純アルミニウムおよびアルミニウム希薄合金中の ボイドの形成

下 村 義 治* 吉 田 鎬**

1. はじめに

金属中に原子空孔が過剰に存在すると、それらは集まり3次元的集合体であるボイドになる事がある。ボイドが純金属中で実際に形成する事は、急冷アルミニウム中にて1963年吉田、桐谷により初めて見つけられた⁽¹⁾。続いて急冷アルミニウム中のボイドは{111}面にとりかこまれた正八面体をしている事が明らかになり⁽²⁾、ボイドの形成過程のより詳しい実験がなされた⁽³⁾。1966年我々は、急冷アルミニウムでは試料を加熱する時の雰囲気ガスが水素か、または水蒸気を含む湿ったガスである時にのみ、ボイドが形成する事を見つて水素原子を含む4個の原子空孔集合体がボイドへと成長すると結論した⁽⁴⁾。さらに急冷した他の金属においてもボイドの形成が確認された。Clarebroughらは、急冷した銅、金、銀中にできるボイドの形は、固溶しているガス原子の種類により変化する事を見つけた⁽⁵⁾。さらに、これら試料中のボイドの形成は、試料中に溶けているガス原子と密接な関係がある事も明らかにした。

金属結晶中のボイドの形成が特に注目を浴びはじめ精力的な研究が始まったのは、1967年中性子照射を受けたステンレス中で多くのボイドが形成している事が報告されて以来である⁽⁶⁾。照射下でのボイドの形成はかなり高温でも起こり、重照射した試料中ではボイドは規則正しく並んだボイド格子を形成する。金属材料中でのボイドの形成は、膨らみを生じ、ボイドスエリングとして実用的観点より重要な問題となった。核融合炉材料の研究においては、14 MeV[†]中性子照射によるボイド・スエリングはもちろんであるが、プリスターを生じる原因となるヘリウム・バブルの形成も重要な問題となってきた。ボ

イドおよびバブルの照射中での成長過程はかなり詳しく調べられている。他方、ボイドおよびバブルの核発生についてはあまり詳しくは解明されておらず基本的かつ重要な問題として残っている。

最近、我々は急冷アルミニウムおよびアルミニウム希薄合金中のボイドの核形成過程について実験的に調べた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。特にボイドの核発生と雰囲気ガスの関係、また、アルミニウム希薄合金において溶質原子のボイドの核形成に及ぼす影響につき調べた。次節ではこれらの結果について述べ、さらに我々の実験結果より明らかになった事がらにもとづき、アルミニウムおよびその希薄合金を照射した時のボイドおよびバブルの形成の実験結果を比較し、照射したアルミニウム中でのボイド・バブルの核形成過程について検討する。

2. 急冷アルミニウム中のボイドの形成 —ガス原子の役割—

急冷アルミニウム中に形成するボイドの数密度 N_{void} (ボイドの個数/ m^{-3}) と雰囲気ガスの関係および急冷温度 T_Q (K) との関係を探るために、種々の高純度ガス(水素、ヘリウム、窒素)中で加熱した純アルミニウムを急冷液(シリコン・オイルおよび蒸留水)中に落下させて急冷し、内部のボイドを電子顕微鏡で観察した。まず、ボイドの数密度と急冷方法の間に密接な関係がある事が判明した。急冷方法としては図1(a)の垂直炉を用いる方法と図1(b)に示した電流加熱による方法とを用いた。この2つの急冷方法による差は、垂直炉では炉内がよくベーキングされて雰囲気ガス中に水蒸気が含まれていないのに比べ、電流加熱法では加熱した試料直下まで急冷液が近づいてくると、さらに急冷装置の内壁より生じる水蒸気の影響を受けやすい事によると考えている。図2は水蒸気の影響を受けていない場合の水素ガス雰囲気中で急冷した時の N_{void} と T_Q の関係を示す。

* 広島大学教授；工学部共通講座応用理化学

** 広島工業大学教授(1982年1月19日死去)
Formation of Voids in Pure Aluminum and Aluminum-Dilute Alloys: Yoshiharu Shimomura*, Late Sho Yoshida**
(*Applied Physics and Chemistry, Faculty of Eng. Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima, **Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima Prefecture)
1982年5月24日受理

[†] 1 MeV $\approx 1.6 \times 10^{-13}$ J

$N_{\text{void}} = 7.2 \times 10^{25} \exp(-0.87 \text{ eV}/kT) \text{ m}^{-3}$ と表わせる.

図3は垂直炉を用いて急冷した試料中の雰囲気ガス中の水素ガス分圧 $p_{\text{H}}(\text{Pa})$ とボイドの数密度との関係を示す. この場合急冷直前に水素にヘリウムを混ぜ 0.1 MPa (1 気圧) とした. 図3よりボイドの数密度は水素ガスの分圧の平方根に比例する事が分かる. 図4は電流加熱法で調べた急冷液(蒸留水)の温度とボイドの数密度の関係を示す. 液温 333 K 以下の急冷液に対しては, N_{void} は一定であった. 液温 333 K と 343 K の間で急激にボイドの

図2 水素中で急冷した純アルミニウム中のボイドの濃度と急冷温度の関係. ボイドの濃度は 1 m^3 中のボイドの数を 1 m^3 中のアルミニウム原子の数で割ったものである.

図1 (a) 垂直炉を使った特定のガス雰囲気中の急冷装置.
(b) 直流電流を試料に流し加熱する電流加熱方式による急冷装置.

数密度が減少した。垂直炉を用い、ヘリウムガスまたは窒素ガス中で試料を加熱し急冷すると写真1 (b) および

図3 ボイドの数密度と雰囲気ガス中の水素の分圧の関係。試料は垂直炉を使い、843 K より蒸留水中に急冷した。

図4 ボイドの数密度と急冷液(蒸留水)の温度の関係。

(c)のように多数の転位ループができた。ボイドはほとんどできていない。比較のため同じ温度より水素ガス中に急冷した試料中のボイドを(a)に示す。以上の結果は次のように理解できる。温度 T_Q に純アルミニウムを加熱中、試料に溶け込んだ水素原子は急冷直後微小原子空孔集合体に捕獲され、ボイドに成長する。ボイドの数密度が水素ガスの分圧の平方根に比例する事によりボイドの核となる原子空孔集合体は図5に示したような水素原子1個を含むものであろう。一方水素を捕獲していない原子空孔集合体は転位ループに成長する。ヘリウムガスや窒素ガス中で急冷した純アルミニウムではボイドの数が非常に少なかったのは、これらのガス原子の溶け込む量が水素に比べ少ないためであろう。急冷アルミニウム中での転位ループの数密度は急冷液の温度に依存するが⁽³⁾、ボイドの密度は図4に示したように依存しないことから水素はかなり原子空孔と強い相互作用をもっていると思像される。

雰囲気ガス中に水蒸気が混入していると、急冷アルミ

図5 ボイドに成長すると考えられる水素原子1個を含む4個の原子空孔集合体。これらがボイドの核となるもっとも小さい原子空孔集合体である。

写真1 急冷した純アルミニウム中の原子空孔集合体の電子顕微鏡写真。

(a) 水素ガス中で蒸留水中に 853 K より急冷(電流加熱法)

(b) ヘリウムガス中で 873 K より 288 K の蒸留水中に急冷(垂直炉)

(c) 窒素ガス中で 873 K より蒸留水中に急冷(垂直炉)

図6 水素ガス雰囲気中で電流加熱法で蒸留水中に急冷した場合のボイドの数密度と急冷温度の関係。

ニウム中のボイドの形成は非常に複雑になる。図6は電流加熱で水素ガス中に蒸留水に急冷した場合の N_{void} と T_Q の関係を示す。 $T_Q \leq 853 \text{ K}$ ではボイドの数密度が電流加熱法(CH)で蒸留水中に急冷した場合、図2の値より10倍にもなっている。しかし、水素ガス中で1度873 K以上に加熱した後853 K以下の温度に下げ急冷すると、ボイドの数は少なくなり図2に示した値にはほぼ近くなった。すなわち、水蒸気が雰囲気ガスに含まれている場合、形成するボイドの数密度は試料の表面の状態に敏感である。図7(a)および(b)は電流加熱法でヘリウムガスと窒素ガス中に蒸留水およびシリコンオイル中に急冷したものである。この図より分かるように水蒸気の影響を受けていると思われる電流加熱法の場合には、ヘリウムまたは窒素ガス中急冷でも水素ガス中急冷の時と同じ数密度のボイドができる。さらに、シリコンオイル中に急冷した場合でも、内壁より発生する水蒸気のためであると考えているが、かなり多くのボイドができる。この事実、この種の実験を行なう場合、水蒸気の影響に対して細心の注意を払う必要がある事を示唆している。水蒸気によるこのようなボイドの形成の促進は、水蒸気とアルミニウムが反応し水素が発生し、その水素が溶け込んだためとこれまで説明してきた。しかし本稿で後にアルミニウム、シリコン希薄合金の急冷実験結果を述べるが水素原子より別のもの(例えば OH^- イオン)がボイドの核形成に寄与している可能性も十分考えうる。実際に起っている事はかなり複雑であるように思う。

図7 電流加熱法でヘリウムおよび窒素ガス中で急冷した時のボイドの数密度と急冷温度の関係。(a) 急冷液が蒸留水の場合、(b) 急冷液がシリコンオイルの場合。

3. 急冷したアルミニウム希薄合金中のボイドの形成—溶質原子の役割—

純アルミニウム中に微量の溶質原子が入るとボイドの形成過程がどのように変わるのかを調べた。溶質原子としてはゲルマニウムとシリコンの2種類について調べた。図8は Al-0.005 原子%Ge を垂直炉および電流加熱法により、水素、ヘリウムおよび窒素ガス雰囲気中で急冷

図 8 Al-0.005 原子 %Ge を急冷した時のボイドの数密度と急冷温度の関係。図中の実線、点線は急冷した純アルミニウム中のボイドに対応するものである。

した時のボイドの数密度と急冷温度の関係を示す。図 8 より分かるように試料中に形成するボイドの数密度は、雰囲気ガスの種類に関係なくほぼ同じ値を示す。すなわち Al-0.005 原子 %Ge は水素中で急冷してもボイドの数密度は特に増加しない。また N_{void} と T_Q の関係は純アルミニウムの場合と異なり、 T_Q の減少と共にわずかに N_{void} は増加する。図 8 に示すように、電流加熱法により蒸留水中に急冷した時は垂直炉で急冷した場合より大きな N_{void} の値を示した。図 8 には純アルミニウムを水素雰囲気中で急冷した時の実験値も同時に示してある。Al-0.005 原子 %Ge を電流加熱法により蒸留水中に急冷した時のボイドの数密度は、同じ方法で急冷した純アルミニウム中のボイドの数密度の値に近い。写真 2 (a) と (b) は Al-0.005 原子 %Ge を垂直炉を用い 873 K より水素中およびヘリウム中で急冷した時に観察された電子顕微鏡写真を示す。ボイド以外に転位ループはほとんどできていない。この事は、観察された集合体が Ge の析出物や GP 帯ではなく原子空孔集合体のボイドであることを示している。これら Al-Ge 希薄合金中のボイドは、さらに試料を高温で焼鈍してやると 423~433 K ですべ

写真 2 Al-0.005 原子 %Ge を垂直炉を用い急冷した試料で観察された原子空孔集合体。(a) 873 K より水素ガス中で急冷したもの、(b) 873 K よりヘリウムガス中で急冷したもの。

図 9 急冷した Al-Ge 合金中のボイドの数密度と Ge の濃度の関係。ボイドの数密度は Ge の濃度の平方根に比例して増加する。

で消滅する。この消滅する温度領域は純アルミニウムのボイドに対するものにほぼ等しい⁽⁹⁾。図 9 には Al-Ge 希薄合金を垂直炉を用い急冷した時のボイドの数密度は急冷温度によらずほぼ一定であるとしてボイドの数密度を求め、ゲルマニウムの濃度に対してプロットした。ボイドの数密度はゲルマニウム濃度の平方根にほぼ比例している。この関係はどのように説明すべきか、いまだ明らかでない。またボイドの数密度と 1 m^3 中の Ge 原子の数の比は Al-0.005 原子 %Ge で約 3×10^{-4} である。以上の結果より、急冷した Al-Ge 希薄合金では高温加熱時に溶け込んだ水素原子は急冷中またはその直後、小さい原子空孔集合体につかまり、ボイドの核を形成する前にゲルマニウム原子に捕獲されボイドを核形成する能力を失ってしまったと考えられる。一方急冷後できた小さいゲルマニウム集合体に原子空孔が集まり、ボイドに成長したものと考えられる。図 10 は急冷した Al-0.005 原子

図 10 急冷した Al-0.005 原子 %Ge 中のボイドの数密度と急冷液の温度の関係。

%Ge 中に形成したボイドの数密度と急冷液温度の関係を示す。この図を急冷速度で整理すると一本のこの図のような曲線で示せない。すなわち、ボイドの核となるゲルマニウム微小集合体は、急冷直後焼鈍中に形成するのであろう。

図 11 は Al-0.004 原子 %Si 希薄合金を水素ガス雰囲気中で急冷した時のボイドの数密度と急冷温度の関係を示す。図に示したように、試料を水素ガス中にて水蒸気の影響を受けやすい電流加熱法で蒸留水中に急冷した時には、ボイドの数密度は純アルミニウムを水素中で急冷した時の値とほぼ同じであった。一方、水蒸気の影響の少ない垂直炉を使い水素ガス中で加熱し、シリコンオイル中に急冷した Al-0.004 原子 %Si 中には、ほとんどボイドはできていなかった。また図 11 には垂直炉を用い水素ガス中で蒸留水中に急冷した時の値も併せ示した。この結果、垂直炉を用いて水素ガス中で加熱し、シリコンオイル中に急冷した場合、試料中に溶け込んだ水素原子はボイドの核になりうるような微小原子空孔集合体が形成され、そこに捕獲される前に Si 原子につかまりボイドを形成する能力を失ってしまったと考えられる。蒸留水に急冷した場合試料中に溶け込んだ水素が急冷速度が幾分か速いため Si 原子に捕獲されることなく急冷凍結された Si 原子の数 ($3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$) より多い原子空孔 ($1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$) に出合い、ボイドの形成に寄与したと考える説明を非常に困難にしたのは、Al-0.04 原子 %Si を電流加熱法で水素ガス中で蒸留水中に急冷したところ再び多くのボイドができたが、垂直炉により水素ガス中でシリコンオイル中に急冷したところ全くボイドができな

図 11 急冷した Al-0.004 原子 %Si 中のボイドの数密度と急冷温度の関係。電流加熱法と垂直炉を用いた急冷法でボイドの数密度が大きく変わるのに注目してほしい。

った事実である。我々は、幾分野蛮なアイデアではあるが、水蒸気を含む雰囲気ガス中での急冷の場合、水蒸気とアルミニウムの反応により水素原子とは別のアルミニウム中にとけこみ、ボイドの形成に寄与するもの、例えば OH^- のようなものがあるのではなかろうかと考えている。このような考え方によると、なぜ純アルミニウムは水蒸気の影響を受けるとボイドの数密度が 10 倍にもなるのか、なぜ Al-Ge 希薄合金では電流加熱の時垂直炉を使った時よりボイドが多くできるのであろうか、さらに先に述べた Al-Si 合金におけるボイドの形成などの問題もすべて無理なく説明できる。しかし、この考え方が正しいかどうかに対する確固たる解答をひき出すためにはさらに実験的研究が必要である。

垂直炉を使い Al-Si 合金で Si 濃度が 0.04, 0.4, 1.6 原子 % のものを水素ガス雰囲気中で急冷した。0.04 および 0.4 原子 % のものはシリコン・オイル中に急冷した場合全くボイドはできていなかった。しかし Al-1.6 原子 %Si 合金では、ボイドが転位ループと共に観察された。Al-1.6 原子 %Si をヘリウムおよび窒素ガス中で急冷したところ、ガスの種類に関係なくほぼ同じ数密度のボイドが観察された。これらのボイドは急冷した Al-Ge 希薄合金の場合のように微小 Si 原子集合体が急冷後で

き、そのまわりに原子空孔が集まりボイドへと成長したものと考えられる。

4. 照射した純アルミニウムおよびアルミニウム希薄合金中のボイドの形成

一般に金属を中性子、電子、およびイオンで照射するとボイドができる^{(10)~(12)}。電子照射の実験は超高压電子顕微鏡を使って行なわれている。この場合、転位の周辺でボイドができる。その原因は、1つは転位が原子空孔に対するより、格子間原子に対して、非常に有効なシンクとなっているためであり、他の1つは転位が水素やヘリウムのよいシンク位置になっているためであろう、と考えられている⁽¹³⁾。純アルミニウムでは、現在まで電子線照射によりボイドができたという報告は聞かない⁽¹⁴⁾。純アルミニウムを中性子照射するとボイドができる^{(11) (13) (15)}。照射温度 328~423 K の間で調べられており⁽¹⁵⁾、例えば 328 K では $10^{24} \sim 10^{26} \text{ m}^{-2}$ 中性子照射した試料中で $10^{19} \sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$ のボイドができる⁽¹⁶⁾。このボイドの数密度は急冷した純アルミニウム中で観察された値と同程度である。ボイドの数密度は中性子の全照射量 (m^{-2} , $E > 0.1 \text{ MeV}$) に比例して増加すると報告されており⁽¹¹⁾, 10^{21} m^{-3} に近づくと飽和する。したがって中性子照射した金属におけるボイドの形成は、照射中生じる原子空孔濃度の高い変位スパイクがつぶれる前にガス原子が拡散して入り込みボイドの核になると説明されている⁽¹⁰⁾。ガス原子は、水素、ヘリウムおよび酸素で1原子または2原子含む小さい原子空孔集合体がボイドの核であると考えられている⁽¹⁰⁾。ヘリウムおよび水素が重要と考えられるのは、これらのイオンを 10 ppm 程度打込んだ試料を照射したところ、かなりボイド形成の促進が観察されたからである^{(11) (15)}。中性子照射した純アルミニウム中のボイドの形は、423 K で照射した試料のように数が少なく、サイズがかなり大きい場合細長い棒状の形をしているが⁽¹⁵⁾、小さい時は急冷した試料で観察されたものに似た形をしたのも見られた⁽¹¹⁾。さらに、中性子照射した純アルミニウム中にできるボイドには、しばしば小さい点状のシリコンの析出物らしいものがくっついている⁽¹⁵⁾。中性子照射した純アルミニウムにできるボイドの形成は、中性子の線束 ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) に依存し、 $10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の時はあまりボイドはできず、主として転位ループになり $10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ のような小さい値の時は沢山できると報告されている⁽¹³⁾。この説明はあまりよく分からない。

Al-Si および Al-In 希薄合金を中性子照射してボイド

形成に対する溶質原子の影響が調べられている⁽¹⁷⁾。Si 原子はボイドの形成をおさえ、In 原子はボイドの形成を促進する事が判明した。Si 原子はガス原子を捕獲して、ボイドの核形成の能力を無くする働きをする。一方 In 原子は原子空孔と強い相互作用をし、ボイドの形成を促進すると説明されている⁽¹¹⁾。

5. ま と め

以上詳しく述べた、急冷した純アルミニウムと中性子照射した純アルミニウムにおけるボイドの形成、またアルミニウム希薄合金を急冷した場合と、中性子照射した場合のボイド形成に対する溶質原子の影響を比較してみると、いくつかの類似点があることに気付く。したがって照射によるボイド形成の問題を考える時急冷実験より導かれた結論は非常に有益な助言となりうる。

(謝辞) 本研究論文をまとめるにあたり広島大学大学院工学研究科 北川邦彦君の実験結果に対する有益な議論および実験補助に対して心より感謝します。本研究に対する軽金属奨学会の研究補助に感謝いたします。

文 献

- (1) M. Kiritani and S. Yoshida : J. Phys. Soc. Jpn., **18** (1963), 915.
- (2) M. Kiritani, Y. Shimomura and S. Yoshida : J. Phys. Soc. Jpn., **19** (1964), 1624.
- (3) M. Kiritani : J. Phys. Soc. Jpn., **20** (1965), 1834.
- (4) Y. Shimomura and S. Yoshida : J. Phys. Soc. Jpn., **22** (1967), 319.
- (5) L. M. Clarebrough, P. Humble and M. H. Loretto : Acta Met., **15** (1967), 1007.
- (6) C. Cawthorne and E. J. Fulton : Nature, **216** (1967), 575.
- (7) Y. Shimomura and Y. Moritaki : Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981), 1787.
- (8) Y. Shimomura, K. Kitagawa and Y. Moritaki : Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981), 2287.
- (9) Y. Shimomura : J. Phys. Soc. Jpn., **20** (1965), 965.
- (10) R. M. Mayer and L. M. Brown : J. Nucl. Mater., **95** (1980), 46.
- (11) D. I. R. Norris : Rad. Effects, **14** (1972), 1.
- (12) D. I. R. Norris : Rad. Effects, **15** (1972), 1.
- (13) V. Levy : The Physics of Irradiation Produced Voids, Ed. R. E. Nelson AERE-R7934 (1975), p. 50.
- (14) R. M. Mayer : J. Microscopy, **110** (1977), 133.
- (15) K. Farrel, A. Wolfenden and R. J. King : Rad. Effects, **8** (1971), 107.
- (16) N. H. Packan : J. Nucl. Mater., **40** (1971), 1.
- (17) R. M. Mayer and E. T. Morris : J. Nucl. Mater., **71** (1977), 36.