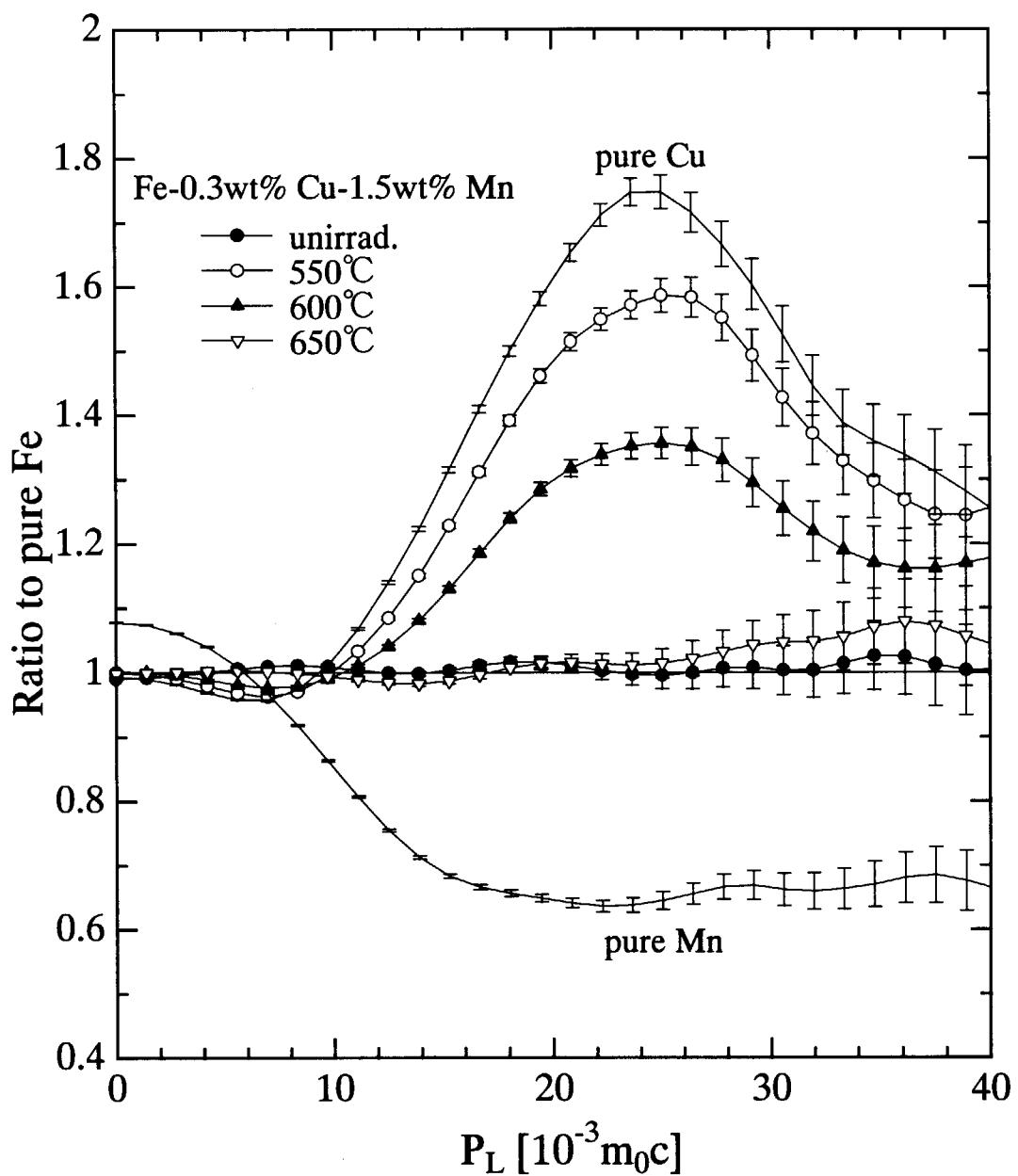


Fig.3.16 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn (550°C~).

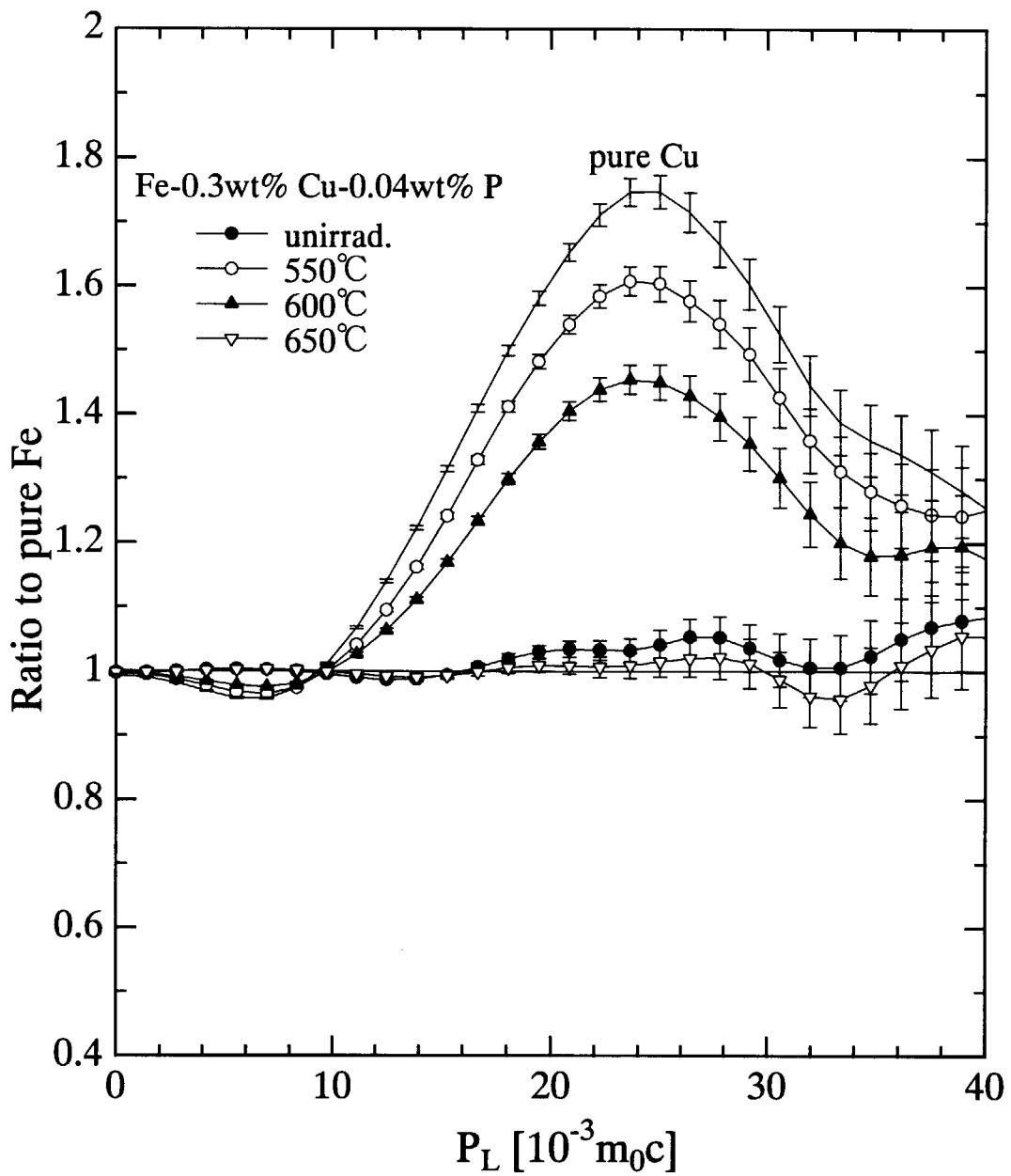


Fig.3.17 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated
Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P (550°C~).

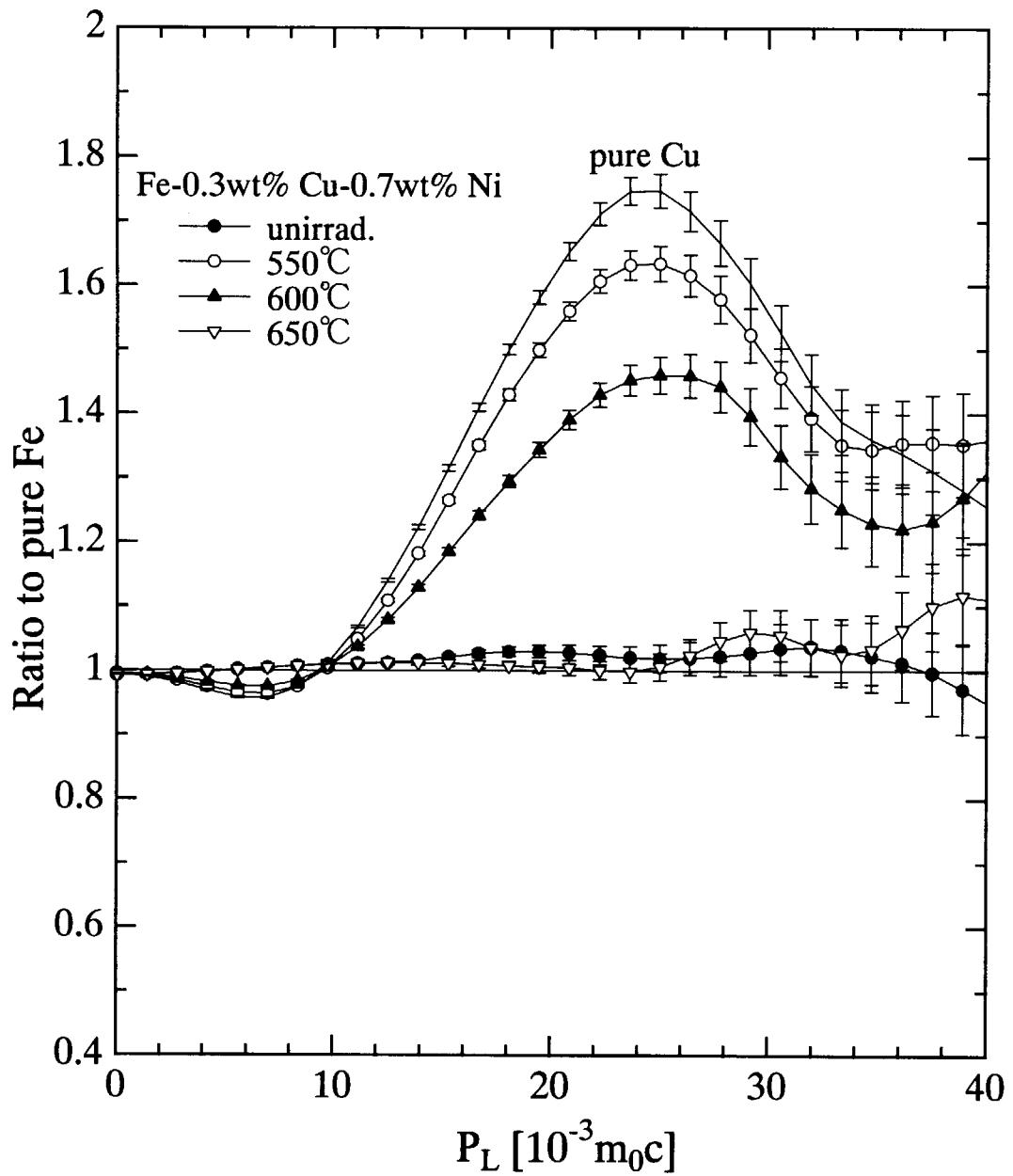


Fig.3.18 Isochronal annealing behavior of CDB for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni (550°C~).

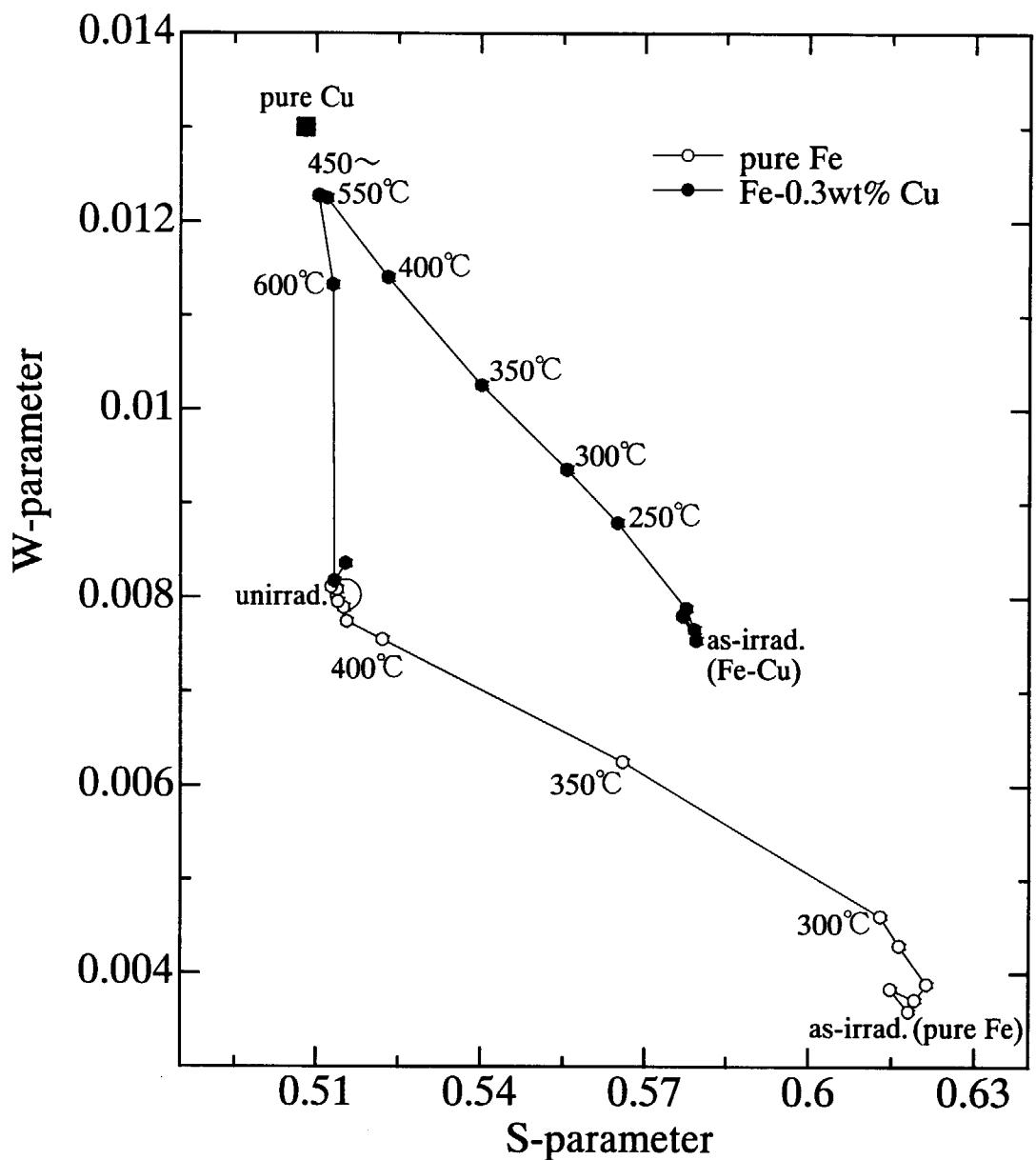


Fig.3.19 Isochronal annealing behavior of S-W correlation for neutron irradiated pure Fe and Fe-0.3wt%Cu.

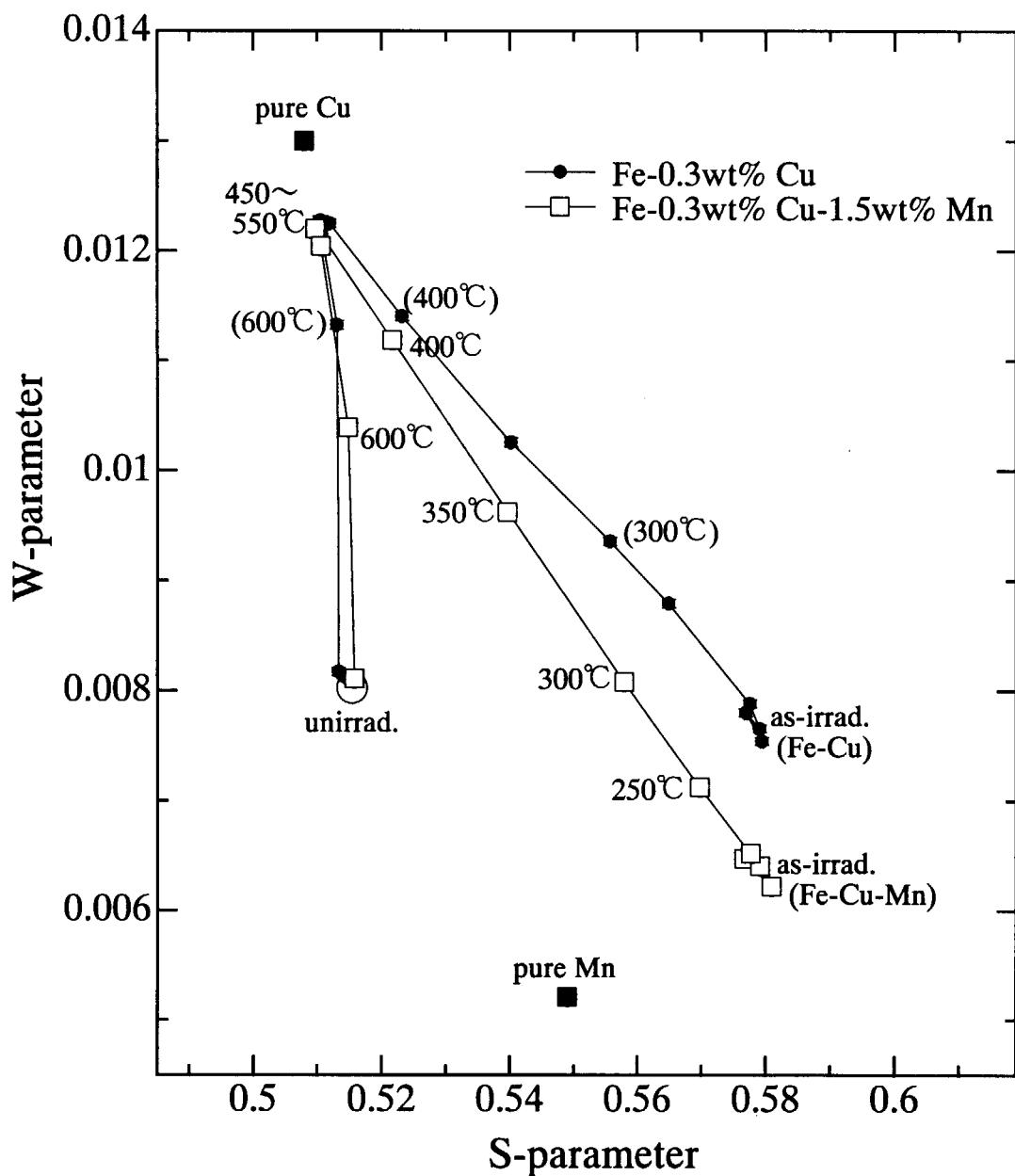


Fig.3.20 Isochronal annealing behavior of S-W correlation for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn.

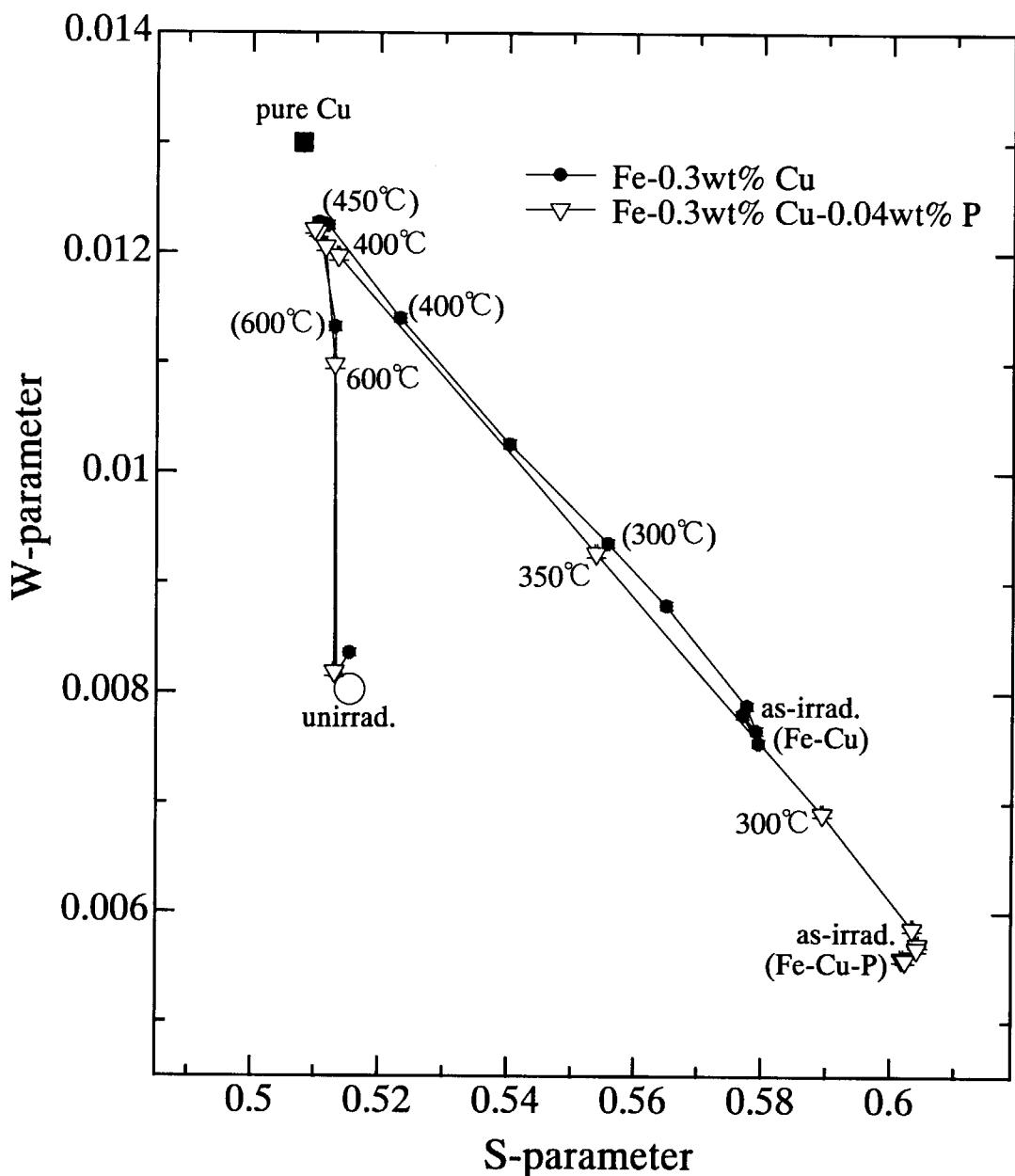


Fig.3.21 Isochronal annealing behavior of S-W correlation for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.04wt%P.

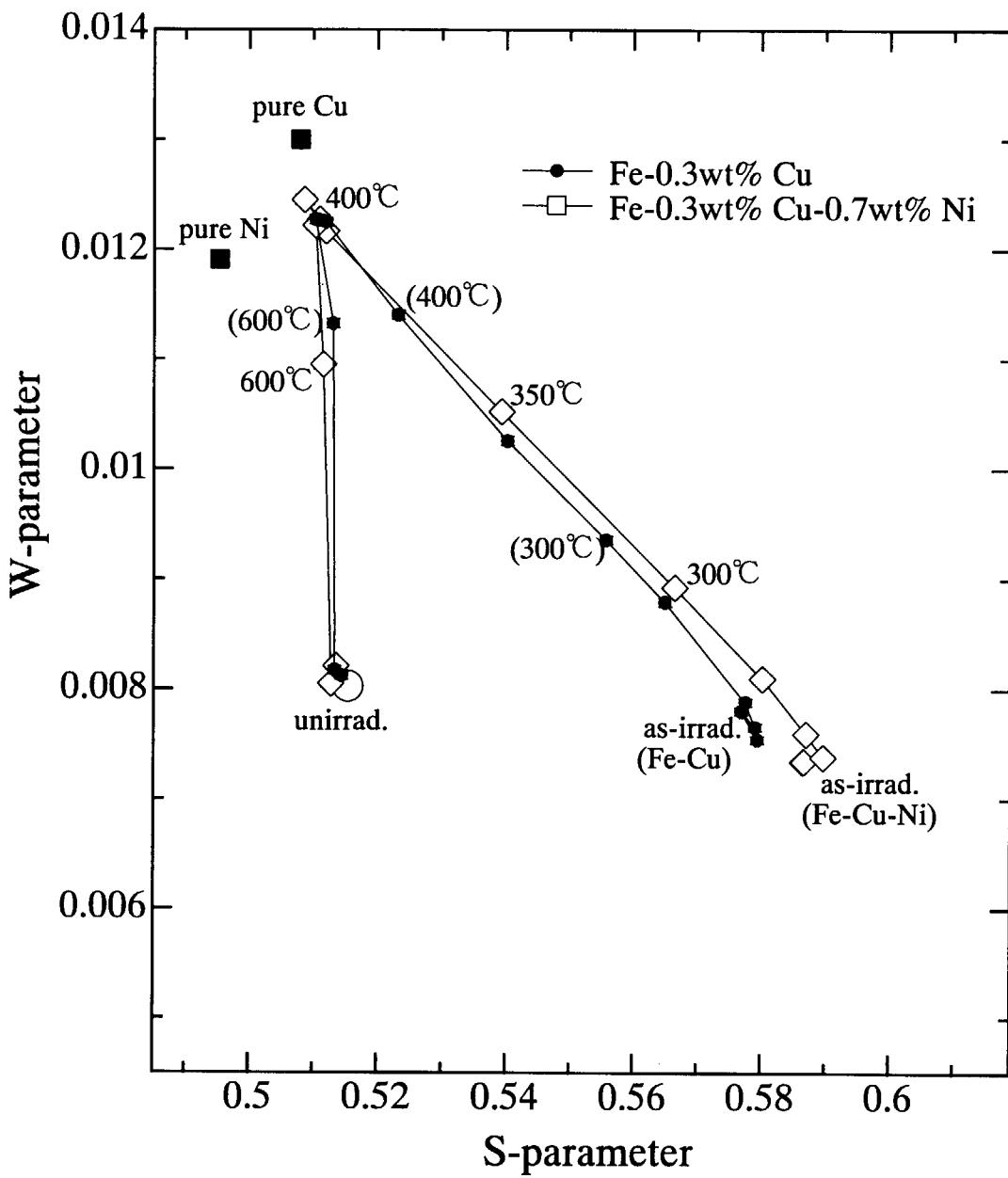


Fig.3.22 Isochronal annealing behavior of S-W correlation for neutron irradiated Fe-0.3wt%Cu-0.7wt%Ni.

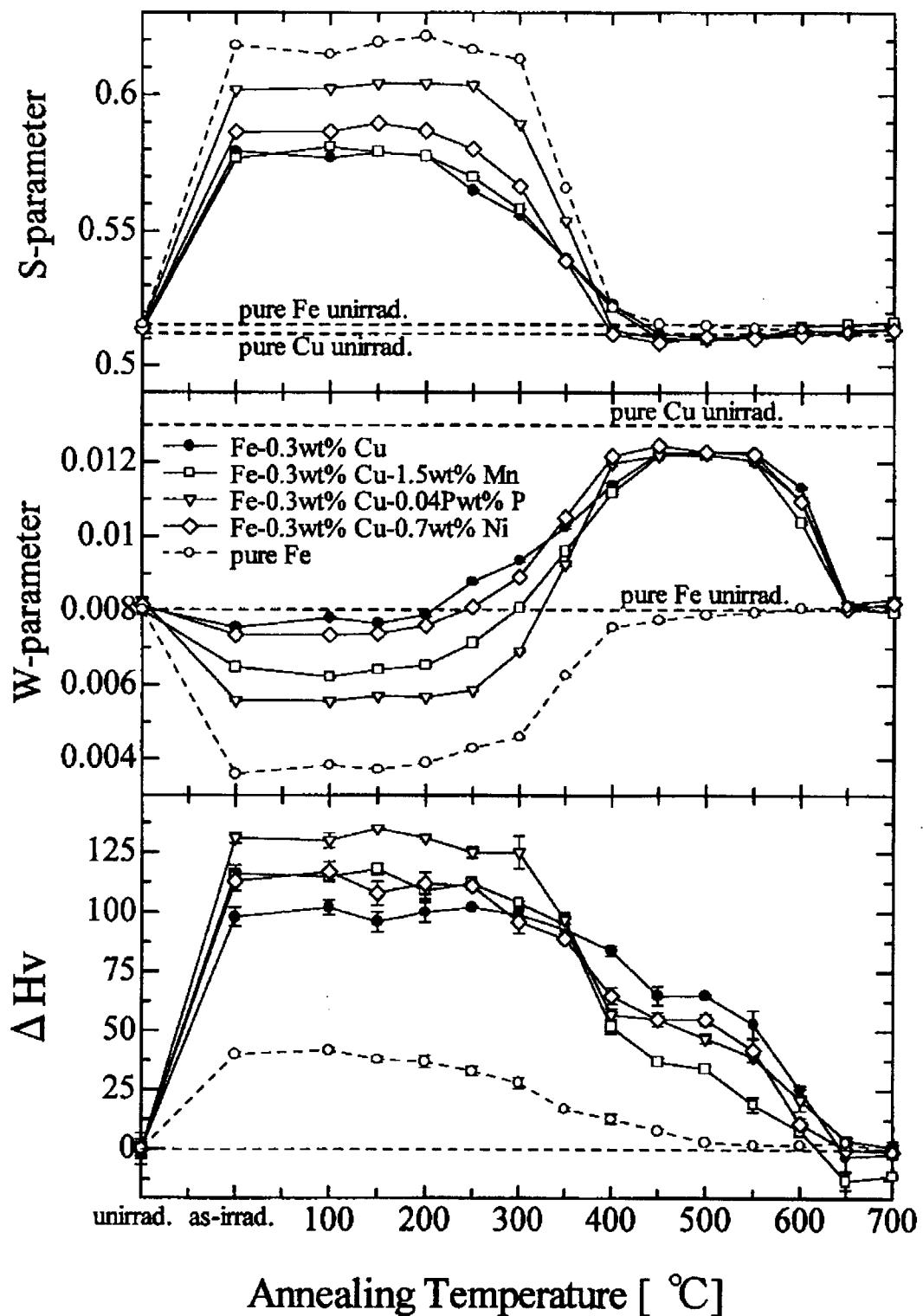


Fig.3.23 Isochronal annealing behavior of S-, W-parameter, and Vickers micro-hardness for Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Ni and pure Fe.

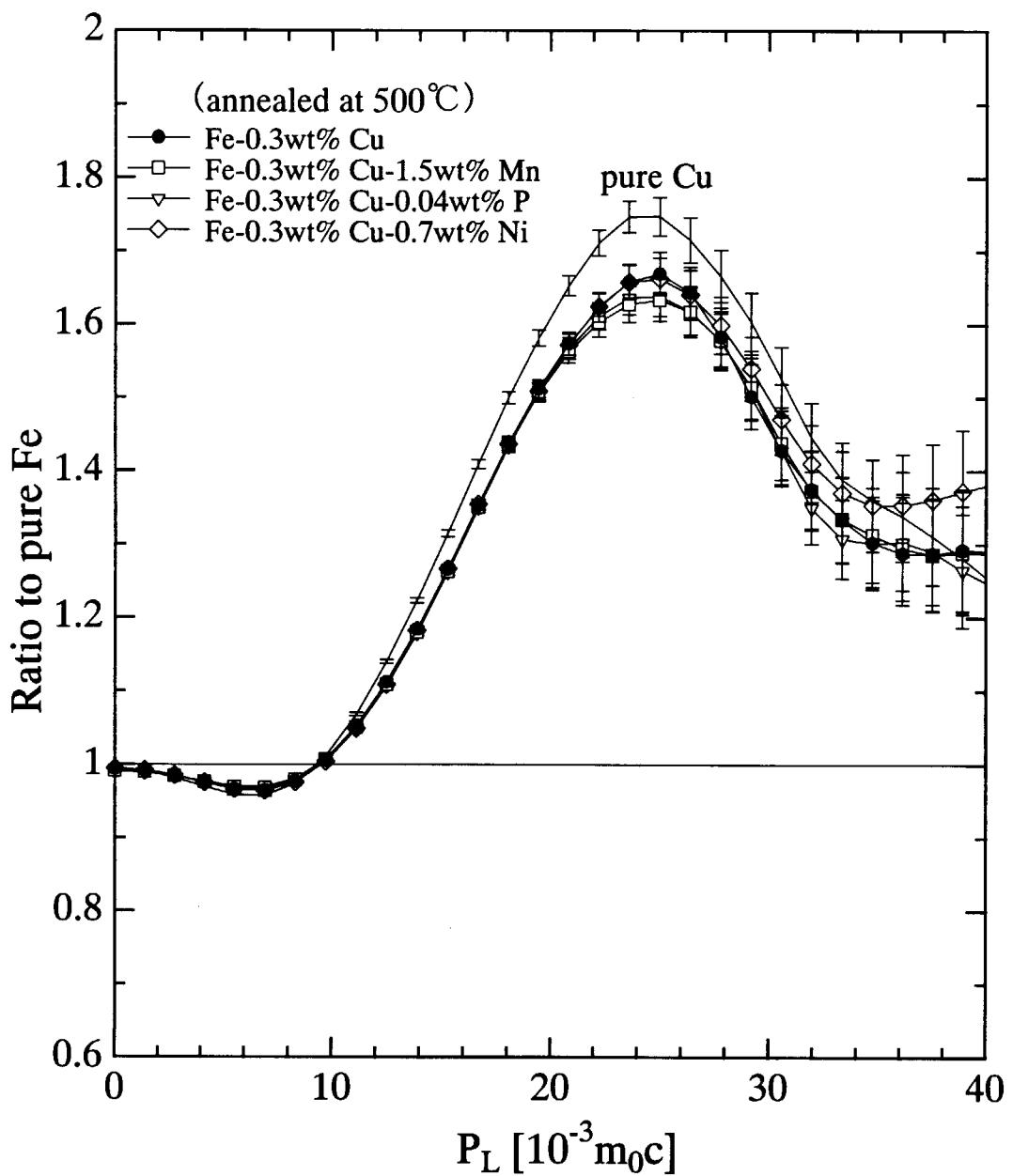


Fig.3.24 CDB ratio curves for Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P and Fe-Cu-Ni annealed at 500°C.

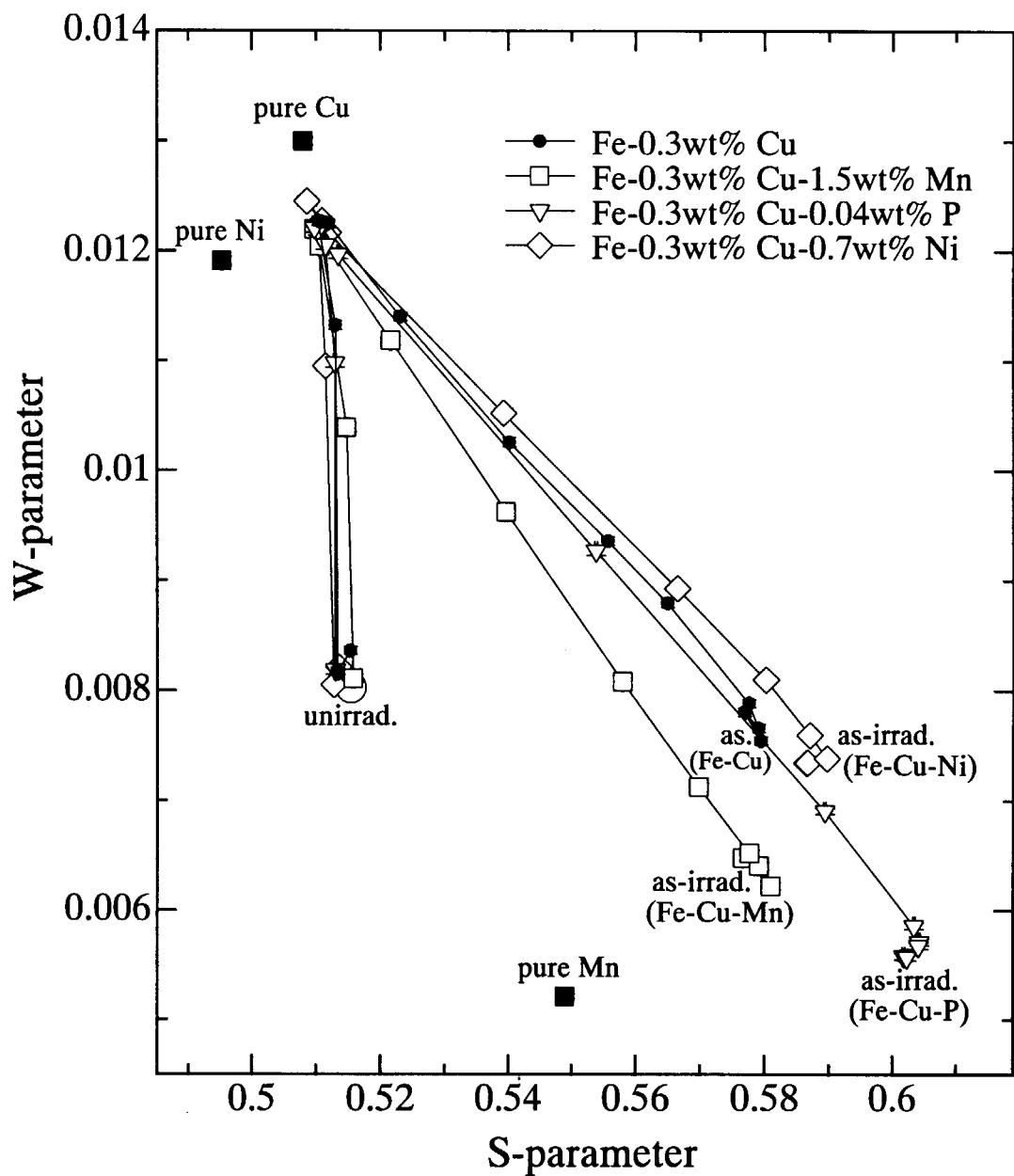


Fig.3.25 Isochronal annealing behavior of S-W correlation for neutron irradiated Fe-Cu, Fe-Cu-Mn, Fe-Cu-P and Fe-Cu-Ni.

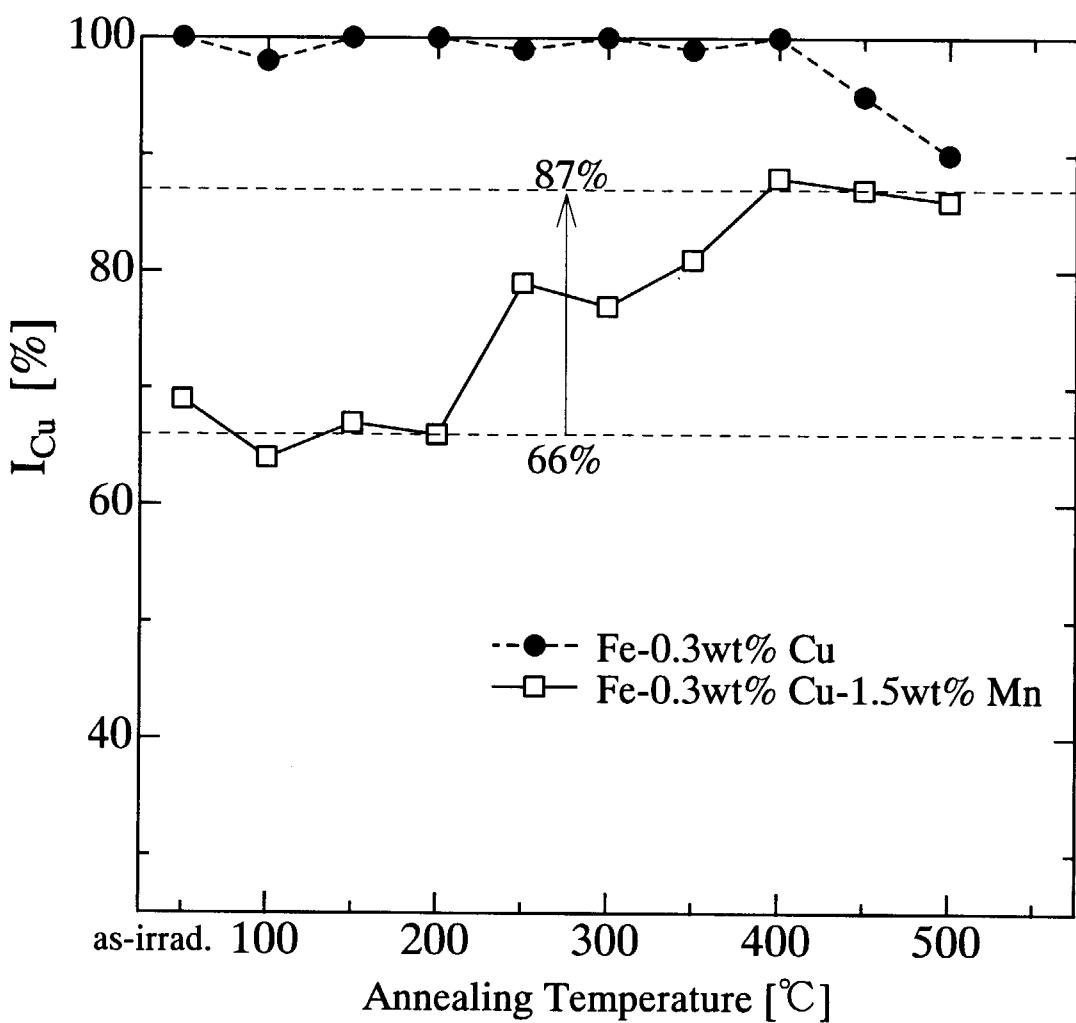


Fig.3.26 Isochronal annealing behavior of I_{Cu} for Fe-0.3wt%Cu-1.5wt%Mn.

3. 5 第3章のまとめ

空孔、Cu クラスター形成に及ぼす Cu 以外の元素の効果を調べるために、基準となる Fe-Cu 合金にそれぞれ Mn, P, Ni を添加した 3 元系モデル合金を中性子照射したものについて実験を行った。得られた結果をまとめると、次のようになる。

- 1) P,Ni について、ナノボイド形成促進効果が確認された。逆に Mn にはナノボイド形成の抑制効果が確認された。
- 2) P,Ni 添加試料については、照射により試料中に生じたナノボイドの周りは Cu 原子で覆われているものと考えられた。それに対して Mn 添加試料中に生じたナノボイドの周りには、Cu の他にも Mn がある程度結合している可能性が示唆された。
- 3) Fe-Cu 合金試料に Mn,P,Ni を添加しても、空孔型欠陥回復後には Cu 析出物が形成されるが、Cu 析出物中に添加元素は混入していないものと考えられた。
- 4) 空孔型欠陥回復後の陽電子消滅実験で得られた結果については、試料による差異は見られなかつたが、試料の硬化度合いには差異が見られ、基準となる 2 元系 Fe-Cu 合金試料の硬化度合いより、Mn, P, Ni を添加した 3 元系合金試料における試料の硬化度合いの方が小さいという結果が得られた。
- 5) Cu 析出物の完全消失温度はいずれの試料でも変化は見られず、650°Cにおける焼鈍で消失した。

4. 単結晶 Fe-Cu モデル合金の 2 次元角相関

Fe マトリックス中に埋め込まれた超微小 Cu 析出物は、マトリックスと整合な BCC-Cu ナノ粒子として存在することを述べてきたが、まだその直接の実験的証拠はなかった。このような証拠を得るには、Cu ナノ粒子の陽電子量子ドット閉じこめ現象を利用してナノ粒子の電子運動量分布とその異方性を調べてやればよい。またこのような埋め込みナノ粒子そのものの電子状態も興味深い対象である。

歪み焼鈍法によって Fe-1.0wt%Cu 単結晶を用意し、陽電子消滅 2 次元角相関 (Two Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation: 2D-ACAR) 実験を行った。825°C 4 時間保持の後、氷水中に焼き入れし、Cu 原子が BCC 鉄中過飽和に固溶した状態、その後 550°C で 6 分熱時効した状態の 2D-ACAR スペクトルを測定した。この熱時効処理によって、Cu 原子が集合体して、超微小 Cu 析出粒子が生じ、陽電子を完全にその内部に閉じこめる（陽電子量子ドット状態）。このような陽電子はその内部の電子（Cu の電子）とのみ消滅するので、超微小 Cu 析出粒子の原子的・電子的情報を伝えてくれる。このような量子ドット状態の陽電子は、その閉じこめ粒子のみの情報を排他的に伝えてくれるという特徴を持っている。この特徴は他の実験方法ではない特徴である。

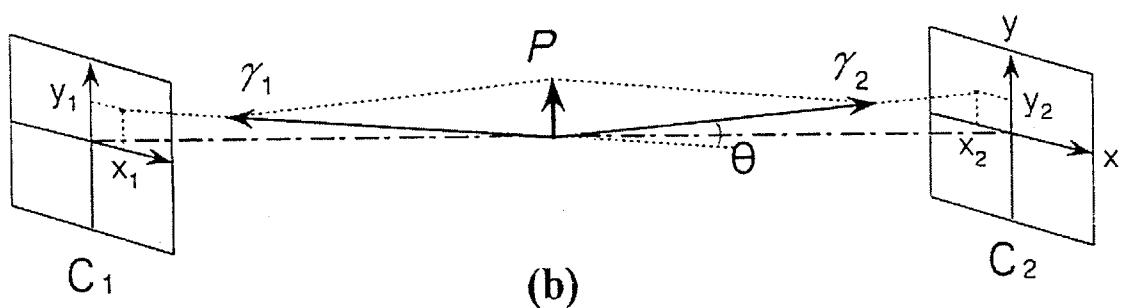
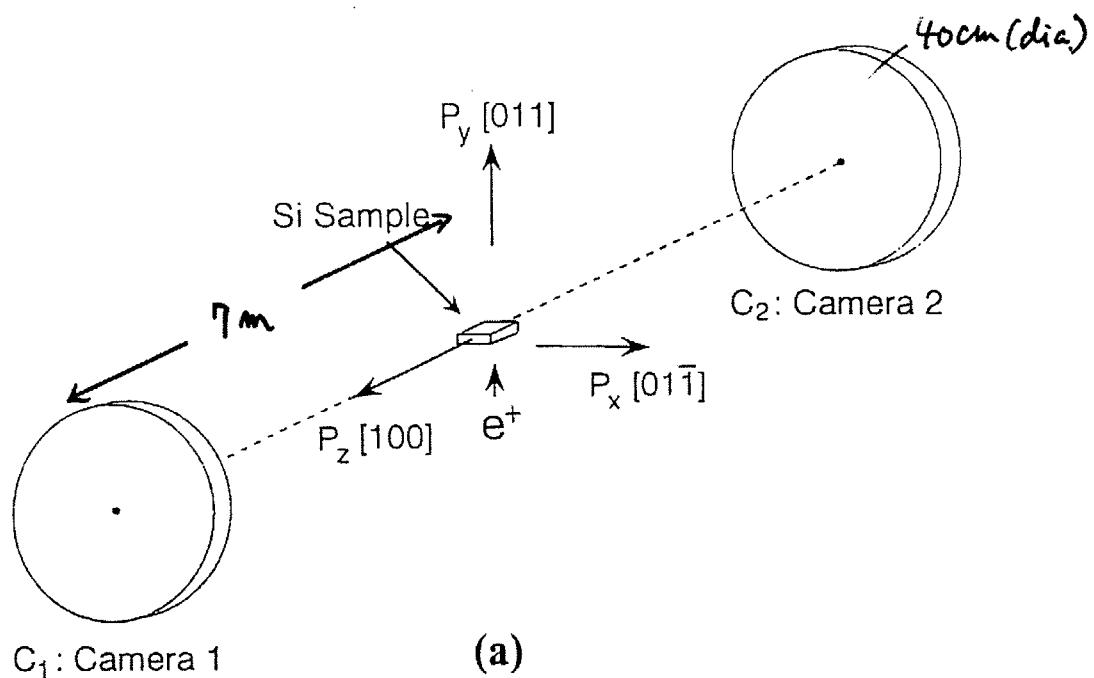
Fig. 4.1 に 2D-ACAR のセットアップ、相関角と陽電子・電子対の運動量（陽電子は十分熱化しており、その運動量は無視できる。従って実質的には電子運動量）の関係を示す。2D-ACAR 装置（無機材研千葉利信氏所有）は 2 台の Anger カメラを、試料からそれぞれ 7m 離して向かい合させ、両カメラに同時に消滅ガンマ線が検出されたときにその位置を記録するようになっている。

また Fig. 4.2 に運動量分布 $\rho(p)$ 、2D-ACAR スペクトル $N(p_x, p_y)$ とその異方性 $A(p_x, p_y)$ の関係を示す。異方性は 2D-ACAR スペクトルの円柱平均からの方位による差異（ずれ）を示し、運動量分布の詳細を見るのによく使われる。

Fig. 4.3 に急冷 Fe-1.0wt%Cu モデル合金単結晶の 2D-ACAR スペクトル（鳥瞰図）を示す。Fig. 4.4 に、純鉄(BCC)、超微小 Cu 析出物粒子、純銅(FCC)の 2D-ACAR スペクトルとその異方性の等高線図を示す。超微小 Cu 析出物粒子の異方性は、純鉄や純銅とは明らかに異なる。これは、超微小 Cu 析出物粒子が BCC 構造を取り、その構造特有の Fermi 面を持つことに由来する。

FCC-Cu (バルク) および BCC-Cu(ナノ粒子)の 2 次元角相関の異方性 (実験) とフェルミ面の FLAPW バンド計算の結果を Fig. 4.5 に示す。FCC、BCC 構造のそれぞれのフェルミ面の特徴的なネックと 2 次元角相関の異方性の対応が明確に認められる。これは、埋め込み Cu ナノ粒子が BCC 構造を持つことを示す直接の証拠である。

なお、以上の結果の詳細については Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 176402 において示されている。



$$p_x = mc\theta_x, \quad p_y = mc\theta_y$$

$$\theta_x = (x_1 + x_2)/L$$

$$\theta_y = (y_1 + y_2)/L$$

Fig. 4.1 Schematic diagram of 2D-ACAR.

3D-ACAR Momentum Distribution

$$\rho(\mathbf{p}) = \pi r_0^2 c \sum_j | \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi_+(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \gamma^{1/2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} |^2$$

“electron momentum distribution modulated by
 $\psi_+(\mathbf{r}) \gamma^{1/2}(\mathbf{r})$ ” *(sampled)*

$\psi_+(\mathbf{r})$: positron wave function
 $\psi_j(\mathbf{r})$: electron wave function
 $\gamma(\mathbf{r})$: enhancement factor

2D-ACAR

$$N(p_x, p_y) = \int \rho(\mathbf{p}) dp_z$$

1D-ACAR and Doppler Broadening

$$N(p_x) = \int \rho(\mathbf{p}) dp_z dp_y$$

Positron Lifetime

$$\tau = I/\lambda = \int \rho(\mathbf{p}) dp_z dp_y dp_x$$

Fig. 4.2(a) Definition of momentum distribution $\rho(\mathbf{p})$ and 2D-ACAR spectrum $N(p_x, p_y)$.

2D-ACAR Anisotropies

$$A(p_x, p_y) = N(p_x, p_y) - C(p_x, p_y),$$

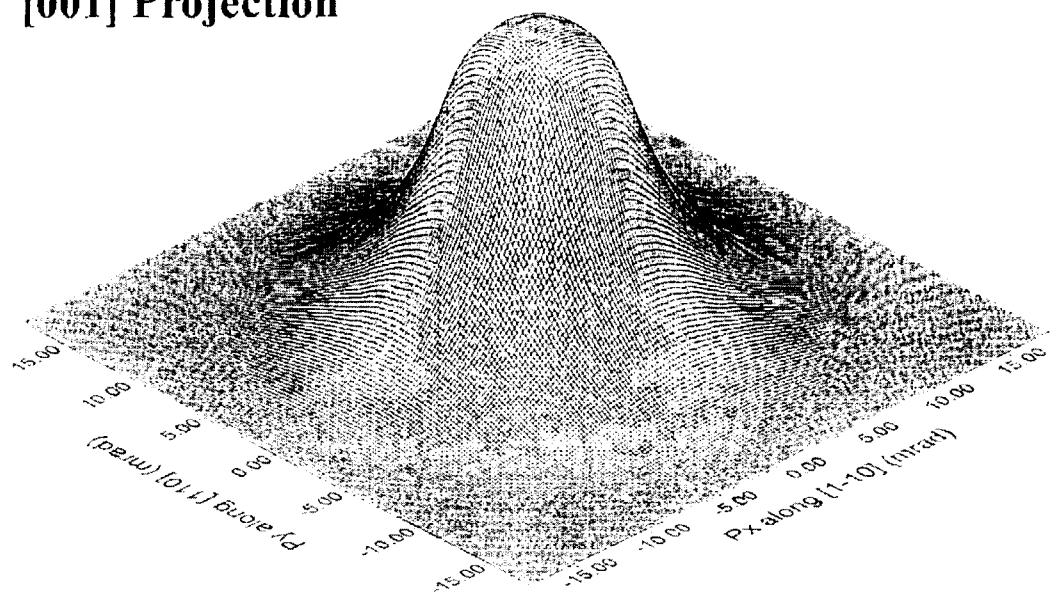
$$C(p_x, p_y) = (2\pi)^{-1} \int N(|\mathbf{p}_r|, \theta) d\theta.$$

Here, $C(p_x, p_y)$ is a smooth cylindrical average of 2D-ACAR distribution $N(p_x, p_y)$ and $|\mathbf{p}_r|^2 = p_x^2 + p_y^2$.

Fig. 4.2(b) Relationship between momentum distribution $\rho(\mathbf{p})$, 2D-ACAR spectrum $N(p_x, p_y)$ and its anisotropy $A(p_x, p_y)$.

Fe-1.0wt%Cu (As-Quenched)

[001] Projection



[1-10] Projection

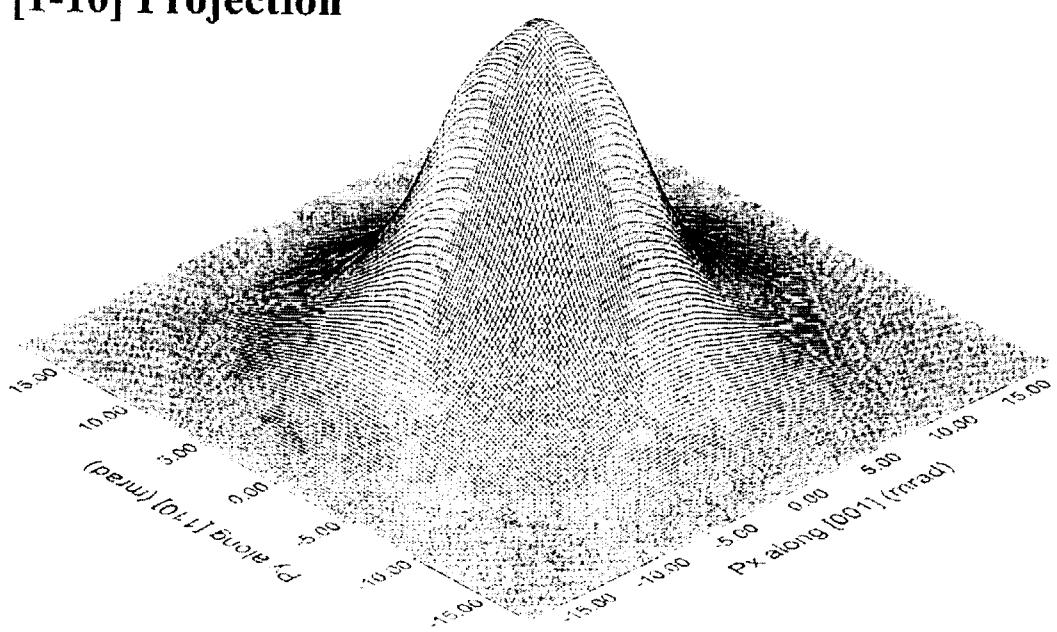


Fig. 4.3 2D-ACAR spectrum for as-quenched Fe-1.0wt%Cu model alloy single crystal (bird's-eye view).

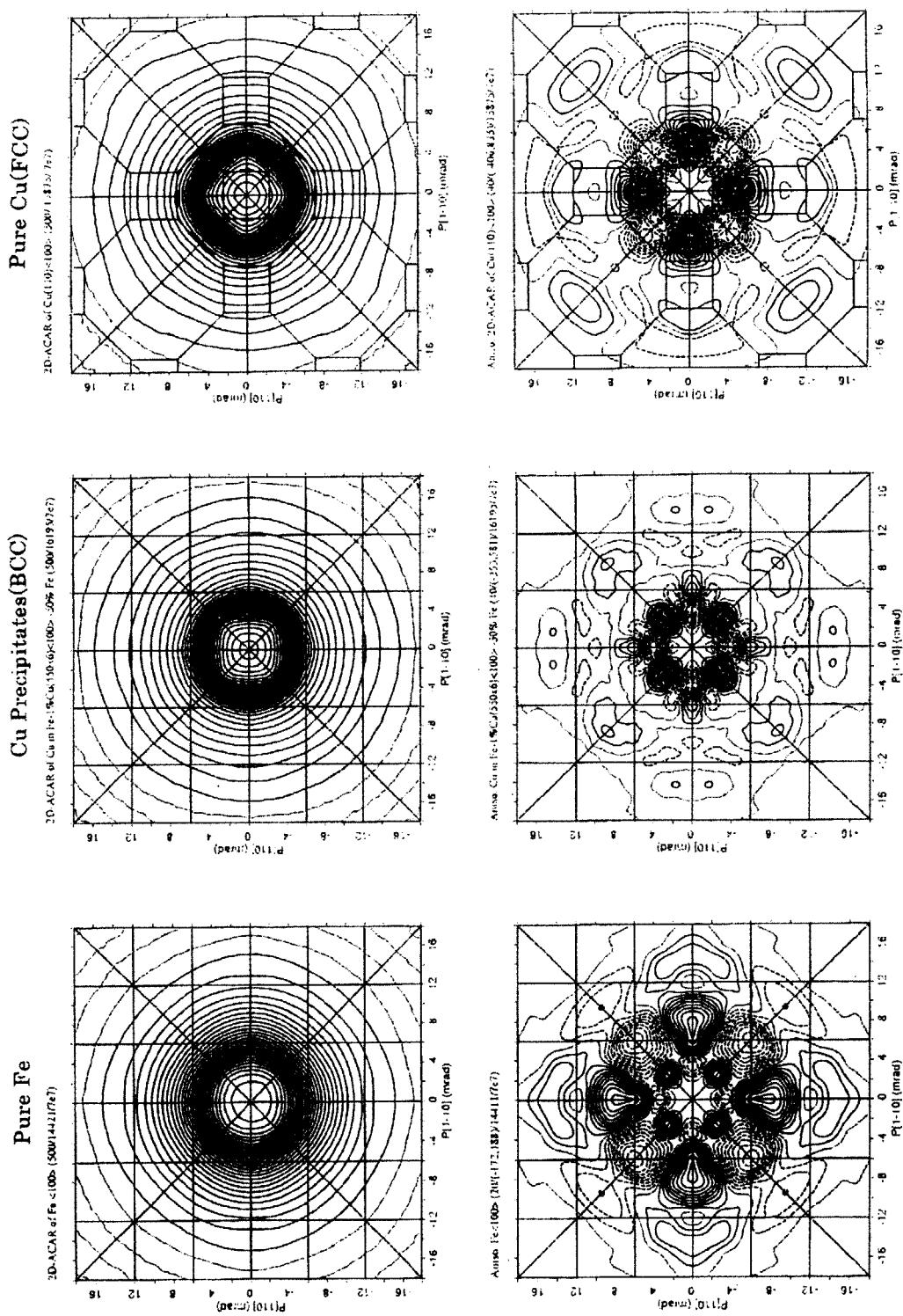


Fig. 4.4 2D-ACAR spectra and their anisotropies for pure Fe (BCC), ultrafine Cu precipitates and pure Cu (FCC).

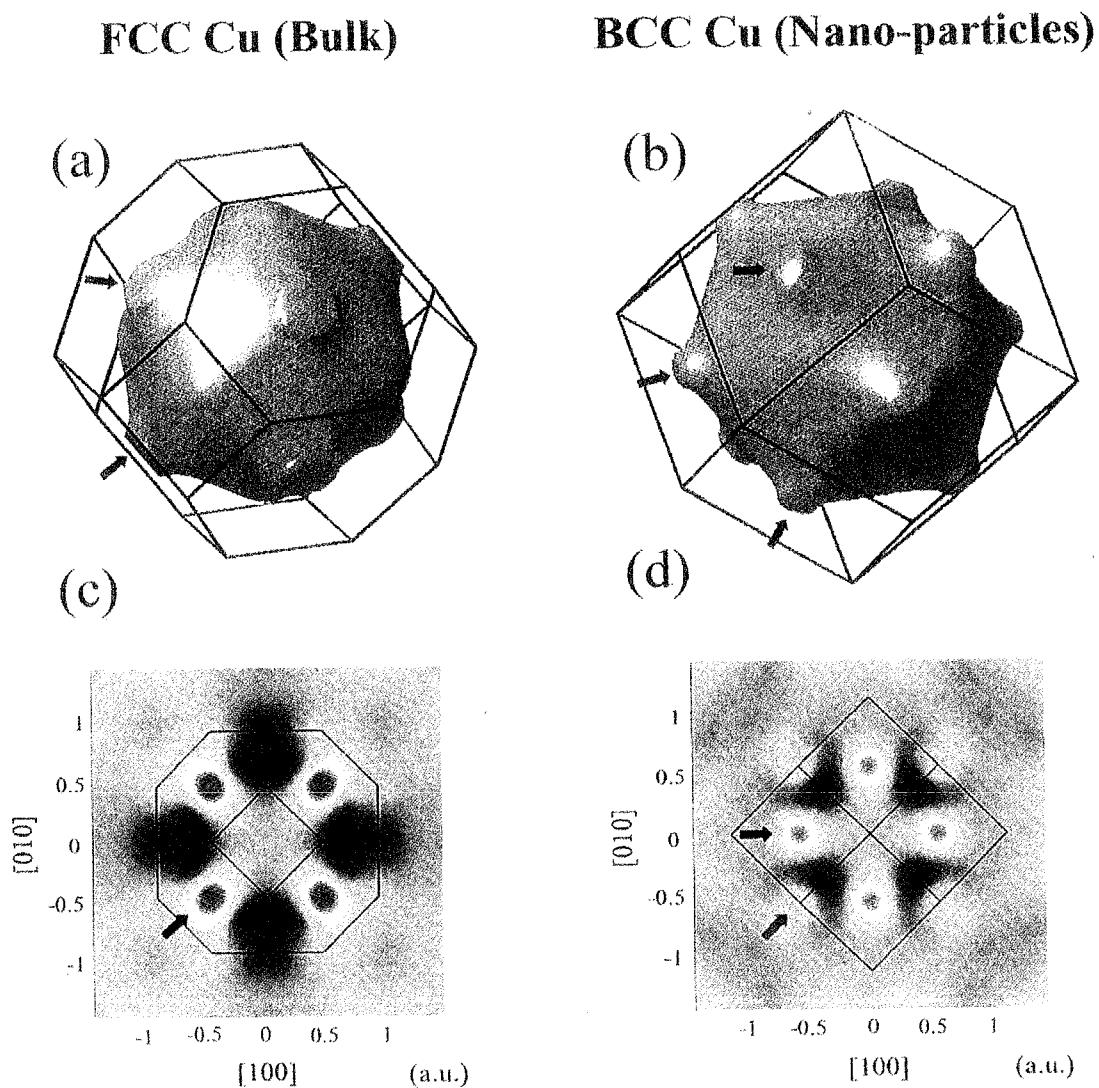


Fig. 4.5 Anisotropies of 2D-ACAR spectra (experiment) for (a) FCC-Cu (bulk) and (b) BCC-Cu (nano-particle), and Fermi surface obtained by FLAPW calculations.

5. Fe-Cu モデル合金中の陽電子状態に関する理論計算

5. 1 自由原子重畠法による Fe 中 Cu 析出物の陽電子捕獲

以上のように Fe マトリックス中の超微小 Cu 析出物が高い陽電子親和性を示し、敏感に陽電子を捕獲することが分かったが、どの程度の大きさの Cu 集合体が生じたときに陽電子を捉えることが出来るかの理論的解明が必要となる。従来、原子空孔やその集合体である（ナノ）ボイドなど原子の抜けた空孔型欠陥に、正電荷を持つ陽電子が完全に閉じこめられることは、良く知られているが、Fe マトリックス中で空孔を含まない Cu 原子集合体が陽電子を敏感に、かつ完全に陽電子を閉じこめることを、理論的にも検証しなければならない。ここではそのための最も単純な方法である自由原子重畠法を用いた理論計算を行った。この方法は、固体の電子構造を考慮に入れず自由原子を格子点に並べるという単純な方法ではあるが、陽電子寿命や陽電子密度の大略についてより高度な理論計算と良く一致する結果を、従って陽電子寿命実験結果とも良く一致する結果を与えることが知られている。ただしこの方法では、バンド構造を考慮に入れていないので、陽電子・電子運動量分布については当然良い結果は得られない。Fe やその合金の運動量分布まで良い結果を得るには、次節で紹介する FLAPW などの方法を採用しなければならない。また現時点では固溶元素原子の周りの原子の緩和や Fe 原子からの電荷移動も考慮していない。これらは今後の課題である。

Fig. 5.1.1 に計算方法のフローチャートを示す。Fe の結晶構造格子位置 (1024 個の格子位置からなるスーパー・セル) に自由原子をならべ、電荷密度と陽電子に対するポテンシャルを構築し、局所密度近似 (LDA : Local Density Approximation) のもとで陽電子・電子の 2 成分密度汎関数法 (TCDF : Two Component Density Functional) によって相関ポテンシャルを定め、陽電子に対するポテンシャルを決める。このポテンシャルのもとでシュレディンガー方程式を解き、陽電子の波動関数、密度を求め、陽電子の周りで電子密度が増大する因子 (Enhancement Factor) を考慮して陽電子消滅特性を計算する。

Fig. 5.1.2 に、スーパー・セルの中心の 1 つの Fe 原子を異種元素原子で置き換えた場合の陽電子密度 ((111) 方向の直線上) を示す (1a.u. は 0.0529nm)。最下段の黒丸は鉄原子を、x 印の入った丸は異種原子を表す。Al、Si および Sc から Zn まで周期律表で同じ行に並ぶ元素について計算を行った。陽電子は正の電荷を持つことから、格子間位置に高い存在確率を持つ。Al、Si および Sc から Mn までの固溶原子の周りの陽電子密度は Fe 原子の周りよりもむしろ低い。一方 Co、Ni、Cu および Zn 原子の周りの陽電子密度は高くなっている。特に Cu 原子の周りでは陽電子密度がかなり高くなっている。しかしながら陽電子は孤立固溶元素原子の周りに局在することはなく、その波動関数は結晶全体に広がっている。

次ぎにスーパー・セルのうちの 9 個の Fe 原子 (BCC ユニットセルを構成する 9 個の Fe 原子) を固溶元素で置き換えた場合の結果を Fig. 5.1.3 に示す。Fig. 5.1.2 の孤立固溶原子の場合と同様、Al、Si および Sc から Mn までの固溶原子集合体での陽電子密度は周囲よりも低い。一方 Co 原子集合体では密度が高くなっている。さらに Ni、Cu および Zn 原子集合体では陽電子はそこに局在、すなわち捕獲されている。特に Cu 原子集合体での陽電子の局在は著しい (陽電子密度のスケールに注意されたい)。

孤立固溶元素原子、9 個の固溶元素集合体の陽電子捕獲エネルギーを求めるため、スーパー・セル中の陽電子固有エネルギーを求めた。その結果を Fig. 5.1.4 に示す。9 個の Cu 原子の集合体 Cu9 では純 Fe の場合に比べて約 2.5eV 低いことから、Cu9 は十分陽電子を捕獲できると考えられる。但し、陽電子を捕獲することは出来ても、陽電子は Cu9 のすぐ隣の Fe 原子とも波動関数の重なりを持っており、ある程度 Fe の内殻電子と消滅すると予想される。

Fe マトリックス中の種々の Cu 原子集合体 (Cu1~Cu169) について計算を行った。Cu1 から

Cu15までの集合体のCu原子配置をFig. 5.1.5に示す（なおCu15については上下の2個のCu原子は省略されている）。Cu5については平面状((110)面上)および(100)面上4個、体心1個の場合について計算した(Fig. 5.1.6)。面上の集合体の場合、陽電子の局在は起こっていない。しかし(100)面上4個、体心1個の集合体であるCu5で陽電子の局在が起こること分かる。さらに大きな集合体では局在の度合いが著しくなる。Cu9、Cu15(半径0.3nm)ではある程度陽電子と周りのFe原子の電子との消滅も起こるが、Cu59(半径0.5nm)、Cu169(半径0.8nm)では、陽電子と周りのFe原子との重なりも殆どない。従って実験で完全にCuに等しいCDB曲線が得られるのはCu59(半径0.5nm)程度の析出物が起こった時と予想される。Fig. 5.1.7にCu1~Cu169のCu原子集合体が存在する場合の陽電子密度鳥瞰図((110)面上)を示す。陽電子密度の空間分布の大略が理解できる。

Free Atom Superposition Method

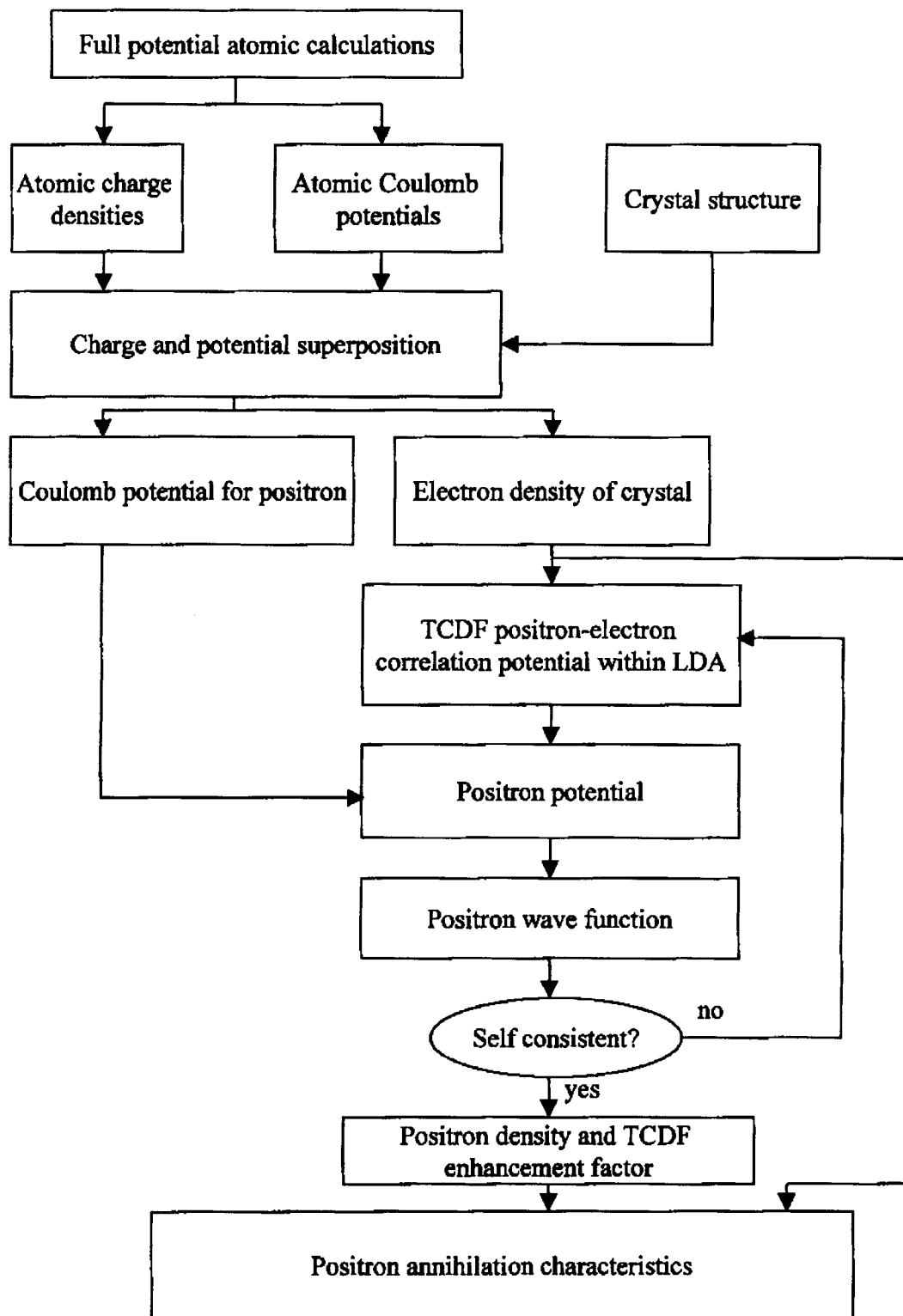


Fig. 5.1.1 Flowchart of calculation method.

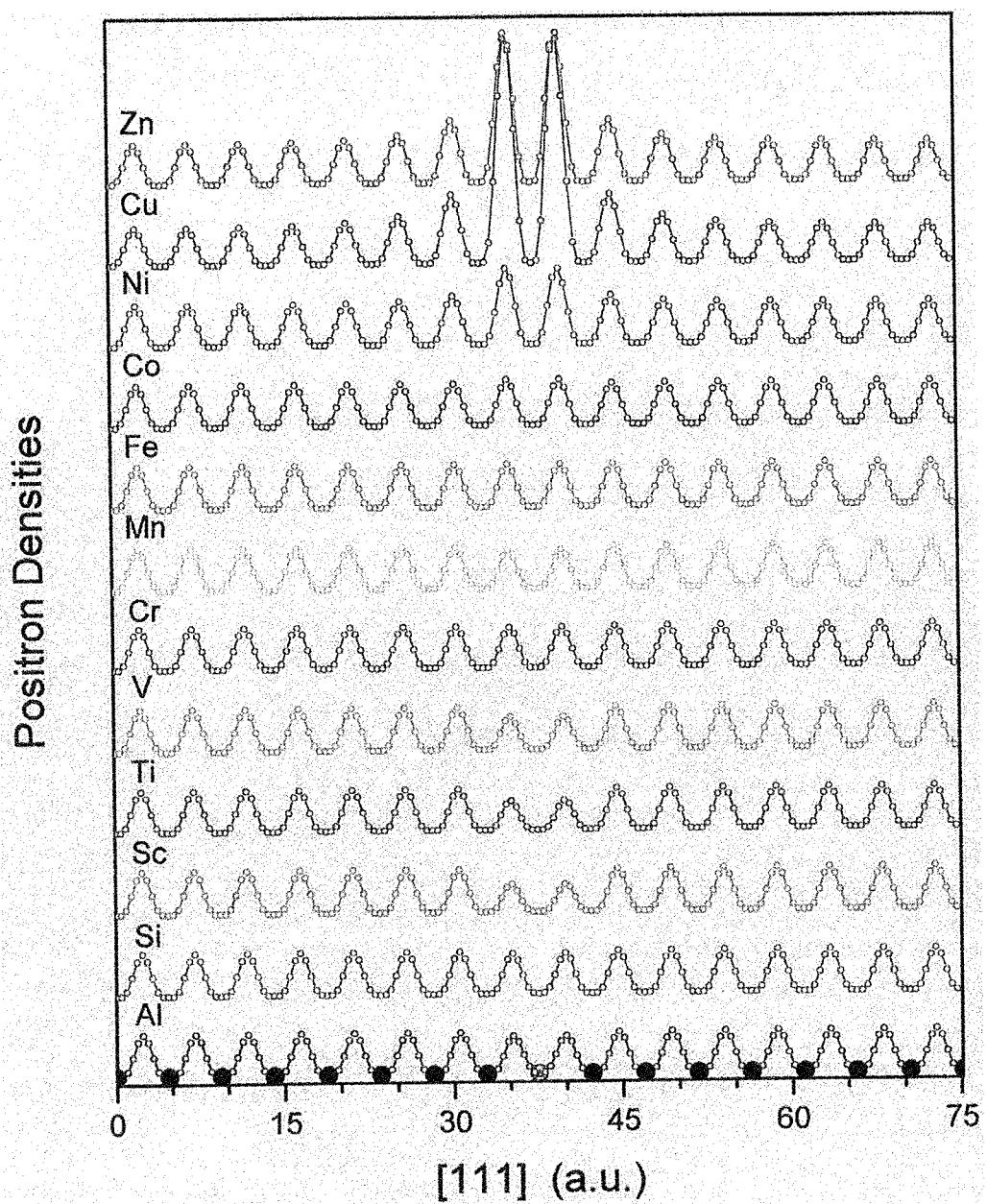


Fig. 5.1.2 Positron density along (111) direction in Fe super-cell. An Fe atom at the center is replaced by different elemental atoms. (1a.u. = 0.0529nm).

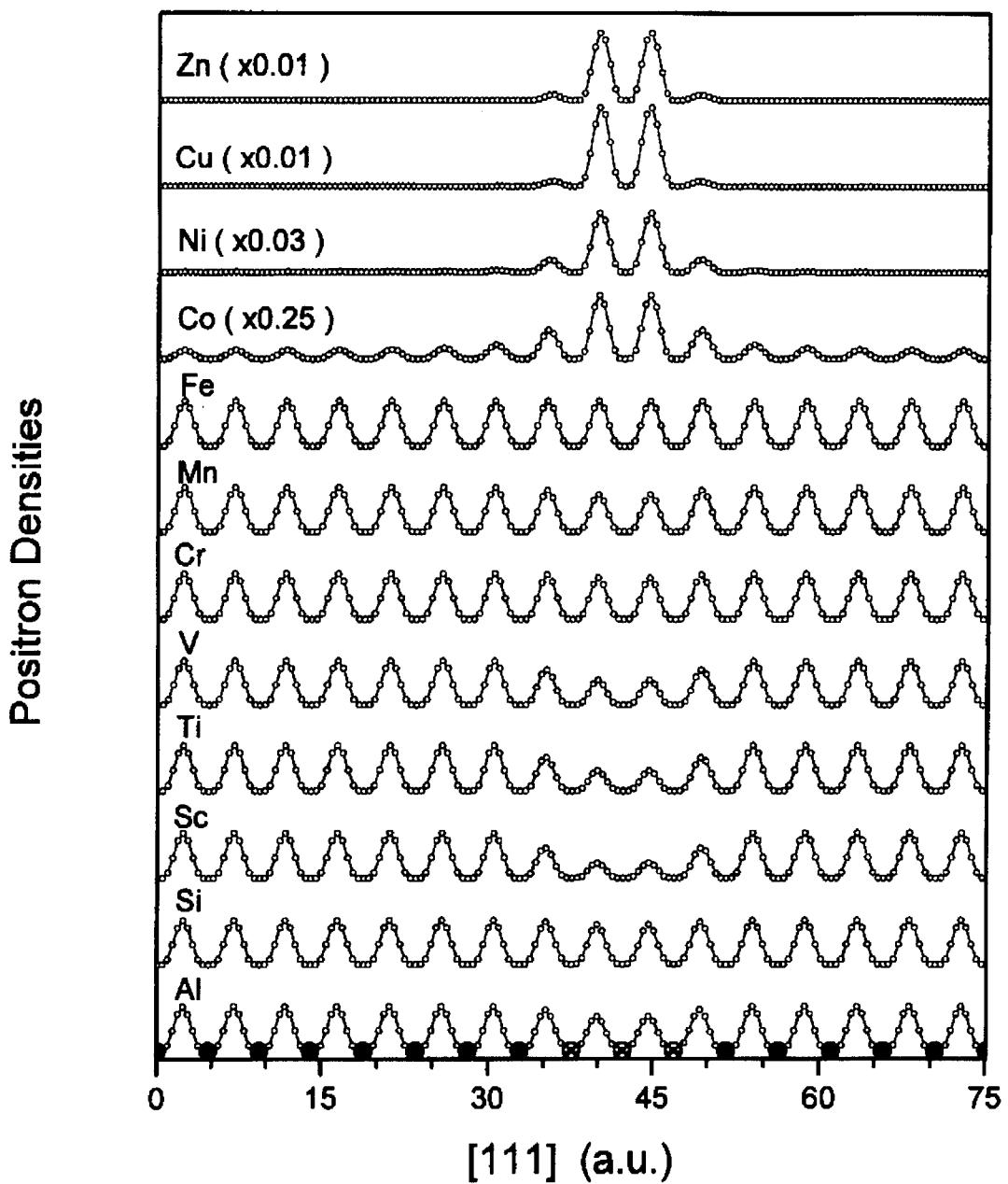


Fig. 5.1.3 Positron density along (111) direction in Fe super-cell. 9 Fe atoms, which consist of a unit cell of BCC lattice, are replaced by different elemental atoms. (1a.u. = 0.0529nm).

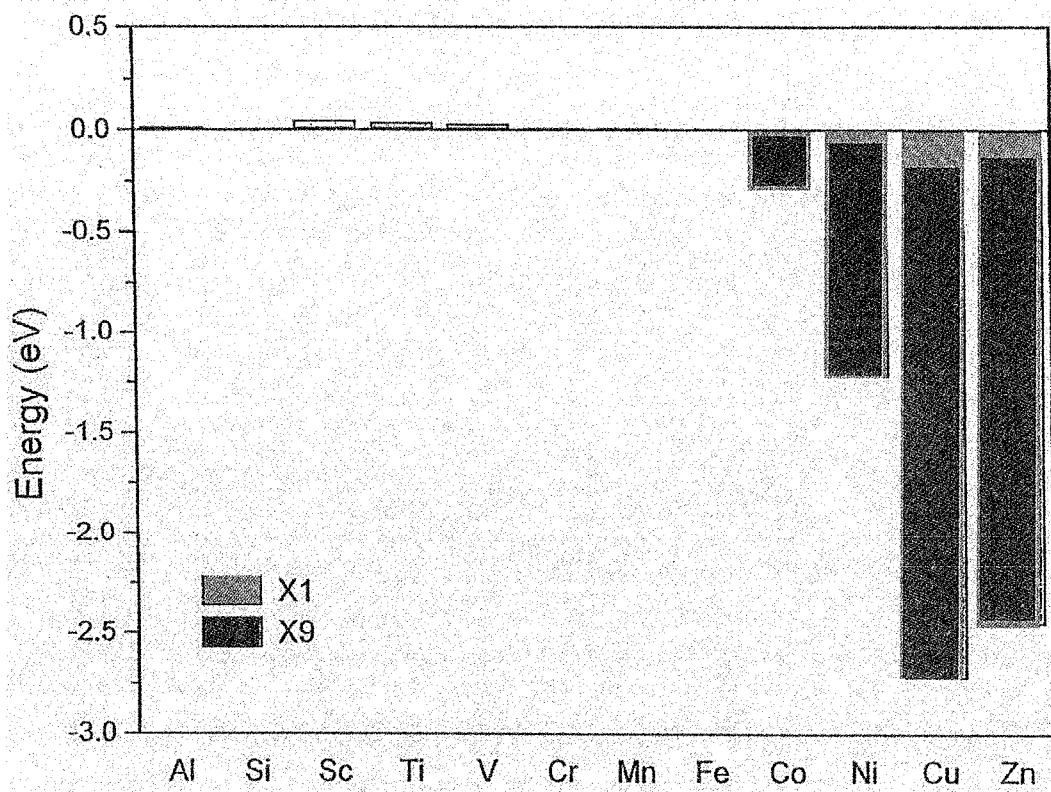


Fig. 5.1.4 Positron binding energy for isolated solutes atom and solute clusters of 9 atoms.

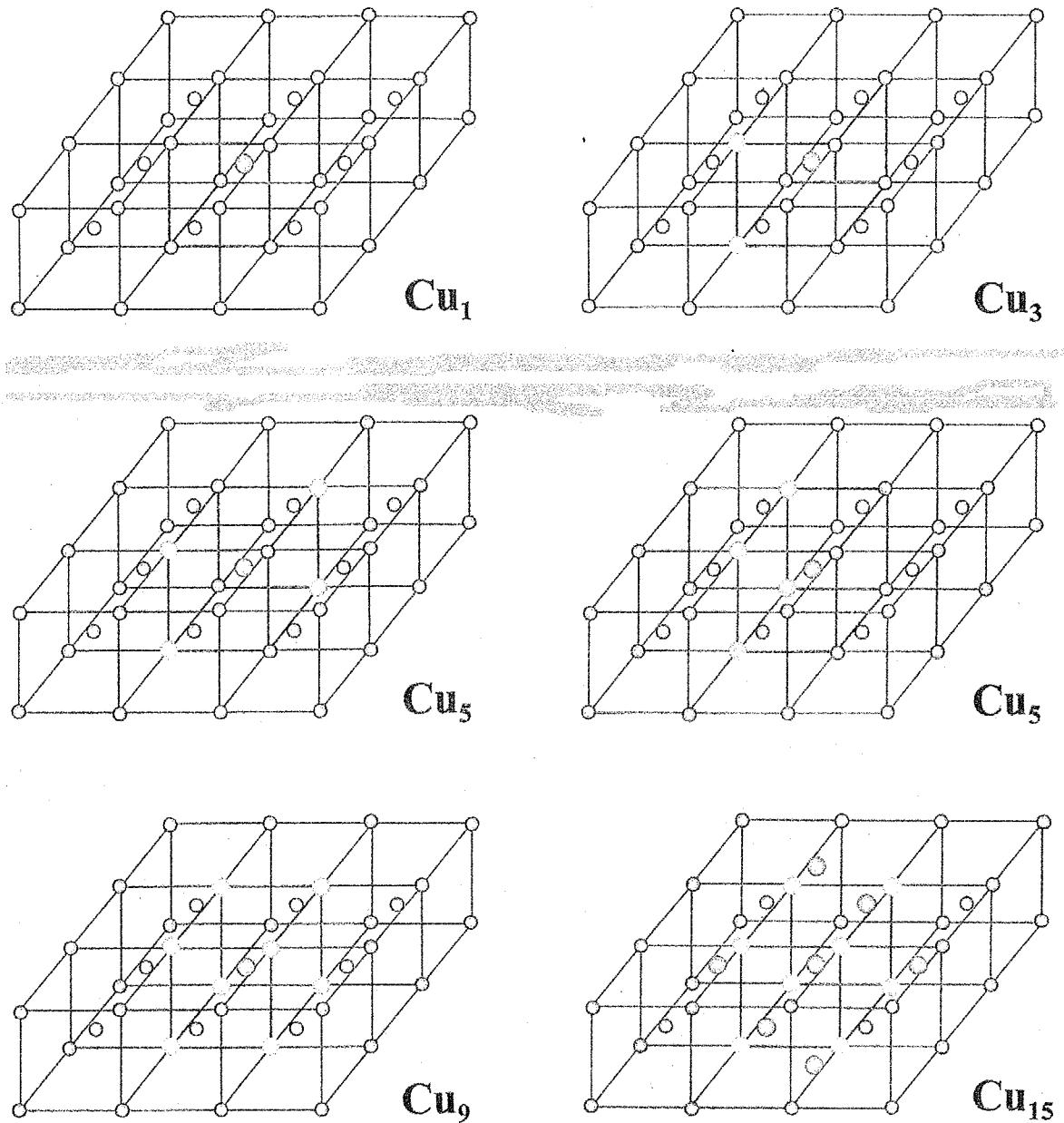


Fig. 5.1.5 Cu aggregations (Cu₁~Cu₁₅) in Fe matrix.

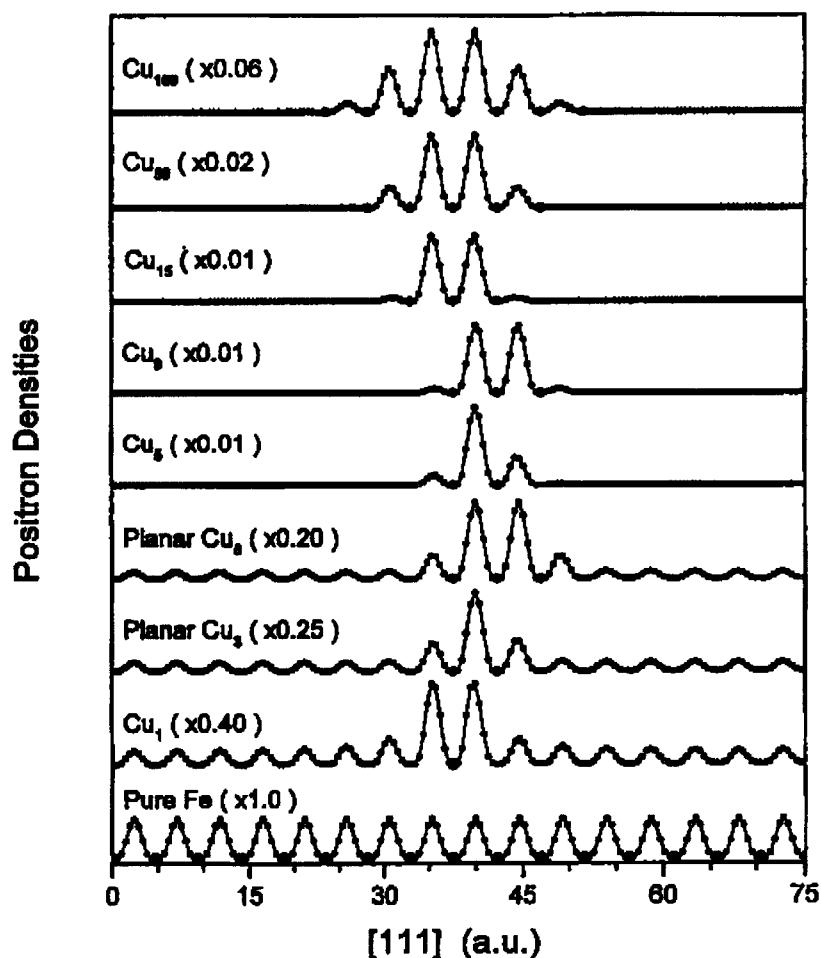
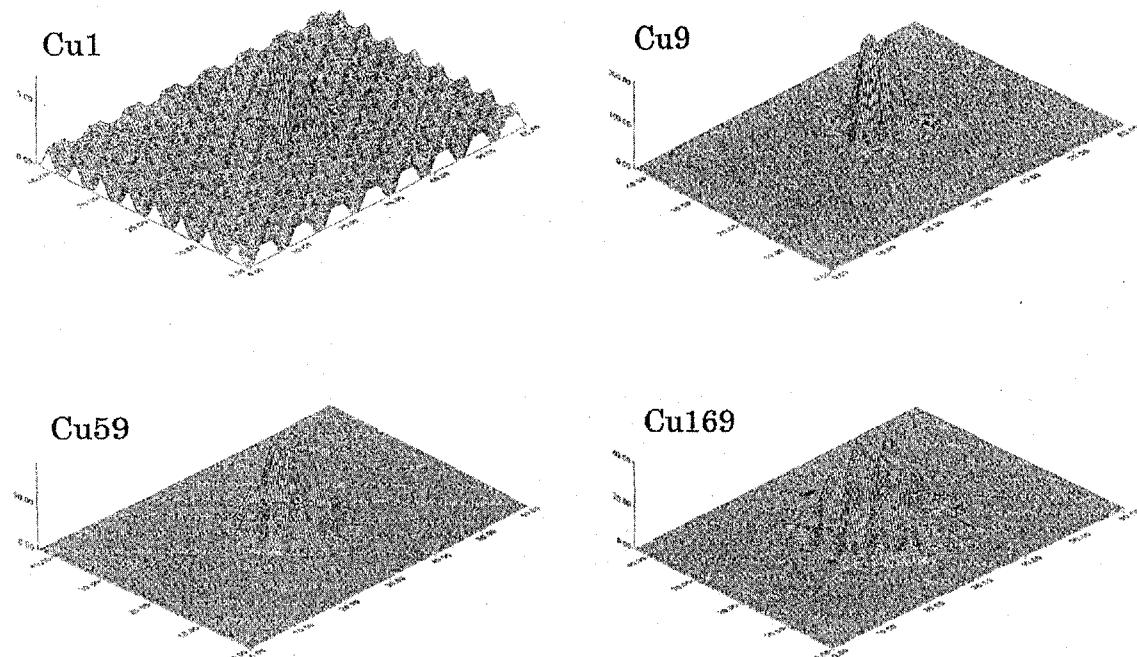


Fig. 5.1.6 Positron density along (111) direction in Fe super-cell. Fe atoms are replaced by Cu atoms ($\text{Cu}_1 \sim \text{Cu}_{169}$). For Cu_5 , planar type (5 atoms on (110) surface) and non-planer (4 atoms on (100) surface and 1 atom at the body center).

Positron Density in Fe-Cu Alloys:

(110) Plane, 1024 - Site Supercells



④ Fig. 1-7 $Fe_{1024-x} - Cu_x$ 中の陽電子密度.

Fig. 5.1.7 Positron density (a bird's-eye view) on (110) surface for Cu₁~Cu₁₆₉.

5. 2 擬ポテンシャル第一原理計算

次に、偽ポテンシャル・ベースの第一原理計算法によって、鉄中の単空孔 (V_1) および単空孔-Cu複合体($V_1\text{-Cu}$)に捕獲された陽電子寿命を計算した。その結果を Tab. 5.2.1 に示す。他の理論計算方法によって求められた結果も併せて示す。我々の方法で求めたバルク完全結晶 Fe の陽電子寿命は 106ps である。この結果は実験結果と非常に良く一致しており、陽電子寿命の理論計算法としてこの方法が優れていることが分かる。また V_1 に比べて $V_1\text{-Cu}$ の陽電子寿命値が 5ps 程度短いことが分かる。次に、この方法によって求めた(110)面での電子、陽電子密度を Fig. 5.2.1 に示す。純 Fe の場合に比べて、陽電子は Cu 原子の周りに引き寄せられている傾向を示している。

Table 5.2.1 Calculated positron lifetime in monovacancy (V_1) in Fe and monovacancy-Cu complex ($V_1\text{-Cu}$).

Calculated positron lifetimes (ps) for bulk and single vacancy of Fe

	bulk	V_1	method
Puska-Nieminen (1983)	110	190	AT-SUP
Kuramoto et al. (1996)	110	178	AT-SUP
		176 (relaxed)	AT-SUP
		168 ($V_1\text{-Cu}$)	AT-SUP
Korhonen et al. (1996)	100	181*, 179	LMTO-ASA
	99	182	FP-LMTO
	102	178	AT-SUP
Present calculation	106	170*	PW
		165° ($V_1\text{-Cu}$)	PW

AT-SUP: atomic superposition method

LMTO-ASA: linear muffin-tin orbital method within the atomic sphere approximation

FP-LMTO: full-potential linear muffin-tin orbital method

PW: pseudo-potential plane wave method

* two-component local-density-functional theory

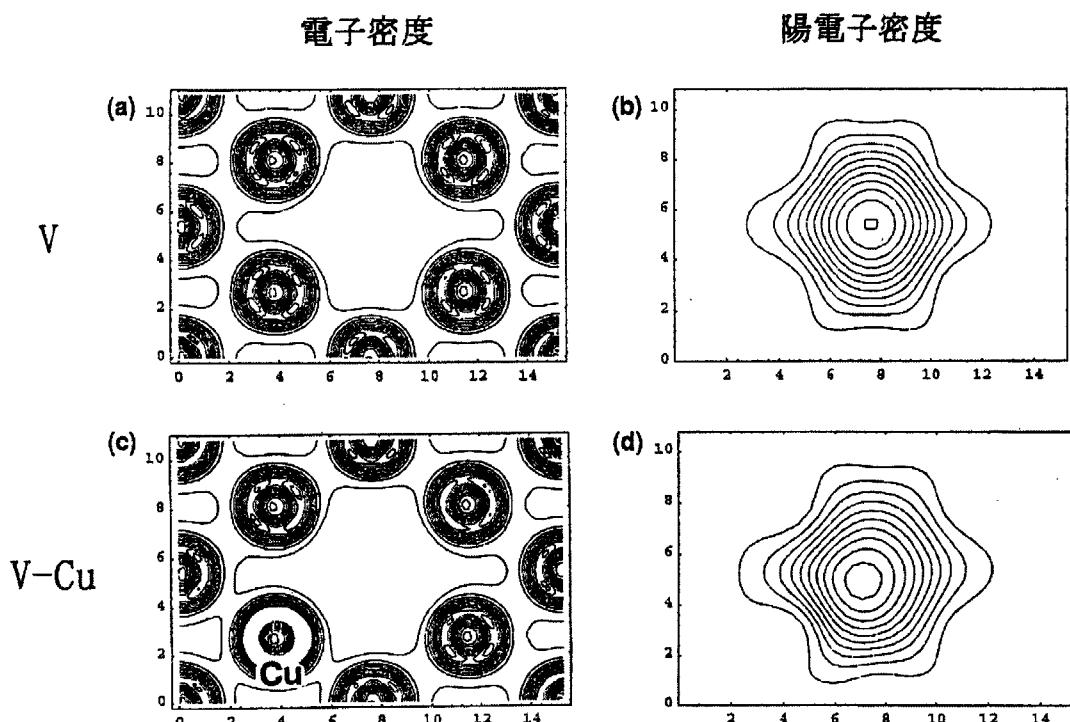


Fig. 5.2.1 Electron and positron density on (110) surface at monovacancy (V_1) in Fe and monovacancy-Cu complex ($V_1\text{-Cu}$) by pseudopotential-base first principles calculations.

5. 3 FLAPW 法による全電子運動量分布理論計算

上記の擬ポテンシャル第一原理計算は、簡便ではあるもののどうしても波動関数の平面波展開近似に頼っており、内殻電子の寄与が主となる高運動量領域を含む広い範囲の運動量分布を与える同時計数ドップラーブロードニング(CDB)曲線などを扱うには適当でない。そこで我々は、伝導電子(価電子)のみならず内殻電子をもより正しく扱えると定評のある完全ポテンシャル線形化増強平面波(FLAPW)法バンド計算スキームを採用した。勿論我々の目的には、全電子のみならず陽電子を入れ込んだ計算法を開発する必要がある。そこで先ず、簡単な系として Si 結晶およびその空孔や空孔と酸素不純物複合体を対象として計算手法の開発を行った。

Fig. 5.3.1 に FLAPW(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)法によって求めた Si 結晶の 3s、3p 価電子および陽電子の波動関数を示す。価電子の波動関数はマッフィンテイン内で急激な変化を示していること、格子間領域では緩やかな変化をしていることが分かる。Fig. 5.3.2(a) に Si 結晶の CDB 理論曲線を示す。内殻の 2s、2p 電子の寄与もよく分かる。 $10 \times 10^{-3} \text{mc}$ 以上の運動量領域では、これら内殻電子の寄与が大きいことが分かる。理論計算曲線(Fig. 5.3.2(a))に CDB 測定の分解能を畳み込んだ結果と実験との比較を Fig. 5.3.2(b) に示す。実験と理論の一一致は非常に良い。この結果は本研究の FLAPW 計算法が優れていることを示す。

Si についての結果が非常に良かったので、この FLAPW 法を Cu および Fe に拡張した。これら遷移金属や貴金属は d 電子を多数持っていることから Si の場合に比べて計算が困難である。Fig. 5.3.3, Fig. 5.3.4 にそれぞれ純 Cu、純 Fe の計算結果を示す。Si の場合と異なり、3s、4d の伝導電子(バンド電子)の運動量分布が高い運動量領域まで広がっていることが分かる。バンド電子と内殻電子の成分比が逆転するのはおおよそ $25 \times 10^{-3} \text{mc}$ の運動量である。理論曲線に実験の分解能を畳み込んで、実験結果と比較した結果でも、両者の一致は非常によろしい。このことは我々の方法はこれらの金属にも良く適用できることを示している。

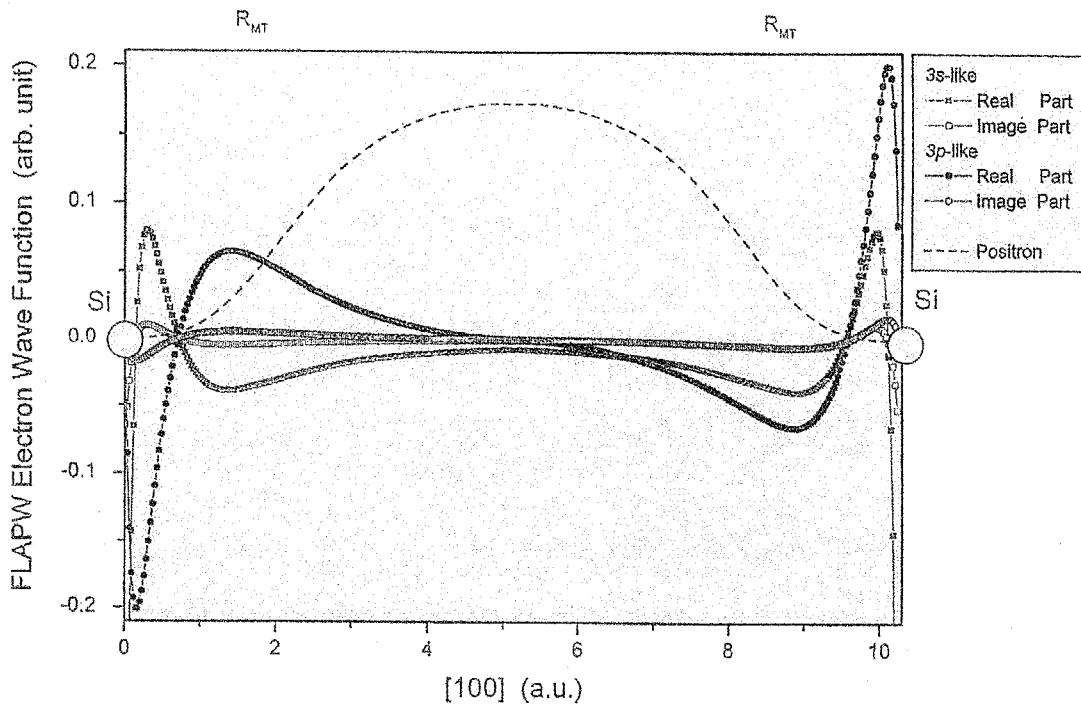


Fig. 5.3.1 Wave functions of 3s and 3p valence electrons and positron in Si calculated by FLAPW method.

Coincidence Doppler broadening for Si crystal

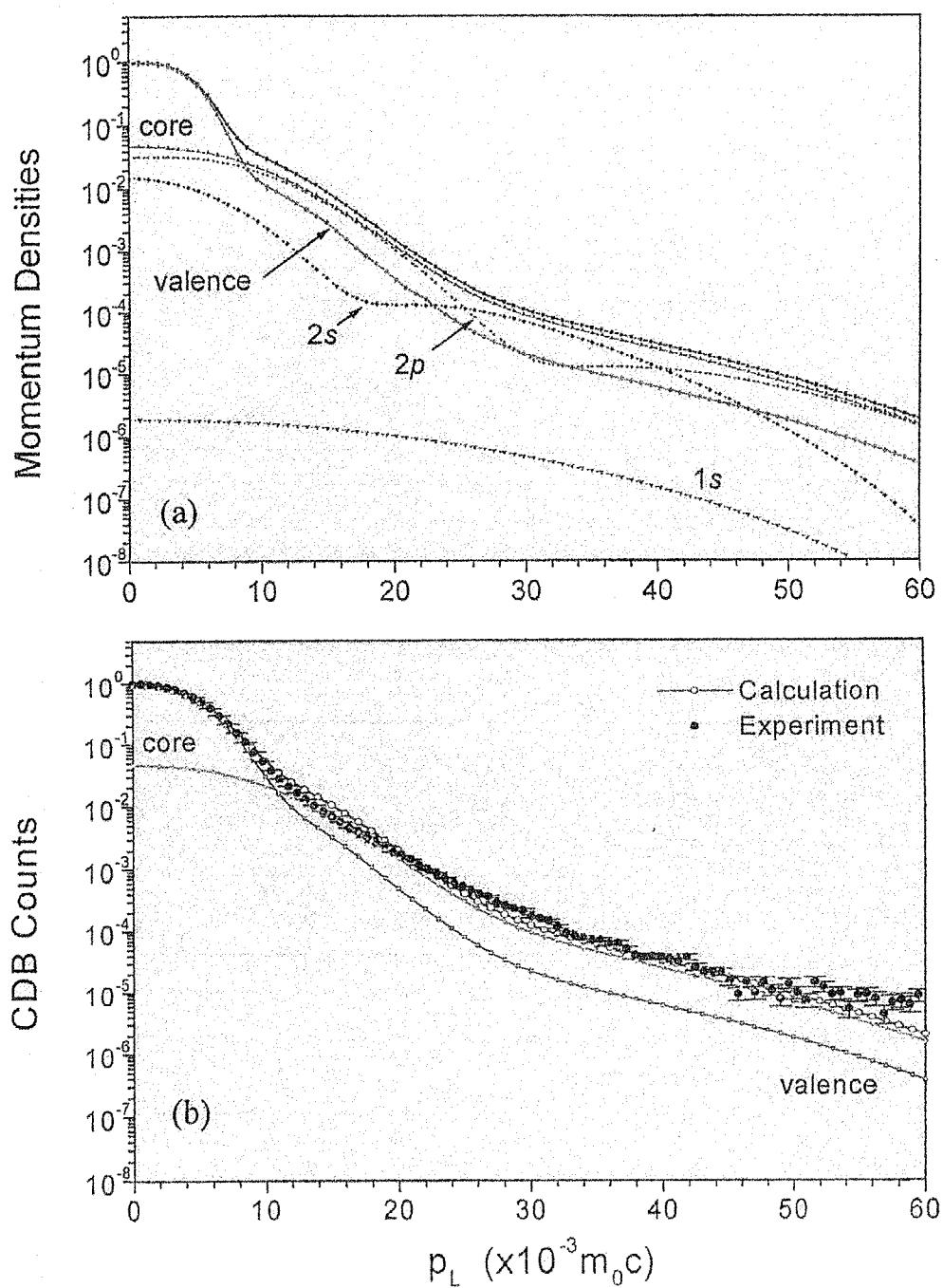


Fig. 5.3.2 CDB curves for Si (a) theory and (b) experiment

Coincidence Doppler Broadening for Cu

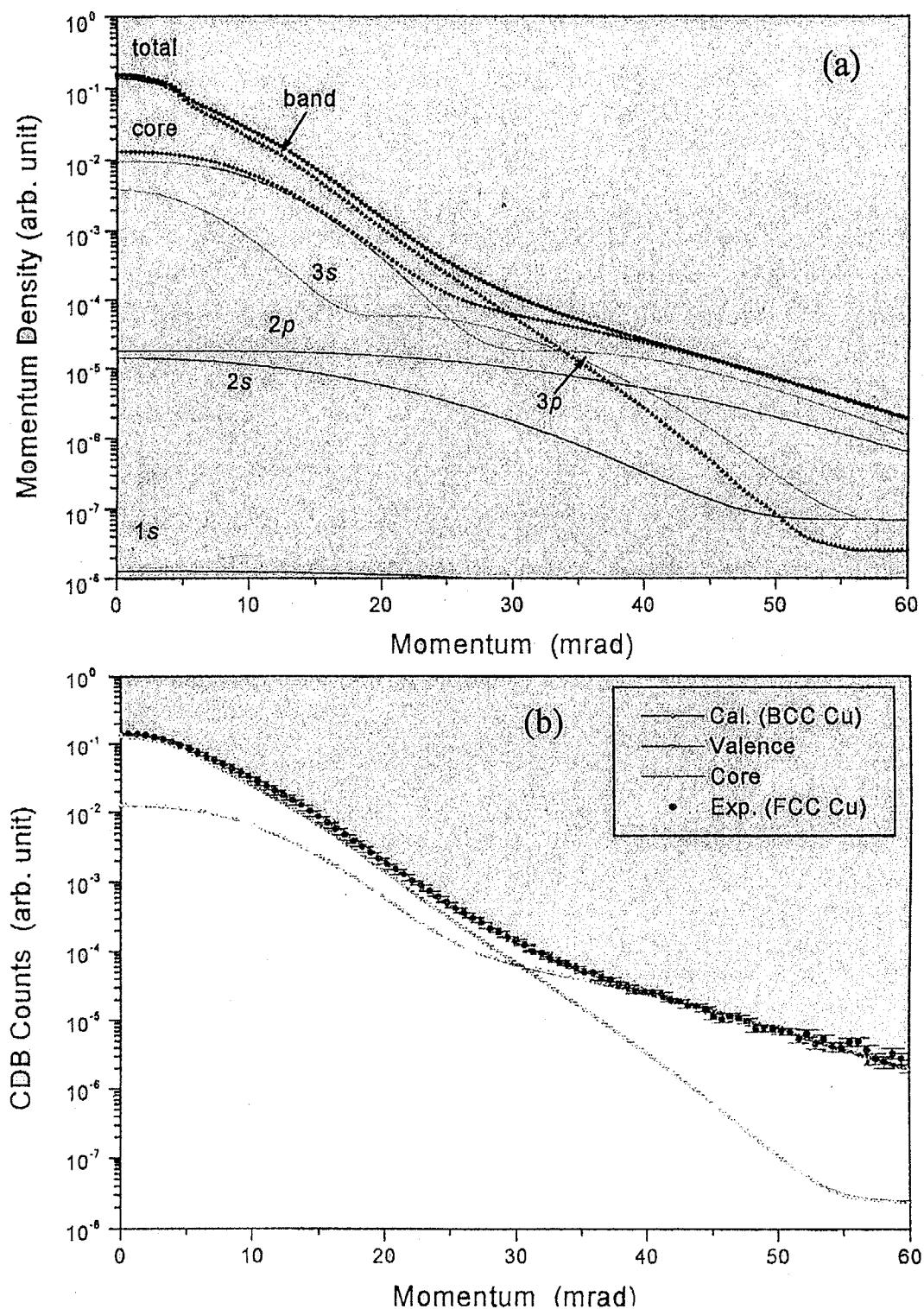


Fig. 5.3.3 CDB curves for Cu (theory and experiment).

Coincidence Doppler Broadening for Fe

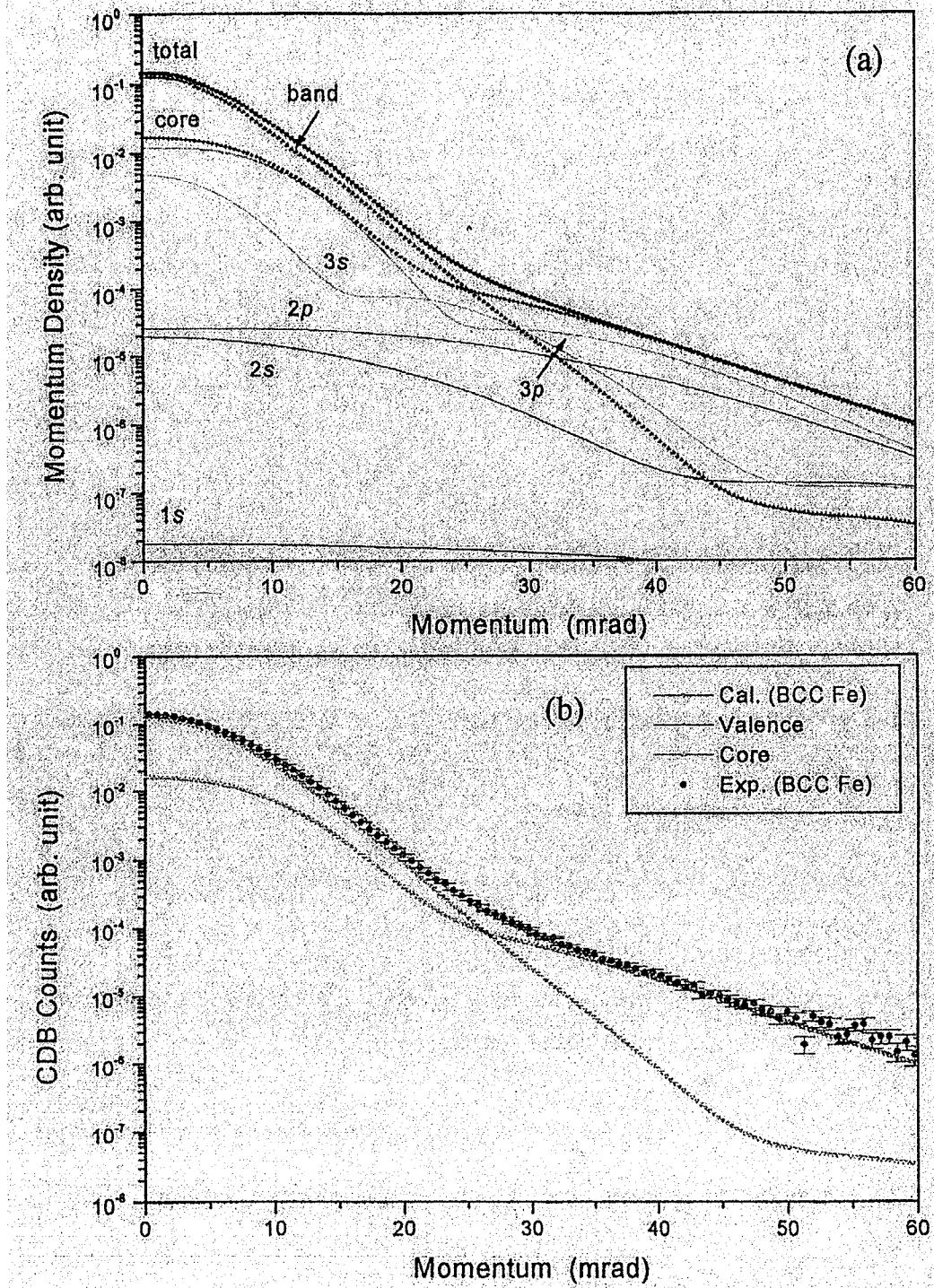


Fig. 5.3.4 CDB curves for Fe (theory and experiment).

次に、通常の面心立方（FCC）結晶構造 Cu、体心立方（BCC）結晶構造 Fe、さらに Fe マトリックス中に析出する超微小 Cu 析出物の電子構造の参考とするために BCC-Cu（とりあえずバルク）の 3 者に対して、この FLAPW 法によるバンド構造、CDB 運動量分布を求めた。Fig. 5.3.5 に FCC および BCC-Cu のバンド構造を示す。FCC、BCC の両者とも、Fermi 準位(E_f)の下 2~4eV に幅広い d-band が現れている。よく知られているように、バルク FCC-Cu の Fermi は Brillouin Zone の L 点にネックを持つ。一方、BCC-Cu では、原点から一番近い距離にある(110) Brillouin zone 面の中心 N 点にネックを持つことが分かる。

Fig. 5.3.6 に、BCC および FCC-Cu、BCC-Fe の CDB 曲線を示す。ここに、1s, 2s, 2p (core), 3s, 3p(semicore) 電子が内殻(core)電子、3d, 4s 電子が価(valence)電子である。この全電子に対する理論 CDB 曲線に実験の分解能 (1.1keV, $4.3 \times 10^{-3} \text{mc}$ に相当) を畳み込んで、実験との比較を行ったのが、Fig. 5.3.7 である。BCC-Cu に対する実験結果としては、先に述べた熱時効単結晶 Fe-1.0wt%Cu の 2D-ACAR と同じように、Fe マトリックス中の超微小 Cu 析出物 (BCC-Cu ナノ粒子) に捕獲された陽電子の与えるものを示した。測定した運動量領域の全体に対して、実験と理論の一致は非常によい。従って、CDB 曲線に関する限り、我々が開発した FLAPW 法は実験結果をほぼ完璧に結果を再現できる。

純 Fe を基準とした CDB 比率曲線を Fig. 5.3.8 に示す。理論計算から求めた CDB 比率曲線は実験比率曲線と良く一致する。今まで述べてきた純 Fe を基準とした純 Cu の CDB 比率曲線に現れる $20 \sim 30 \times 10^{-3} \text{mc}$ 付近に現れるピークは、FCC, BCC-Cu に共通で Cu の価電子 (正確には 3d 軌道 (orbital) 電子に由来することが分かる。) 今後このピークを、Cu 3d 軌道ピークと呼ぼう。

さて、BCC、FCC-Cu の CDB 比率曲線には僅かながら差異が現れる。すなわち、FCC-Cu の Cu 3d 軌道ピークの方が BCC-Cu のそれより僅かに高い。これは、BCC-Cu の最隣接 Cu-Cu 結合中心位置付近の陽電子密度が、FCC-Cu のそれより高く、従って陽電子は、BCC-Cu の方がより内殻電子と高い確率で消滅し、逆に価電子と低い確率で消滅することに由来する (Fig.5.3.9 参照)。

以上の結果および BCC、FCC 構造の電子構造についての計算結果の詳細は Phys. Rev. B65(2002) 195108 に掲載されている。

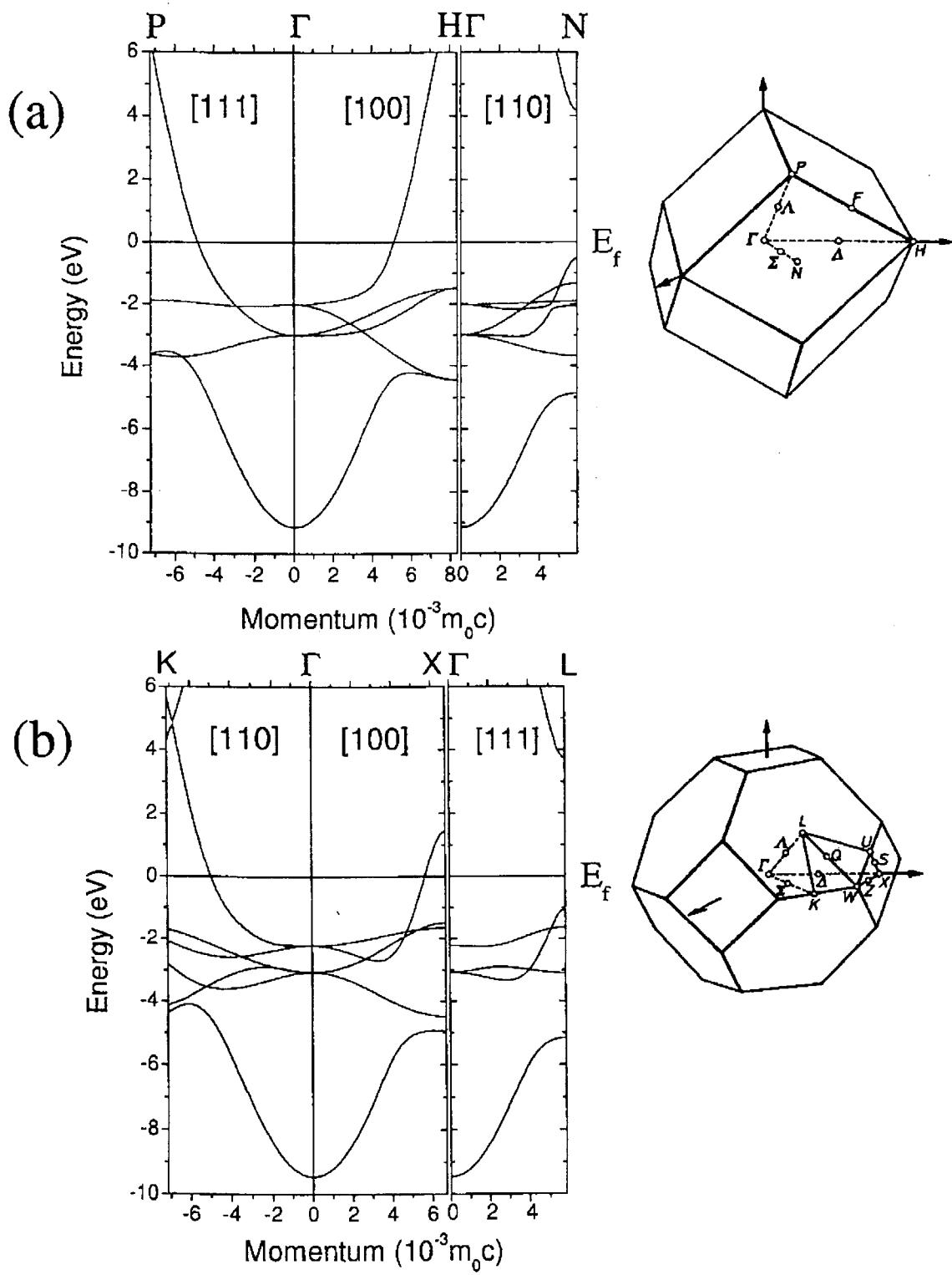


Fig. 5.3.5 Band-structure of FCC-Cu and BCC-Cu.

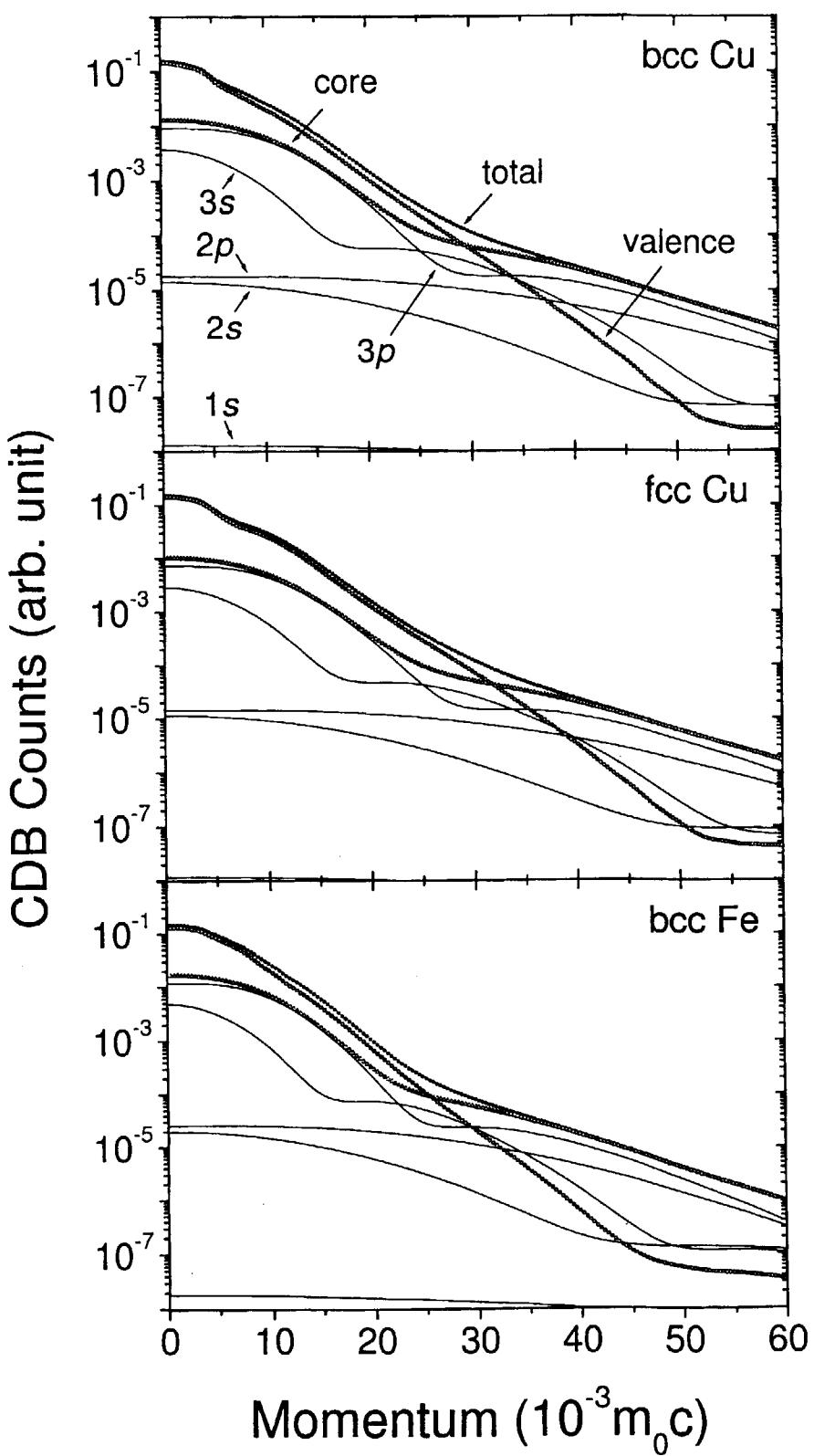


Fig. 5.3.6 CDB curves for BCC-Cu, FCC-Cu and BCC-Fe.

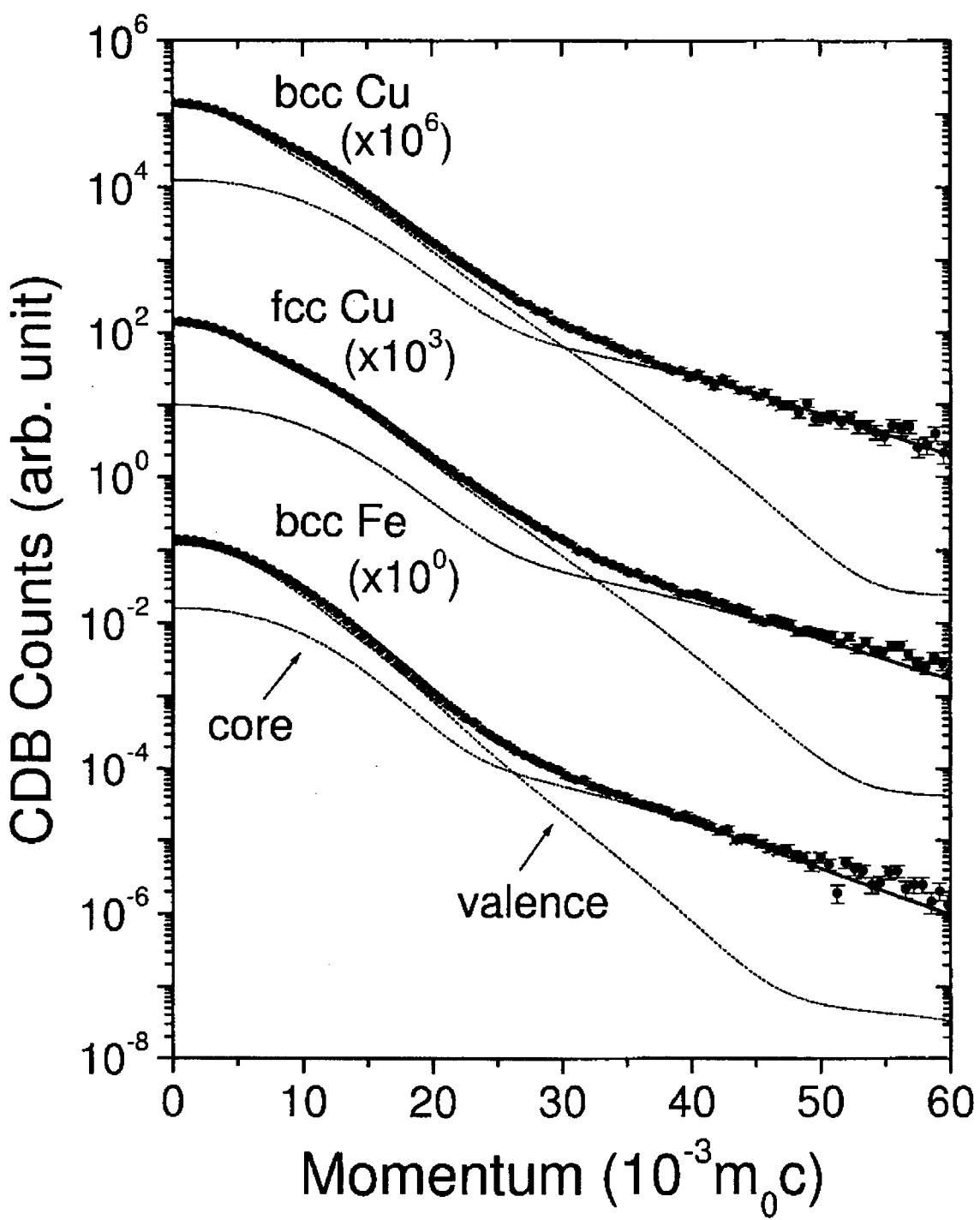


Fig. 5.3.7 Comparison between theoretical and experimental CDB curves. Resolution function (1.1keV ($4.3 \times 10^{-3}mc$) in FWHM) are convoluted to the theoretical curves.

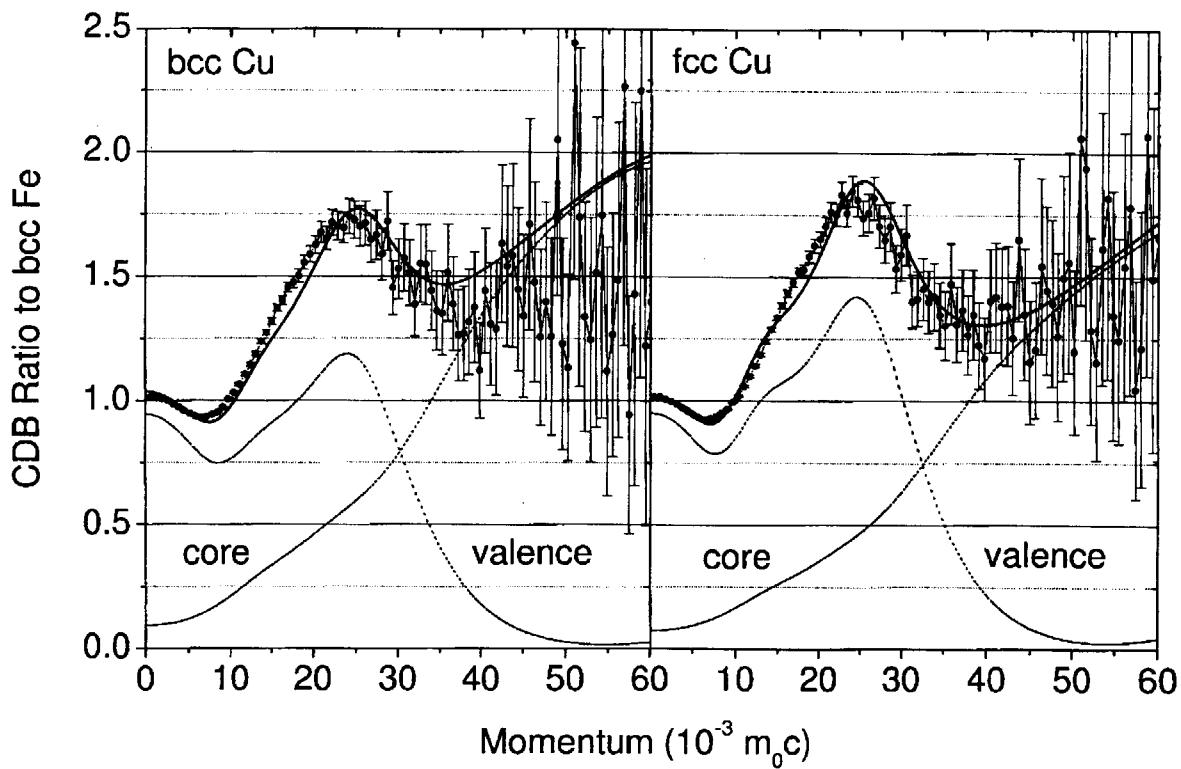


Fig. 5.3.8 CDB ratio curves for BCC-Cu and FCC-Cu normalized to CDB curve for pure Fe(theory and experiment).

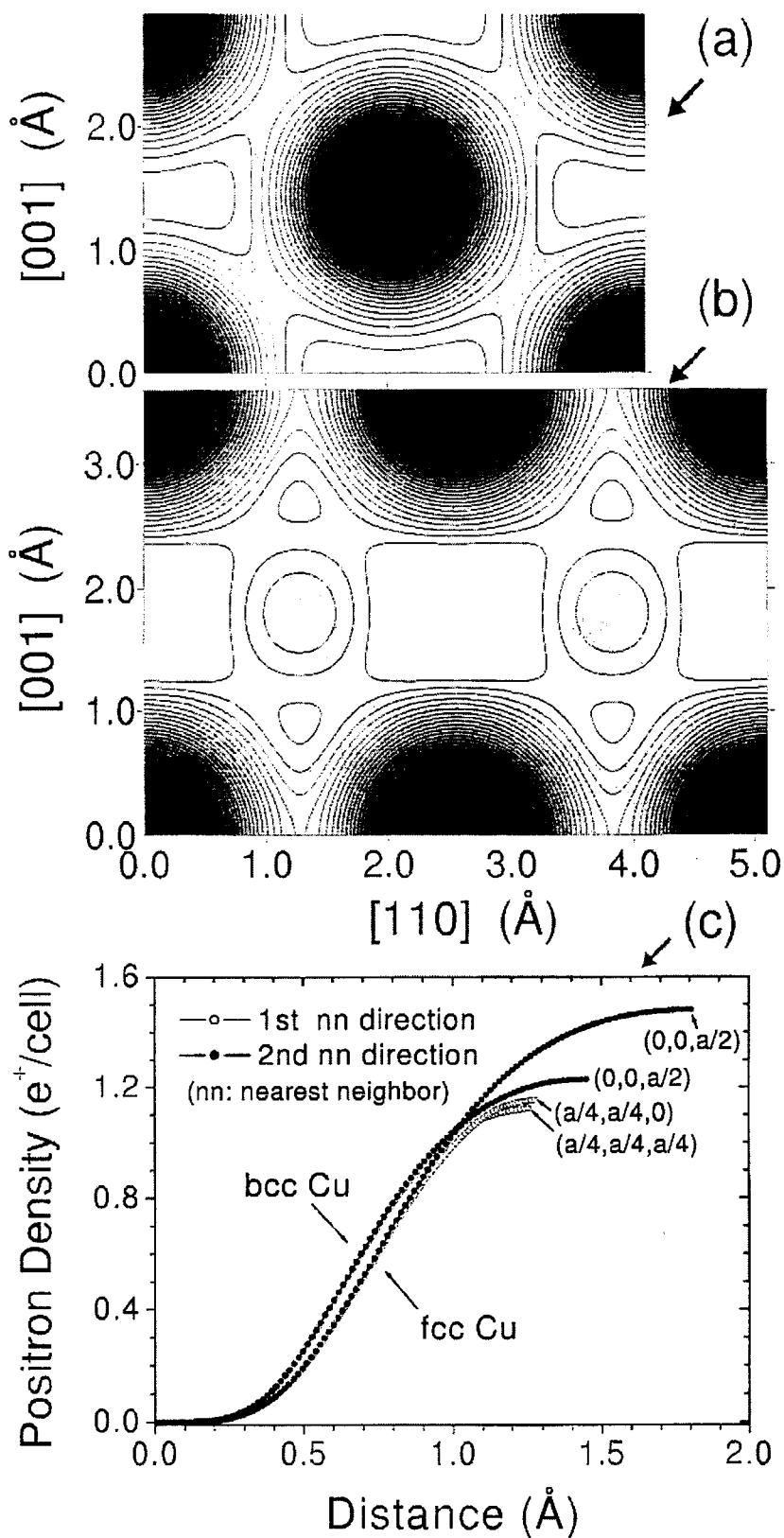


Fig. 5.3.9 Calculated positron density on $[1 -1 0]$ surface: (a) BCC-Cu, (b) FCC-Cu and (c) their cross section along Cu-Cu bonding.

6. 新方式高速 1 次元角相関装置の開発

6. 1 位置敏感ガンマ線検出器の仕様

以下に、本研究で開発した新方式高速 1 次元角相関装置の開発の仕様を示す。

シンチレータブロック

BaF ₂ (80 枚)	150mm×15mm×1.5mm (1枚あたりの寸法)
石英ライトガイド	140mm×170mm×30mm

位置検出部 (R5900-00-L16 10 本使用)

R5900-00-L16 デバイダ回路 10 回路

総デバイダ電流	0.82mA (10 本の PMT に HV=-900V 印可時)
デバイダ抵抗	1R=1MΩ (1 回路に付き)
最大印可電圧	-900V (-HV / GND 間)
ゲイン調整回路	各 PMT のカソードに 18 回転 VR (有効電気的回転数 : 15、抵抗値 : 2MΩ、右回りで PMT ゲイン増加)

アノード抵抗チェーン回路	1R=1kΩ
--------------	--------

アンプ 12 回路

出力極性等	負、AC 結合
供給電源	±12V, ±300mA Typ (12 回路)
立ち上がり時間 (10-90%)	3 μ sec
電流／電圧変換係数	0.29MV/A
最大出力電圧	8V (アンプ単体性能)
出力インピーダンス	50Ω
実装基板	3 回路／基板 ×4 基板
動作周囲温度	0°C～40°C

タイミング検出部 (H3177-50MOD 4本使用)

総デバイダ電流	0.9mA (4本のPMTにHV=-3000V印可時)
デバイダ抵抗	1R=620kΩ (1回路に付き)
最大印可電圧	-3000V (-HV / GND間)

その他

筐体材質	金属製 (GNDに接続)
大きさ	340mm×265mm×430mm (突起物は含まず、遮光処理付き)
重量	25kg
入力コネクタ	位置信号：レモタイプ (12個) タイミング信号：レモタイプ (1個) 高圧電源：SHVタイプ (2個) 低圧電源：HS16R-5 (ヒロセ製) 1ピン：-12V 2ピン：N.C. 3ピン：GND 4ピン：N.C. 5ピン：+12V

(注：PMT：光電子増倍管 (Photomultiplier Tube)、HV：高電圧)

6. 2 陽電子消滅 1 次元広運動量領域測定装置の試作

6. 2. 1 背景と目的

陽電子消滅 2 光子角相関 (ACAR) 法は、電子一陽電子対消滅時に放出される 2 本の γ 線の角度相関を精度よく測ることにより、電子一陽電子対の運動量分布を測定する方法である。一方、ドップラー広がり (DB) 法は、消滅 γ 線エネルギー分布を測ることによって、同様に運動量分布を測定する方法である。最近は、2 本の γ 線のエネルギーを同時計測することにより (コインシデンス・ドップラー広がり法 : CDB)、バックグラウンドを 3 衍ほど低下させる手法も用いられている。

DB 法はその手軽さ故に広く用いられている。特に CDB 法は、低バックグラウンド化によって広運動量領域の運動量分布を測定できるため、核に局在した内殻電子の運動量分布を調べることができる。このため、陽電子がいる位置での元素の同定 (内殻電子状態は元素固有) を可能とするという優れた特徴をもつ。しかし、運動量分解能は $4 \times 10^{-3} mc$ 程度と悪く、幅の狭い分布をもつ価電子 (伝導電子) の運動量分布を精度よく測定することは不可能である。

これに対して、ACAR 法は、 $1 \times 10^{-3} mc$ 程度以下の高い運動量分解能が可能であり、価電子状態を詳細に調べることができるが、従来の ACAR 装置の場合、CDB 法に比べるとバックグラウンドが高く、内殻電子状態を調べることは難しい。

我々はこれまでに、原子炉圧力容器鋼の Fe-Cu モデル合金における微小 Cu 析出物について、その構造等を解明してきたが、実用材である A533B 中には Cu 以外の多くの種類の不純物が含まれている。従って、それら不純物の原子空孔や Cu リッチ析出物との関係を明らかにするためには、陽電子消滅サイトのより高精度の同定や電子状態の解明が必要である。それには、第一原理計算に加えて、両者の長所を併せ持つような測定法、すなわち、価電子から内殻電子まで広い運動量領域にわたって、運動量分解能のよい測定が可能な方法が必要である。

そこで、我々は、高い運動量分解能かつ低バックグラウンドの測定を可能にする 1 次元 ACAR 装置を開発することにした。ACAR 法におけるバックグラウンドは、 γ 線検出器の時間分解能と陽電子線源の強度で決まるため、それに用いる位置敏感 γ 線検出器は、以下の条件を満たさなければならない。

(1) 高運動量分解能：運動量分解能は、主として位置敏感検出器の位置分解能によって決まる。

本装置の場合は、2 mm 程度の位置分解能が必要である。

(2) 高時間分解能：内殻電子測定のために、バックグラウンドの減少が不可欠であり、そのため、約 3ns 程度の時間分解能が必要である。

(3) 検出効率: γ 線計数率を向上させるために、検出面積の広い検出器にしなければならない。

150mm×150mm 程度の検出面積が必要である（同時計数率では、100cps 以上）。

これらの条件を満たすものとして、以下の節では、本研究で開発した検出器の特徴について、従来の ACAR 用の検出器の問題点と共にまとめる。また、検出器以外の 1 次元 ACAR 装置の重要な部分について（試料室、検出器架台等）も記述し、新方式 1 次元角相関装置全体の概要を述べ、最後に、テスト測定の結果と今後の課題についてまとめる。

6. 2. 2 従来の検出器の問題点と本装置の検出器の特徴

前節で述べたように、開発する γ 線検出器の条件は非常に厳しく、従来の ACAR 用の検出器では難しい。

通常の 1 次元 ACAR では、2 本の γ 線の角度分布は、鉛による線スリットによってある方向のみの角度を限定し、鉛スリットをスキャンすることによって測定する。この場合、鉛スリットを通過しない γ 線はすべて捨てることになるので、高分解能測定の場合の検出効率がきわめて低い。陽電子のほとんどは荷電子と消滅し、内殻電子との消滅は希であるので、測定は難しい。同時計数率を上げるために、陽電子線源の強度を上げるとランダムコインシデンスの増加によってバックグラウンドが上昇し、やはり内殻電子の運動量分布の測定は不可能である。よって、 γ 線検出器としては、鉛スリットを用いて角度を測定する方式ではなく、 γ 線入射位置を直接測定できるものが必要である。そのような検出器は、すでに 2 次元 ACAR 用に用いられている（アンガーカメラ、鉛コンバータ付き MWPC 等）。しかし、1ns 程度の高い時間分解能を有する検出器はない。

それで、我々は、Fig. 6.1 に示すような原理の検出器を考案し、そのプロトタイプを製作して、上記性能を持つ検出器が可能であることを示した（Fig. 6.2 参照）。この装置は、80 枚の薄い板状の BaF₂シンチレータ（150mm×15mm×1.5mm）を重ね合わせ、その端面に、小型の位置敏感型光電子増倍管（PS-PMT：浜松ホトニクス製メタルパッケージ位置敏感光電子増倍管 R5900-00-L16）を合計 10 個取り付けて（光電子増倍管 1 個について 8 枚のシンチレータが付いている）、 γ 線がどの BaF₂シンチレータに入ったのか判断することによって、 γ 線位置情報を得る。PS-PMT からの出力は、抵抗鎖による電流の分割によって位置を判定する、また、 γ 線入射時間情報は、石英ガラスのライトガイドを通して、高速応答の光電子増倍管（浜松ホトニクス製 H3177-50Mod 合計 4 個）によって、位置情報とは別系統で得る。BaF₂シンチレータは高速紫外発光するので、高時間分解能が可能になる。また、位置情報と時間情報を別系統で得ることから、高位置分解能と高時間分解能の両立が、高検出効率下で初めて可能になるところがオリジナルであり、高性能化のポイントである。

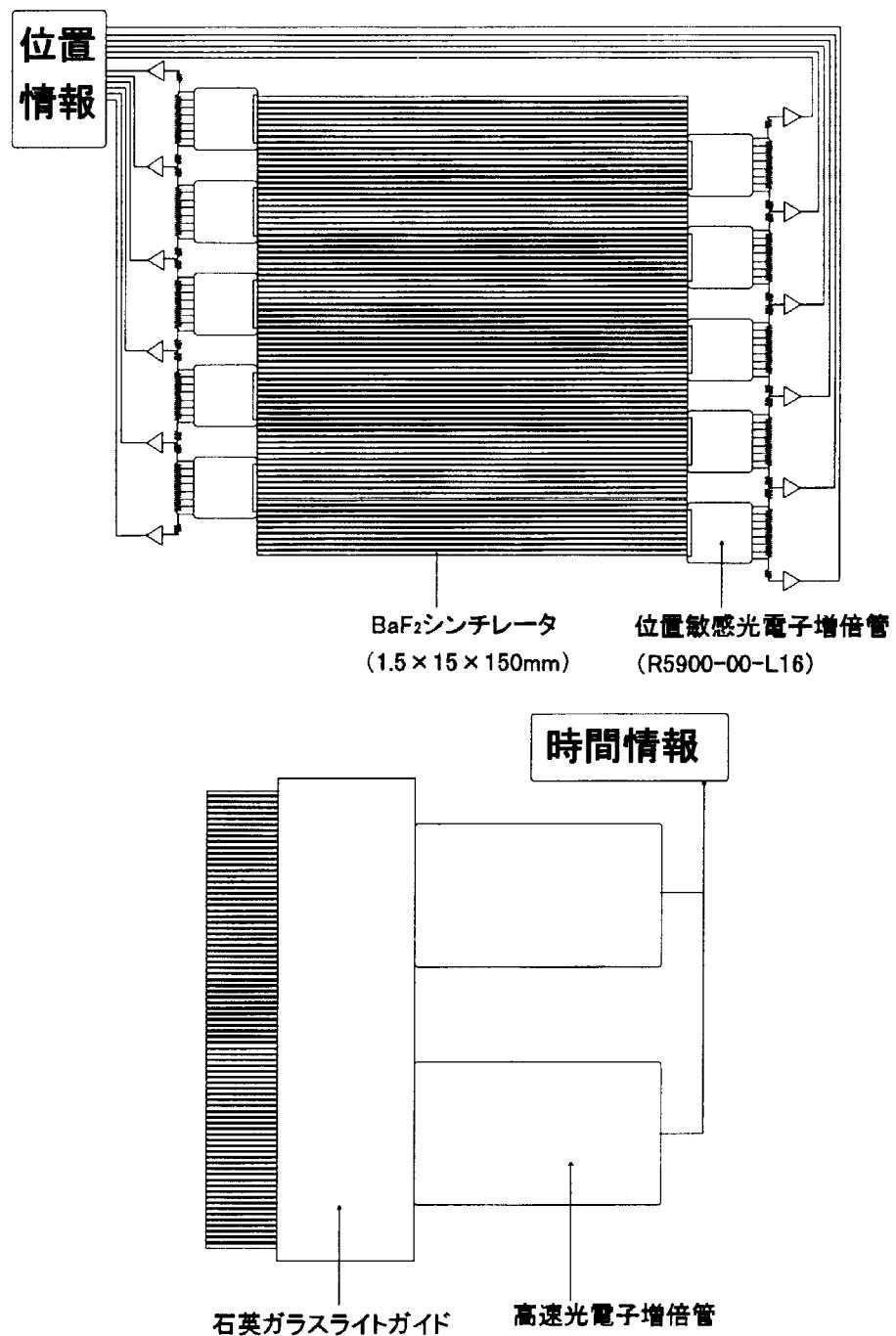


Fig. 6 . 1 Schematic diagram of position sensitive γ -ray detector.

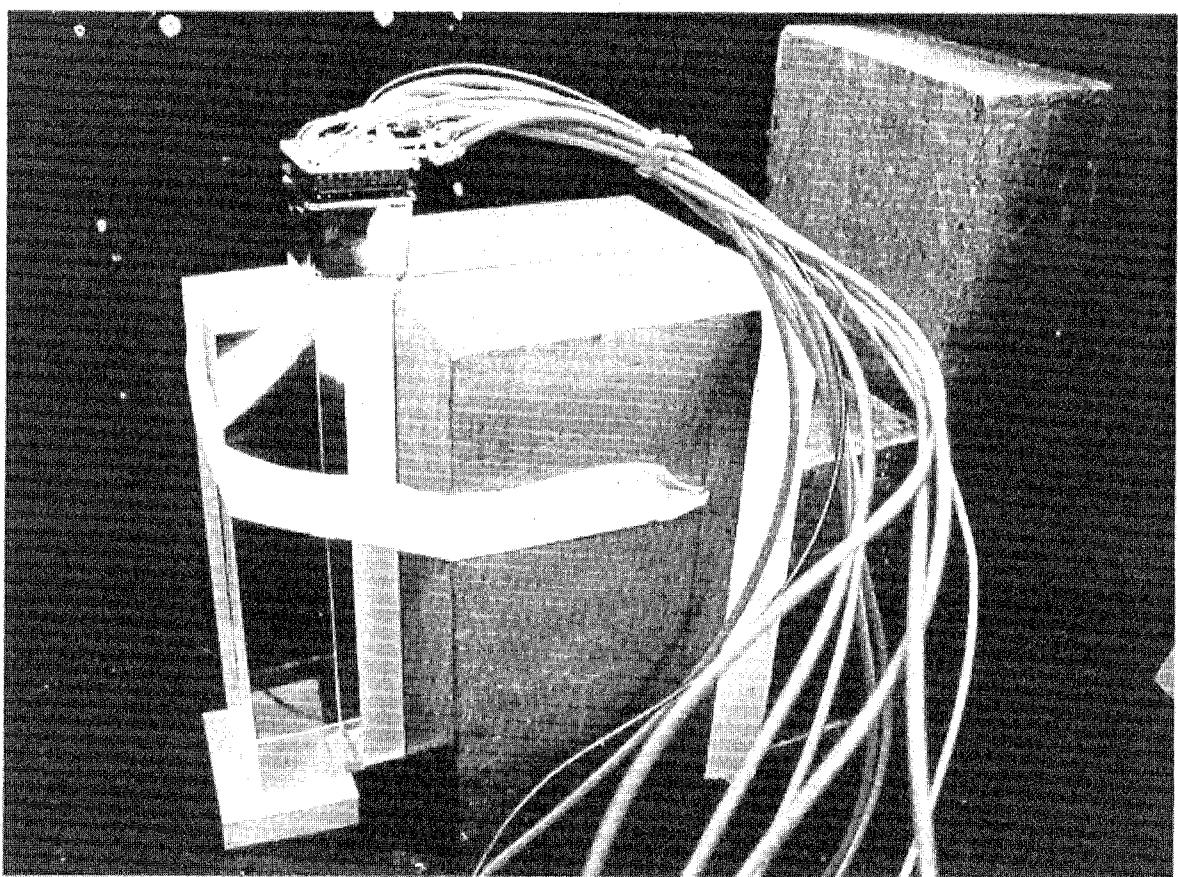


Fig. 6.2 Photo of the prototype of the detector.

6. 2. 3 新方式検出器の概要

Fig. 6.3 に、完成した検出器の外観写真を示す。検出器面のサイズは縦 27cm × 横 32cm、そのうち検出有感面は、縦 16cm × 横 15cm、奥行き 46cm であり、比較的コンパクトである。

まず、位置分解能が良いかどうかテストを行った。本検出器の場合、 γ 線がどの検出器に入ったかを判別する方式のため、位置分解能の上限は 1.5mm (BaF_2 シンチレータの厚さ) である。ここでは、検出器の出力から計算した位置スペクトルにおいて、各シンチレータでの発光が良く分離されているかを確認した。約 $20\ \mu\text{Ci}$ の陽電子線源 (^{22}Na) を検出器から 2m のところに置き、 γ 線を検出器にほぼ垂直に入射させた。線源からは、実際の使用条件で重要な消滅 γ 線 (511keV) だけではなく、陽電子誕生時に出る核 γ 線 (1.275MeV) も入射する。ここでは、1.275MeV の γ 線を取り除くことはせず、そのまま γ 線入射位置を計算した。1.275MeV の γ 線は 511keV の γ 線よりもコントン散乱の効果が大きいため、位置分解能を悪くする効果があるので、実際の使用時の位置分解能は、この方法で得られる位置分解能よりも良くなる。Fig. 6.4 に入射位置測定原理を示す。12 個の位置情報出力 (アノード出力) のうち、出力の大きな 2つを選び出し、その重心演算を行うことによって、 γ 線の入射したシンチレータを同定する。Fig. 6.5、Fig. 6.6 に位置敏感 1 次元 γ 線検出器の図面、Fig. 6.7 に検出器ブロック図、Fig. 6.8 にデバイダ・アノード抵抗チェーン回路 (位置情報信号)、Fig. 6.9 にデバイダ回路 (時間情報信号)、Fig. 6.10 に位置検出用アンプ回路を示す。

Fig. 6.11 に得られた位置スペクトルを示す。細い 8 本のピークを持った束が 10 個あることがわかる。各々の細いピークが、シンチレーター一枚ずつに対応し、各々の束が 8 枚ごとシンチレータを取り付けた 1 つの光電子増倍管に対応している。最も分離の悪い部分でも、各シンチレータに対応するピークが検出されている。1.275MeV の γ 線がない実際の測定では、これよりさらにピークが明瞭になる。以上の結果、 γ 線が合計 80 枚のシンチレータ板のうち、どの板に入射したかを精度良く判定することができることが確認できた。よって、分解能は、1.5~2mm (FWHM) 程度であろうと推定できる。

Fig. 6.12 に、位置情報出力の和を横軸にとったスペクトルを示す。出力の和は、光電子増倍管に入射した全シンチレーション光量に比例する。 γ 線入射位置が PS-PMT から遠い場合は、入射位置が PS-PMT に近い場合に比べて相対的に出力が低い。これは、シンチレーション光がシンチレータの側面で吸収されていることを意味する。このことは、検出効率のばらつきや、運動量射影の不均一を引き起こす原因となりうるが、8 枚のシンチレータごとに PS-PMT を左右に取り付けているため、この効果はあまり大きくないと考えられる。

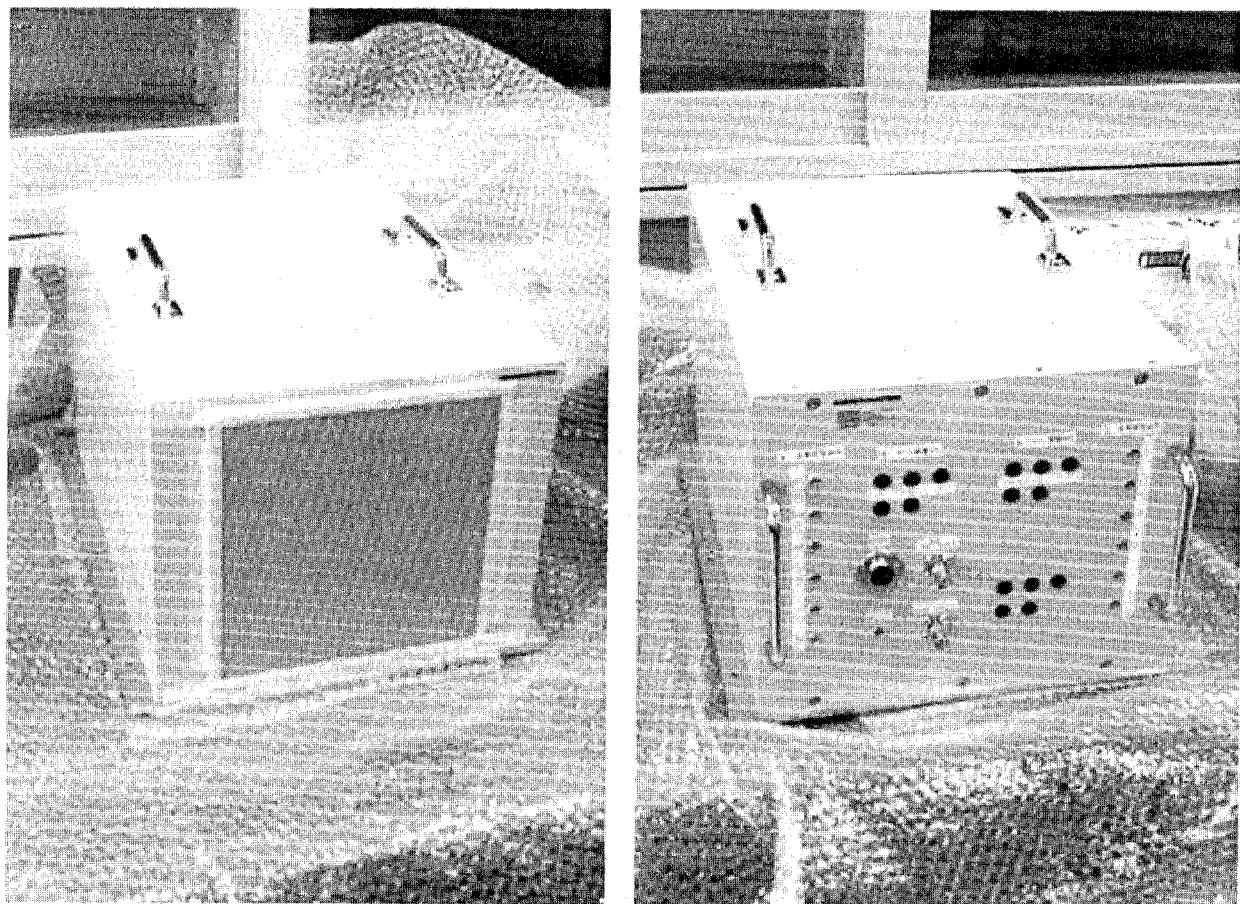
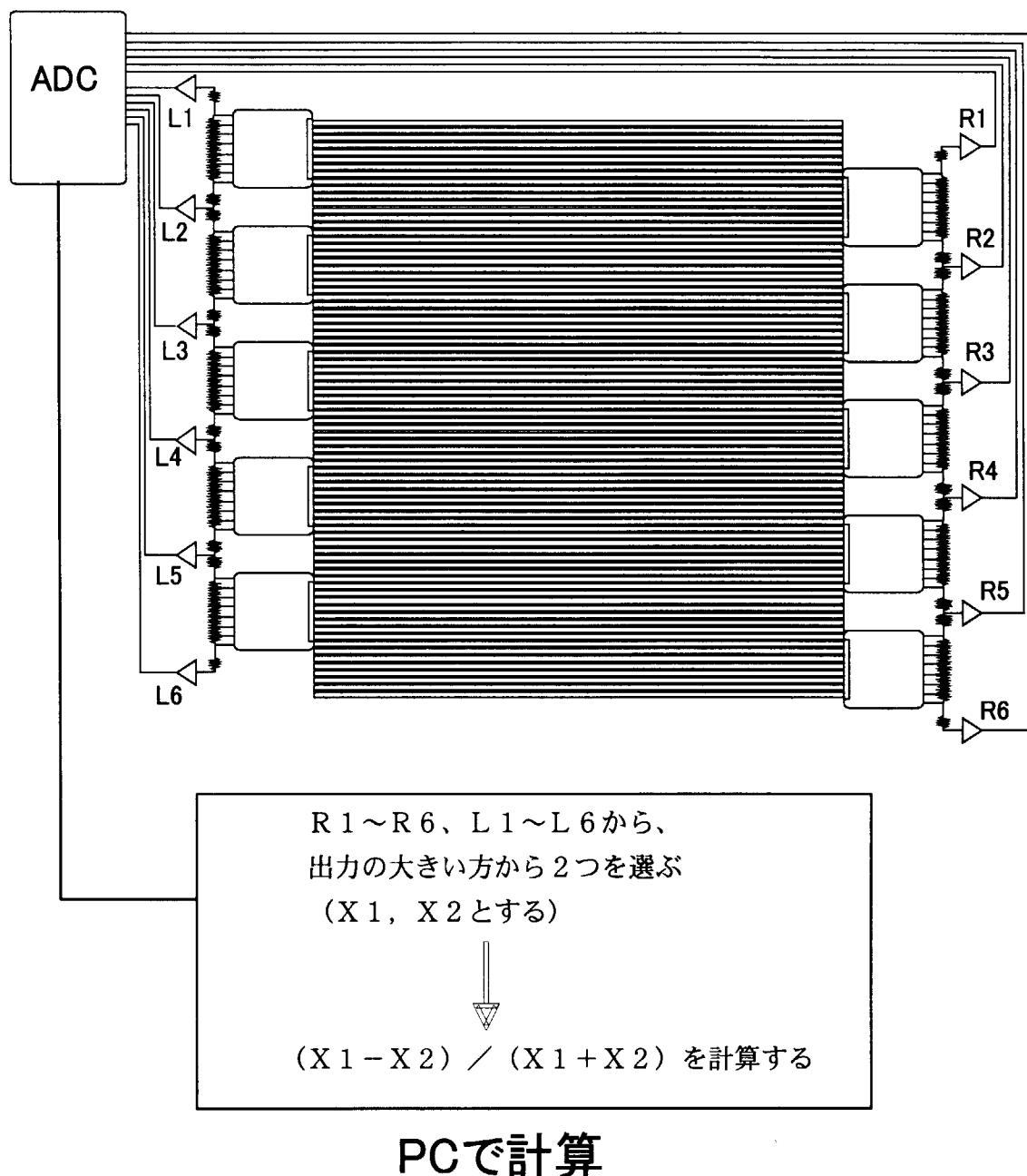


Fig. 6 . 3 Photo of the detector.

Fig. 6 . 4 Schematic diagram of γ -ray incident positron calculation.

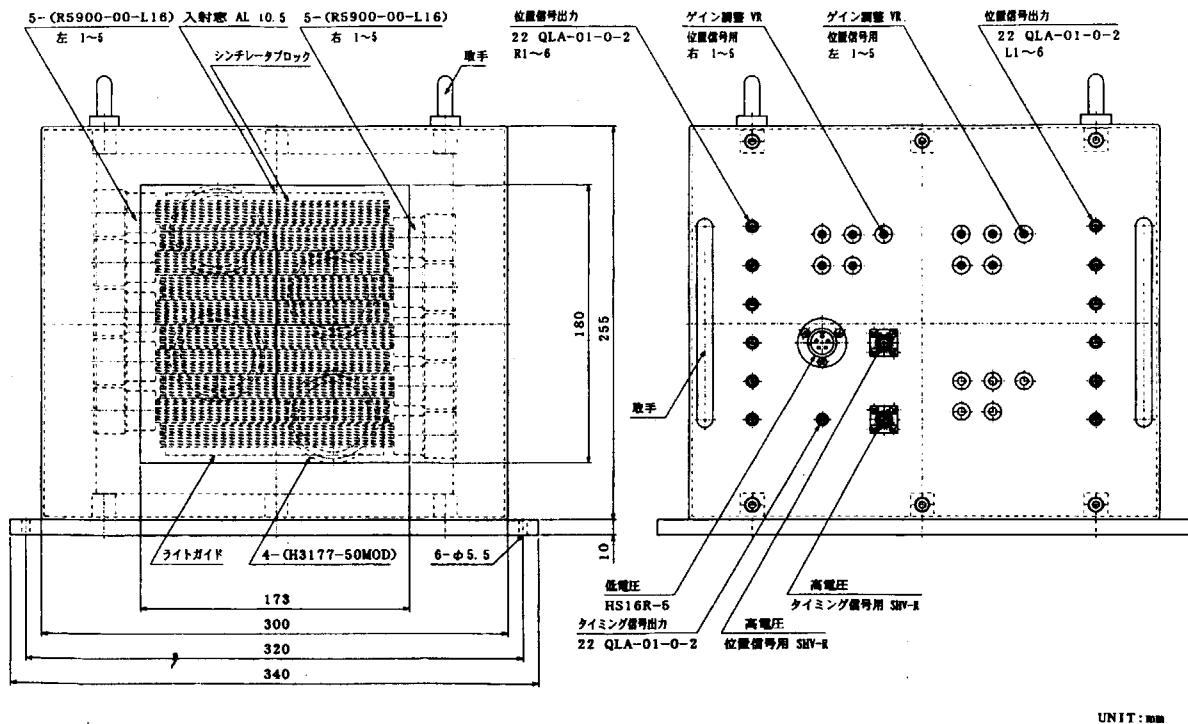


Fig. 6.5 Position sensitive γ -ray detector (front and rear view).

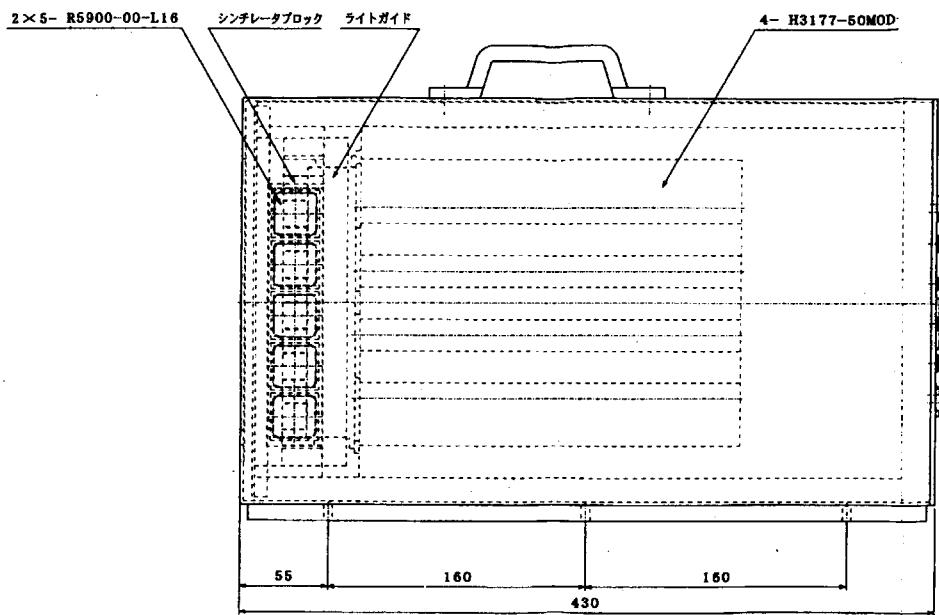


Fig. 6.6 Position sensitive γ -ray detector (side view).

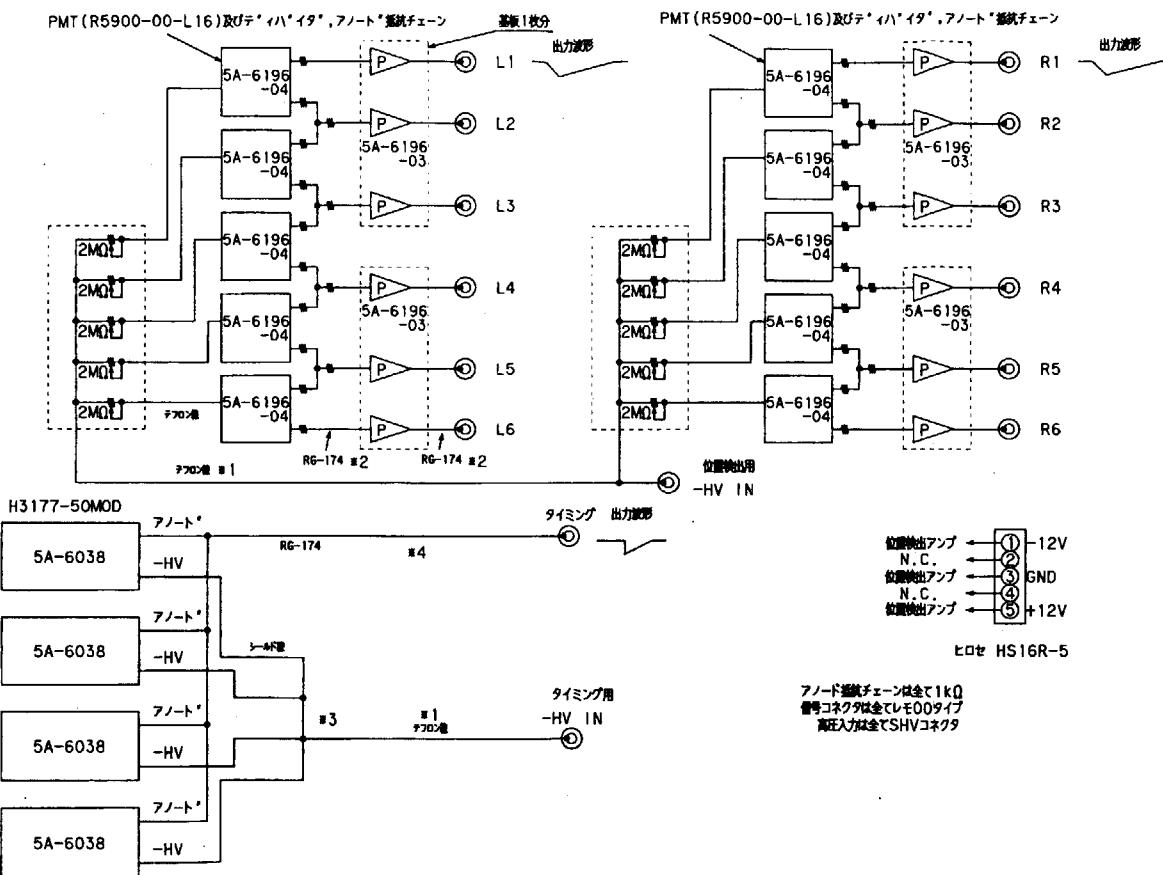


Fig. 6 . 7 Schematic diagram of circuit of the detector.

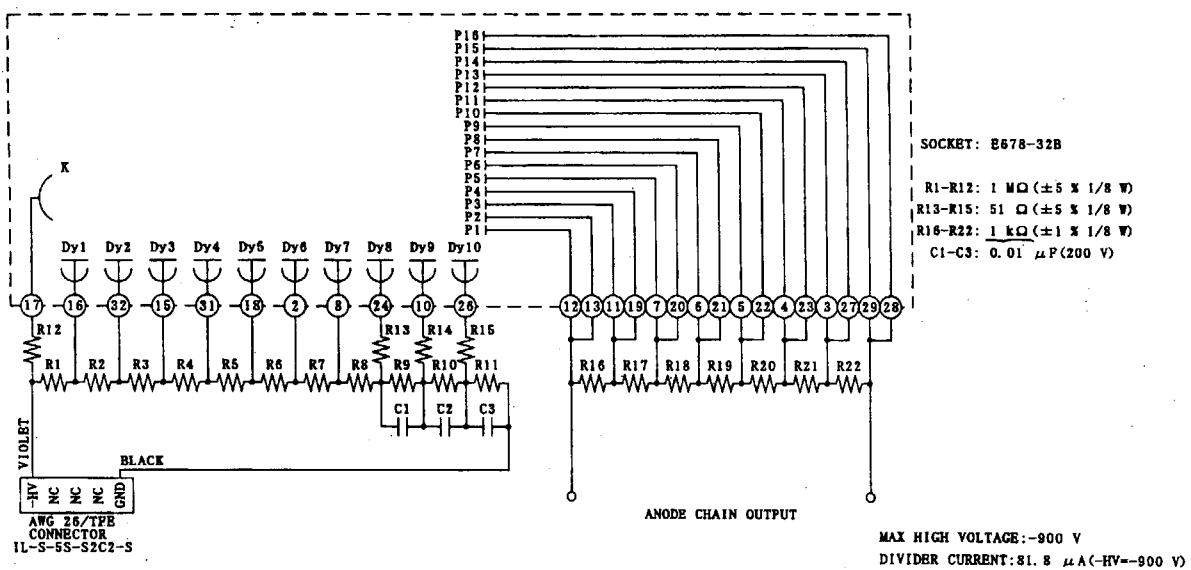


Fig. 6.8 Schematic diagram of divider and anode register chain circuit (position information).

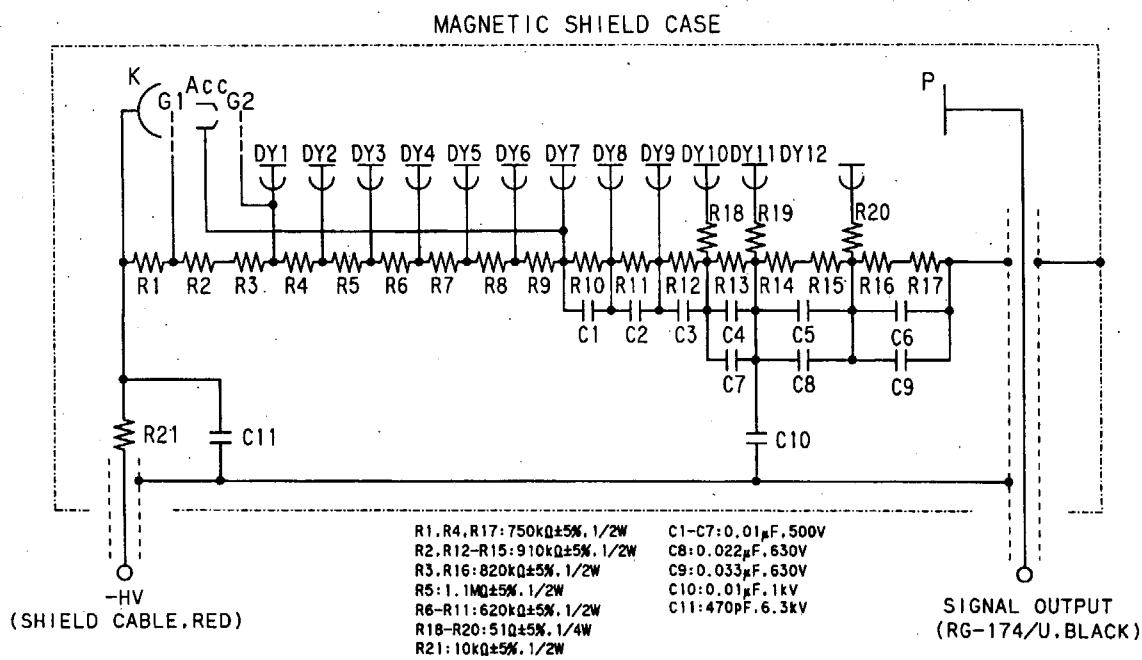


Fig. 6.9 Schematic diagram of divider circuit (timing information).

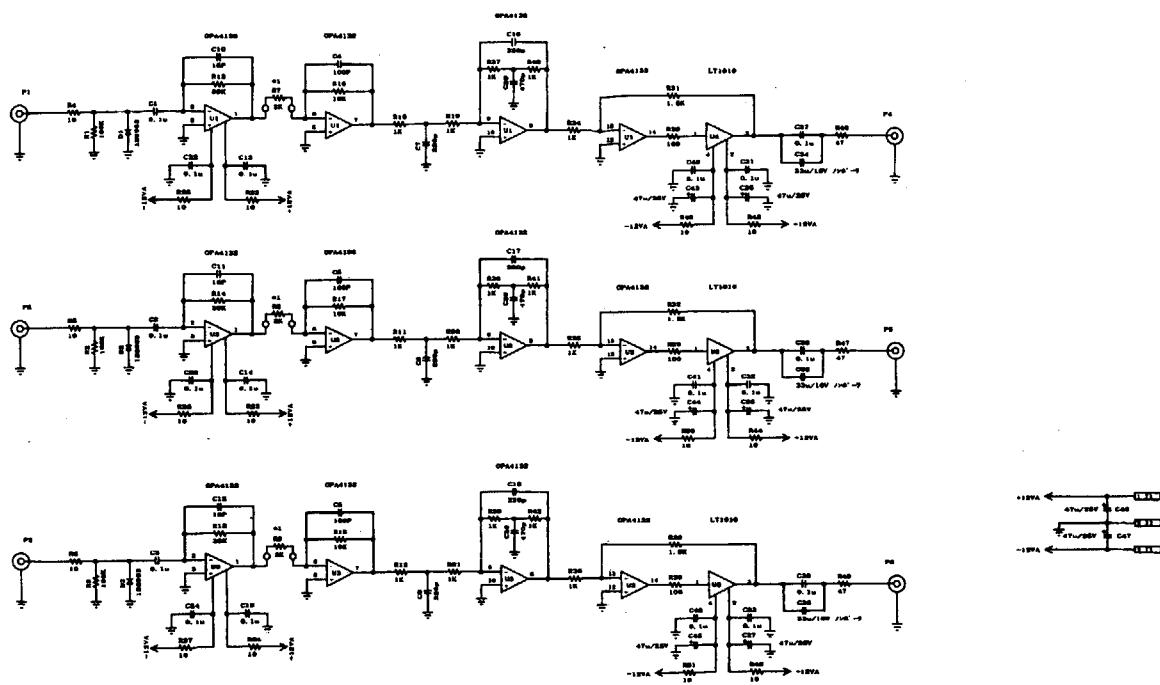


Fig. 6.1.0 Circuit of amplifiers for outputs of position signal.

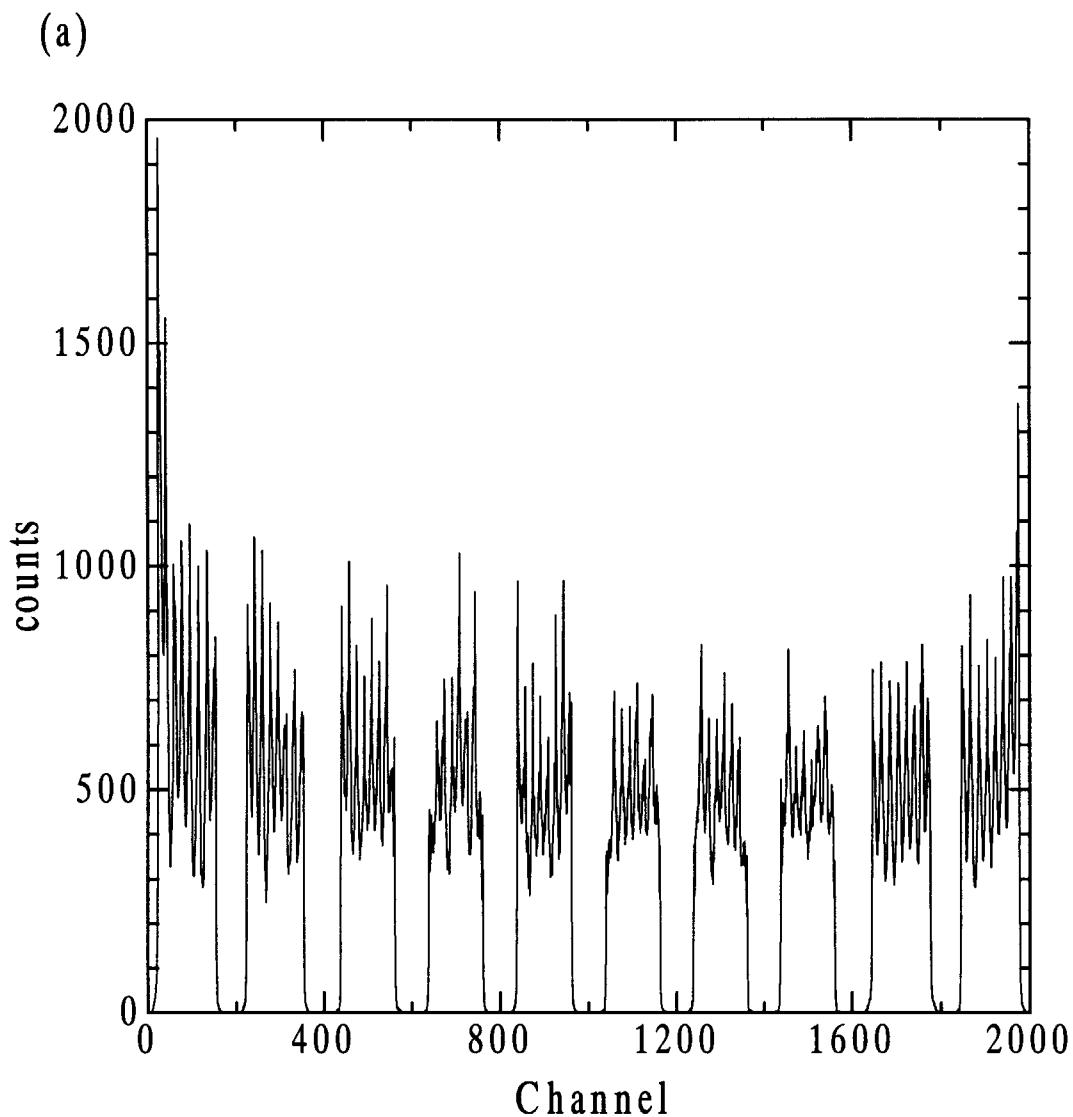


Fig. 6 . 1 1 .1 Position spectrum. Each peak corresponds to each scintillator plate (a) the whole spectrum.

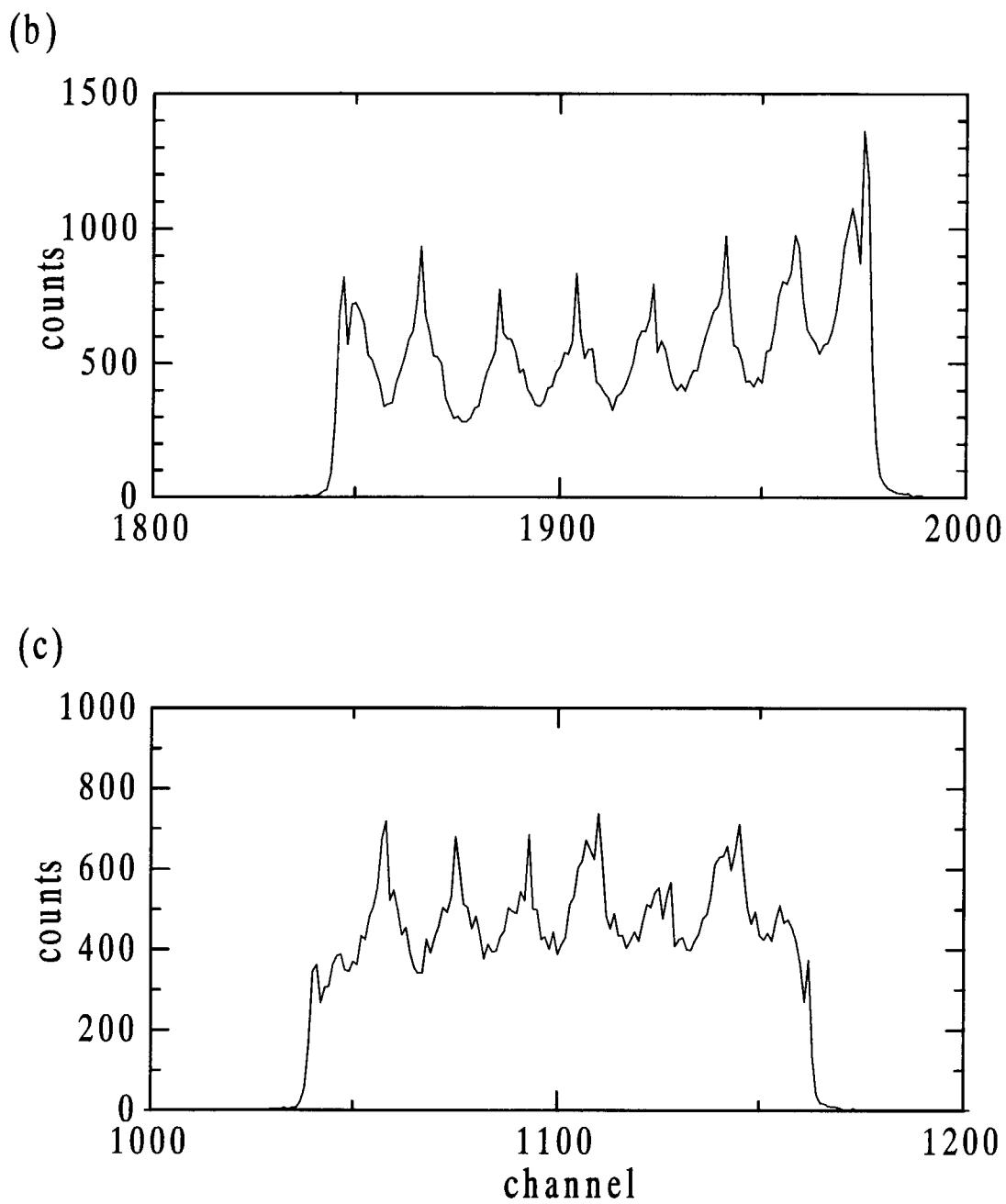


Fig. 6 . 1 1 -2 Position spectra: (b) region of the best performance (1800ch~2000ch) and
(c) region of the worst performance (1000ch~1200ch) .

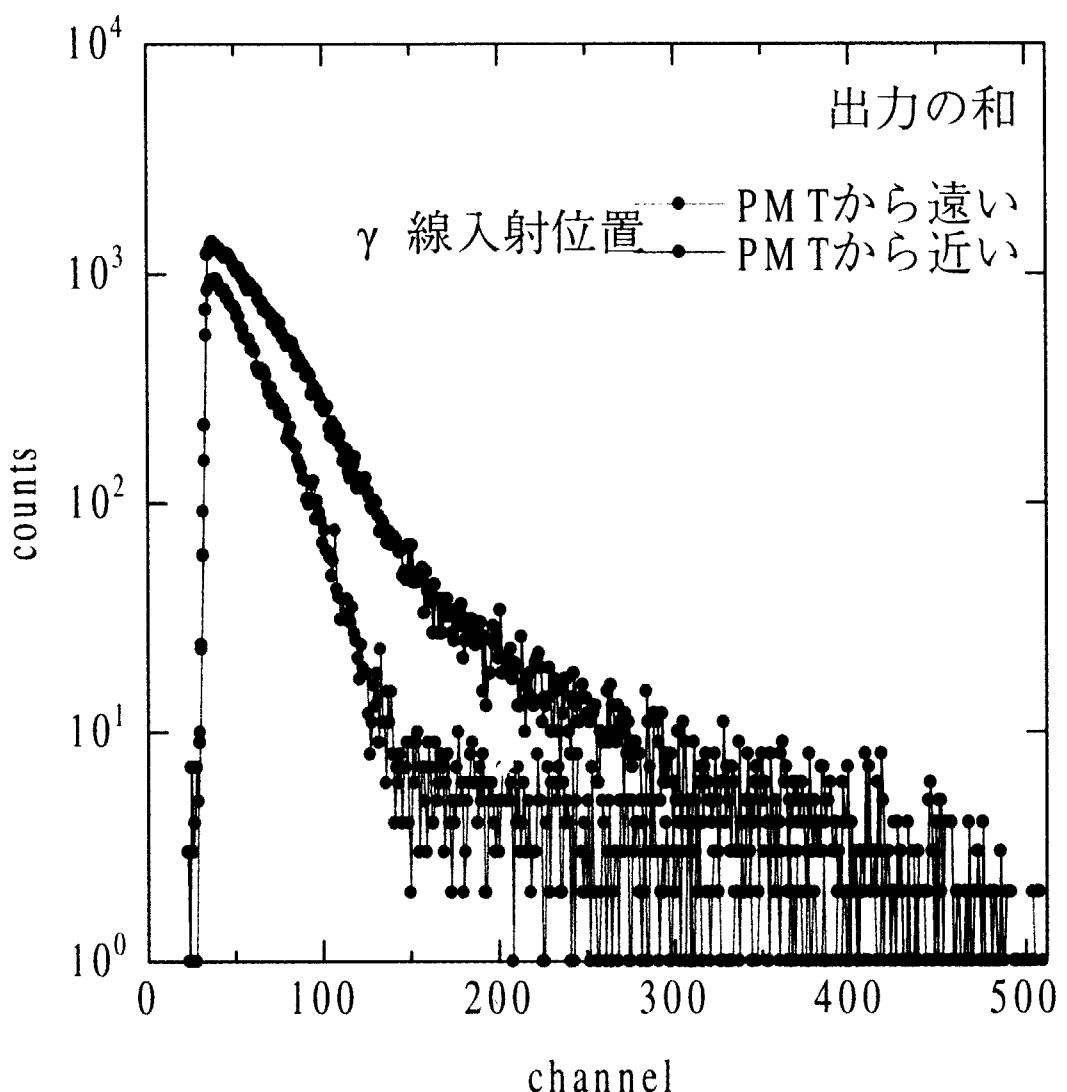


Fig. 6 . 1 2 Sum of the outputs of position signals.

次に、時間分解能を測定した。測定回路図を Fig. 6.1 3 に示す。約 $20 \mu\text{Ci}$ の陽電子線源 (^{22}Na) を検出器から 2m のところに置き、 γ 線を検出器にほぼ垂直に入射させた。反対側に、陽電子寿命測定用のシンチレーション検出器を置いた。ほぼ正反対方向に同時に放出する 2 本の 511keV 消滅 γ 線を検出し、時間差スペクトル（理想的には時間差なし）を測定した。開発した位置敏感型 γ 線検出器からは、時間情報を持ったダイノード出力を用いた。陽電子寿命測定用検出器の信号は、波高弁別器（Ortec 583）に入れ、511keV γ 線に対応するエネルギーのみを選択した。位置敏感検出器の時間情報出力はエネルギー分解能が悪いため、陽電子寿命測定用検出器の場合のようなエネルギー選別はできなかったが、低エネルギーのバックグラウンドノイズがのらない程度に選別した。しかし、2 台の検出器は線源を挟んでほぼ 180 度で向かい合っているので、時間差スペクトルを取るときに検出している γ 線は、大部分が 511keV であり、1.275MeV はほとんどない。

得られた時間差スペクトルを Fig. 6.1 4 に示す。半値幅（FWHM）は 1.11 ns であった。陽電子寿命測定用検出器の時間分解能は約 140ps とわかっている。よって、位置敏感検出器単体としての時間分解能は、1.1 ns (FWHM) と良好であることがわかった。

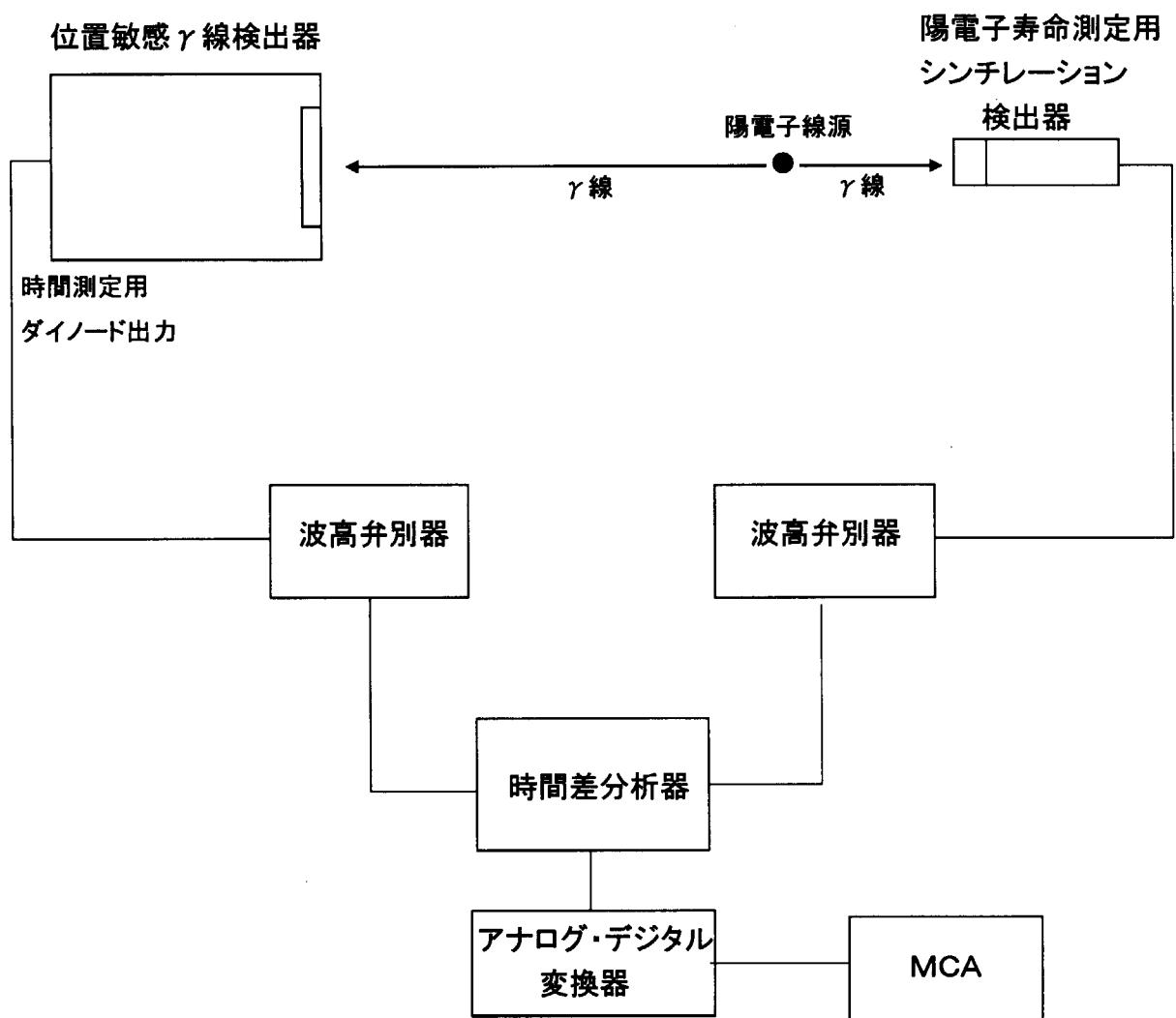


Fig. 6.1.3 Schematic diagram for time resolution evaluation.

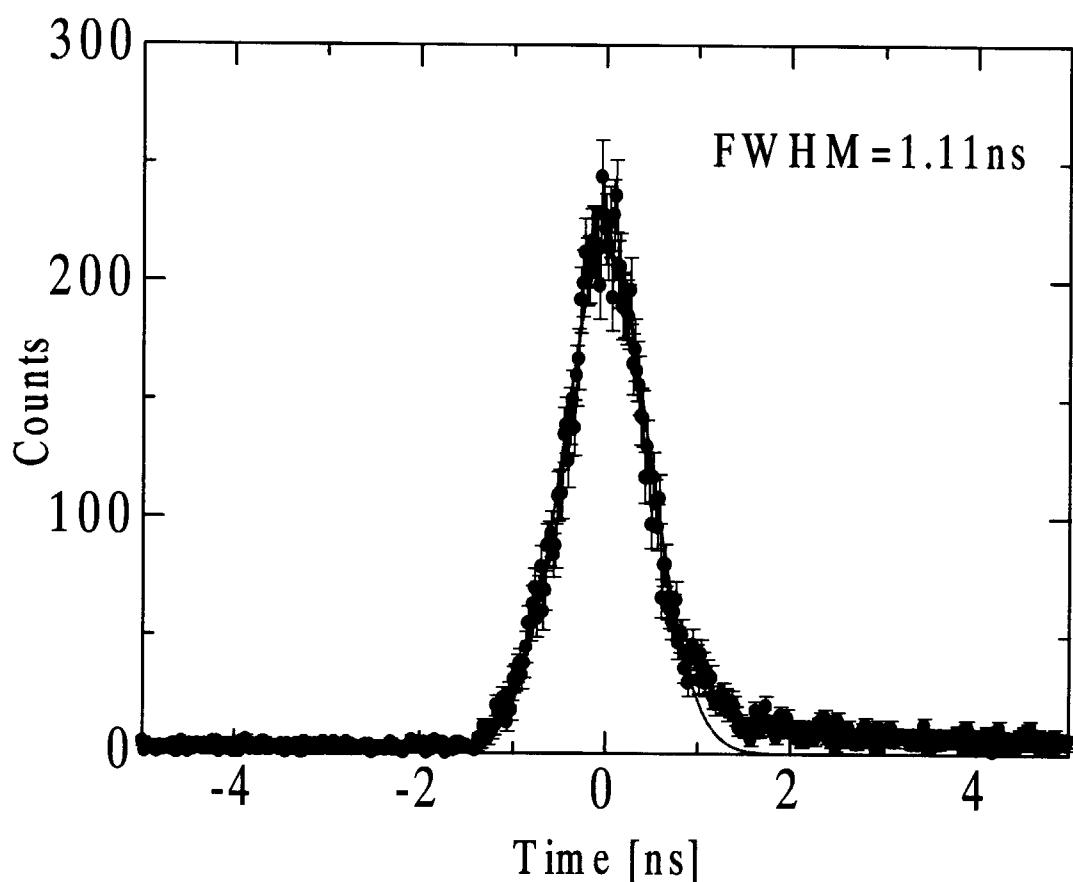


Fig. 6.1.4 Time resolution spectrum.

6. 2. 4 1次元角相関装置概要

Fig. 6.1 5 に装置の全体図を示す。中央に線源－試料部があり、両端に位置敏感 γ 線検出器がある。試料と検出器の間の距離は、2000mm に固定してある。 γ 線軸は、床から高さ 740mm である。2つの検出器面は γ 線軸に正確に（0.01 度の精度）垂直に、また、 γ 軸に対する回転方向も検出面の長手方向が床に対して正確に（0.01 度の精度）平行にセットしてある。

検出器の架台は、一方が固定台で、他方が垂直可動台である（Fig. 6.1 6 参照）。リーバーシブルモーターによって、±10cm の範囲で 0.1mm の精度で動かすことができる。架台の一方が可動であるのは、検出器のシンチレータが 2mm ピッチで並べてあるため、その間の角度を測定したいときに 0~2mm 動かすためである。また、検出器の初期位置設定時に、試料が 2つの検出器の中心部を結ぶ線分上にあるように調節する場合にも可動側の検出器を上下させる。

試料室は、冷凍機を用いて 10K 程度以下の温度で測定できる。Fig. 6.1 7 は、試料ホルダーに放射シールドを取り付けたところである。試料方向は γ 線軸と床に対して測定したい方位にセットできる（Fig. 6.1 8 参照）。

Fig. 6.1 5 には同時計測の回路図も示してある。計測回路は、コンスタント・フラクション・ディスクリミネータ（CFD : Ortec 584）、時間差－波高変換器（TAC : Ortec 566）、ディレイ・ゲートジェネレータ（Ortec 416A）（以上 NIM）、ピークホールド ADC（豊伸電子 C008）（CAMAC）、パソコンからなる。

2つの検出器の時間情報出力は、まず CFD によりエネルギー選別を行い、陽電子消滅 γ 線（511 keV）のみを選択する。実際は、Fig. 6.1 2 のようにエネルギー分解能が悪いので、低電圧出力のノイズをカットするのに用いている。 γ 線は基本的に消滅 γ 線しかないので、これで十分である。次に CFD のタイミング出力を TAC に入れて、両者の時間差を測定する。TAC の出力を ADC に入れてパソコンに取り込むことによって、 γ 線対の角度と同時に時間差も記録する。Fig. 6.2 0 に時間差スペクトルを示す。半値幅（FWHM）は 1.8ns であった。これは、6.2.3 項で 1つの検出器に対して求めた時間分解能（1.1ns）の $\sqrt{2}$ 倍よりも少し大きいが、コンシスティントである。TAC からは、TAC 出力があったときに出すロジック出力（VAL CONV）をディレイ・ゲートジェネレータに入れて、検出器からの位置情報の信号とタイミングを合わせて、ADC のゲートとする。このゲート信号があった時のみ AD 変換を行い、リストモードでパソコンに取り込み、オフラインで角度分布（運動量分布）を計算する。

同時計数測定に先立ち、各検出器の各シンチレータの検出効率を求めるためにシングル測定を行う。その結果を基に幾何学的効率を考慮して、最終的に運動量空間における検出効率を求める。

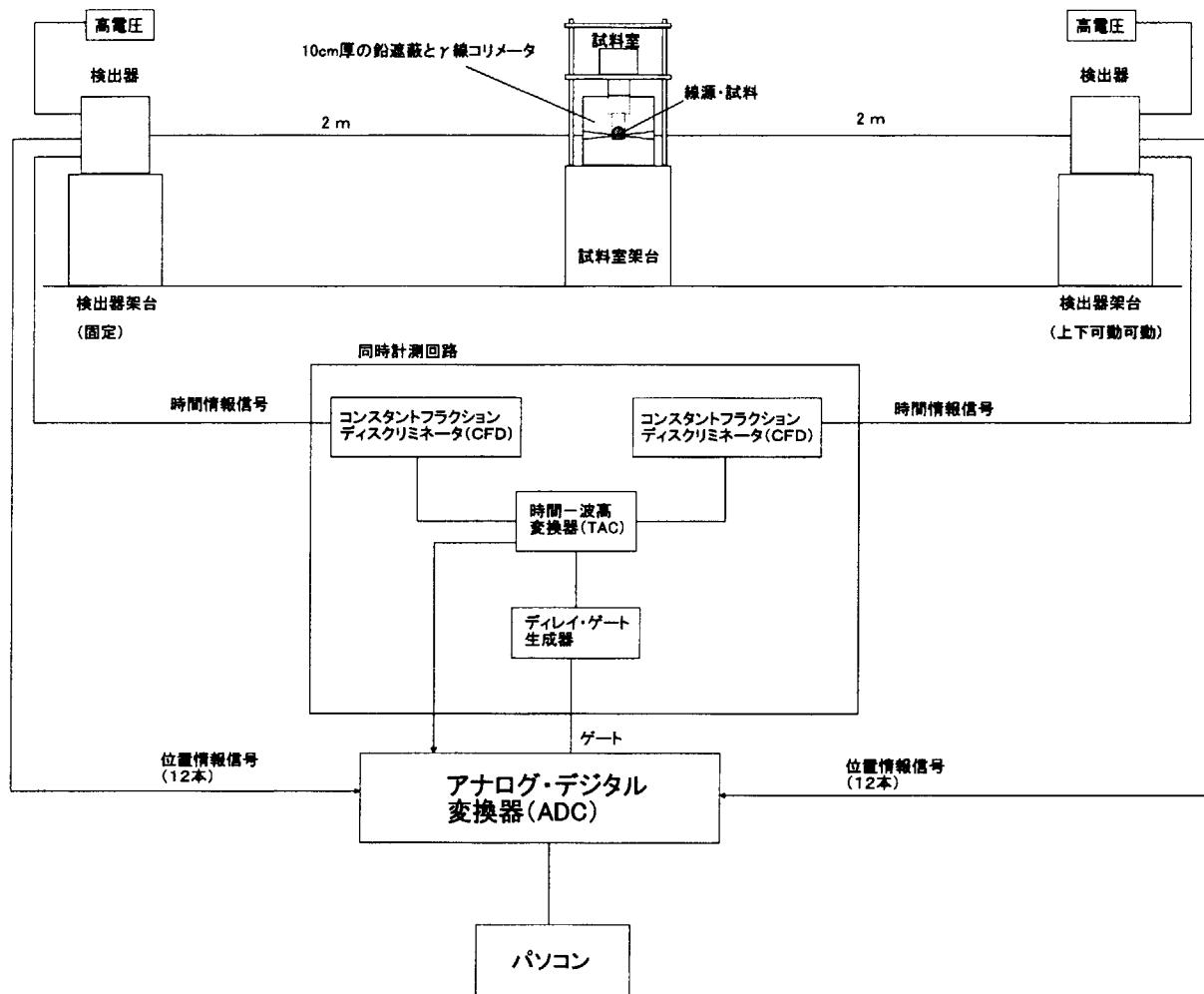


Fig. 6.1.5 Schematic diagram of the whole 1D-ACAR system.

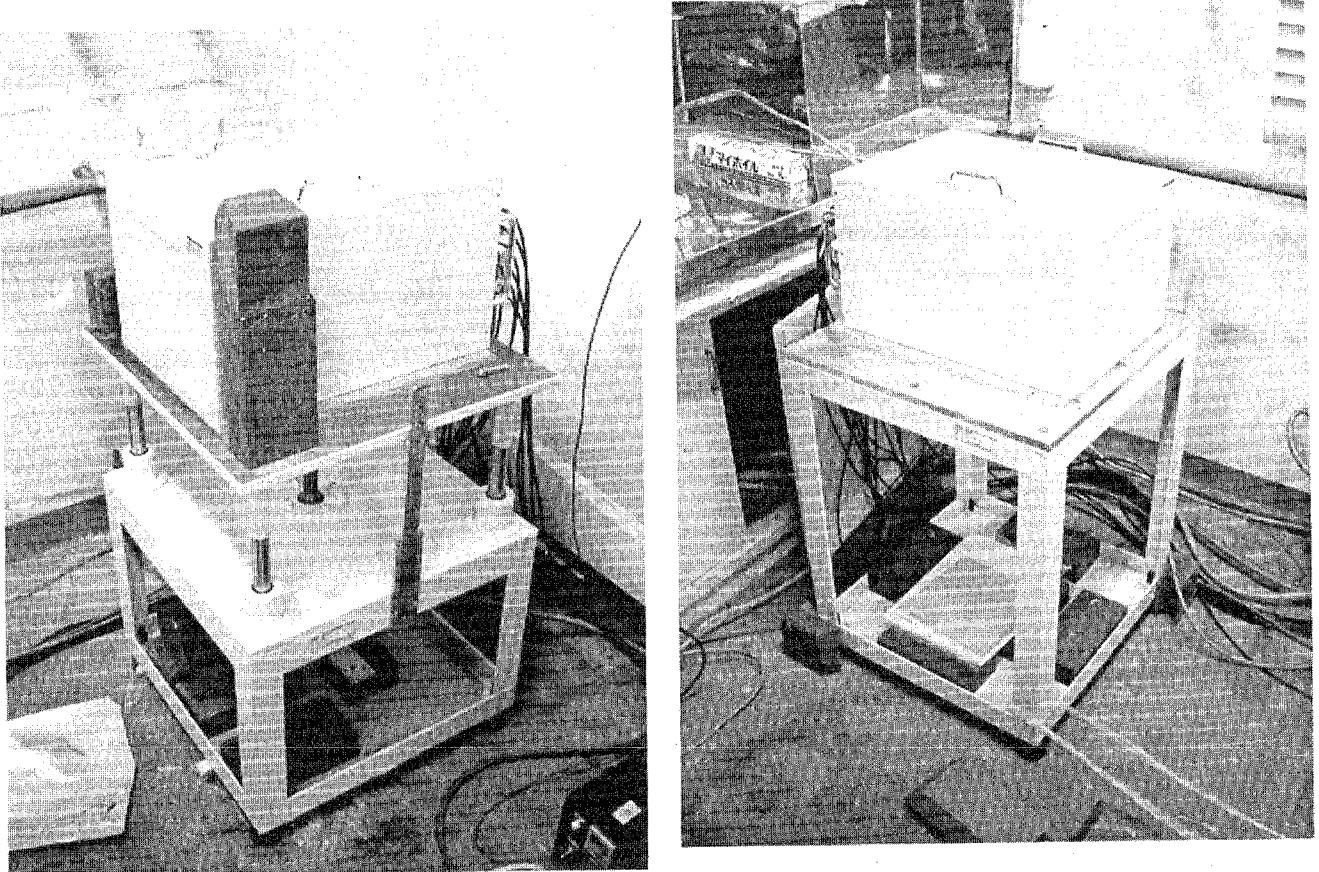


Fig. 6.1.6 Supports for the detectors : movable vertically (left) and fixed (right).



Fig. 6.17 Sample chamber.

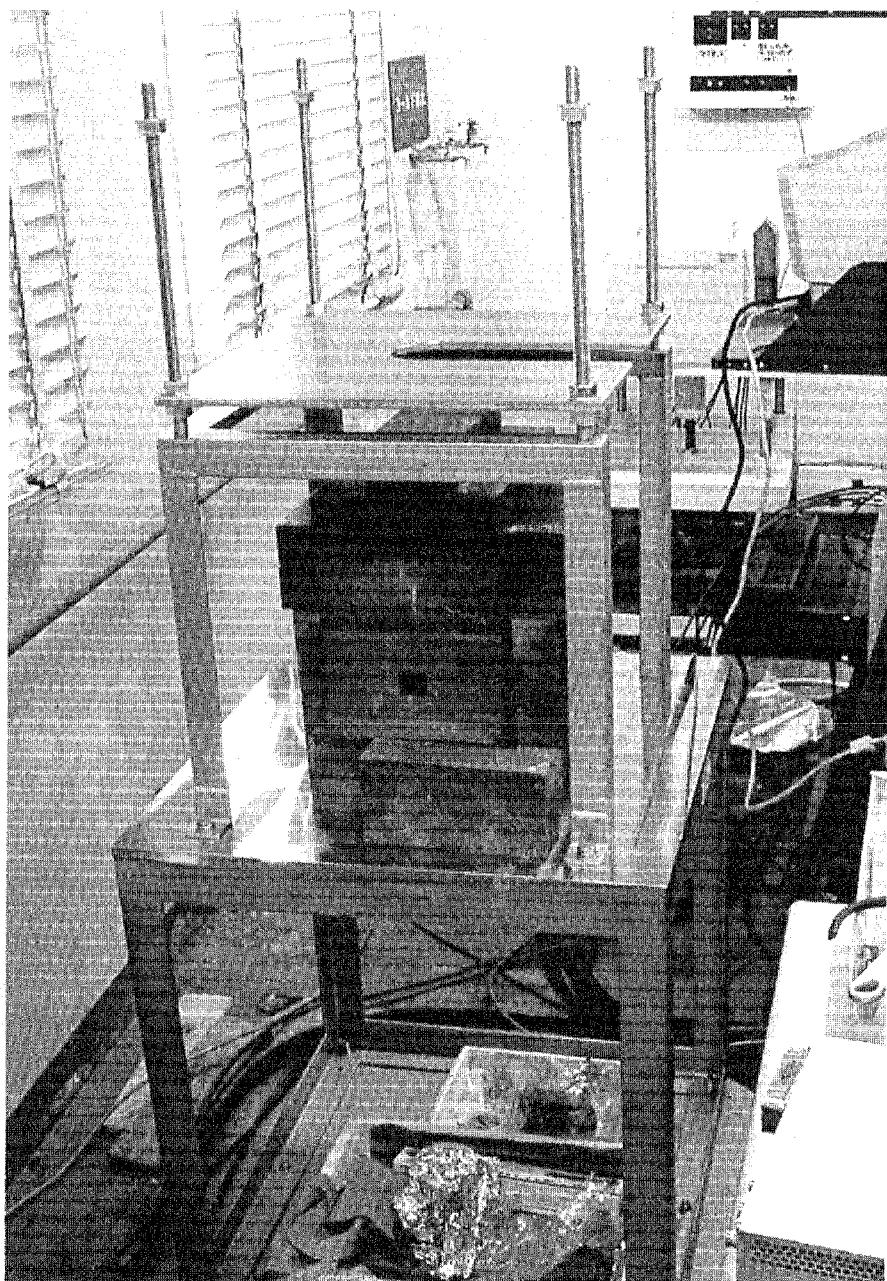


Fig. 6.1.8 Sample chamber support and lead shield and collimator

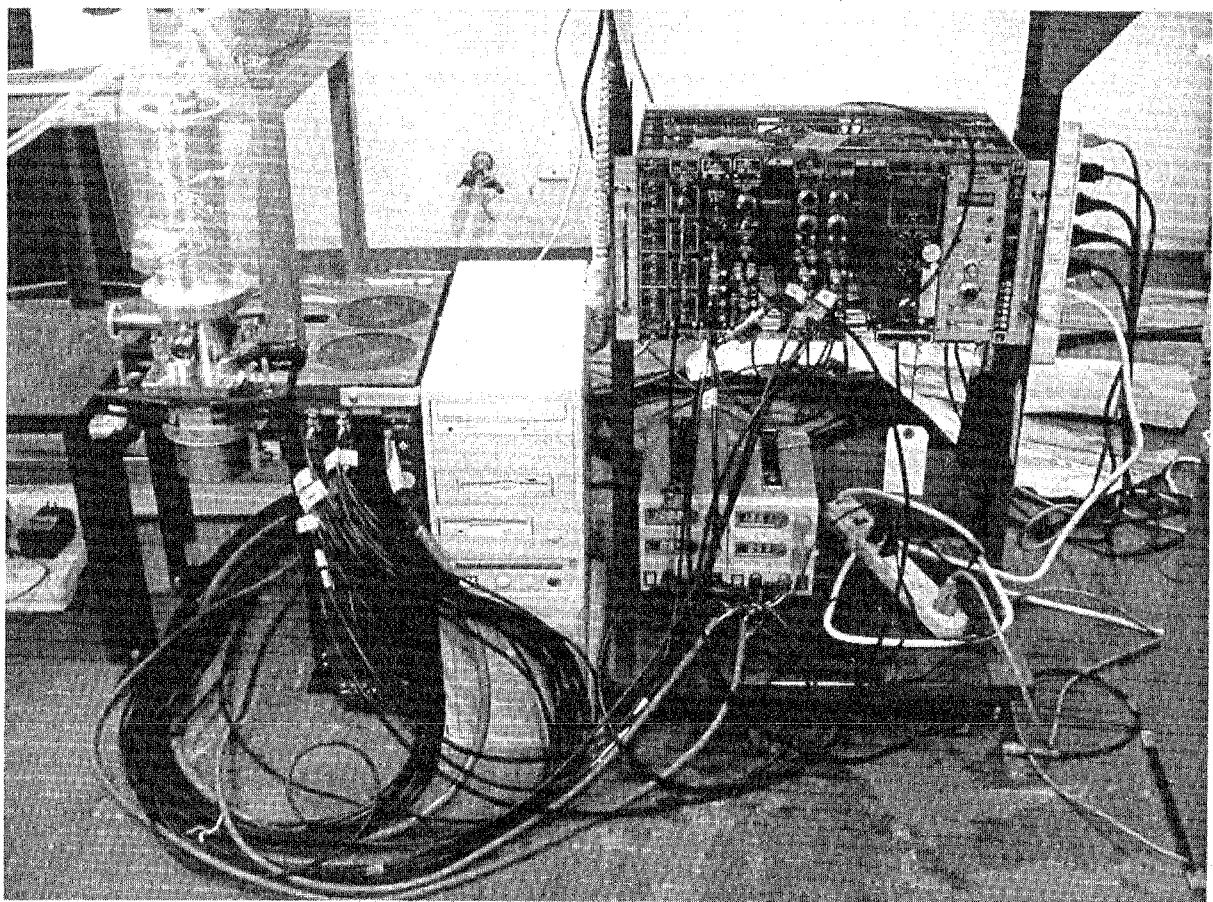


Fig. 6.1 9 Electronics system.

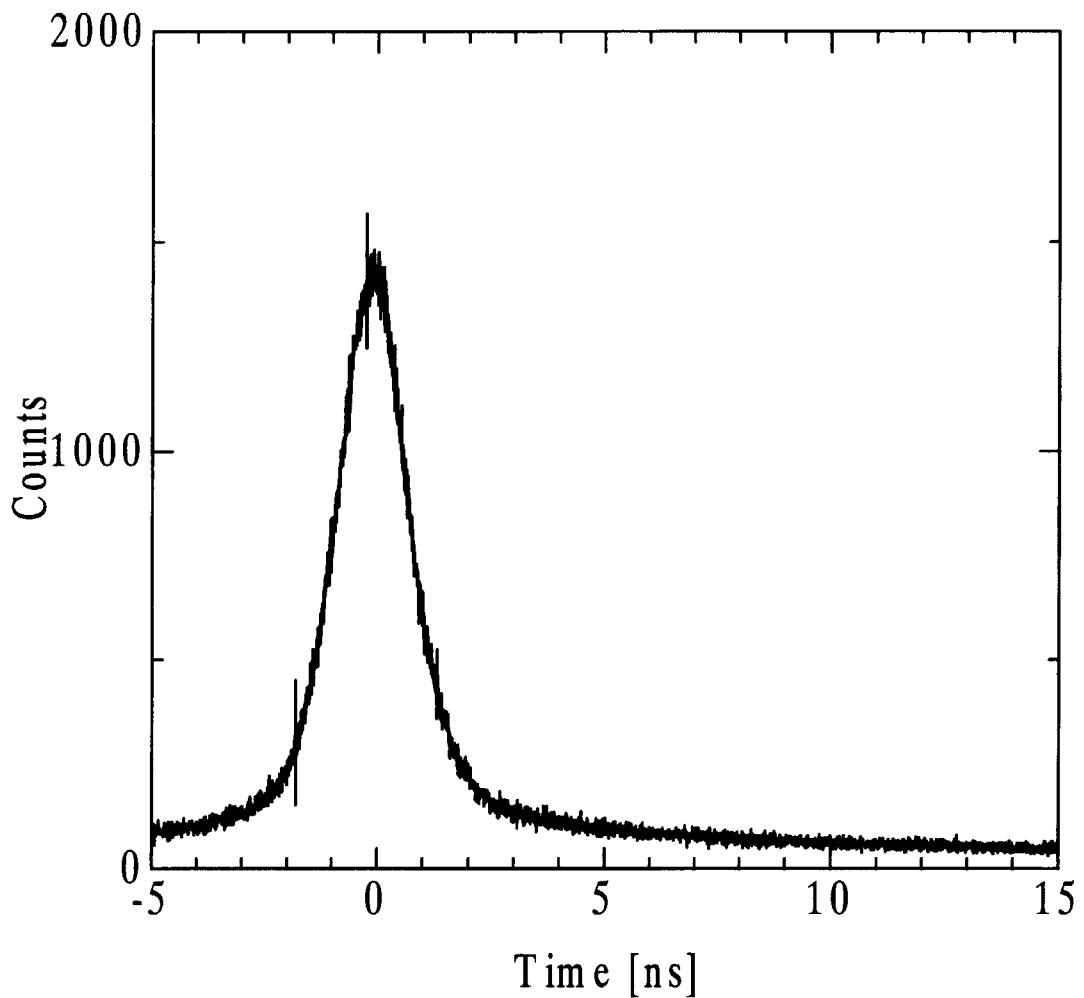


Fig. 6 . 2 0 Time resolution spectrum in 1D-ACAR measurement.

6. 2. 5 テスト測定の結果

テスト測定として、シリコンの1次元角相関 ((100) 射影) を測定した。測定温度は室温、陽電子線源の強さは、約 15mCi (^{22}Na)、線源と試料との挙止は 14mm である。

まず、各検出器の各シンチレータの検出効率を求めるために、シングル測定を行った。計数率から求めた、各シンチレータに対する検出効率を Fig. 6.2.1 に示す。

これを基に幾何学的効率を含めた、運動量空間における全検出効率を計算する。計算上は、Fig. 6.2.1 で示した2つの検出器の検出効率の合成値である。結果を Fig. 6.2.2 に示す。

求めた検出効率を考慮して、シリコンの1次元角相関曲線を求めた。同時計数率は約 200cps であった。Fig. 6.2.0 を参考にして、 γ 線対の時間差を $\pm 2\text{ns}$ 以内のものを選別した。結果を Fig. 6.2.3 に示す。ほぼ左右対称な角相関曲線が得られたが、高運動量側にテールを引いていることがわかる。これは、シンチレーション光の一部が、ライトガイドに入った後に底面で反射され、発光したシンチレータとは別のシンチレータに入り、PS-PMT で検出されたものであることがわかった。

6. 2. 6 今後の課題

以上のように、同時計測測定システムとしては完成したが、位置分解能に高運動量領域にテールを引いてしまう問題は、今までのところ解決していない。現在、ライトガイドを廃止し、シンチレーション光がライトガイドを介して回り込まないように改造中である。それに伴い、時間情報を PS-PMT のダイノード信号から得ることになるため、高速アンプを作成中である。これにより、当初の目標の性能を持った陽電子消滅1次元広運動量領域測定装置が完成すると期待される。

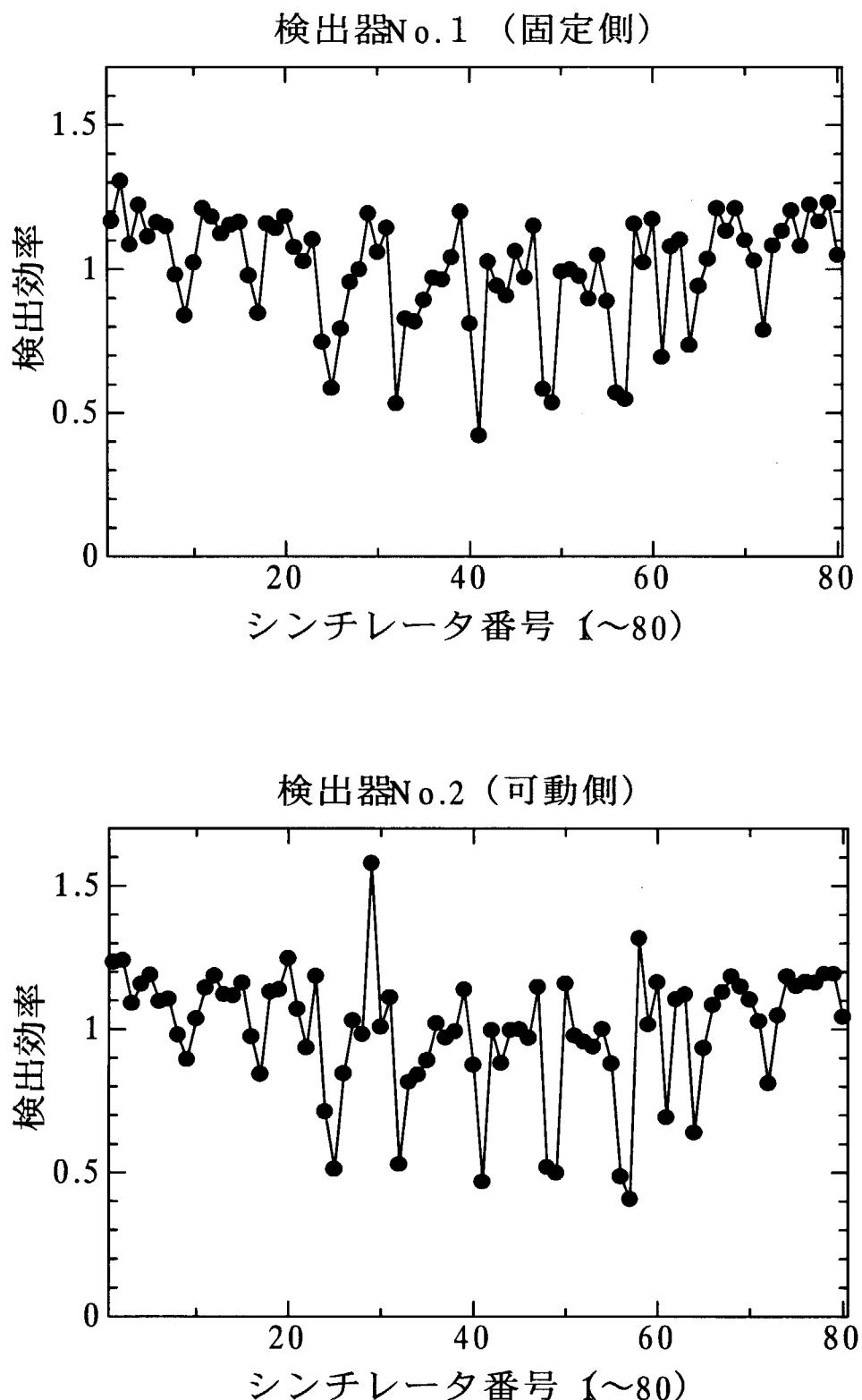


Fig. 6.2.1 Detection efficiency for each scintillator.

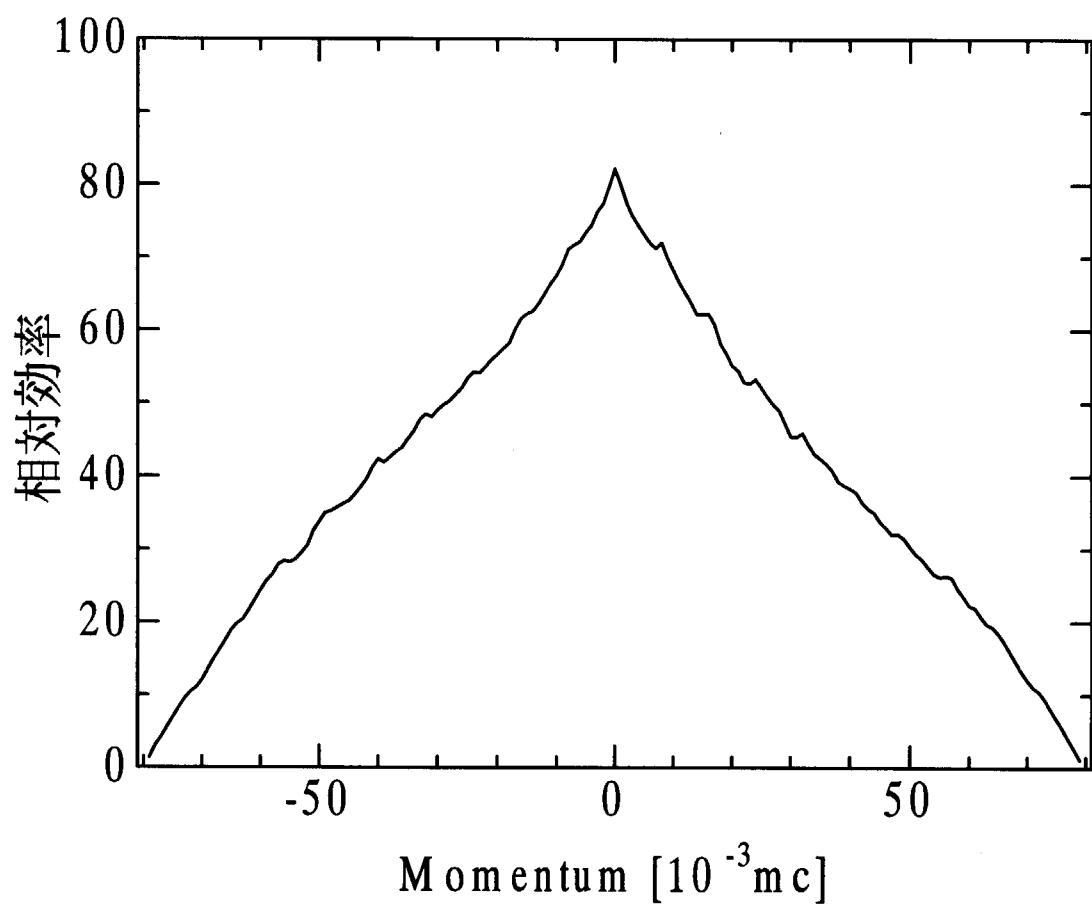


Fig. 6.2.2 Overall detection efficiency in momentum space including geometrical correction.

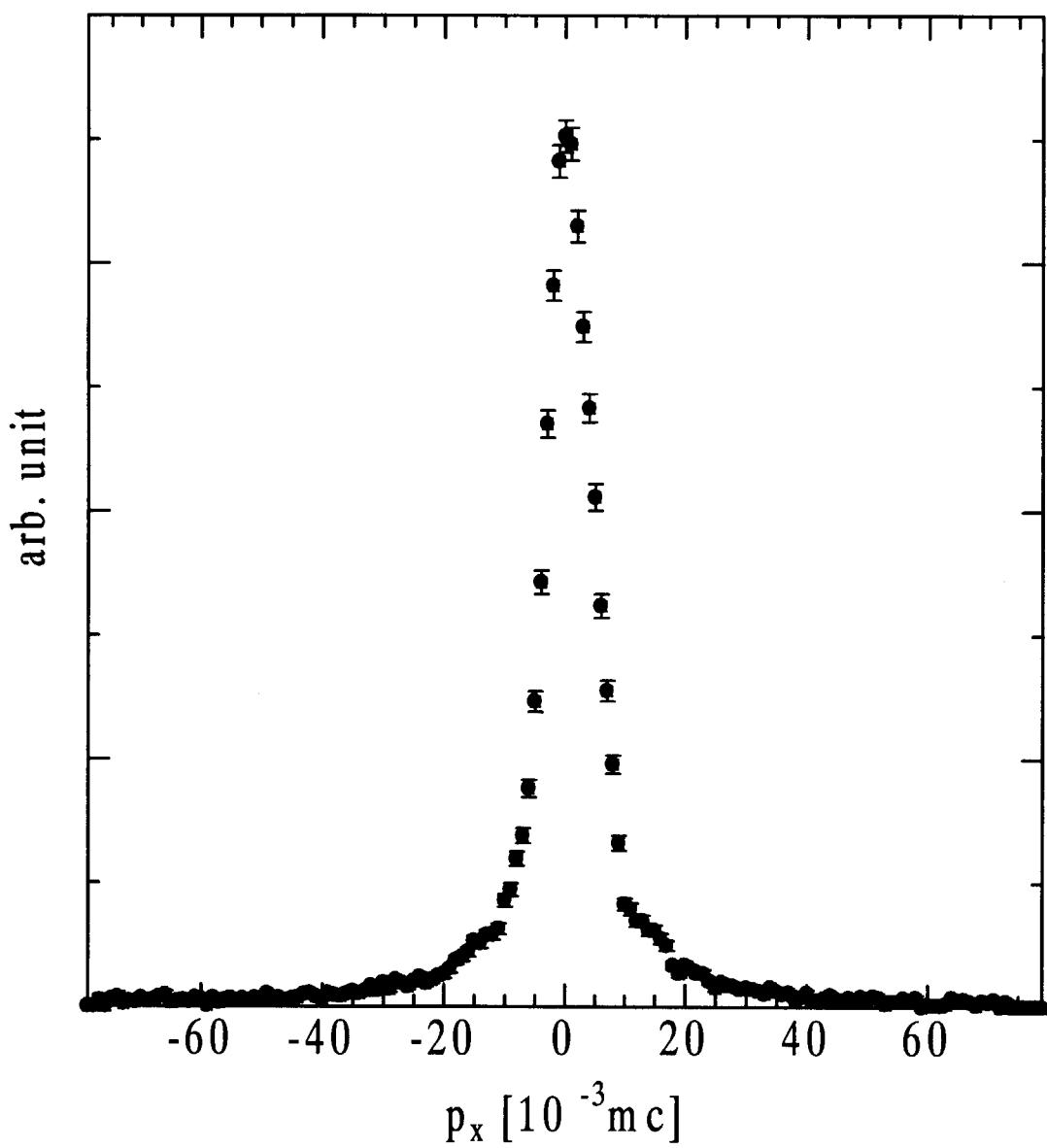


Fig. 6 . 2 3 1D-ACARb spectrum for Si ((100) projection).

7. まとめ

本委託研究「原子力基礎研究」では、照射脆化の観点から重要な超微小 Cu 析出物について新事実を明らかにするとともに、新方式の測定装置の開発に成功を収めた。以下に主な成果について記す。

- 1) 原子炉中性子照射した Fe-Cu モデル合金中のナノポイド、超微小 Cu 析出物の形成過程、照射後焼鈍による回復消失過程など従来の方法では得ることが出来なかった重要な知見が得られた。これらは、高経年化を迎える軽水炉圧力容器鋼の照射脆化に関して非常に重要かつ興味深い結果であり、関連分野の内外の研究者から大いに注目されている。
- 2) モデル合金中の超微小 Cu 析出物に対する Mn、Ni 添加効果などを明らかにした。その結果、少なくとも Fe-Cu モデル合金にこれらの元素を添加した 3 元系モデル合金では、中性子照射によって生ずる超微小析出物は純 Cu であることを明らかにした。
- 3) 単結晶 Fe-Cu の陽電子消滅 2 次元角相関実験を行い、超微小 Cu 析出物（埋め込み Cu ナノ粒子）に量子ドット閉じこめされた陽電子をプローブとして、その電子構造、フェルミ面を明らかにした。その結果、Cu ナノ粒子は BCC-Cu に固有のフェルミ面を持つことを示した。この結果は、Cu ナノ粒子が BCC 構造を持つことの直接的証拠を与えるとともに、陽電子がナノ埋め込み粒子電子構造のユニークな測定手段であることを示している。
- 4) 新方式の高速 1 次元角相関装置を開発し、広領域運動量分布の測定手段として有用であることを示した。今後さらに改良を重ね、2 台の半導体検出器を用いる同時計数ドップラー広がり法測定装置では不可能であった高分解能測定を行えるようにする。
- 5) Fe-Cu モデル合金の電子および陽電子状態に関する最新の理論計算法を開発し、上記の実験結果と併せ、陽電子消滅を用いた照射欠陥の研究を飛躍的に進歩させることができた。

以上の結果を基に今後、単純なモデル合金のみならず実際の圧力容器鋼の照射脆化へと研究を発展させていく決意である。

参考文献

- [1] P. Hautojärvi, P. (ed.), *Positron in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979).
- [2] W. Brandt and A. Dupasquier (ed.), *Positron Solid-State Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [3] M. J. Puska and R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994).
- [4] A. Dupasquier and A. P. Mills Jr. (eds), *Positron Spectroscopy of Solids* (IOS Press, 1995).
- [5] Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and F. Kano: **B61**, 6574 (2000).
- [6] M. J. Puska, P. Lanki and R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 6081 (1989).
- [7] G. Dlubek, Mater. Sci. Forum, **13-14**, 11 (1987).
- [8] K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup and J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **38**, 241 (1977).
- [9] S. Matsui, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 187 (1992).
- [10] P. E. Mijnarends, A. C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut and A. Bansil, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 10383 (1998).
- [11] 河裾厚男、放射線、**24**, 21 (1998).
- [12] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **51**, 4176 (1995).
- [13] S. Szpala, A. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J. P. Peng, S. Hayakawa, K. G. Lynn and H. J. Gossmann, Phys. Rev. B **54**, 4722 (1996).
- [14] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen and K. G. Lynn, Phys. Rev. Lett. **77**, 2097 (1996).
- [15] W. J. Phythian and C. A. English, J. Nucl. Mater. **205**, 162 (1993), and references cited therein.
- [16] P. J. Othen, M. L. Jenkins and G. D. W. Smith, Phil. Mag. A **70**, 1 (1994).
- [17] G. R. Odette, C. L. Liu and B. D. Wirth, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **439**, 457 (1997), and references cited therein.
- [18] G. Brauer, M. J. Puska, M. Sob and T. Korhonen, Nucl. Eng. and Design **158**, 149 (1995).
- [19] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors* (Springer, Berlin 1999), p94.
- [20] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai and M. Saneyasu, Phys. Rev. B **63** (2001) 134110.
- [21] E. Kuramoto, H. Abe, M. Takenaka, F. Hori, Y. Kamimura, M. Kimura and K. Ueno, J. Nucl. Mater., **239** (1996) 54.

- [22] G. M. Worrall, J. T. Buswell, C. A. English, M. G. Hetherington and G. D. W. Smith, *J. Nucl. Mater.*, **148** (1987) 107.
- [23] P. J. Pareige, K. F. Russell, M. K. Miller, *Appl. Surf. Sci.*, **94-95** (1996) 362.
- [24] P. J. Pareige and M. K. Miller, *Appl. Surf. Sci.*, **94-95** (1996) 370.
- [25] C. L. Liu, G. R. Odette, B. D. Wirth, G. E. Lucas, *Mater. Sci. Eng. A* **238** (1997) 202.
- [26] G. R. Odette, B. D. Wirth, D. J. Bacon and N. M. Ghoniem, *MRS Bulletin*, **26** (2001) 176.
- [27] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *Surf. Sci.*, **411** (1998) 186.
- [28] W. J. Phythian, A. J. E. Foreman, C. A. English, J. T. Buswell, M. Hetherington, K. Roberts and S. Pizzini, in "Effect of Radiation on Materials", 15th Int. Symp., ASTM STP 1125, R. E. Stoller, A. S. Kumar and D. S. Gelles, Eds., (ASTM, Philadelphia, 1992) 131.

付 錄 発表論文リスト

a) 発表論文リスト（直接の論文発表）

- 1) Y. Nagai, T. Chiba, Z. Tang, T. Akahane, T. Kanai, M. Hasegawa, M. Takenaka and E. Kuramoto: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 176402-1~4,
"Fermi Surface of Nano Crystalline Embedded Particles in Materials: bcc Cu in Fe".
- 2) Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai and M. Saneyasu: Phys. Rev. **B63** (2001) 134110-1~5,
"Irradiation-induced Cu aggregations in Fe: An Origin of Embrittlement of Reactor Pressure Vessel Steels".
- 3) Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai and M. Saito: Phys. Rev. **B65** (2002) 1951081~8,
"Density functional study on metastable bcc copper: Electronic structure and momentum density of positron-electron pairs".
- 4) T. Onitsuka, M. Takenaka, E. Kuramoto, Y. Nagai and M. Hasegawa: Phys. Rev. **B65** (2002) 012204-1~4,
"Deformation-enhanced Cu precipitation in Fe-Cu alloy studied by positron annihilation spectroscopy".
- 5) M. Hasegawa, Y. Nagai, Z. Tang, T. Kanai, T. Chiba, M. Takenaka and E. Kuramoto: Proc. of the 10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, Aug. 5-9, 2001, Lake Tahoe, Nevada, USA, (Accepted for publication),
"Positron Annihilation Characterization of Ultrafine Cu Precipitates and Vacancy Clusters Complexes in Thermally Aged and Neutron-Irradiated Fe-Cu Model Alloys".
- 6) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, T. Kanai and M. Saneyasu : Mater. Sci. Forum **363-365** (2001) 91-93,
"Study of Ultrafine Cu Precipitates in Neutron-Irradiated Fe Utilizing Positron Quantum-dot-like States",
- 7) 永井康介、長谷川雅幸：金属 **71(8)** (2001) 742-748,
“陽電子消滅法による Fe-Cu モデル合金中の微小 Cu 析出物の解析.
- 8) 長谷川雅幸、八木栄一：金属 **71(10)** (2001) 962-967,
“陽電子消滅法・イオンチャネリング法”.

b) 関係研究論文発表

- 1) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawzoe, A. Kawai and F. Kano: Phys. Rev. **B61** (2000) 6574-6578,
"Positron Confinement in ultrafine embedded particles: Quantum-dot-like state in an Fe-Cu alloy",.

- 2) Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai, M. Saito and Y. Kawazoe: Phys. Rev. **B65** (2002) 045108-1~10,
“First-principles calculation of coincidence Doppler broadening of positron annihilation radiation”.
- 3) Y. Nagai, Z. Tang and M. Hasegawa: Rad. Phys. Chem. **58** (2000) 737-742,
“Chemical Analysis of Precipitates in Metallic Alloys Using Coincidence-Doppler Broadening of
Positron Annihilation Radiation”.

This is a blank page.

陽電子親和力による電子ドット内閉じ込めを利用した原子炉圧力容器鋼およびそのモルタル合金(Fe-Cu)中の超微小銅析出物の形成過程と構造解明 (原子力基礎研究 H11-034) (委託研究)



古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	N·m
上率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	L, L
ト	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名 称	記 号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レンチゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-3} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

1. 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。

2. 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。

3. barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。

4. EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ³ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)(cm}^2/\text{s)}$$

圧	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605J (計量法) = 4.184J (熱化学) = 4.1855J (15°C) = 4.1868J (国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ³	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仮馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)