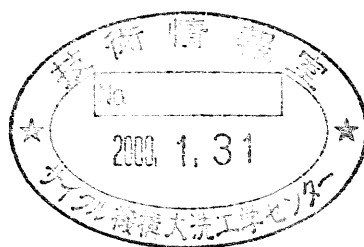


分置

中性子照射セラミックスの照射後試験研究(Ⅱ)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

1999年3月



東京工業大学
原子炉工学研究所

本資料の全部または一部を複製・複写・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section.

Technology Management Division.

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

中性子照射セラミックスの照射後試験研究(II)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

矢野豊彦*

要旨

本研究は、「複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発」の一環として、平成9年度に行った照射後試験研究に引き続き、中性子照射条件の異なるセラミックスの特性変化と組織変化を明らかにしたものである。すなわち、高速炉用炉内構造材料として適用が考えられている、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 、 Si_3N_4 の4種のセラミックスについて、常陽の照射リグCMIR-4により同時に最大 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の重照射した試料について、(1)透過型電子顕微鏡による組織観察、(2)スエリングの測定、(3)レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定、(4)等時アニールによるスエリングの回復挙動の測定、および(5)等時アニールによる熱拡散率の回復挙動の測定を行った。その結果、主として次のことが明らかになった。照射による長さ変化は Al_2O_3 と AlN が約1.8-2.0%、 SiC と Si_3N_4 では0.2-0.4%と差が大きかった。また、熱拡散率はいずれの材料も $0.03\text{-}0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$ に低下し、未照射材に見られた大きな差は消失していた。微構造観察により、 Al_2O_3 には高密度の転位、粒内の微細なボイド、および粒界のマイクロクラックが、 AlN には高密度の転位ループと粒界マイクロクラックが、 SiC には高密度の転位ループが、 Si_3N_4 はに粒子内にc軸に平行な面に転位ループの形成が認められた。スエリングのアニールによる回復測定から、 Al_2O_3 と AlN は照射温度に関係なく、 800°C および 1100°C 付近からの急激な回復が見られ、 SiC は照射温度付近から単調に回復したが、 Si_3N_4 では明瞭な回復は認められなかった。熱拡散率のアニールによる回復測定から、いずれも照射温度付近あるいはそのやや上の温度から回復をはじめ、 1300°C において SiC では未照射の値の70%以上まで回復が認められたが、 Si_3N_4 では1/3程度、 AlN では10%程度であった。

本報告書は東京工業大学が、核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

契約番号：100D0112

サイクル機構担当部課室：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

*東京工業大学 原子炉工学研究所

Post-Irradiation Experiments on Physical, Thermal and Microstructural Properties of Neutron-Irradiated Ceramics(II)

Toyohiko Yano*

Succeeding to the report on the post-irradiation experiments conducted in the previous year, this is a summary report on the post-irradiation experiments of physical, thermal and microstructural properties of neutron-irradiated various ceramics, which are expected to be applied to the in-core materials of an Advanced Fast Breeder Reactor in near future. Four candidate ceramics, Al_2O_3 , AlN , SiC and Si_3N_4 were fast-neutron-irradiated up to a fluence of $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, different irradiation conditions from the previous report specimens, in the CMIR-4 rig in the JOYO experimental fast reactor in JNC. The following observations were performed: (1) Microstructural observation by means of transmission electron microscopy, (2) Measurement of swelling, (3) Measurement of thermal diffusivity by a laser-flush method, (4) Recovery of swelling by isochronal annealing, and (5) Recovery of thermal diffusivity by isochronal annealing. Obtained main results are summarized as follows.

Macroscopic length changes by neutron irradiation of Al_2O_3 and AlN were measured to be 1.8-2.0% and these of SiC and Si_3N_4 to be 0.2-0.4%, respectively. Thermal diffusivities of all irradiated materials degraded to $0.03\text{-}0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$, irrespective of materials which had large difference before irradiation. Microstructural observation of irradiated materials by TEM revealed that Al_2O_3 contained high-density loops, microvoids in grains, and microcracking along grain boundaries, AlN contained high-density loops and microcracking along grain boundaries, SiC contained high-density loops, and Si_3N_4 contained loops lying on the planes parallel to the c-axis, respectively. Macroscopic length of Al_2O_3 and AlN started to recover at around 800° or 1100°C , respectively, irrespective of irradiation temperature, and reduced quickly. Macroscopic length of SiC recovered gradually from near the irradiation temperature. Si_3N_4 showed no recovery in macroscopic length within the present experimental conditions. Thermal diffusivity of these ceramics gradually increased at around irradiation temperature or slight higher temperature, and reached more than 70%, about 1/3, or 1/10 of the pre-irradiation values in SiC , Si_3N_4 , or AlN after annealing at 1300°C for 1 h, respectively.

This work has been performed under the contract between Japan Nuclear Cycle Development Institute and Tokyo Institute of Technology.

* Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

目 次

1.	はじめに	1
1. 1	はじめに	1
1. 2	本研究の目的	1
2.	実験方法	2
2. 1	試料及び中性子照射条件	2
2. 1. 1	照射用セラミックス試料	2
2. 1. 2	照射条件等	3
2. 2	スエリングの測定	6
2. 3	透過型電子顕微鏡観察試料の作製と微構造観察	6
2. 3. 1	観察用試料の作製	6
2. 3. 2	観察方法	6
2. 4	熱拡散率測定	6
2. 5	熱処理	7
3.	測定結果及び考察	8
3. 1	照射スエリング及び等時アニールによるその回復挙動	8
3. 1. 1	照射による変化	8
3. 1. 2	スエリングの回復	9
3. 2	微構造観察	19
3. 2. 1	Al ₂ O ₃	19
3. 2. 2	AlN	29
3. 2. 3	SiC	39
3. 2. 4	Si ₃ N ₄	49
3. 3	熱拡散率とその回復挙動	59
3. 3. 1	照射による熱拡散率の変化	59
3. 3. 2	等時アニールによる熱拡散率の変化	60
4.	考察とまとめ	67
4. 1	4種のセラミックスのスエリングの比較	67
4. 2	4種のセラミックスのスエリングの回復の比較	67
4. 4	3種のセラミックスの熱拡散率の比較	72
4. 4	3種のセラミックスの熱拡散率の回復挙動の比較	72
	謝辞	76
	参考文献	77
	付表：試料測定データ一覧	78

表目次

表 1	評価用支給試料一覧	4
表 2	評価用試料の未照射材の物性値	5
表 3	スエリング測定結果	8
表 4	熱拡散率の測定値	39

図目次

図 1	照射温度585℃, 照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の 等時アニールによる長さ変化	11
図 2	照射温度585℃, 照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の AlN 試料の 等時アニールによる長さ変化	12
図 3	照射温度585℃, 照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の SiC 試料の 等時アニールによる長さ変化	13
図 4	照射温度585℃, 照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の 等時アニールによる長さ変化	14
図 5	照射温度735℃, 照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の 等時アニールによる長さ変化	15
図 6	照射温度735℃, 照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の AlN 試料の 等時アニールによる長さ変化	16
図 7	照射温度735℃, 照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の SiC 試料の 等時アニールによる長さ変化	17
図 8	照射温度735℃, 照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の 等時アニールによる長さ変化	18
図 9	Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	21
図10	Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	21
図11	Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	23
図12	Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	23
図13	Al_2O_3 の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	25
図14	Al_2O_3 の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	25
図15	Al_2O_3 の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	27
図16	Al_2O_3 の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	27
図17	AlN の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	31
図18	AlN の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	31
図19	AlN の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	33

図20	AlNの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	33
図21	AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	35
図22	AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	35
図23	AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	37
図24	AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	37
図25	SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	41
図26	SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	41
図27	SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	43
図28	SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	43
図29	SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	45
図30	SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	45
図31	SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	47
図32	SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	47
図33	Si ₃ N ₄ の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	51
図34	Si ₃ N ₄ の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	51
図35	Si ₃ N ₄ の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	53
図36	Si ₃ N ₄ の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真	53
図37	Si ₃ N ₄ の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	55
図38	Si ₃ N ₄ の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	55
図39	Si ₃ N ₄ の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	57
図40	Si ₃ N ₄ の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真	57
図41	照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	61
図42	照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	62
図43	照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSi ₃ N ₄ 試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	63
図44	照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の 等時アニールによる厚さの変化	64
図45	照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の 等時アニールによる厚さの変化	65
図46	照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSi ₃ N ₄ 試料の 等時アニールによる厚さの変化	66
図47	4種のセラミックスのスエリングの比較	69
図48	中性子を $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (585℃) 照射した試料の 等時アニールによるスエリングの回復の変化	70
図49	中性子を $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (735℃) 照射した試料の 等時アニールによるスエリングの回復の変化	71

図50	$0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (377℃) の中性子を照射した 3種のセラミックスの熱拡散率	73
図51	$0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (377℃) の中性子を照射した3種の セラミックスの熱拡散率のアニールによる変化	74
図52	$0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (377℃) の中性子を照射した3種の セラミックスの厚さのアニールによる変化	75

1. はじめに

1.1 はじめに

高速炉等の新型原子力プラントの飛躍的な性能向上および既存の原子力技術のブレークスルーのためには、原子力複合環境に適用できるセラミックス等の新素材の開発が求められており、そのためには複合環境下におけるセラミックス材料の特性変化を解明する必要がある。

その中で、核燃料再処理工程で分離される長寿命核種であるアメリシウムやネプツニウムなどのマイナーアクチナイドやプルトニウムを、ウランを含まないセラミックス母材に多量に添加し、高速炉で消滅させるターゲット燃料の概念が検討されている。さらに、ウランの窒化物を燃料とすることも検討されている。これらの核燃料の実証性を評価するためには、それぞれのセラミックス材料の中性子重照射特性を明らかにする必要がある。

1.2 本研究の目的

本研究では、フロンティア材料研究として進めている「複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発」の一環として、中性子を重照射したセラミックスの特性変化と組織変化を明らかにすることを目的とする。具体的には、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 、 Si_3N_4 の4種のセラミックスを、「常陽」照射リグCMIR-4により同時に重照射した試料について、以下の項目についての測定、観察を行い、その照射による特性変化を明らかにする。本年度は、昨年度の研究に引き続き行われたものであり、評価した試料の種類は同じであるが、中性子照射条件の異なる試料についての評価である。本試験においては、4種のセラミックスが同一条件で照射されているので、物性変化を相互に直接比較できることが特徴である。

- (1) 透過型電子顕微鏡による組織観察
- (2) スエリングの測定
- (3) レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定
- (4) 等時アニールによるスエリングの回復挙動の測定
- (5) 等時アニールによる熱拡散率の回復挙動の測定

2. 実験方法

2.1 試料及び中性子照射条件

評価用試料一覧を表1に示す。また、核燃料サイクル開発機構（以下、サイクル機構と記す）より報告された評価用試料の未照射材の各種物性値を表2に示す。

2.1.1 照射用セラミックス試料

以下に、サイクル機構より報告された照射用試料の作製条件等を示す。

(1) Al_2O_3

製造メーカー：新日鐵（型名 NSAR）
 出発原料： α - Al_2O_3 100wt%
 原料粉末純度： Al_2O_3 99.99%
 焼結方法：常圧焼結
 相対密度：99.5% (3.96/3.98)
 不純物組成：Fe:<0.0010, Ca:0.0008, Mg:0.0004, Ti:0.0097, Si:0.0020
 (wt%)

(2) AlN

製造メーカー：トクヤマ（型名 スーパーシェイパル）
 出発原料： AlN
 原料粉末純度：unknown
 焼結方法：unknown
 相対密度：unknown
 不純物組成：unknown

(3) SiC

製造メーカー：新日鐵（型名 SiC ）
 出発原料： β - SiC >88wt%
 原料粉末純度： SiC 98% (impurities : SiO_2 , Free Si, Free C)
 Al_2O_3 99.99%
 焼結方法：ホットプレス
 相対密度：99.7% (3.20/3.21)
 不純物組成：unknown

(4) Si_3N_4

製造メーカー：新日鐵（型名 NS101）
 出発原料： β - Si_3N_4 >88wt%

	Y ₂ O ₃	<10Wt%
	ZrSi ₂	<2wt%
原料粉末純度	Si ₃ N ₄	98.5% (impurities : O etc.)
	Y ₂ O ₃	99.9%
	ZrSi ₂	99%
焼結方法	: ホットプレス	
相対密度	: 100% (3.33/3.21)	
不純物組成	: unknown	

2.1.2 照射条件等

(1) TEM観察用試料

対象セラミックス	: Al ₂ O ₃ , AlN, SiC, Si ₃ N ₄
照射条件	: 照射温度620℃、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (T53) 照射温度727℃、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (T57)
試料サイズ	: 直径3mm、厚さ0.5mm

(2) 熱伝導率測定用試料

対象セラミックス	: Al ₂ O ₃ , AlN, SiC, Si ₃ N ₄
照射条件	: 照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (T71)
試料サイズ	: 直径10mm、厚さ2mm (一部の試料に融着あり)

(3) スエリング及びその回復測定用試料

対象セラミックス	: Al ₂ O ₃ , AlN, SiC, Si ₃ N ₄
照射条件	: 照射温度585℃、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (T63) 照射温度735℃、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (T67)
試料サイズ	: 1.2×1.2×15mm

表1 評価用支給試料一覧（サイクル機構による）

評価項目	容器番号	材質	試料形状	個数	照射温度 (℃)	照射量 (×E+26 n/m2)	備考
組織観察	T53	Al ₂ O ₃	3φ×0.5	4枚	620	3.9	
		AlN	3φ×0.5	4枚	620	3.9	
		SiC	3φ×0.5	4枚	620	3.9	
		Si ₃ N ₄	3φ×0.5	4枚	620	3.9	
	T57	Al ₂ O ₃	3φ×0.5	4枚	727	3.7	
		AlN	3φ×0.5	4枚	727	3.7	
		SiC	3φ×0.5	4枚	727	3.7	
		Si ₃ N ₄	3φ×0.5	4枚	727	3.7	

評価項目	容器番号	材質	試料形状	個数	照射温度 (℃)	照射量 (×E+26 n/m2)	備考
スエリング	T63	Al ₂ O ₃	1.2×1.2×15	2本	585	3.9	
		AlN	1.2×1.2×15	2本	585	3.9	
		SiC	1.2×1.2×15	2本	585	3.9	
		Si ₃ N ₄	1.2×1.2×15	2本	585	3.9	
	T67	Al ₂ O ₃	1.2×1.2×15	2本	735	3.7	
		AlN	1.2×1.2×15	2本	735	3.7	
		SiC	1.2×1.2×15	2本	735	3.7	
		Si ₃ N ₄	1.2×1.2×15	2本	735	3.7	

評価項目	容器番号	材質	試料形状	個数	照射温度 (℃)	照射量 (×E+26 n/m2)	備考
熱伝導率測定	T71	Al ₂ O ₃	10φ×2	2個	377	0.5	
		AlN	10φ×2	2個	377	0.5	
		SiC	10φ×2	2個	377	0.5	
		Si ₃ N ₄	10φ×2	2個	377	0.5	

表2 評価用試料の未照射材の物性値（サイクル機構による）

材質	Al ₂ O ₃	SiC	AlN	Si ₃ N ₄	
密度 (g/cm ³)	3.96	3.20	3.25	3.33	アルキメデス法
熱膨張率 (1/K)	8.4×10 ⁶	4.8×10 ⁶	4.4×10 ⁶ (RT～400°C)	4.1×10 ⁶	熱膨張計 (RT～1000°C)
熱伝導率 (W/m・K)	40.2	113.5	260	63.1	レーザーフラッシュ法
比熱 (J/g・K)	0.948	0.849	----	0.817	レーザーフラッシュ法

2.2 スエリングの測定

1.2×1.2×15mmの棒状試料を用いて、長さ測定を行った。測定に使用したのは、ポイント型マイクロメーターであり、マイクロメーターを固定して、常に試料端のほぼ同一の場所が測定できるようにして行った。測定は、15.000 mmのセラミックス製標準ゲージを測定し、その点を零点として求めた。測定は常に、18～22℃の室温で行った。測定誤差は、試料の端面の仕上げ精度に大きく依存するが、上記の様な工夫をすることで、 $\pm 1\mu\text{m}$ に維持できる。

スエリングの回復の測定では、アニール後の試料を室温になるまでデシケータ中で放冷してから測定した。

2.3 透過型電子顕微鏡観察試料の作製と微構造観察

2.3.1 観察用試料の作製

サイクル機構より提供された試料のサイズは直径3mm、厚さ0.5mmである。はじめに、ガラス板に接着剤で張り付け、ダイヤモンド研磨盤で片面を研磨し、厚さを約 $100\mu\text{m}$ にした。このとき、仕上げは $3\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ の研磨材を使用した。片面を研磨後、ガラス板から試料を溶剤ではがし、次いで研磨した面を下にしてディンプレー用の試料台に接着した。ディンプレーにより、一番薄いところが $20\sim 30\mu\text{m}$ になるように窪みをつけた。このとき、研磨剤は $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド研磨液を使用した。

次いで、イオンミリング装置 (IONTECH、FAB306) により、加速電圧3～5kVのArビームでスパッター研磨して、電子顕微鏡観察が可能な薄片試料を得た。

2.3.2 観察方法

TEM観察に用いた電子顕微鏡は日立製作所製H-9000型高分解能電子顕微鏡である。加速電圧は300kV、点分解能 (サイドエントリーホルダー使用) は0.20nmである。

比較的低倍率の観察には、明視野法、暗視野法により、粒子形状、粒界の形状、転位、気孔 (バブル) の存在など、高分解能観察では個々の転位の性質の解明、転位の入っている結晶面の特定を行った。

2.4 熱拡散率測定

測定に用いた装置は、理学電気製LF/TCM FA8510Bである。パルス幅約1ミリ秒のルビーレーザーを試料の片面に照射し、反対側の面の温度変化を赤外線検出器で測定して、その温度が最大に達する時間の1/2の時間と、試料厚さから熱拡散率を求めた。測定の前後で、ニッケルの標準試料を測定し、その値と標準値の差が1%以内であることを確認した。室温での測定は真空中で行った。

以下の2種の測定を、各試料について行った。

- (1) 未照射材と照射材の熱拡散率（室温）
- (2) 100～1300℃で1時間の等時アニールした試料の室温での熱拡散率
（同一試料について順次温度上昇）

なお、測定にあたり、試料表面にレーザーを吸収するためにカーボンスプレーを適宜被覆した。

2.5 熱処理

スエリングの回復、及び熱拡散率の回復を測定するために、試料の熱処理を行った。使用した装置は、赤外線加熱電気炉（真空理工製T65）であり、昇温速度およそ100℃/min、保持時間60min、冷却速度炉冷にて行った。プログラムを調節して、温度のオーバーシュートが起こらない条件でなるべく昇温、冷却を速い速度で行った。さらに、温度の分布を緩和するために炉の内筒管の内側にメッシュ状ステンレス網をおき、さらに試料全体を白金板で覆った。雰囲気はロータリーポンプを用いた真空（ 8×10^{-3} torr）ある。1000℃を超える温度での熱処理は、東京真空製R1-2500EXS型高温真空炉を用いた。この時の真空度は 8×10^{-6} torr程度である。

3 測定結果および考察

3.1 照射スエリングおよび等時アニールによるその回復

3.1.1 照射による変化

マイクロメーターにより測定した棒状試料の長さとしスエリングの値を表3に示す。比較のためサイクル機構より報告された値の一覧も示した。なお、スエリングを計算するに当たって、照射前の長さは動燃により測定された値とした。また、試料の個々の識別（2本）がつかないので、短く測定されたものは、照射前も短かったと仮定した。

表3 スエリング測定結果

試料	照射量 (n/m ²)	照射温度 (℃)	照射前長さ* (mm)	照射後長さ (mm)	スエリング (%)	スエリング* (%)
Al ₂ O ₃	3.9x10 ²⁶	585	15.513	15.791	1.79	1.87
	3.9x10 ²⁶	585	15.525	15.796	1.75	1.81
	3.7x10 ²⁶	735	15.515	15.820	1.97	1.97
	3.7x10 ²⁶	735	15.519	15.822	1.95	1.96
SiC	3.9x10 ²⁶	585	14.521	14.579	0.40	0.43
	3.9x10 ²⁶	585	14.518	14.576	0.40	0.40
	3.7x10 ²⁶	735	14.519	14.570	0.35	0.32
	3.7x10 ²⁶	735	14.516	14.567	0.35	0.36
Si ₃ N ₄	3.9x10 ²⁶	585	15.510	15.563	0.34	0.35
	3.9x10 ²⁶	585	15.506	15.563	0.41	0.41
	3.7x10 ²⁶	735	15.524	15.551	0.17	0.23
	3.7x10 ²⁶	735	15.528	15.551	0.15	0.18
AlN	3.9x10 ²⁶	585	14.498	14.776	1.92	1.93
	3.9x10 ²⁶	585	14.490	14.767	1.91	2.05
	3.7x10 ²⁶	735	14.506	14.766	1.79	1.85
	3.7x10 ²⁶	735	14.512	14.769	1.77	1.79

*サイクル機構により測定された値

今回の測定値は全般にサイクル機構の報告値にはほぼ対応しているか、わずかに小さい。これは測定法の違いによると考えられた。以下の考察においては、材料の全般的な議論をする時はサイクル機構による測定値を、スエリングの回復を議論するときは東京工業大学での測定値を使う。

3.1.2 スエリングの回復

(1) 照射温度585℃、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の試料の回復挙動

Al_2O_3 , AlN , SiC , Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化をそれぞれ図1～4に示す。

Al_2O_3 (図1) は800℃まで、長さの変化はないが、それ以上の温度のアニールにより急速に回復(収縮)を始め、1100℃以上ではその速度がやや小さくなり、収縮が飽和する傾向を示したが、照射前の値までは回復していない。収縮開始温度は、照射温度(585℃)より、明らかに高かった。

AlN (図2) は400℃まで測定した時点で試料が破損してしまい、それ以上の測定はできなかった。本試料は極めて低強度であった。なお、400℃までには、変化は認められなかった。

SiC (図3) は500℃付近より回復が始まり、アニール温度の上昇と共にほぼ直線的に収縮を続けた。1300℃では、大部分回復したが、完全には照射前の長さには回復していない。200℃までの低温での変化は、測定上の誤差と思われる。

Si_3N_4 (図4) は、スエリングが他の材料に比べて小さく、それだけ変化もとらえにくい。700℃以上でわずかに減少する傾向が認められたが、全体の回復量はわずかであった。また、1200℃以上でわずかな膨張を示した。

(2) 照射温度735℃、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の試料の回復挙動

Al_2O_3 , AlN , SiC , Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化を図5～8に示す。

Al_2O_3 (図5) は、900℃付近までは長さの変化は認められないが、それ以上の温度のアニールにより急激な収縮を示した。1300℃では、収縮速度がやや低下する傾向があり、照射前の値には回復していない。収縮開始温度は、照射温度より200℃程度高かった。

AlN (図6) は、1000℃付近までは長さの変化は無く、1100℃以上のアニール温度により急激に収縮した。1300℃では、照射前の値には回復していない。

SiC (図7) は、500℃付近より収縮を始め、1200℃まではアニール温度の上昇に伴い直線的に収縮したが、1300℃では変化がわずかになった。この時点での回復量は、スエリン

グ量にくらべて半分程度であった。回復の開始温度は、照射温度（報告値）に比べ、明らかに低い温度であった。

Si₃N₄（図8）は、アニールによる長さ変化は極めて僅かであり、800℃以上でやや収縮する傾向が認められたが、1300℃でもほとんど回復しなかった。また、1200℃以上でわずかな膨張を示した。これも、図4と同様であった。

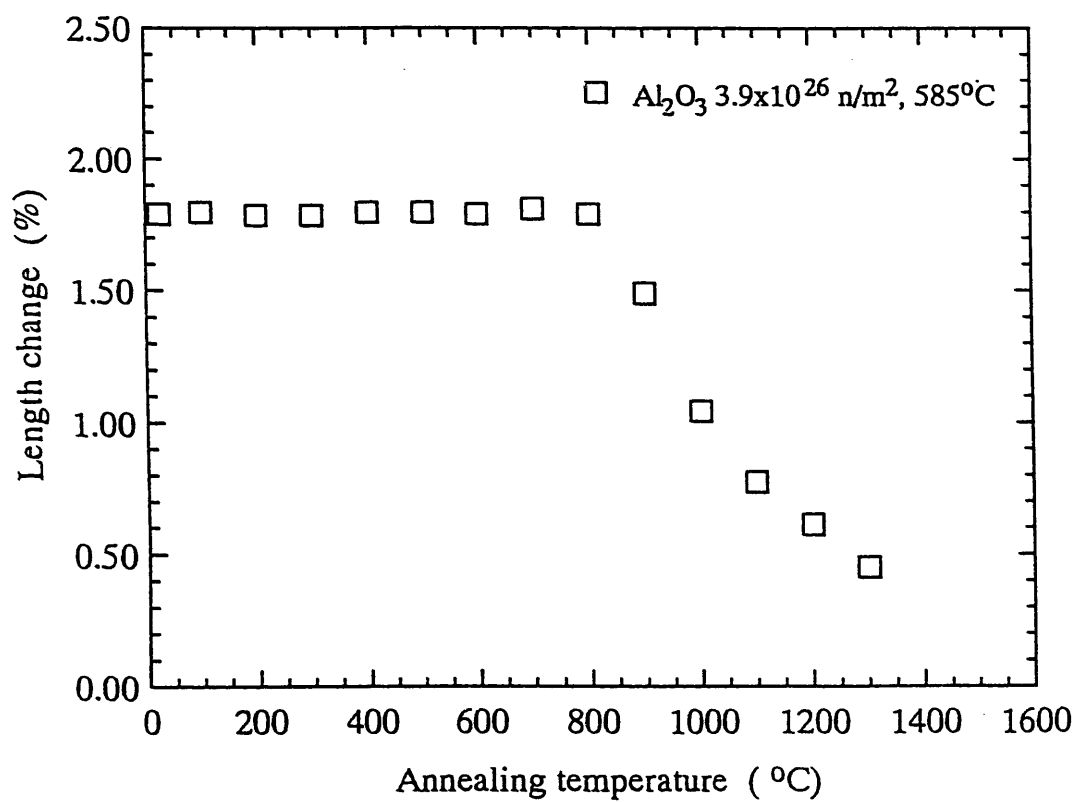


図1 照射温度 585°C 、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる長さ変化

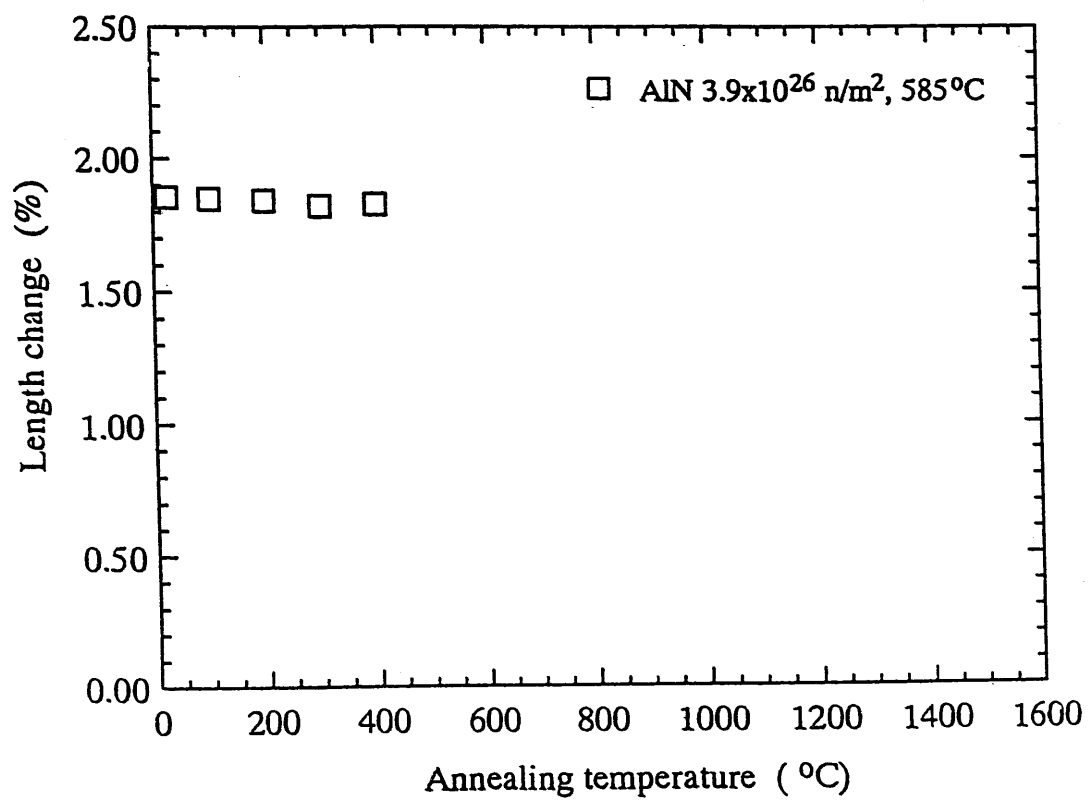


図2 照射温度585℃、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる長さ変化
(400℃測定後、試料が破損)

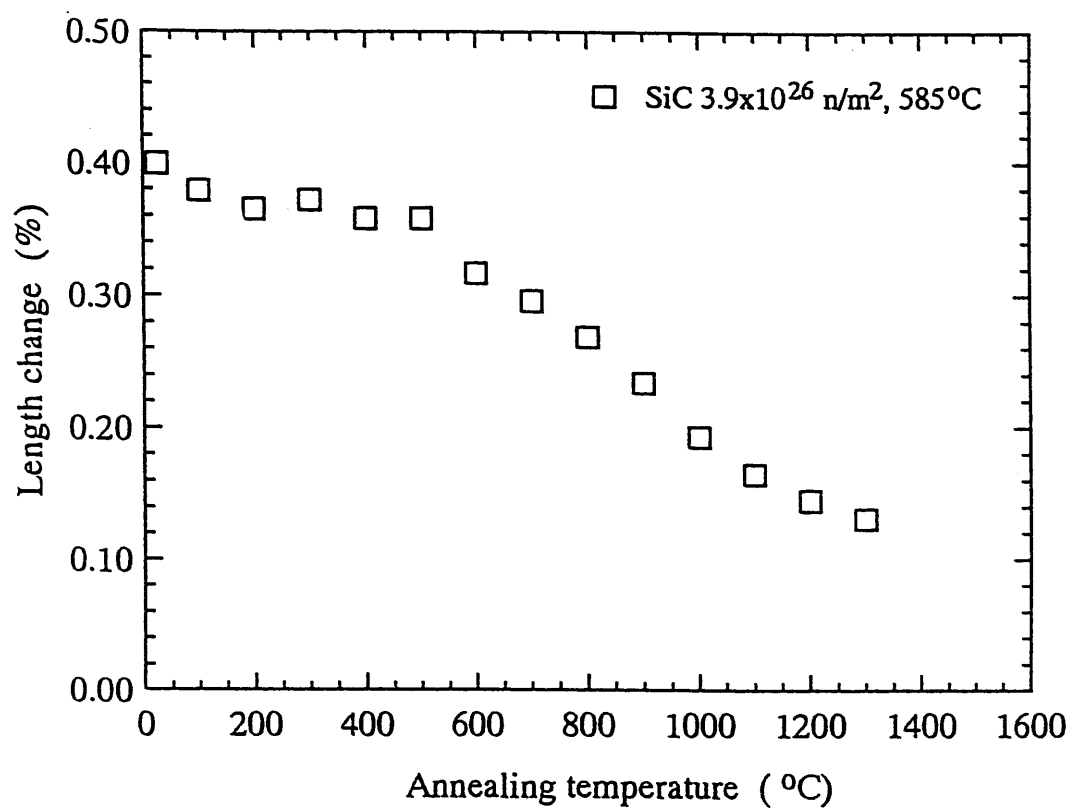


図3 照射温度585℃、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる長さ変化

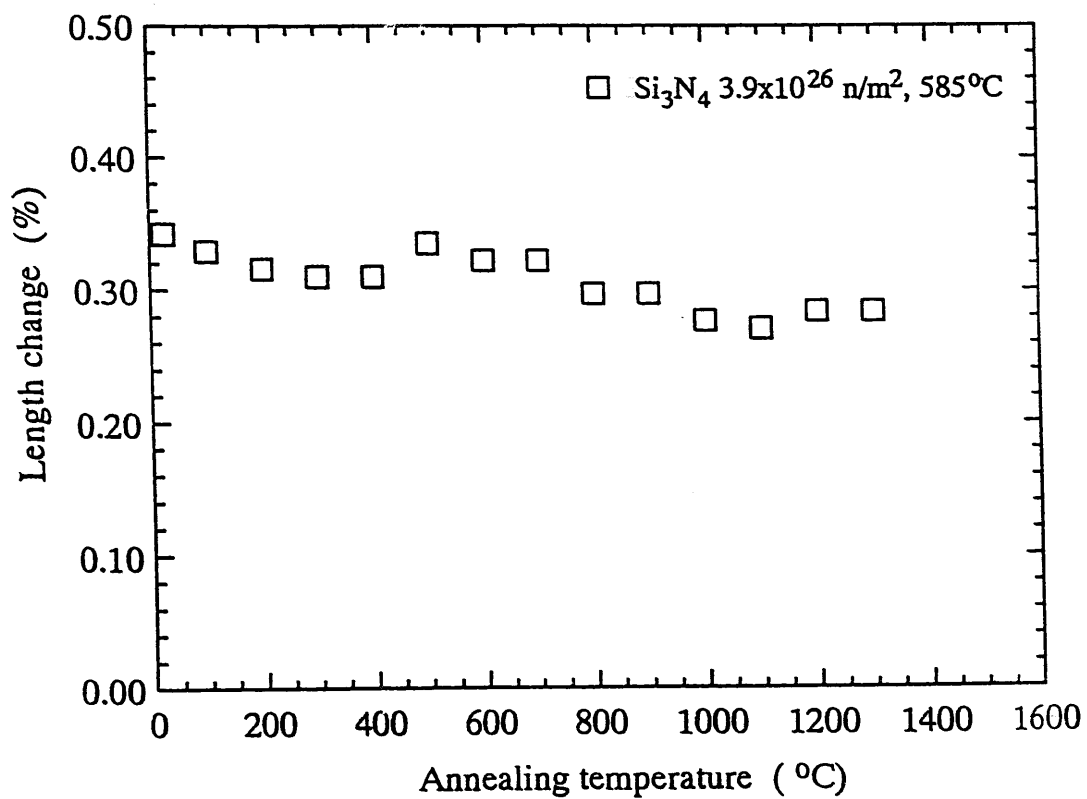


図4 照射温度 585°C 、照射量 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化

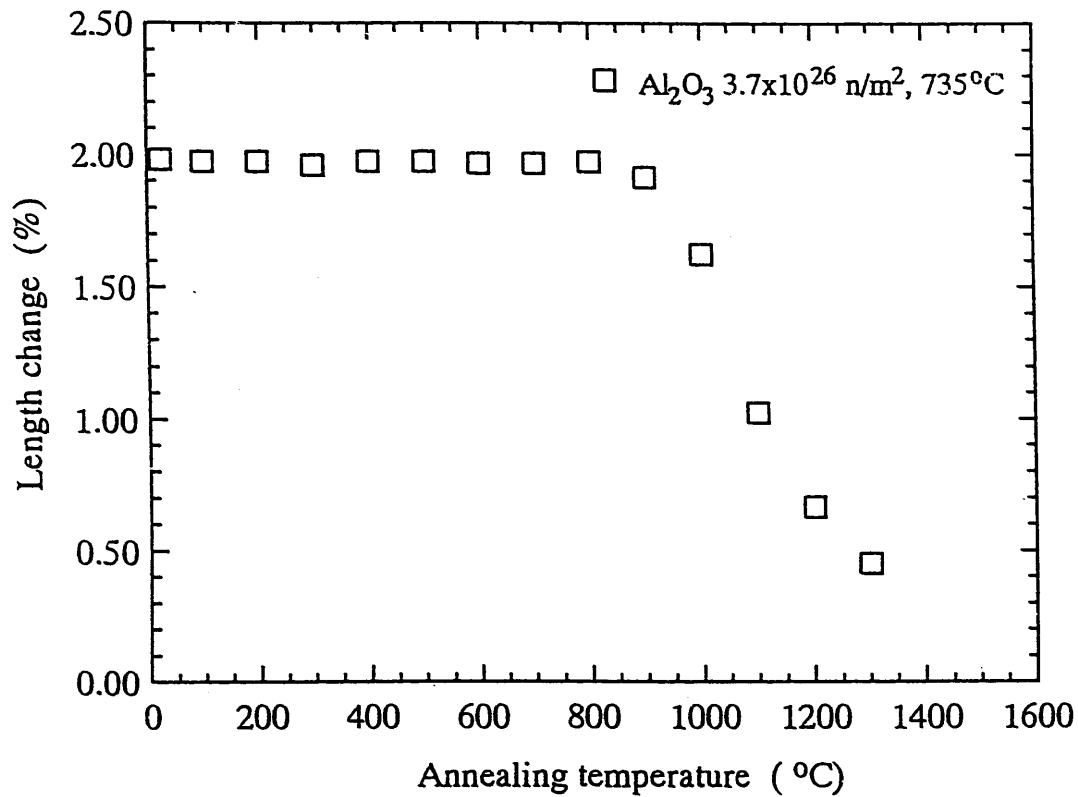


図5 照射温度735℃、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/cm}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる長さ変化

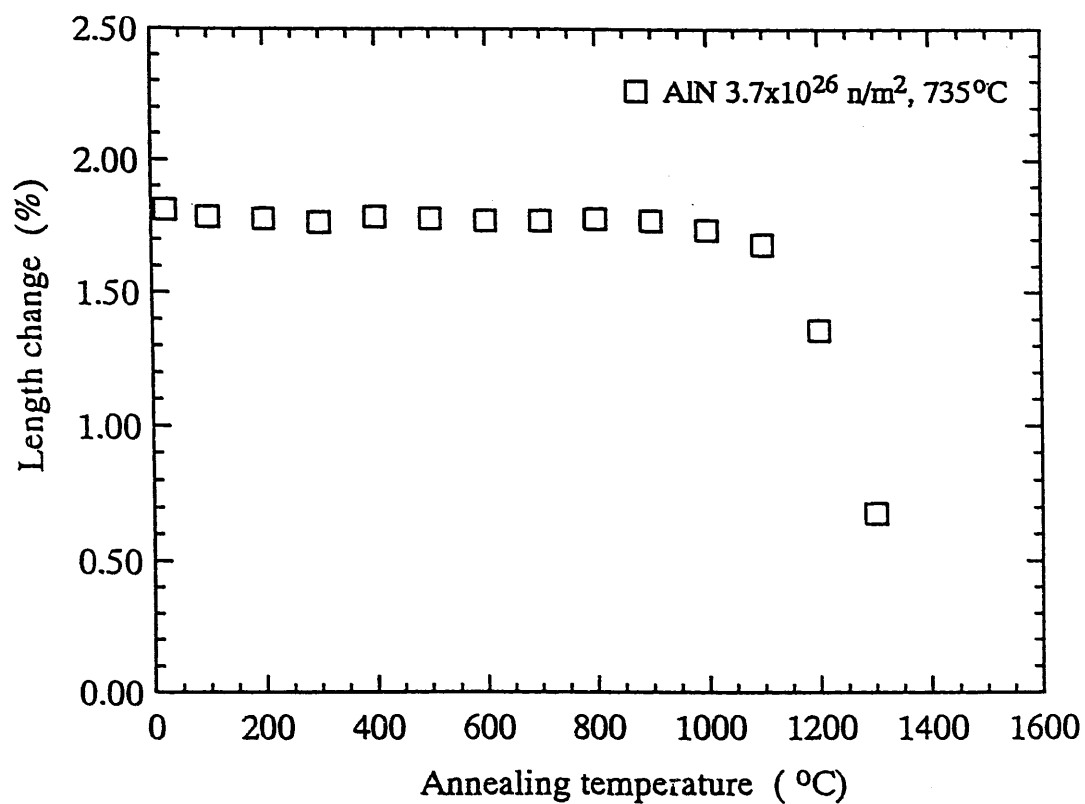


図6 照射温度735℃、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる長さ変化

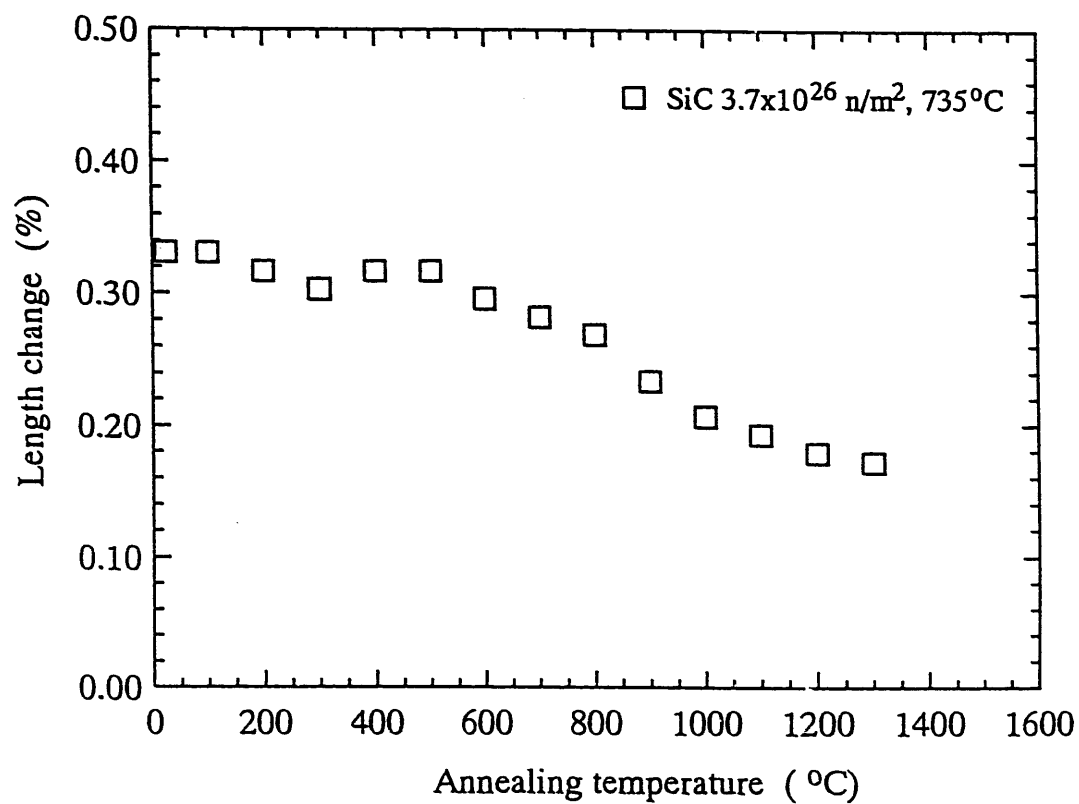


図7 照射温度735℃、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる長さ変化

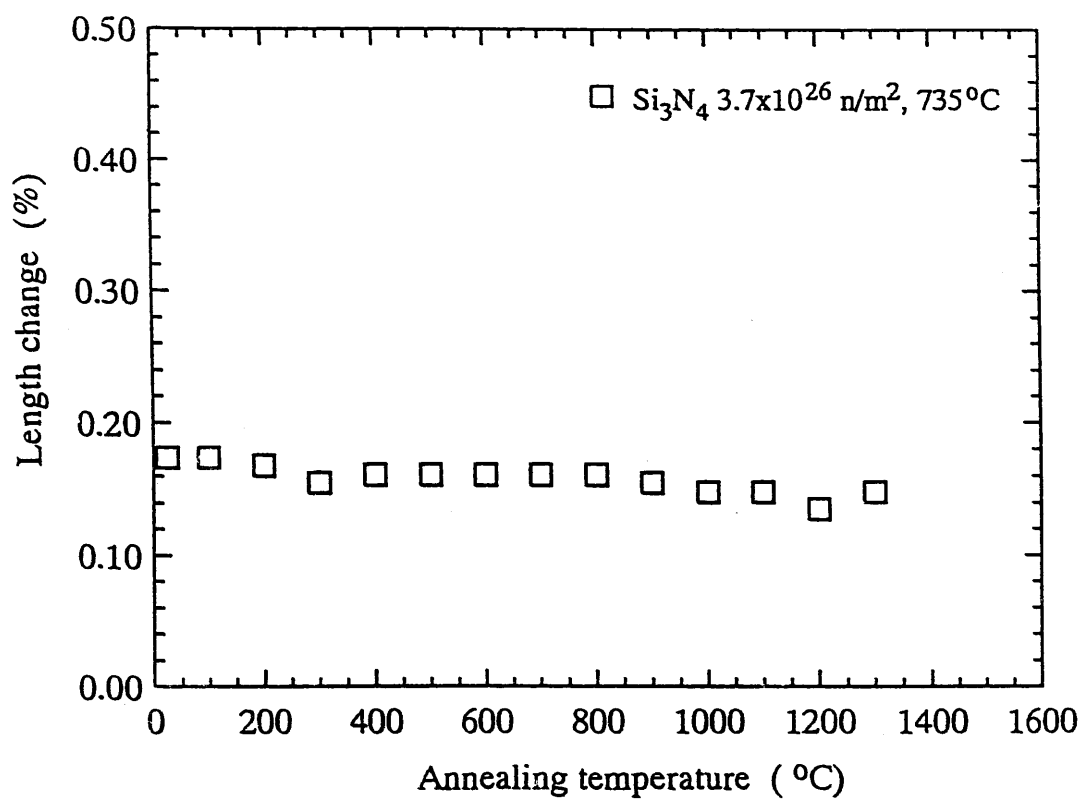


図8 照射温度 735°C 、照射量 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化

3.2 微構造観察

3.2.1 Al_2O_3

(1) $3.9 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の観察結果

図9-12に $3.9 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

低倍率の観察結果の図9から、一部の粒子境界に沿って粒界クラックが生じていることがわかる。また、すべての粒子に黒点状のコントラストが観察された。倍率を上げた図10-11には、さらに欠陥が複雑に絡み合っている様子が分かる。図11には、粒子の1方向に配列した明るい点状のコントラストが歪みコントラストに重複するように全面に形成していることがわかる。図12に示した写真では格子像は、連続していることから、小さい点状のコントラストは、c軸に沿って生成した微小なボイドと思われる (Youngman et al.[2], Clinard et al.[3])。また試料観察時に、電子線照射を受けるため、試料の表面が分解し、微細なでこぼこを生じることも観察された。この表面の損傷は、特定の方位に周期的に形成され则认为られる。この電子線損傷については、矢野によりすでに報告されている[4]。

(2) $3.7 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、727℃照射試料の観察結果

図13-16に $3.7 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

低倍率の観察である、図13から、(1)に示した試料と同様、粒界にクラックが入っているが、形状はやや異なり、より太く、ボイドに類似した形状を示しているところが多かった。また、粒子内にも、ボイドが直線上に並んで観察された。粒子内の転位密度は(1)の試料より高いようだ。その他の特徴は(1)の試料と同様であった。

試料全体に網目状にからまった転位網と思われるコントラストの特徴はYoungman et al.[2], Clinard et al.[3]の報告に極めて類似していることから、これらの転位は主に、バーガースベクトル $\mathbf{b} = 1/3 \langle 10\bar{1}1 \rangle$ であり、(0001)面に存在していると考えられる。

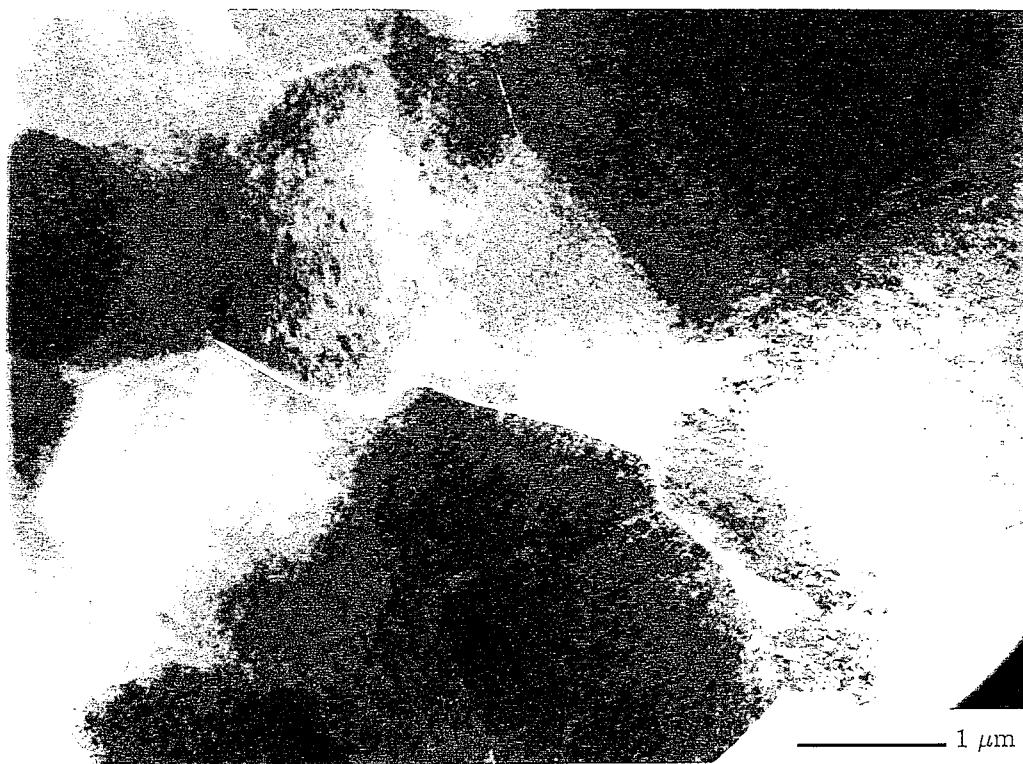


図9 Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26}\text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

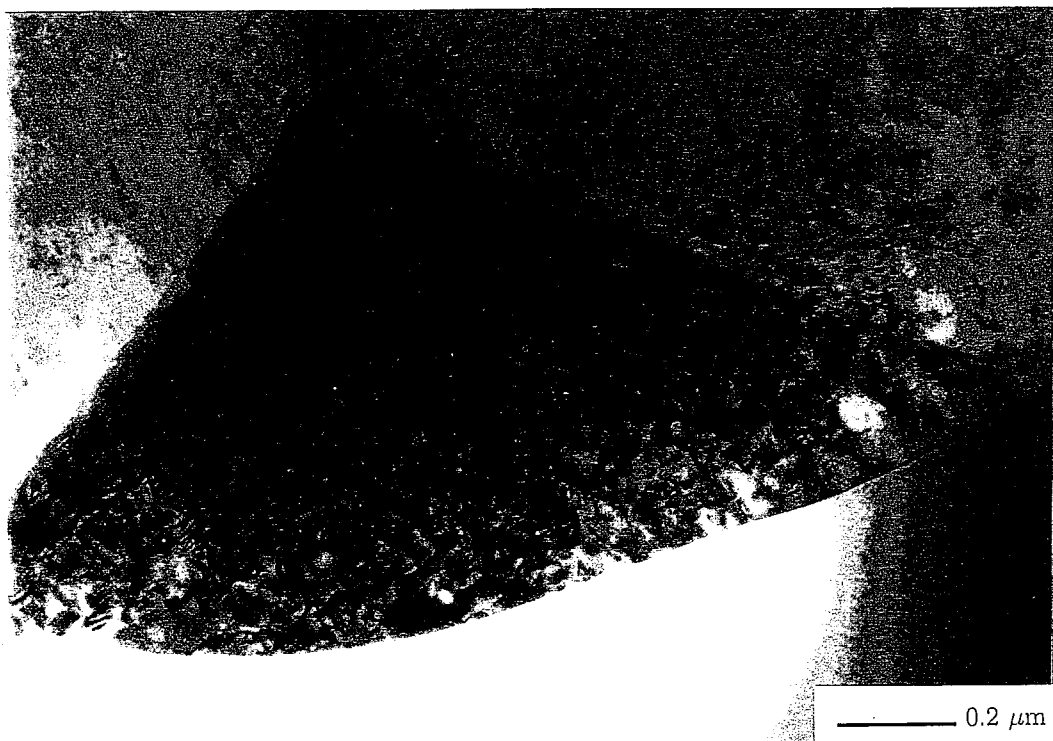


図10 Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26}\text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

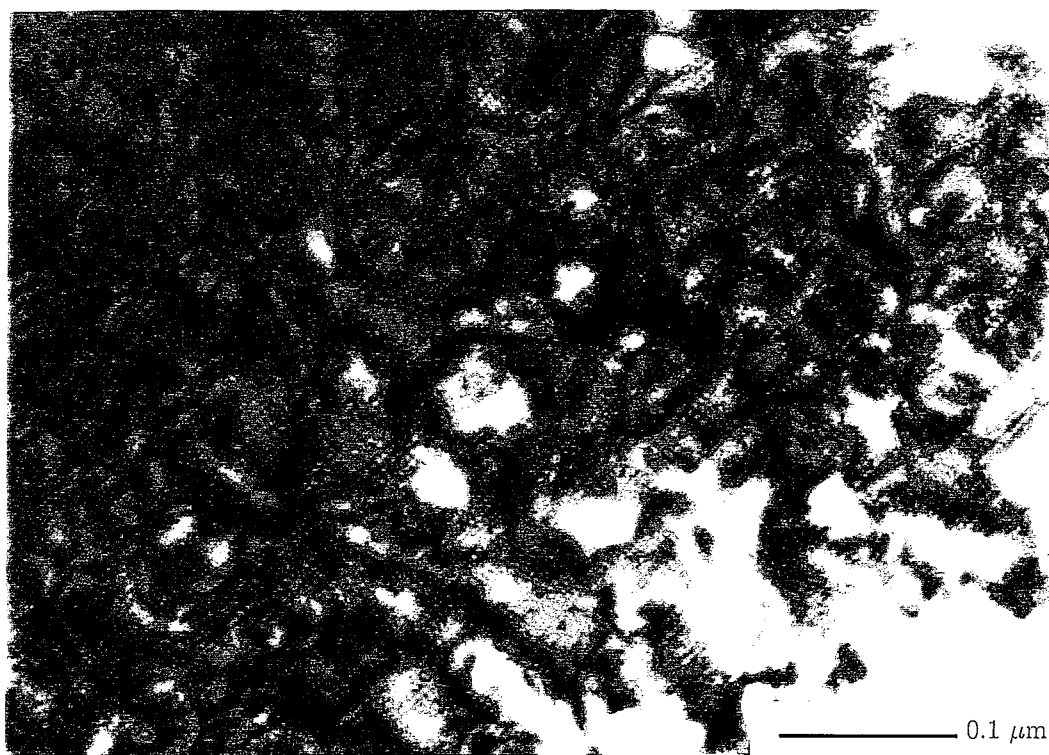


図11 Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

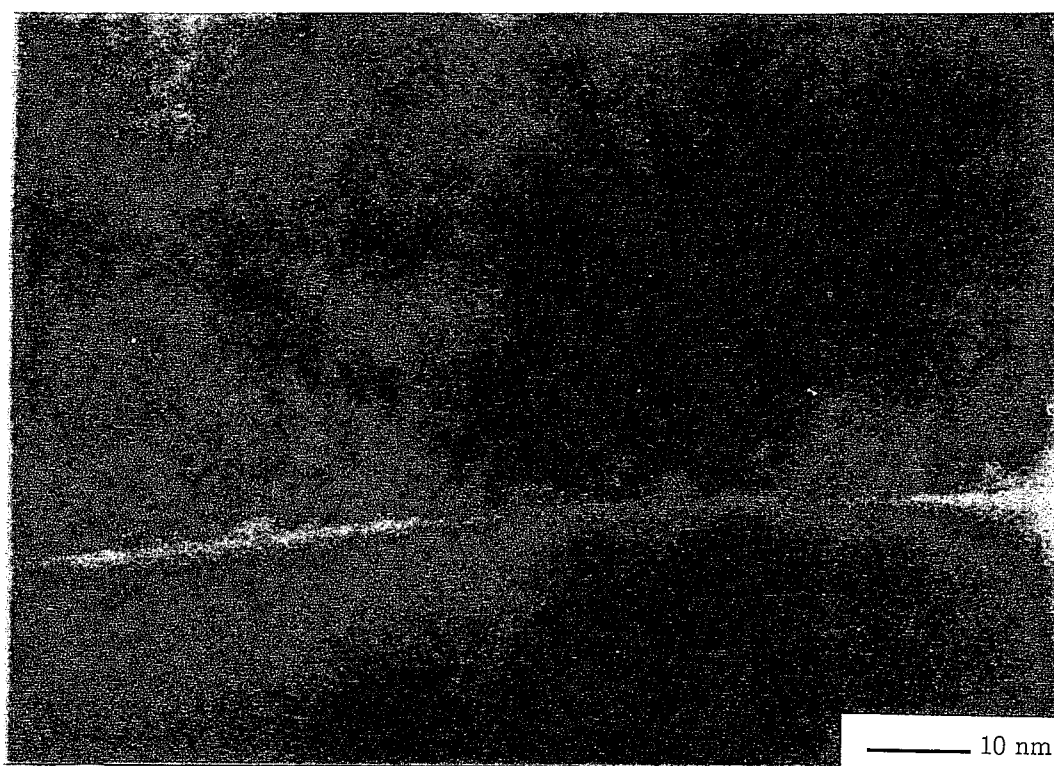


図12 Al_2O_3 の $3.9 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

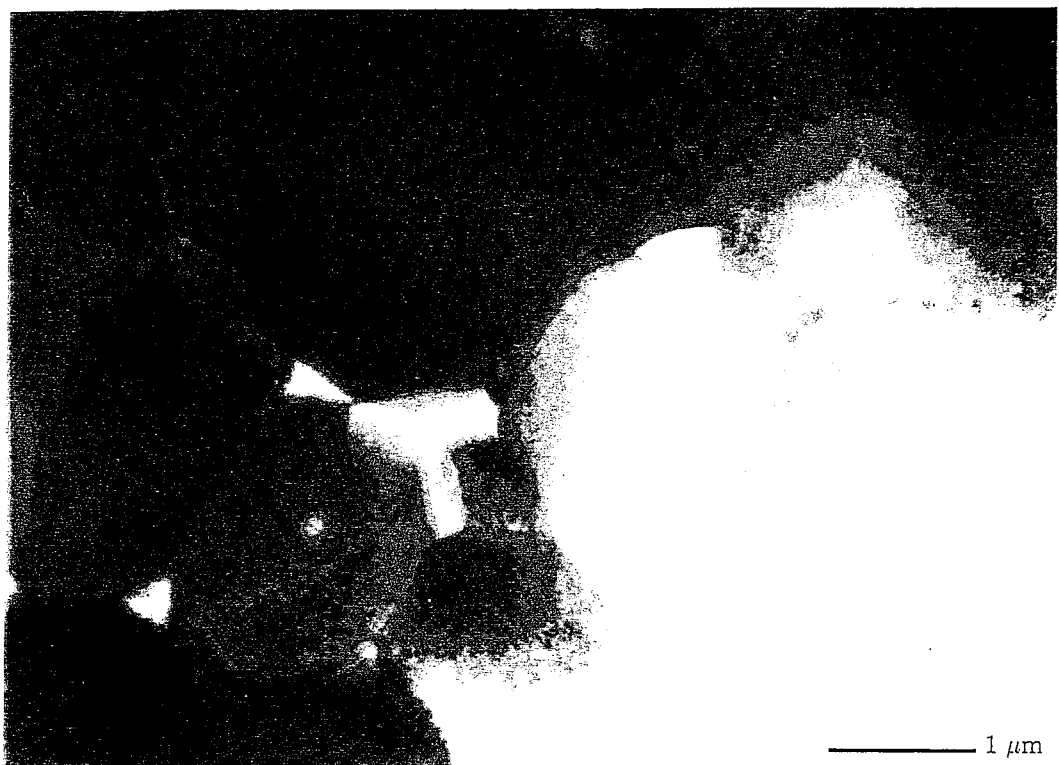


図13 Al_2O_3 の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真

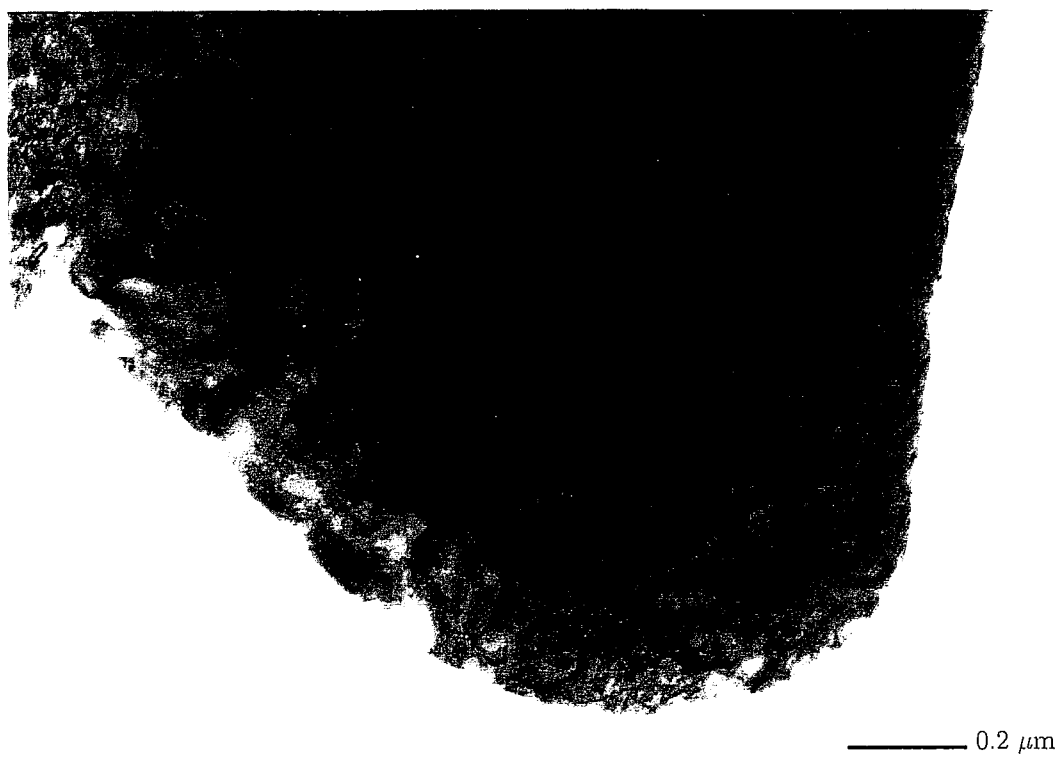


図14 Al_2O_3 の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真

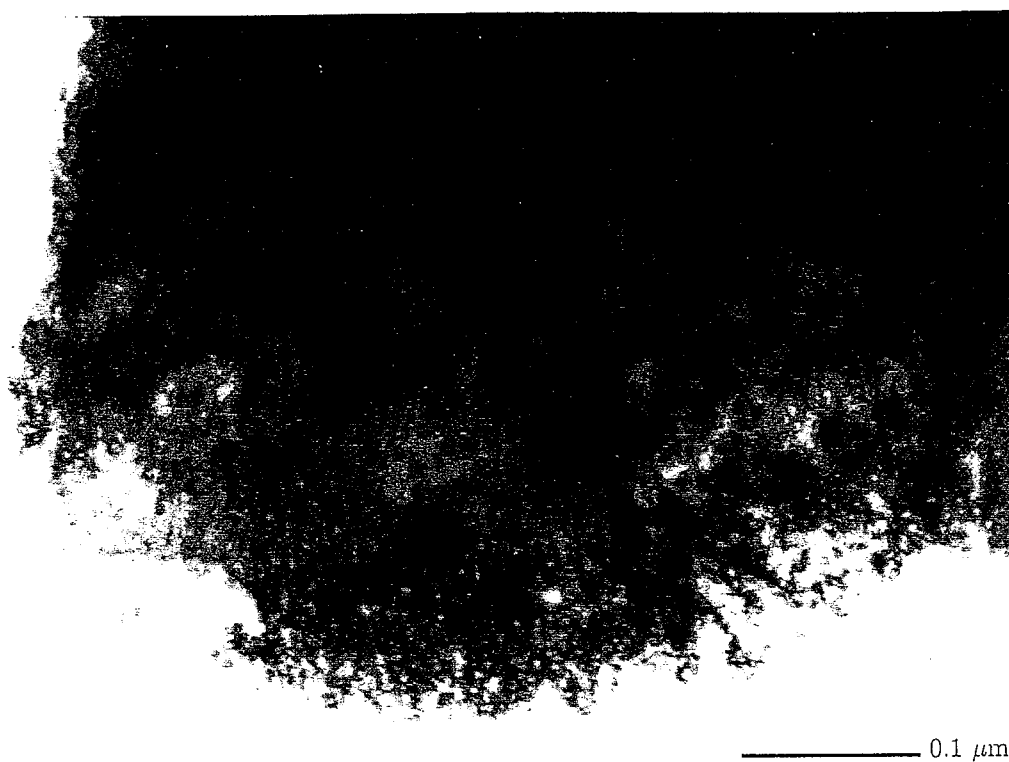


図15 Al₂O₃の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真

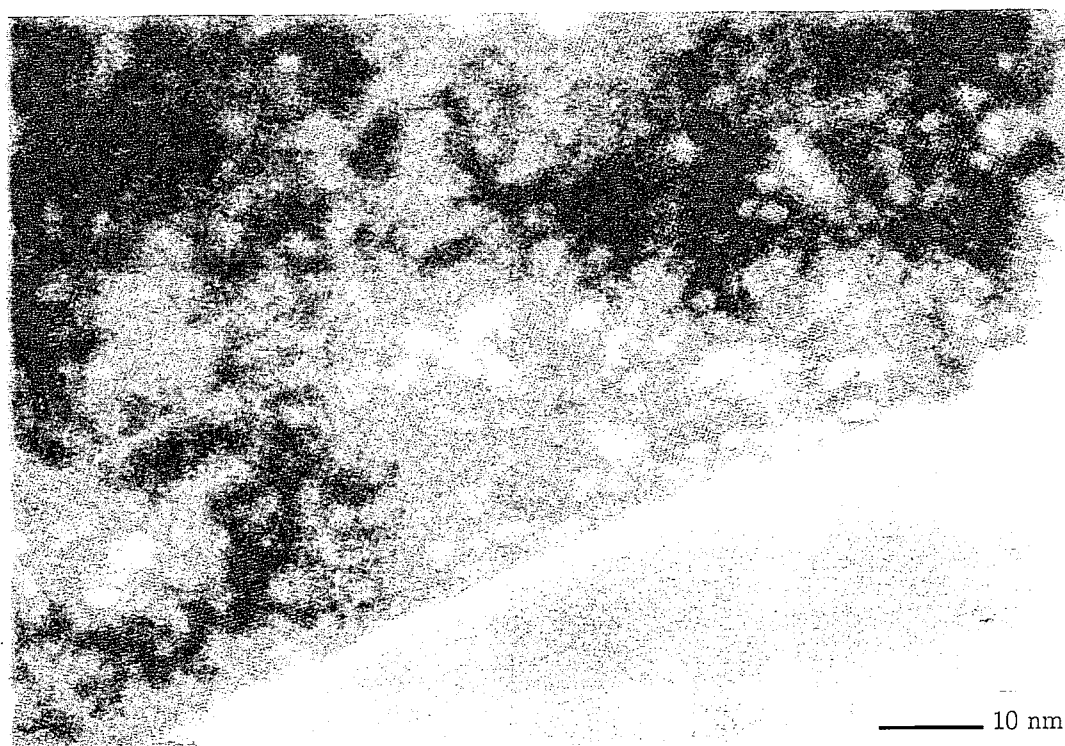


図16 Al₂O₃の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真

3.2.2 AlN

(1) $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、 620°C 照射試料の観察結果

図17-20にAlNの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、 620°C 照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

図17-18は、低倍率の写真である。多くの粒界に、クラックが形成されていることが分かる。これは、スエリングの異方性に起因すると考えられる。図19-20より、粒子内には多数の微細な照射欠陥（転位ループ）が導入されており、これについては、次に示す。

(2) $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、 727°C 照射試料の観察結果

図21-24にAlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、 727°C 照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

低倍率の観察である図21-22より、(1)と同様、多くの粒界にクラックが形成されていることが分かる。図23-24より、照射試料には非常に細かい欠陥が粒子内全域に高密度で形成されていることが分かる。図23-24の高分解能像および、筆者らの以前の研究[5、6]から、10-20nm程度の格子間原子型転位ループが(0001)面に形成されていることが分かる。JMTRで $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 、 470°C で照射した試料に比べ、転位ループのサイズが大きいことが注目される。この転位ループのバーガースベクトルは $1/2[0001]$ と報告されている[5]。そのほか、ボイドは今のところ観察されていない。

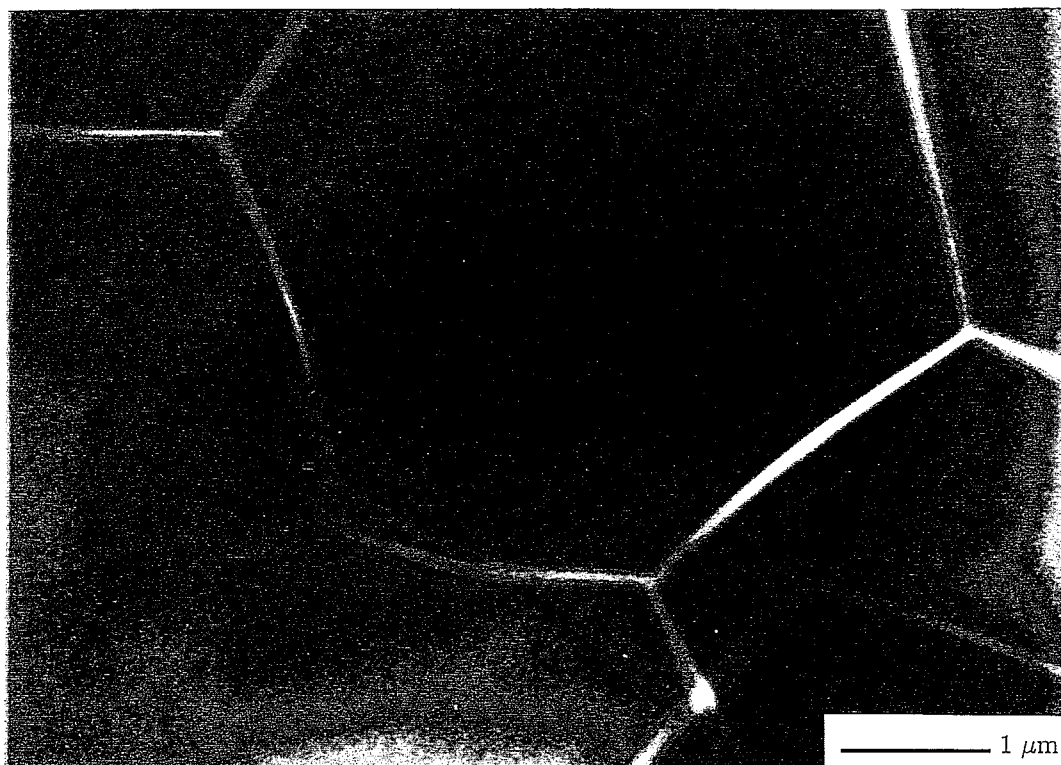


図17 AlNの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真



図18 AlNの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真



図19 AlNの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

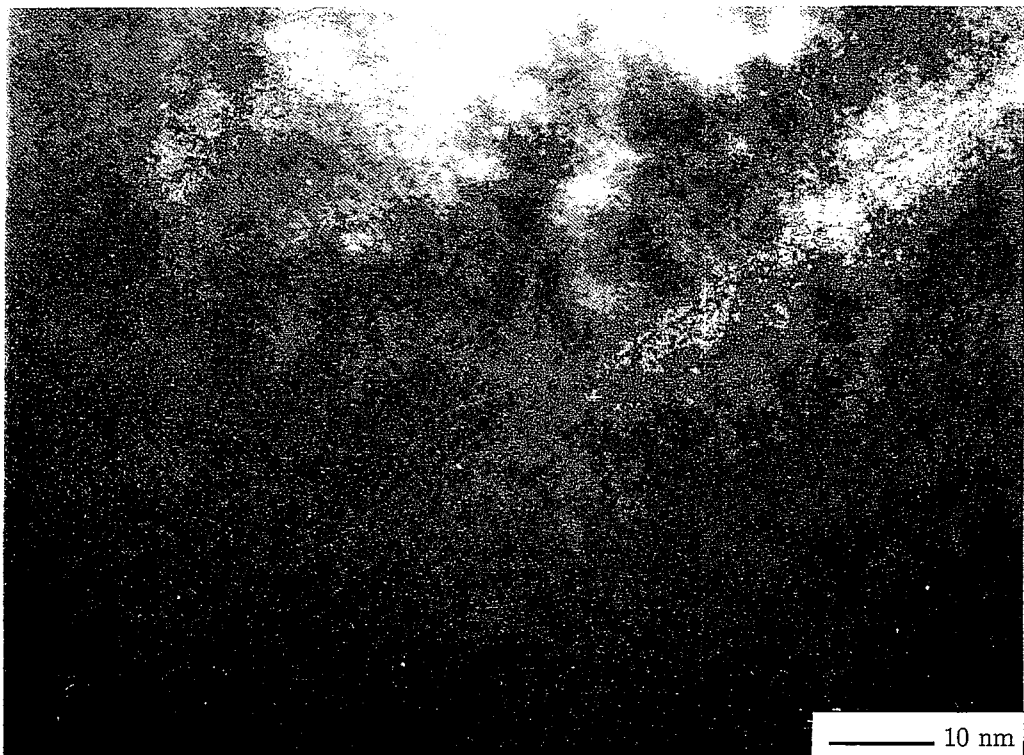


図20 AlNの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

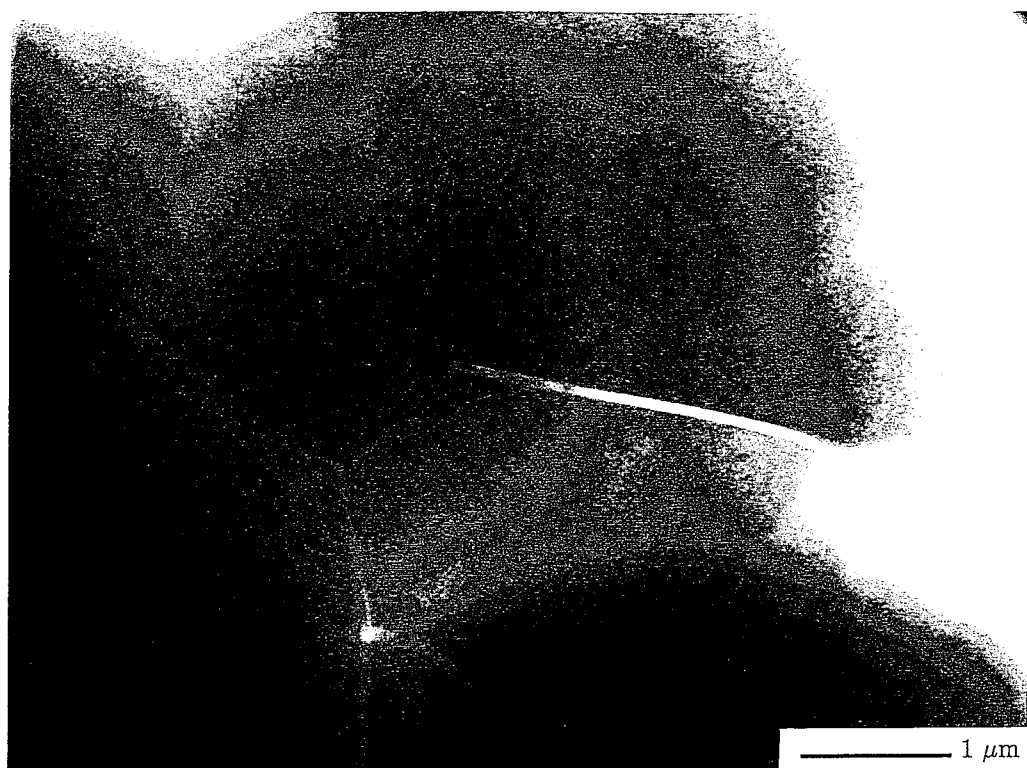


図21 AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真



図22 AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真

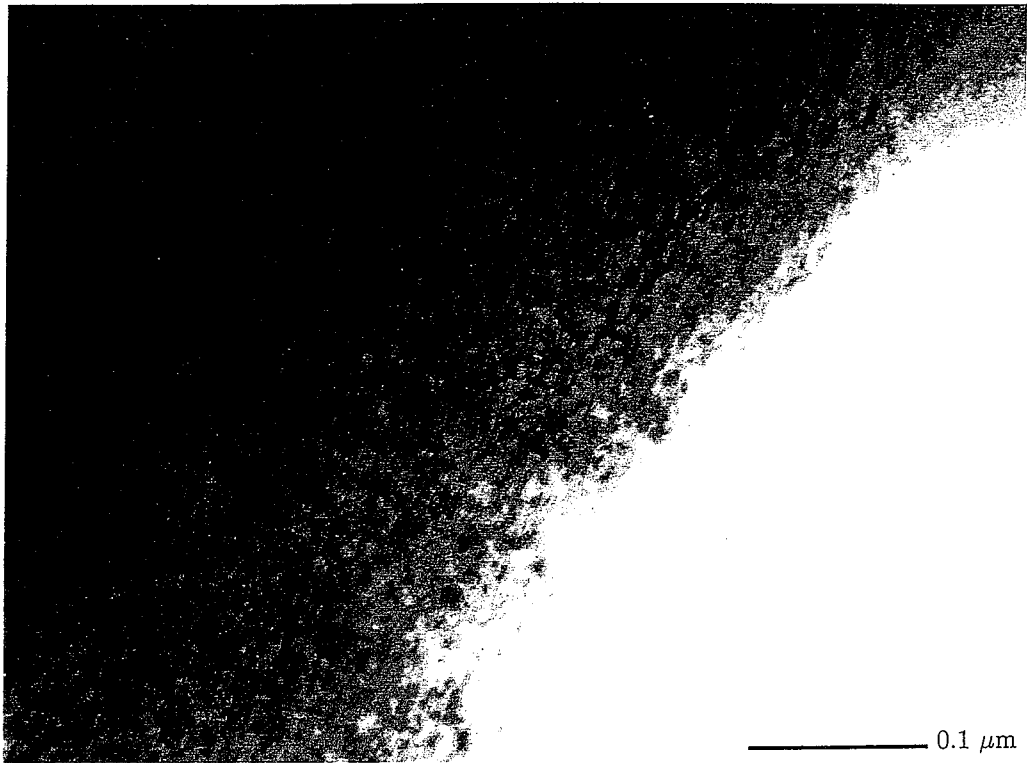


図23 AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真

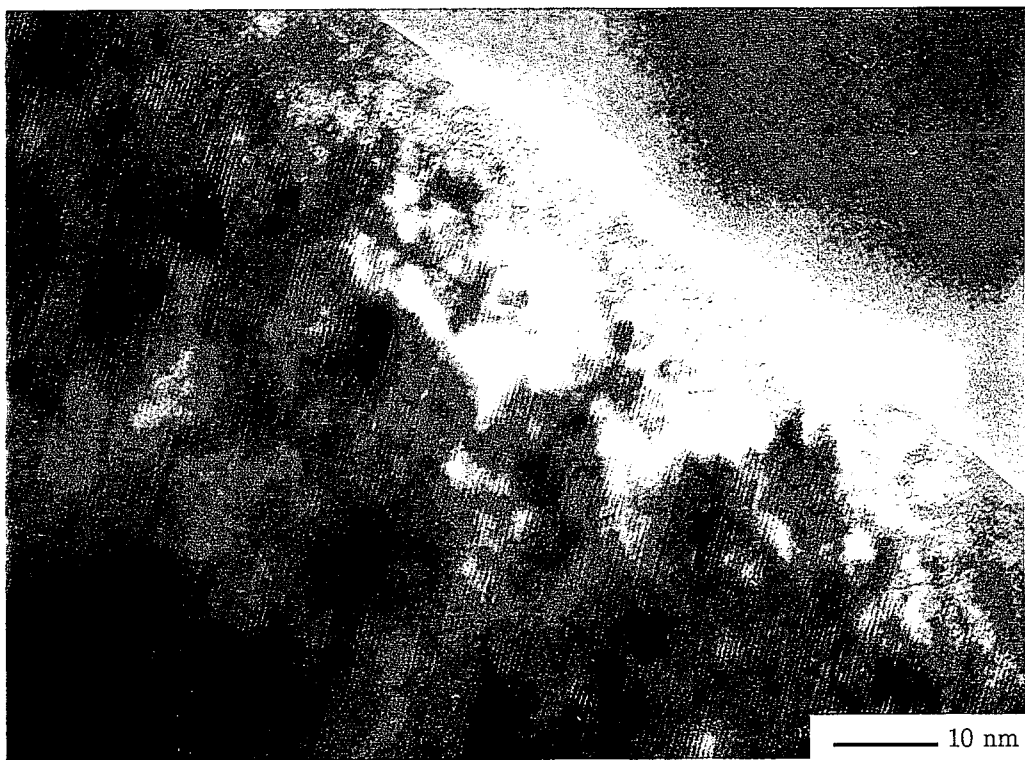


図24 AlNの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真

3.2.3 SiC

(1) $3.9 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の観察結果

図25-28にSiCの $3.9 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

図25-26はいずれも比較的低倍率の写真である。SiC粒子内に高密度の照射欠陥が導入されていることが分かる。粒界クラックの発生は認められない。また、ボイドの発生も認められない。図27-28の高倍率の観察から、照射以前に存在した積層欠陥が、高密度に存在するところにおいても、転位ループが存在することが分かる。 β -SiCの積層欠陥は(111)面に存在する。

(2) $3.7 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、727℃照射試料の観察結果

図29-32にSiCの $3.7 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、727℃照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

全体の特徴は、(1)と同様である。図29-30は比較的低倍率の写真である。図30-32は(111)面に平行な方向から観察したもので、(111)積層欠陥が直線として観察される。積層欠陥が高密度に存在するが、それと交わる方向にも多数の欠陥によると思われるコントラストが観察される。図31-32は、高分解能の写真である。積層欠陥と交差する方向に、あるいは積層欠陥と平行に、線状のコントラストが観察され、これらは著者らが以前に報告した格子間型転位ループと同様である[7,8]。この転位ループのバーガースベクトルは $1/3\{111\}$ であり、 $\{111\}$ 面上に存在する。転位密度が極めて高いので、ループが相互作用している、あるいは、既存の積層欠陥と相互作用していることが予想され、さらなる詳しい解析が必要である。

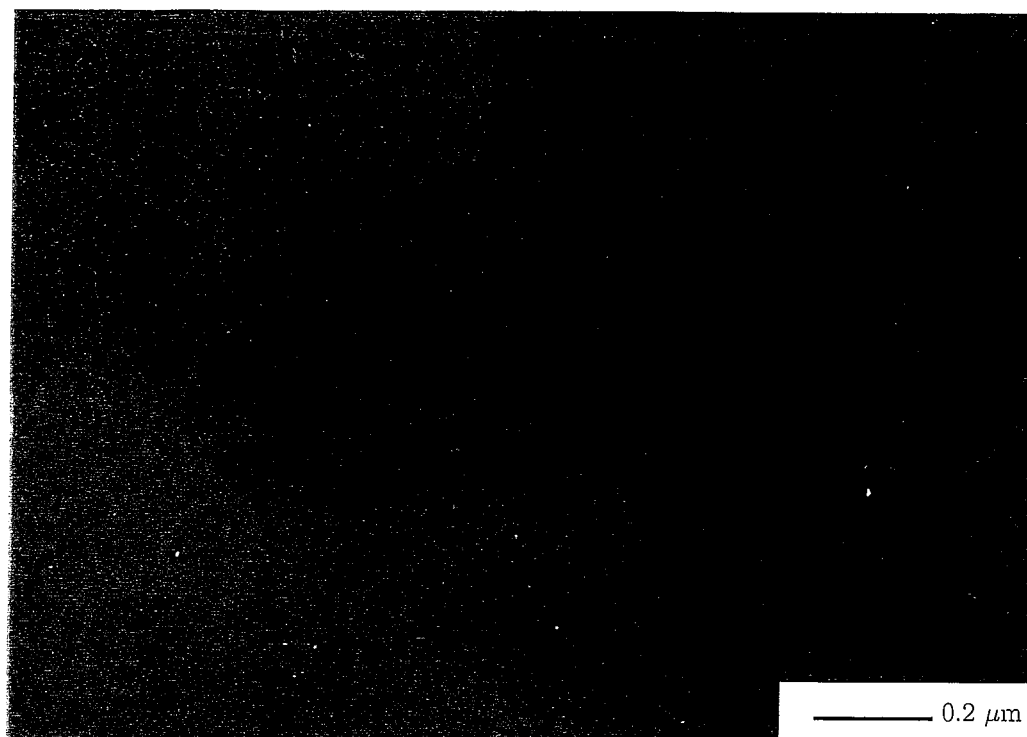


図25 SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真



図26 SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真



図27 SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

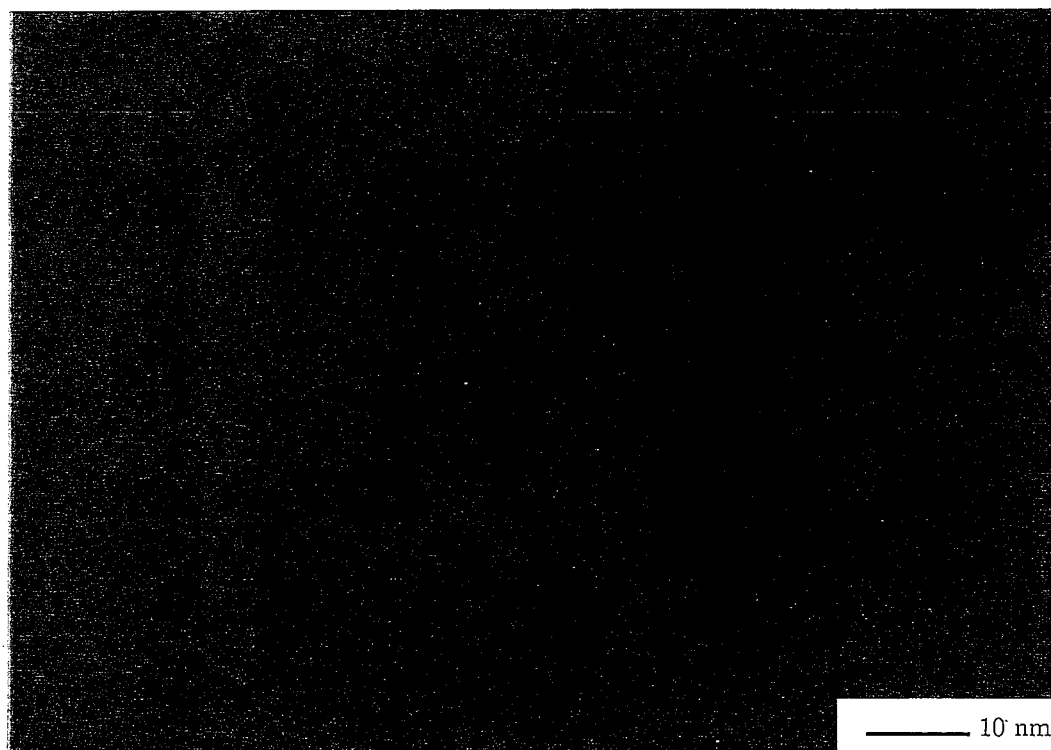


図28 SiCの $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

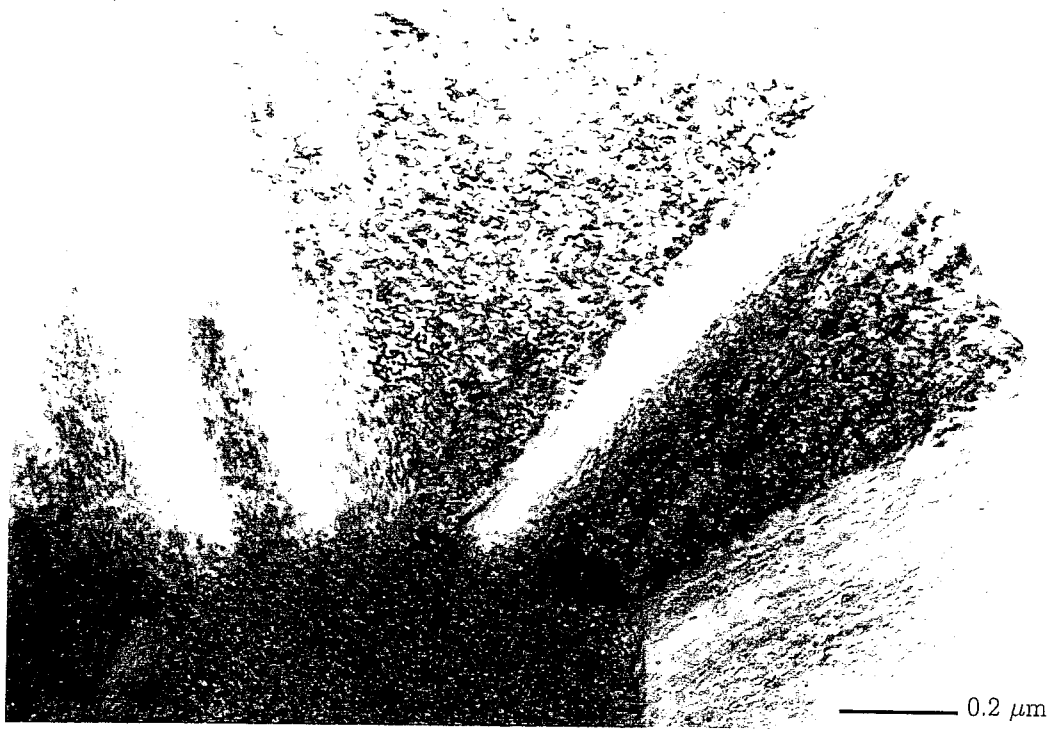


図29 SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727°C 照射試料の電子顕微鏡写真

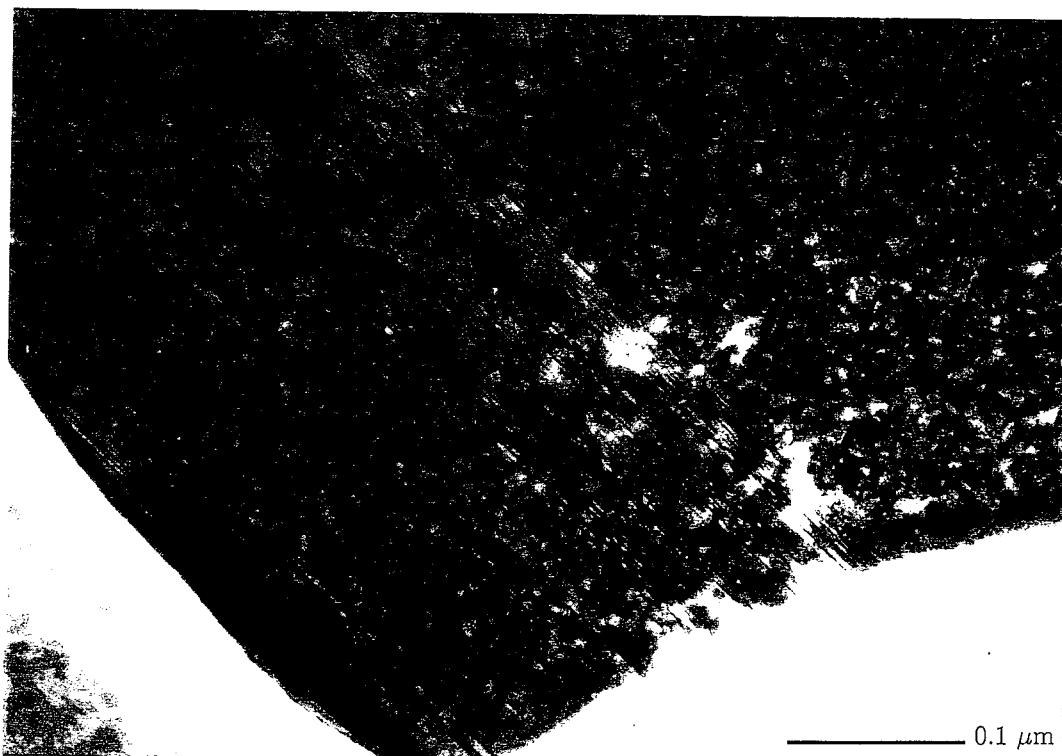


図30 SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727°C 照射試料の電子顕微鏡写真

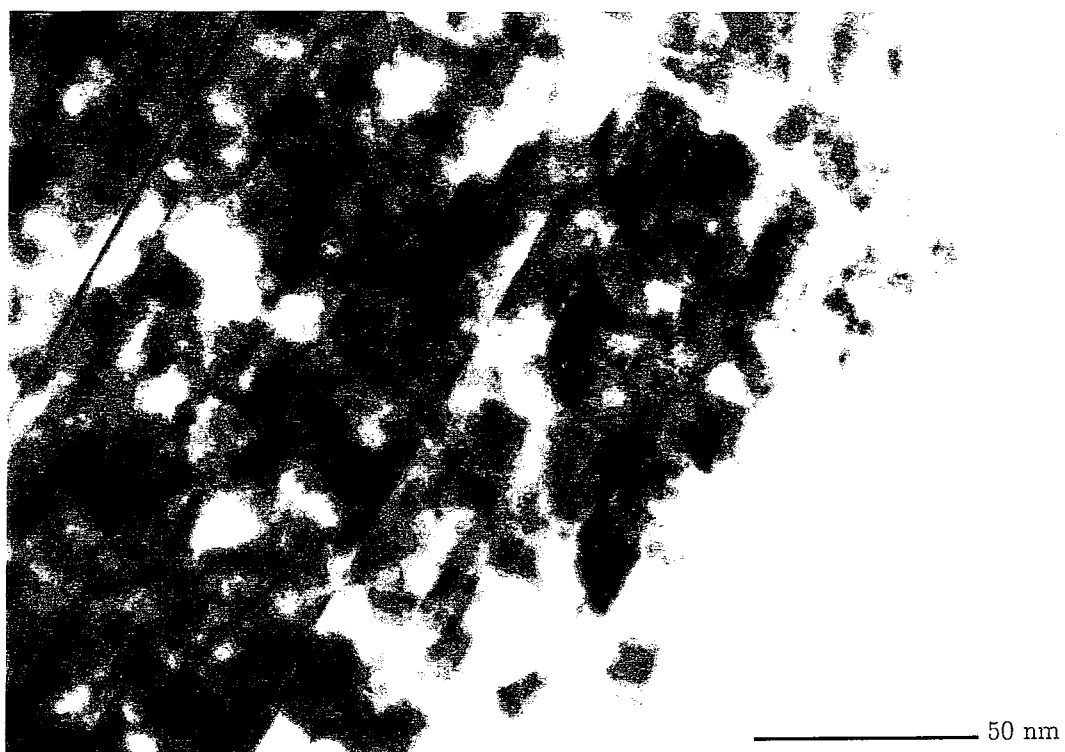


図31 SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真

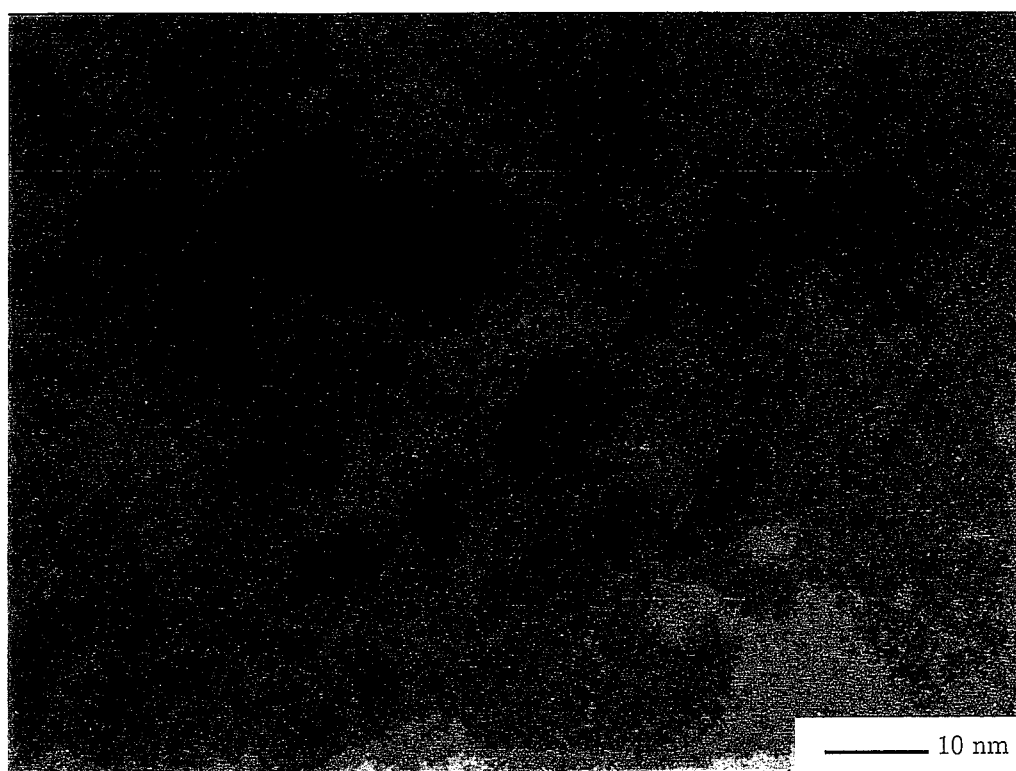


図32 SiCの $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真

3.2.4 Si₃N₄

(1) $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の観察結果

図33-36にSi₃N₄の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

図33は、低倍率の写真である。粒子の外形のはっきりした比較的大きな粒子からなること、本研究で用いた他のセラミックスと異なり、かなり多量の粒界相が存在することがわかる（この写真でぼんやり黒く見えている部分）。Si₃N₄の粒子内には黒いコントラストが均一に入っていることが分かるが、粒界相にはそのようなコントラストは見られない。図34-36に観察方位をあわせて撮影した高倍率の写真をしめす。（0001）面に垂直に多数の小さな（<10nm）転位が形成されていることが分かる。粒界、粒内のボイドは観察されない。また、転位が相互作用をしている場合も観察された。Si₃N₄の中性子照射損傷に関する報告は極めて少なく不明な点が多い。、構造解析を報告しているのは、Youngman and Mitchell[9] だけである。今回観察された微構造、すなわち転位の形成状態は、彼らによって報告されたものに極めて類似していた。なお、今回の解析では、粒界相の同定は行っていないが、電子顕微鏡観察からは、それが非晶質相であると予想された。

(2) $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の観察結果

図37-40にSi₃N₄の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

全体に（1）と同様な特徴を示した。粒子内全域に高密度の転位が生成していた。図40は高倍率の像である。（1）よりやや大きくなった転位が観察される。この転位は、格子間型と思われるが、現在解析を進めているところである。



図33 Si₃N₄の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真



図34 Si₃N₄の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

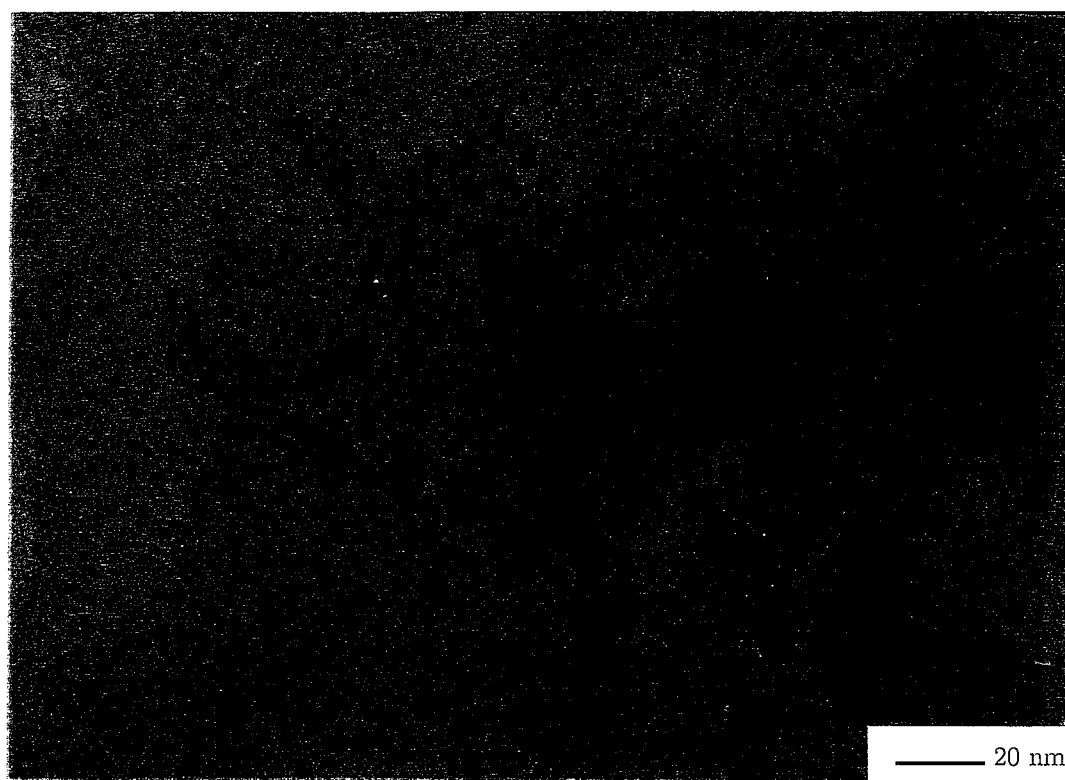


図35 Si₃N₄の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

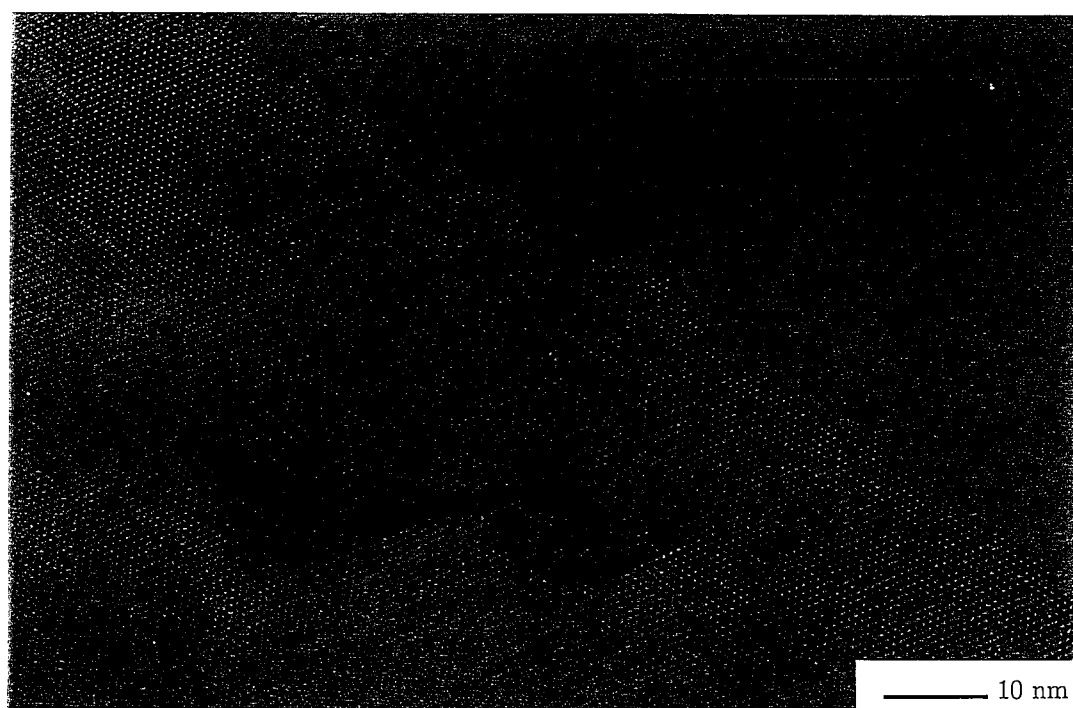


図36 Si₃N₄の $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、620℃照射試料の電子顕微鏡写真

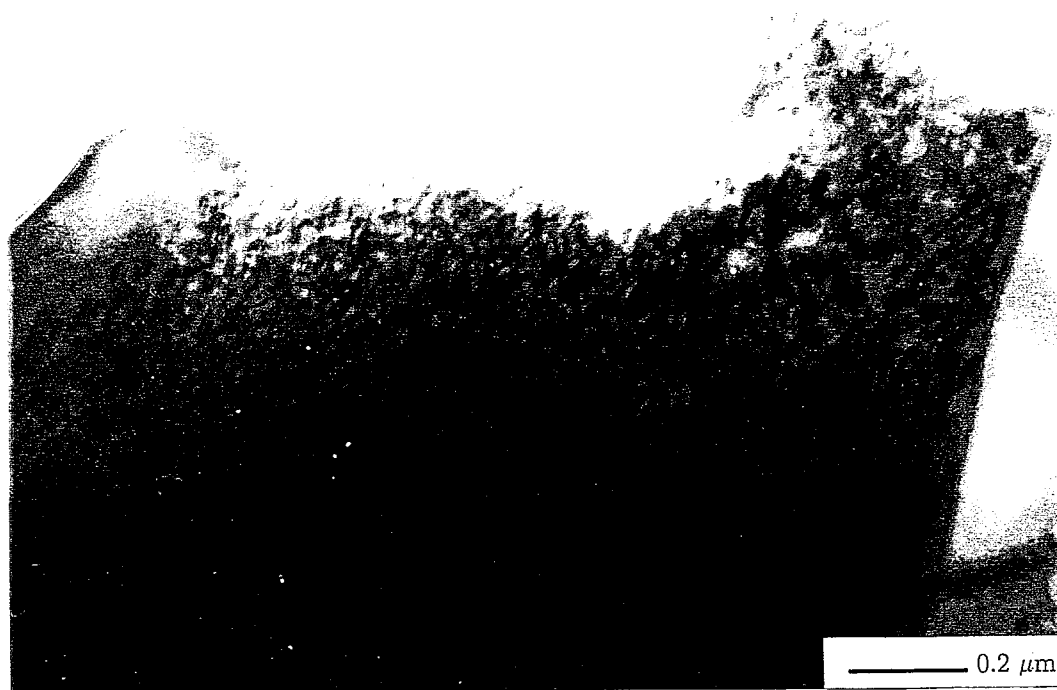


図37 Si₃N₄の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真



図38 Si₃N₄の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真

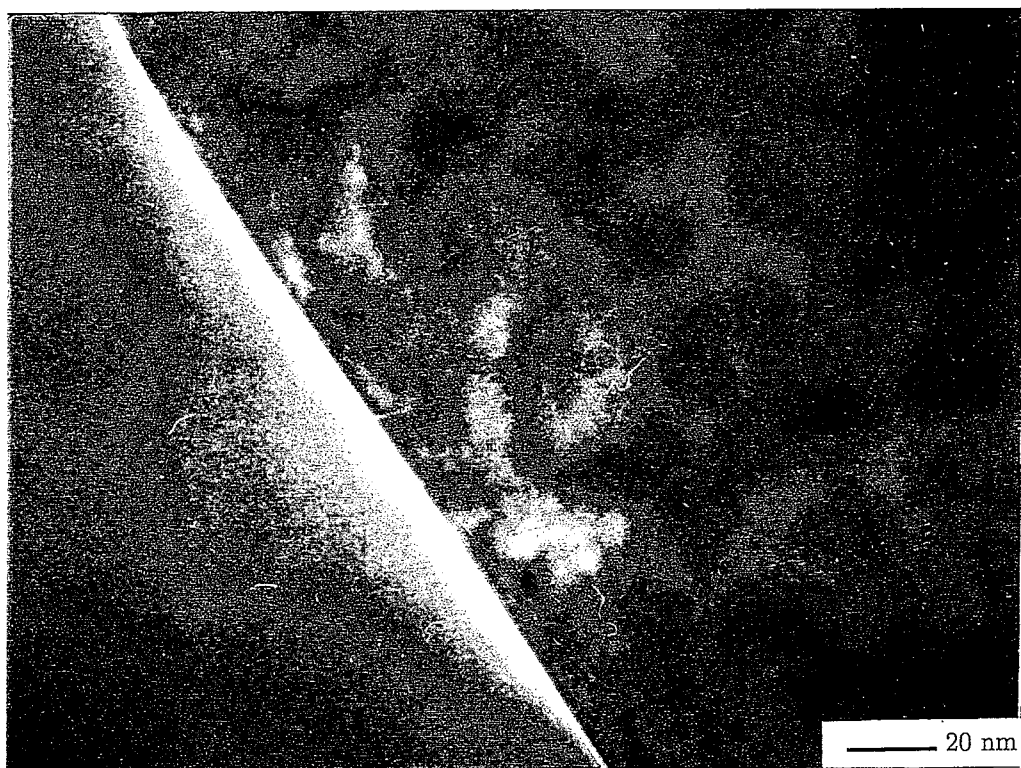


図39 Si₃N₄の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真

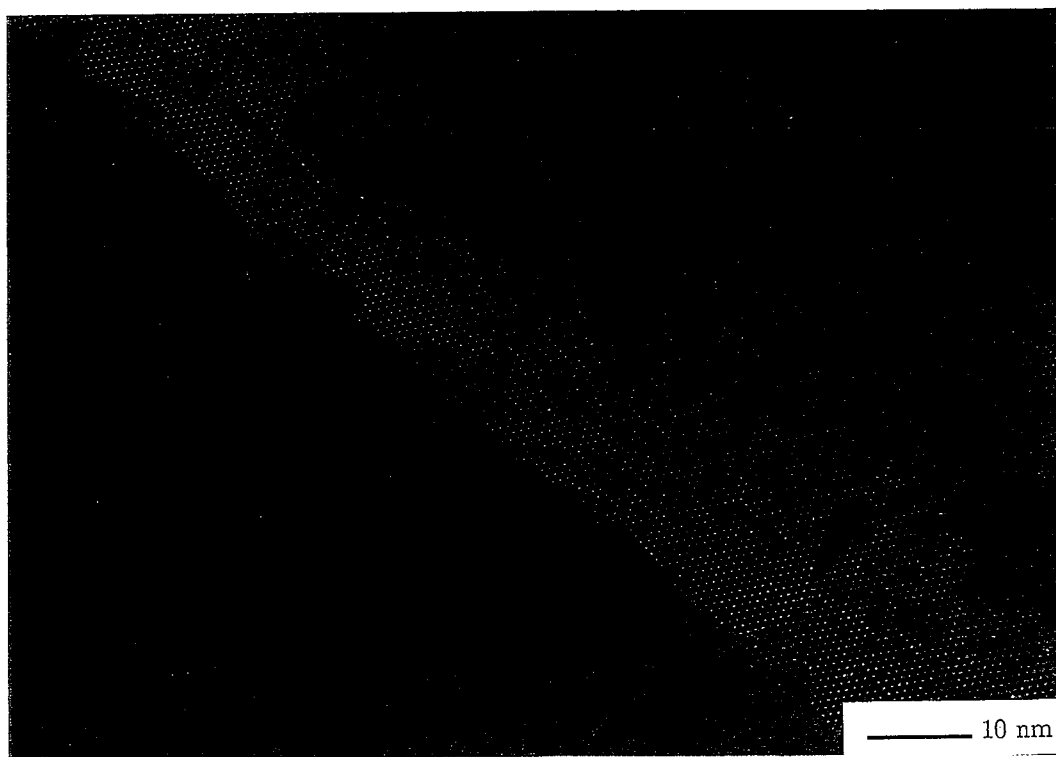


図40 Si₃N₄の $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、727℃ 照射試料の電子顕微鏡写真

3.3 熱拡散率

3.3.1 照射による熱拡散率の変化

表4に照射条件と熱拡散率を示す。未照射材を、同一装置で測定した結果も示す。

表4 熱拡散率の測定値

試料	照射量 (n/m ²)	照射温度 (℃)	未照射材の 熱拡散率 (cm ² /s)	照射材の熱拡 散率 (cm ² /s)	変化率 (%)	未照射材の 熱拡散率 (cm ² /s)*
Al ₂ O ₃	0.5×10 ²⁶	377	0.118	(測定不能)	-	0.107
SiC	0.5×10 ²⁶	377	0.410	0.0458	-88.8	0.418
	0.5×10 ²⁶	377	0.410	0.0483	-88.2	0.418
Si ₃ N ₄	0.5×10 ²⁶	377	0.258	0.0417	-83.3	0.232
	0.5×10 ²⁶	377	0.258	0.0382	-84.7	0.232
AlN	0.5×10 ²⁶	377	0.986	0.0326	-96.7	1.198**
	0.5×10 ²⁶	377	0.986	0.0335	-96.6	1.198**

*サイクル機構の熱伝導率の報告値から換算 **比熱を0.668(J/g・K)とした。

表4に示すように、中性子照射による熱拡散率の減少は、いずれの材料においても著しい。照射以前に高い値を示したAlNにおいては、特に低下の度合いが大きい。Al₂O₃試料は、表面が発泡（プリスタリング）したようになっており、ペレットの原形を留めていなかったため、測定できなかった。また、Si₃N₄試料も2個が融着しており、試料表面に白い発泡の痕が認められたが、カッターナイフで分離できたので、測定を行ったが、表面の白色の付着物は除去していないので、測定値に若干の影響を与えるかもしれない。照射温度が高くはなく、また、昨年試料ではこのような形状変化は認められなかったため、原因は不明である。また、測定した2個の試料間の違いはSi₃N₄試料を除き、ほとんどなかった。Si₃N₄試料については前述した理由によると考えられる。

未照射材の熱拡散率の測定値は、本実験およびサイクル機構での測定によりAlNを除き、よく一致していた。

3.3.2 等時アニールによる熱拡散率の変化

(1) 照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の試料の回復挙動

AlN, SiC, Si₃N₄ 試料の等時アニールによる熱拡散率の変化を図41-43に示す。

AlNの熱拡散率（図41）は700℃付近まで変化しなかったが、それ以上でわずかに増加（回復）をはじめ、さらに、800℃以上で増加を示した。1300℃のアニールによっても、未照射の値のわずかに10%の値しか示さなかった。

SiCの熱拡散率（図42）は、500℃付近まで変化しなかったが、それ以上で徐々に回復を示し、特に1200℃以上で回復量が大きく、1300℃では、未照射の値の約60%の値を示した。

Si₃N₄の熱拡散率（図43）は、400℃付近まで変化しなかったが、それ以上で徐々に回復を示し、1300℃では、未照射の値の約40%の値を示し、SiCと類似した変化を示した。

(2) 照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の試料の等時アニールによる厚さ変化

AlN, SiC, Si₃N₄ 試料の等時アニールによる厚さ変化を図45-48に示す。熱拡散率を測定した試料の約2mmの厚さの変化をフラット型マイクロメーターで測定したものであり、測定精度は3.1.2に示したデータに比べて著しく低い、変化の傾向は把握できると思われる。また、照射前の値が不明なため、回復の割合は不明である。

AlNの試料厚さ変化（図44）は400℃付近でわずかに減少し、さらに、800℃以上で明瞭に減少したが、1000℃以上では変化は僅かであった。図6に示した $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、735℃の場合に比較して、より低温から徐々に回復が始まっているようにみられる。

SiCの試料厚さ変化（図45）は、500～600℃付近で不規則な変動が見られるものの、それ以上で徐々に回復を示した。図3および図7に示した照射量の約1桁高く照射温度も高い試料と、ほぼ同様な回復傾向がみられる。

Si₃N₄の試料厚さ変化（図46）は、低温から徐々に減少を示し、1300℃付近では減少量が大きくなる傾向が見られた。室温と100℃の差は、試料表面の付着物の影響と考えられる。図4および図8における照射量が約1桁高く照射温度も高い試料では、アニールによる長さの回復はほとんど認められなかったが、図46の試料では、かなり低温から回復が始まっているように観察され、異なった傾向を示している。

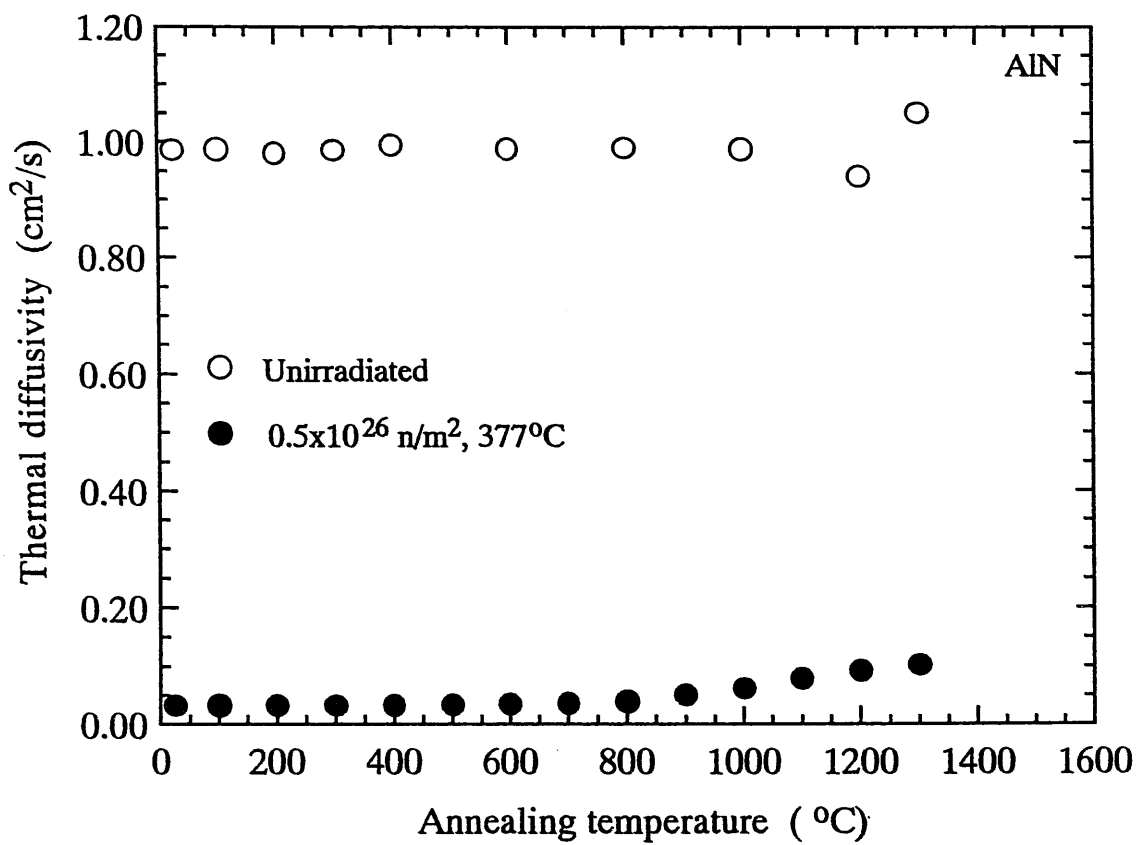


図41 照射温度377℃、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

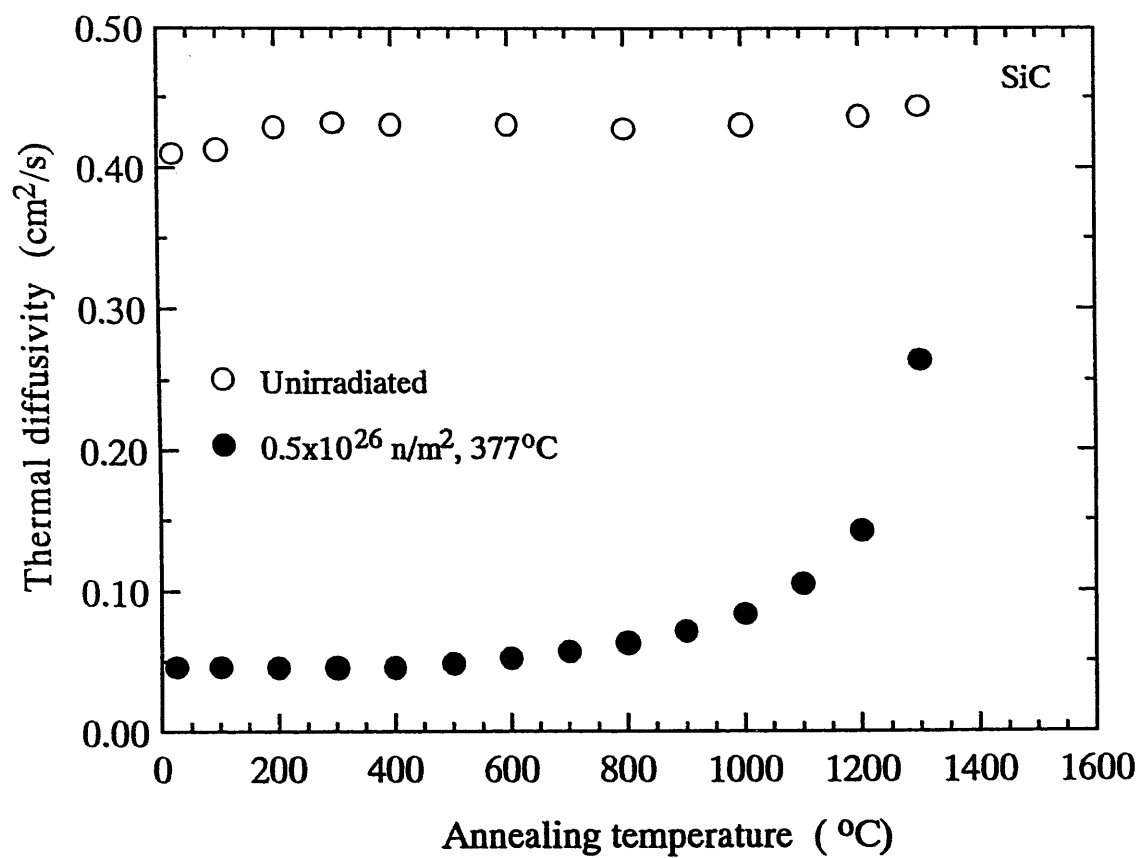


図42 照射温度 377°C 、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

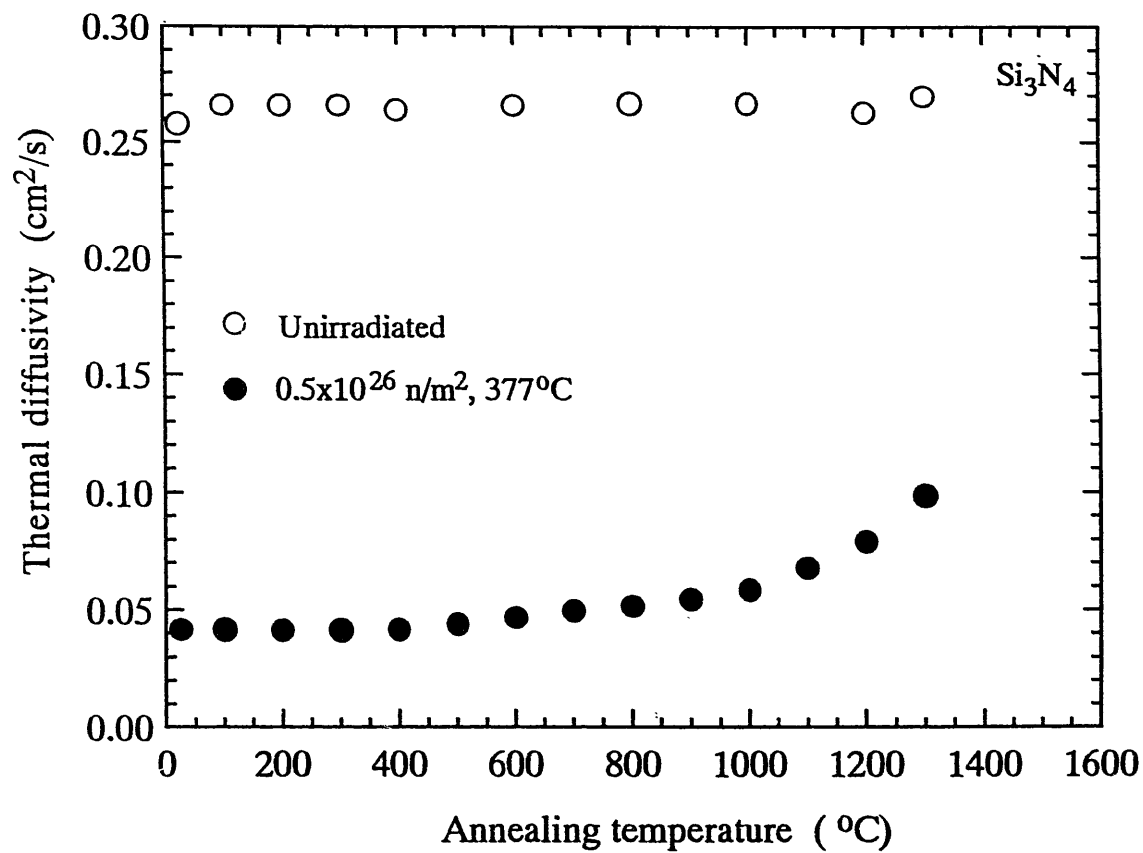


図43 照射温度377°C、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSi₃N₄試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

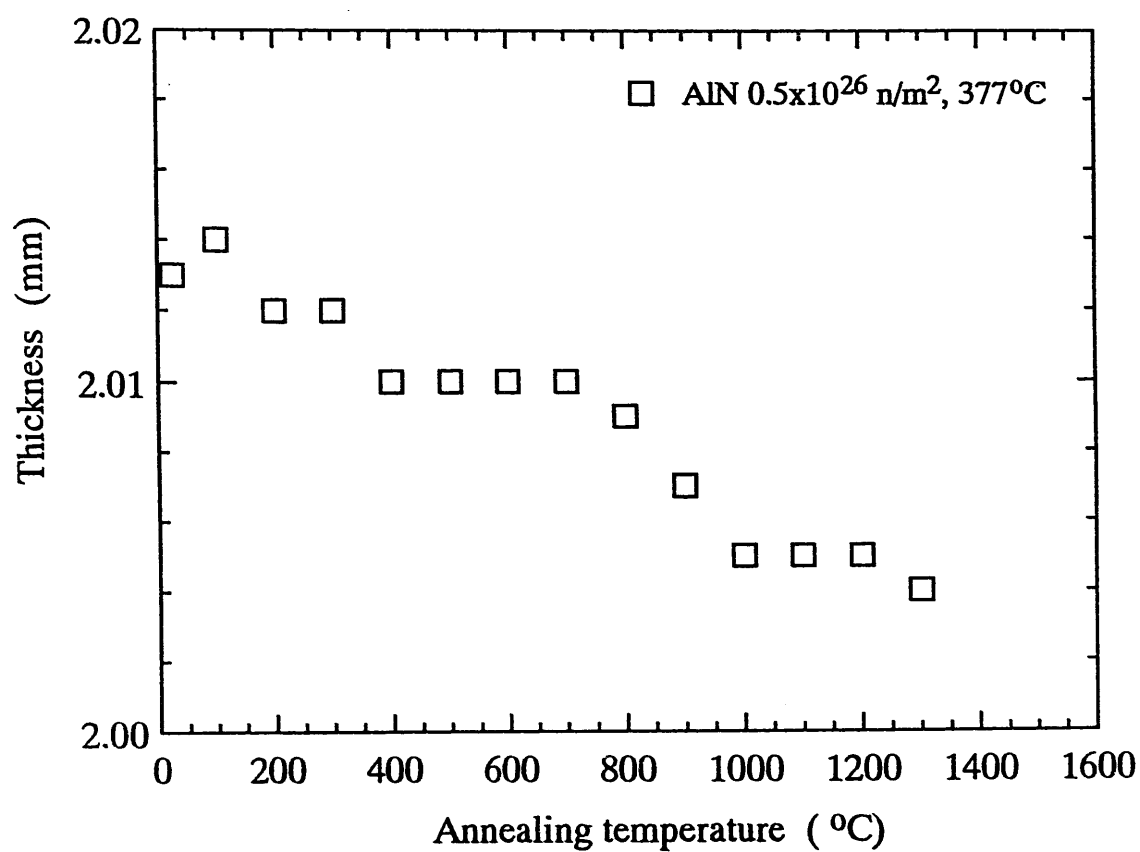


図44 照射温度377°C、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる厚さの変化

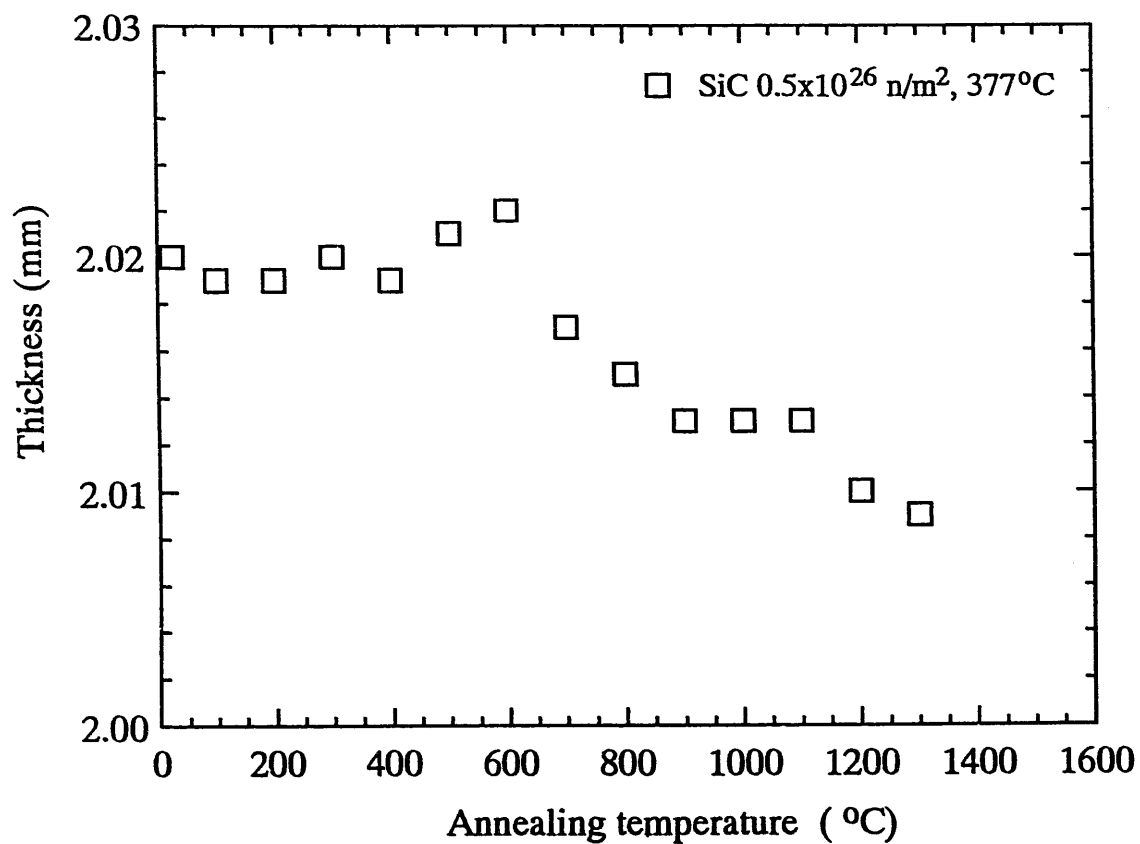


図45 照射温度377°C、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる厚さの変化

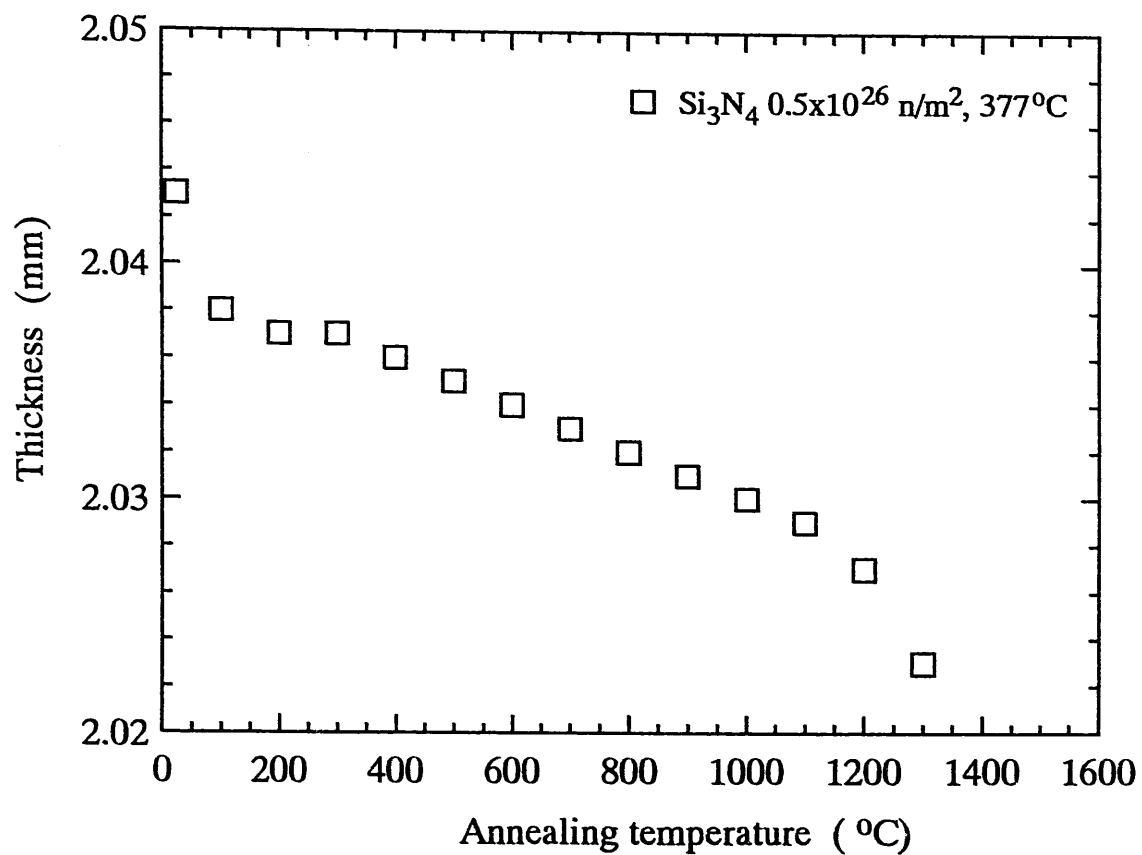


図46 照射温度 377°C 、照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる厚さの変化

4 考察とまとめ

4.1 4種のセラミックスのスエリングの比較

図47に、 $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (585℃) および $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (735℃) の中性子照射をした試料のスエリングの値を比較した。

$3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (585℃) では、 Al_2O_3 および AlN のスエリングが大きくほぼ同じ1.8～1.9%を示し、 SiC および Si_3N_4 は0.4%程度と小さかった。

$3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (735℃) でも、各試料間のスエリングの大きさの傾向は $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (585℃) と同様であり、 Al_2O_3 と AlN が共に大きく、ついで SiC 、 Si_3N_4 の順であった。585℃では、 SiC と Si_3N_4 が、同じ程度のスエリングを示したのに比べ、735℃では、 Si_3N_4 のスエリングは SiC よりさらに小さかった。

両照射条件を比較すると、中性子照射量はほぼ等しいと考えられるので、照射温度の影響が現れる。高温照射の試料が Al_2O_3 を除きスエリングの値が小さかった。 Al_2O_3 に関しては、微構造観察より同照射量で照射温度が10℃高い試料に、粒子内および粒界にボイドが観察されたことから、高温照射の方がスエリングが大きかったとおもわれる。他の試料に関しては、両照射条件で微細構造に大きな変化は認められなかった。また、スエリングが大きい Al_2O_3 と AlN には粒界にクラックの発生が観察され、これは結晶粒子の異方的なスエリングが原因であると考えられる。

4.2 4種のセラミックスのスエリングの回復の比較

図48および図49に、等時アニールによる $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (585℃) および $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (735℃) の中性子照射をした試料のスエリングの回復を比較して図示した。

図48より、 SiC はほぼ照射温度付近より回復が始まり、1300℃まではほぼ単調に減少しているが、 Si_3N_4 ではアニールを行っても測定範囲で僅かな収縮傾向を示すものの、明瞭な変化は観察されず、 SiC とは異なる挙動を示した。 Al_2O_3 は800℃付近まで変化せずそれ以上では1300℃まで単調に、急激に減少した。1300℃付近ではやや飽和傾向を示した。 AlN は、試料破損のため、400℃までのデータしかとれなかったが、その範囲では変化がなかった。

図49に、735℃で照射した試料の回復挙動を比較して示す。 SiC は照射温度である735℃より低温の500℃付近から回復が始まり、1200℃まで単調に減少しているが、1300℃では変化が少なく、回復が飽和しているように観察された。また、図48に示した585℃の照射に比べ、1300℃での回復量はやや小さかった。 Si_3N_4 では、アニール温度に関係なく、この範囲ではほとんど変化がなかった。 Al_2O_3 は900℃付近まで変化せずそれ以上では1300℃まで単調かつ急激に減少した。1300℃での回復量は、585℃の照射の場合と同等であっ

た。AlNは900℃以上で僅かに収縮を始め、1100℃以上で急激に収縮した。

SiCの回復開始温度に関して、従来、照射温度付近から始まるということが良く知られている。今回の測定でT67ロットの735℃照射材および、前年測定したT65ロットの731℃照射材に関しては、明らかに照射温度より低温の500℃付近から収縮が始まっていた。この理由に関しては、照射量の大きいデータが比較的乏しいので現時点では明確には分らないが、照射温度の再検討を含めて検討が必要であろう。

4種のセラミックスを比較すると、Al₂O₃とAlNは、照射温度に関連無く800～1100℃から急激に回復することがわかる。SiCは照射温度付近より比較的単調に回復するのに比べ、Si₃N₄ではアニールによる明瞭な回復は測定の範囲では認められなかった。これらの回復挙動の差異は、それぞれの材料の種々の特性（結晶構造、結合性、粒界相の有無など）と、生成される欠陥の特性（原子空孔の移動度、欠陥のタイプなど）に依存していると考えられる。また、焼結温度の低い酸化物の場合（Al₂O₃など）、高温におけるアニールには、焼結現象が重複してくることも予想される。いずれにしても、詳細な現象の解明が必要である。

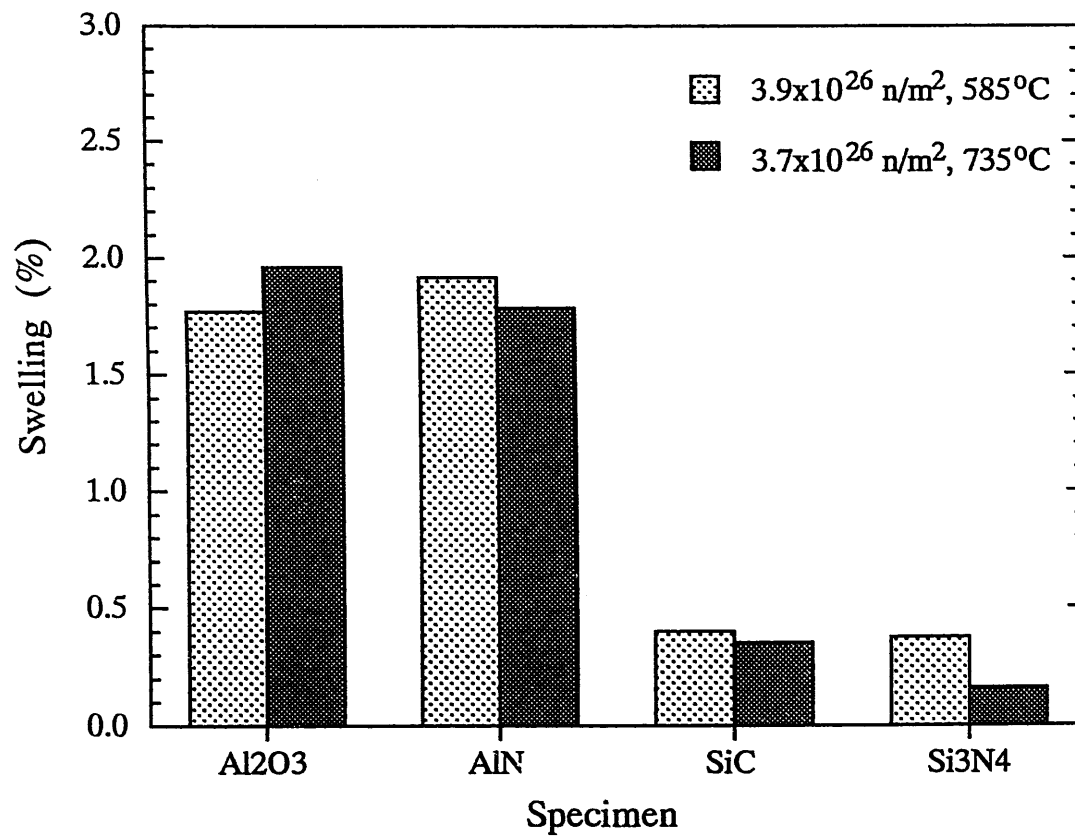


図47 4種のセラミックスのスエリングの比較

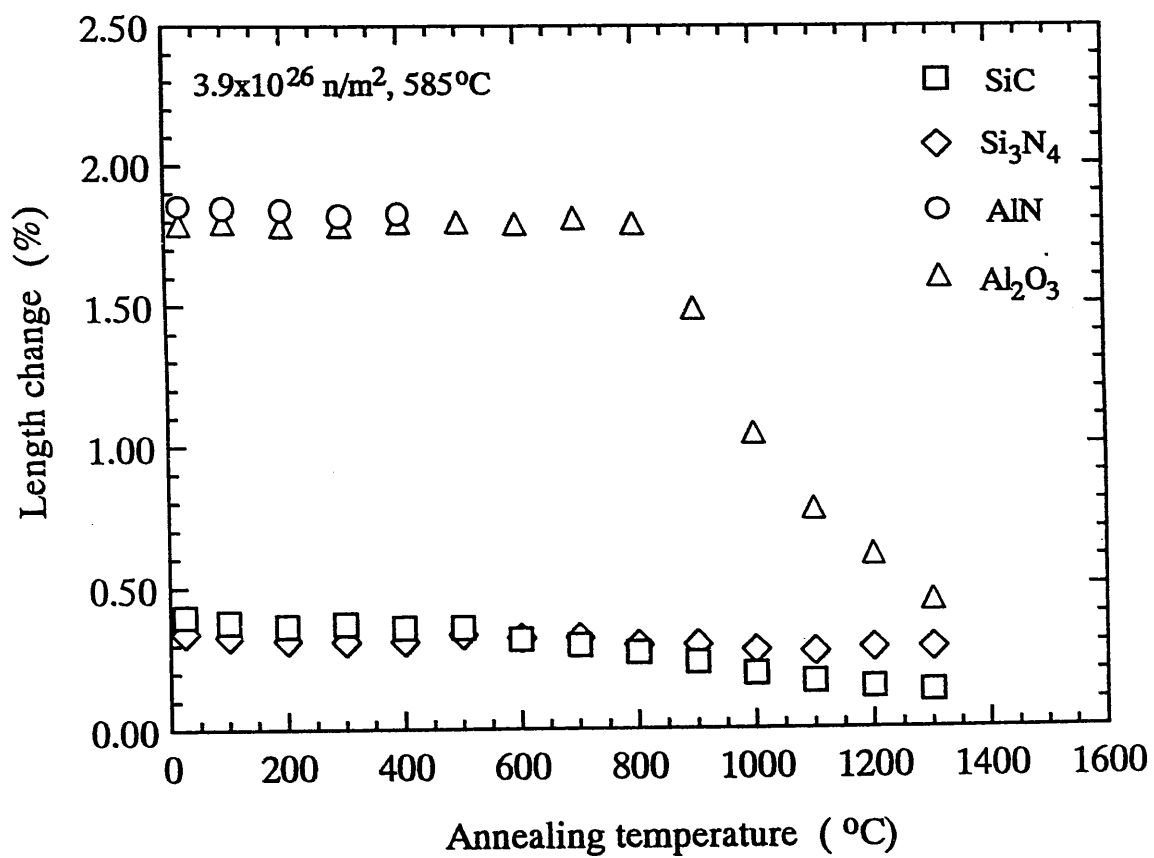


図48 中性子を $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (585°C) 照射した試料の等時アニールによるスエリングの回復の比較

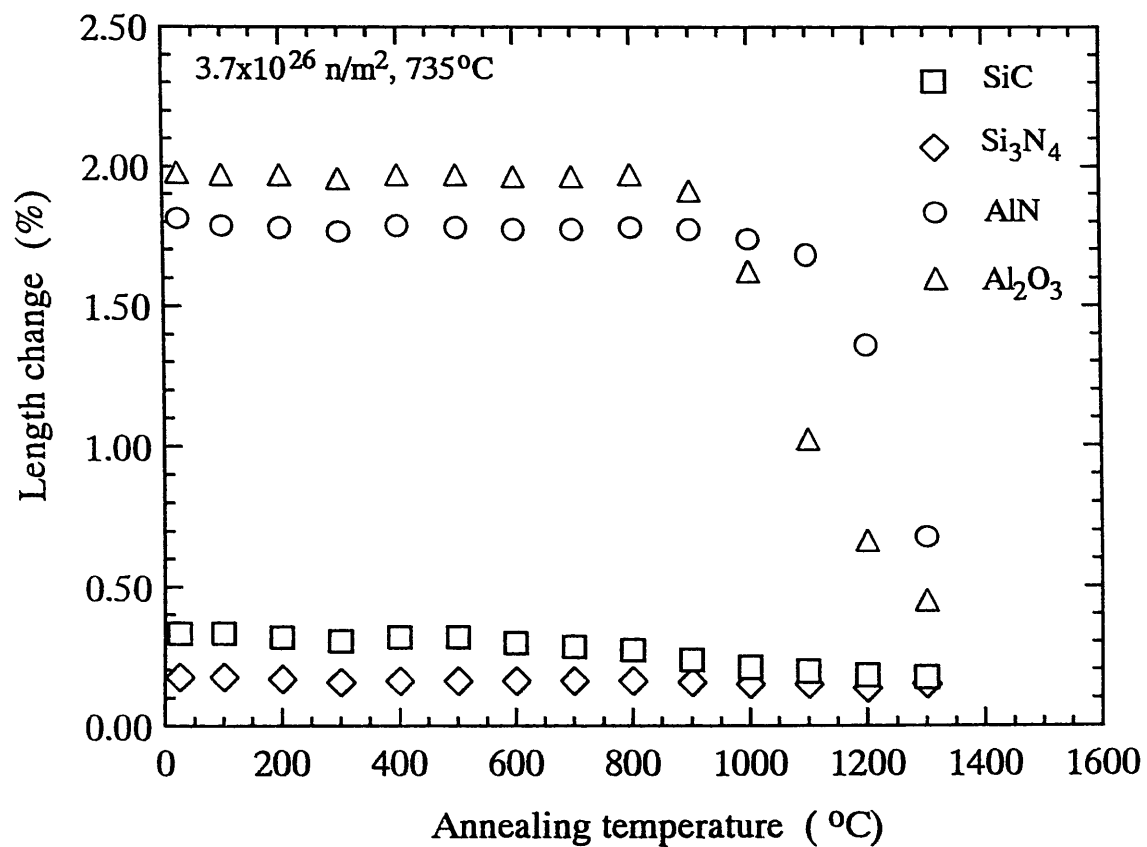


図49 中性子を $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (735°C) 照射した試料の等時アニールによるスエリングの回復の比較

4.3 3種のセラミックスの熱拡散率の比較

図50に $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (377℃) の中性子を照射した3種のセラミックスの照射前後の熱拡散率を示す。ただし、アルミナについては、前述したように試料が変質していて測定できなかった。

熱拡散率の低下の度合いは極めて大きく、未照射材にみられたセラミックス間の大きな差異が無くなっている。すなわち、未照射材の熱拡散率が大きい材料ほど、低下の割合が大きく、結果的には材料の違いがそれほど無くなってしまっていた。これは、昨年度の報告と同様であった。

AlNについてのJMTR照射材では、 $8.3 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ ($E > 1.0 \text{ MeV}$), 100℃及び $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$, 470℃の照射ですでに熱拡散率が $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度に低下することが報告されており[10]、また $2.8 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, 740℃の高速炉照射で、多結晶アルミナは53%、 Si_3N_4 は53%の減少が報告されている[11]。SiCについては、 $4.3 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 1.0 \text{ MeV}$), 650℃の照射で照射前の10%以下まで低下することが報告されている[12]。熱伝導度の低下に寄与する原因として、主として、はじき出しによる原子空孔の存在が上げられる。次いで、微細な転位が考えられる。照射後の微細組織を観察した試料は、照射条件が大きく異なるので、直接の説明はできないが、熱拡散率を測定した試料においても、フレンケル欠陥および転位ループの生成の可能性が考えられる。さらに、アルミナおよび窒化アルミニウムでは、場合によっては粒界のクラック形成があるかもしれない。もし存在すれば、熱拡散率の減少に大きく寄与するはずである。

4.4 3種のセラミックスの熱拡散率の回復挙動の比較

図51に、 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (377℃) の中性子を照射した3種のセラミックスの等時アニールによる熱拡散率の変化を示す。アルミナについては、前述したように試料が変質していて測定できなかった。

SiCは400℃付近から熱拡散率はゆるやかに増加を始め、800℃以上で増加が顕著であった。AlNは600℃以上で緩やかに増加しているが、1300℃においても回復は僅かであった。 Si_3N_4 は、500℃付近より、緩やかに回復し、1000℃以上でやや早くなったが、1300℃においても照射前に比べて約1/3であった。熱拡散率測定試料の厚さ(長さ)変化をアニール温度に対してプロットしてまとめて図52に示す。測定の誤差が大きいと考えられるが、SiC、 Si_3N_4 、AlNともにアニール温度の上昇に伴い収縮する傾向を示した。

これらの変化は、スエリングの回復、従って、照射欠陥の性質と深く関連している。解析は、今後の課題である。

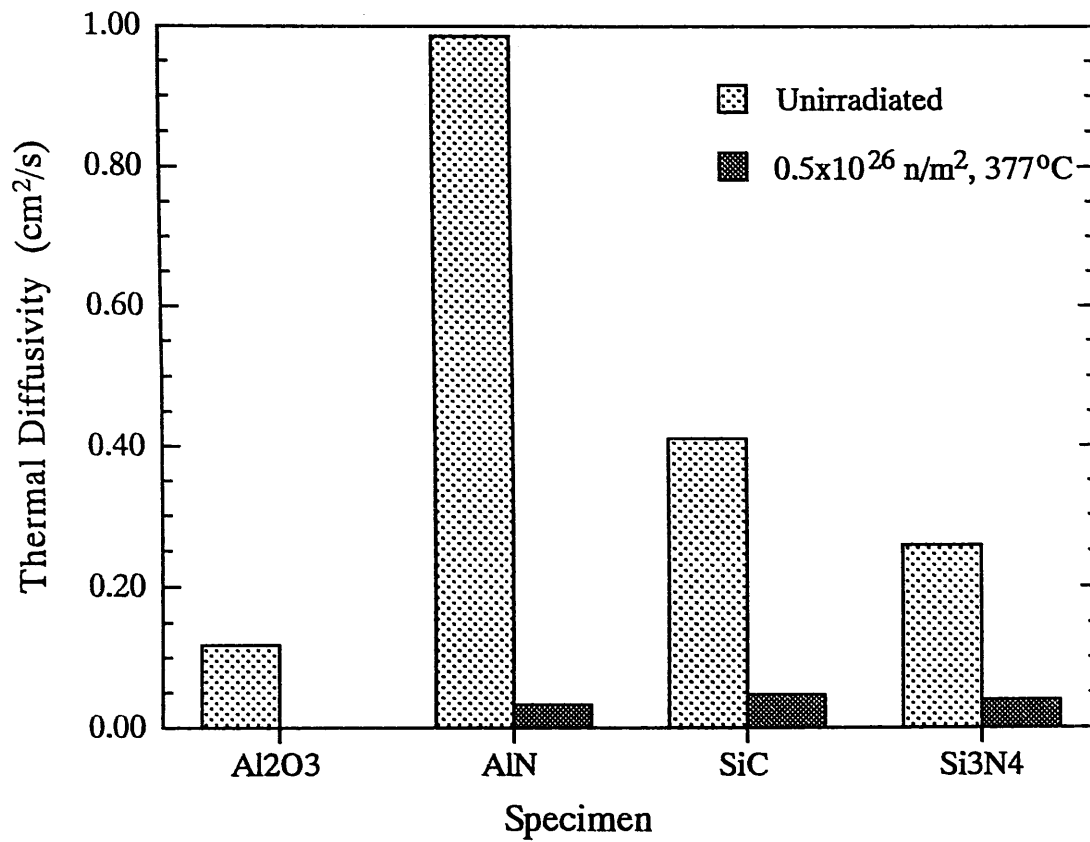


図50 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2 (377^\circ\text{C})$ の中性子を照射した3種のセラミックスの熱拡散率

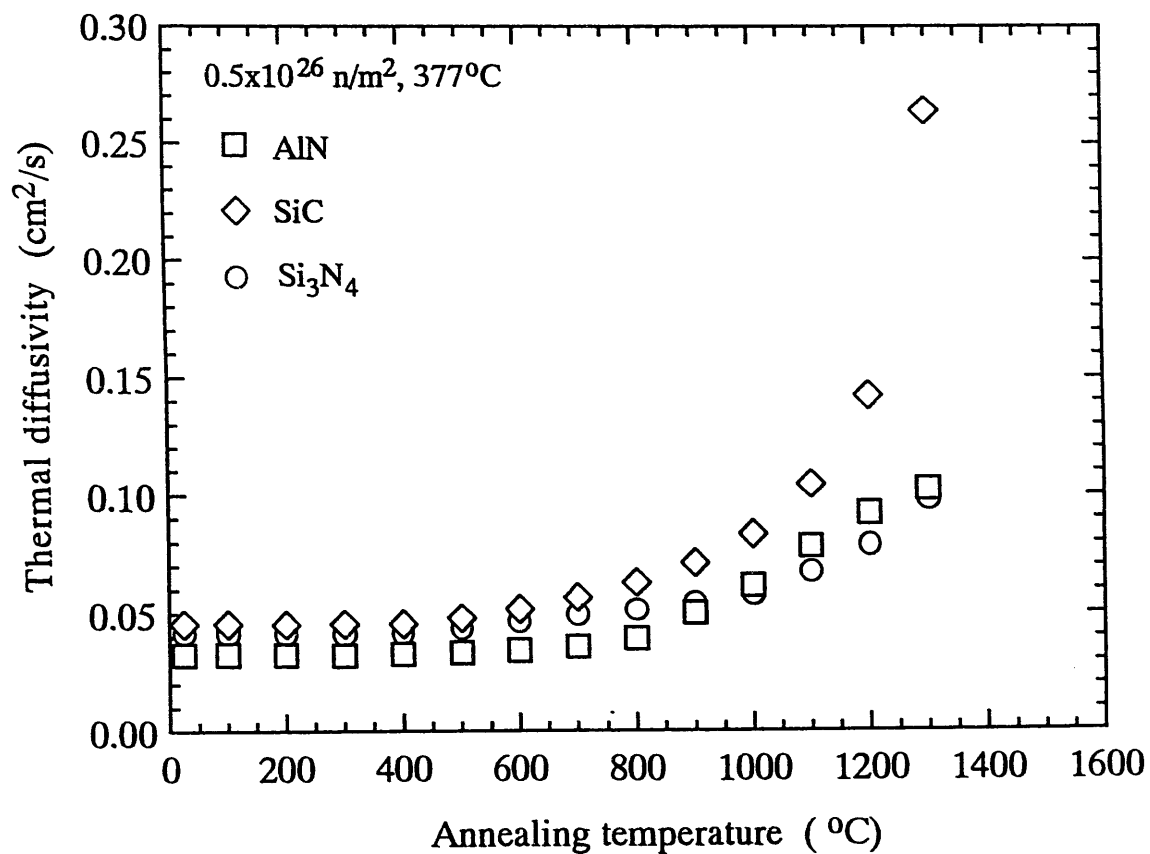


図51 0.5x10²⁶n/m²(377°C) の中性子を照射した3種のセラミックスの熱拡散率のアニールによる変化

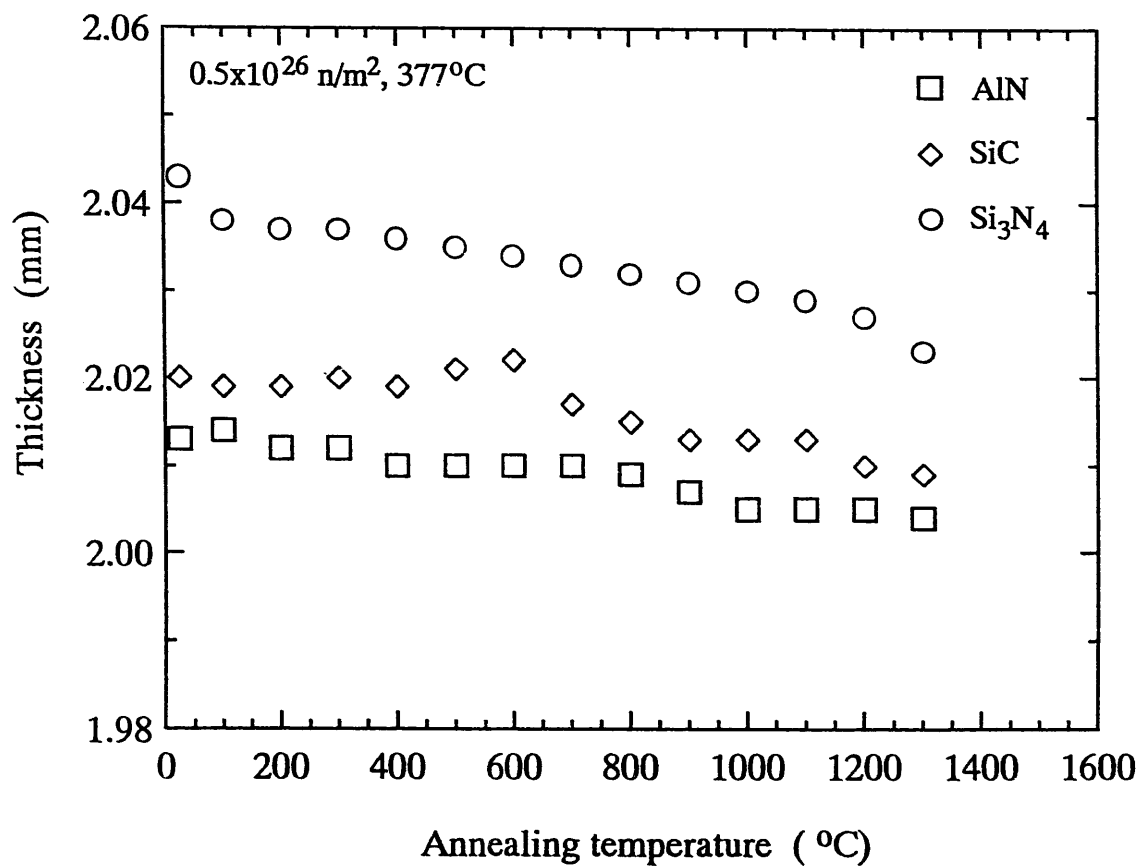


図52 0.5x10²⁶n/m²(377°C) の中性子を照射した3種のセラミックスの厚さのアニールによる変化

謝辞

本研究を進めるに当たり、計画の立案及び貴重な試料を提供していただいた核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室 斉藤淳一副主任研究員、館 義昭副主任研究員に心より感謝いたします。東京工業大学原子核工学専攻大学院生の秋吉優史君には、試料の電子顕微鏡観察及びスエリング、熱拡散率の膨大な測定をしていただきました。ここに記して深く感謝いたします。また、本研究の基礎となるセラミックスの中性子照射研究は、鈴木弘茂名誉教授、井関孝善教授（現在 東京工業大学工学部）、丸山忠司助教授（現在 若狭湾研究開発機構）、伊藤正彦氏（現在 核燃料サイクル開発機構）らにより、東京工業大学原子炉工学研究所において進められて来たものがあります。

参考文献

- [1] T. Suzuki, T. Maruyama, T. Iseki, T. Mori and M. Ito, "Recovery Behavior in Neutron Irradiated β -SiC", J. Nucl. Mater., 149, 334-340 (1987).
- [2] R. A. Youngman, T. E. Mitchell, F. W. Clinard, Jr., G. F. Hurley, "High dose neutron irradiation damage in alpha alumina", J. Mater. Res., 10, (1991) 2178-2187.
- [3] F. W. Clinard, Jr. And L. W. Hobbs, Physics of Radiation Effects in Crystals, edited by R. A. Johnson and A. N. Orlov, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986), Chap. 7, pp.387-471.
- [4] 矢野豊彦、中性子照射セラミックスの照射後試験研究、JNC TJ9607 98-002, (1998).
- [5] T. Yano and T. Iseki, "A HREM study of neutron-irradiation-induced dislocations in aluminium nitride", Phil. Mag. Lett., 62, (1990) 83-87.
- [6] T. Yano and T. Iseki, "Swelling and microstructure of AlN irradiated in a fast reactor", J. Nucl. Mater., 203, (1993) 249-254.
- [7] T. Yano and T. Iseki, "High-resolution electron microscopy of neutron-irradiation-induced dislocations in SiC", Phil. Mag. A, 62, (1990) 421-430.
- [8] T. Yano, H. Miyazaki, M. Akiyoshi and T. Iseki, "X-ray diffractometry and high-resolution electron microscopy of neutron-irradiated SiC to a fluence of 1.9×10^{27} n/m²", J. Nucl. Mater., 253, (1998) 78-86.
- [9] R. A. Youngman and T. E. Mitchell, "Defect Aggregates in Neutron-Irradiated β -Si₃N₄", Radiation Effects, 74, (1983) 267-278.
- [10] T. Yano and T. Iseki, "Thermal and mechanical properties of neutron-irradiated aluminum nitride", J. Nucl. Mater., 179-181, (1991) 387-390.
- [11] G. F. Hurley and J. M. Bunch, "Swelling and thermal diffusivity changes in neutron-irradiated ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 59, (1980) 456-458.
- [12] 矢野豊彦、"セラミックスの構造特性とその中性子照射効果"、まてりあ、33, (1994) 1369-1376.

付表：試料測定データ一覧

Table 1. Change in thermal diffusivity of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ induced by neutron irradiation(0.5×10^{26} n/m² at 377°C)(T71).

Table 2. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of SiC irradiated to a fluence of 0.5×10^{26} n/m² at 377°C(T71).

Table 3. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of 0.5×10^{26} n/m² at 377°C(T71).

Table 4. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of AlN irradiated to a fluence of 0.5×10^{26} n/m² at 377°C(T71).

Table 5. Swelling of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ irradiated to a fluence of 3.9×10^{26} n/m² at 585°C(T63) and 3.7×10^{26} n/m² at 735°C(T67).

Table 6. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of SiC irradiated to a fluence of 3.9×10^{26} n/m² at 585°C(T63) and 3.7×10^{26} n/m² at 735°C(T67).

Table 7. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of 3.9×10^{26} n/m² at 585°C(T63) and 3.7×10^{26} n/m² at 735°C(T67).

Table 8. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of AlN irradiated to a fluence of 3.9×10^{26} n/m² at 585°C(T63) and 3.7×10^{26} n/m² at 735°C(T67).

Table 9. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of Al₂O₃ irradiated to a fluence of 3.9×10^{26} n/m² at 585°C(T63) and 3.7×10^{26} n/m² at 735°C(T67).

Table 10. Change in macroscopic thickness against isochronal annealing temperature of SiC, Si₃N₄ and AlN irradiated to a fluence of 0.5×10^{26} n/m² at 377°C(T71).

Table 1 Change in thermal diffusivity of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ induced by neutron irradiation
(0.5x10E26 n/m² at 377C)(T71).

Sample	Fluence (10 ²⁶ n/m ²)	Irradiation temperature (°C)	Thermal diffusivity (cm ² /s)	Change (%)
SiC(Unirradiated)	-	-	0.410	-
T71-1	0.5	377	0.0458	-88.8
T71-2	0.5	377	0.0483	-88.2
Si ₃ N ₄ (Unirradiated)	-	-	0.250	-
T71-1	0.5	377	0.0417	-83.3
T71-2	0.5	377	0.0382	-84.7
AlN(Unirradiated)	-	-	0.991	-
T71-1	0.5	377	0.0326	-96.7
T71-2	0.5	377	0.0335	-96.6
Al ₂ O ₃ (Unirradiated)	-	-	0.118	-
T71-1	0.5	377	-I*	-
T71-2	0.5	377	-I*	-

*not determined

Table 2. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of SiC irradiated to a fluence of $0.5\text{E}26 \text{ n/m}^2$ at $377\text{C}(\text{T}71)$.

Annealing Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Thermal Diffusivity (cm^2/s)	
	Unirradiated	T71
no annealing(24.5 C)	0.410	0.0458
100	0.413	0.0458
200	0.429	0.0456
300	0.432	0.0457
400	0.431	0.0457
500		0.0482
600	0.431	0.0520
700		0.0569
800	0.428	0.0631
900		0.0715
1000	0.431	0.0836
1100		0.1046
1200	0.437	0.1423
1300	0.444	0.2641

Table 3. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of 0.5xE26 n/m² at 377C(T71).

Annealing Temp. (°C)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)	
	Unirradiated	T71
no annealing(24.5 C)	0.258	0.0417
100	0.266	0.0418
200	0.266	0.0414
300	0.266	0.0415
400	0.264	0.0418
500		0.0441
600	0.266	0.0468
700		0.0495
800	0.267	0.0516
900		0.0544
1000	0.267	0.0585
1100		0.0677
1200	0.263	0.0791
1300	0.27	0.0985

Table 4. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of AlN irradiated to a fluence of $0.5\text{E}26 \text{ n/m}^2$ at $377\text{C}(\text{T}71)$.

Annealing Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Thermal Diffusivity (cm^2/s)	
	Unirradiated	T71
no annealing(24.5 C)	0.986	0.0326
100	0.988	0.0328
200	0.981	0.0326
300	0.986	0.0324
400	0.995	0.0329
500		0.0334
600	0.989	0.0345
700		0.0361
800	0.991	0.0395
900		0.0501
1000	0.989	0.0618
1100		0.0783
1200	0.941	0.0923
1300	1.052	0.1024

Table 5. Swelling of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ irradiated to a fluence of 3.9E26 n/m² at 585°C(T63) and 3.7E26 n/m² at 735°C(T67).

Sample	Fluence (10 ²⁶ n/m ²)	Irradiation temperature (°C)	Length(mm)		Swelling (%)	Swelling ^{*1} (%)
			before*1	after		
SiC-1(T63)	3.9	585	14.521	14.579	0.40	0.43
SiC-2(T63)	3.9	585	14.518	14.576	0.40	0.40
SiC-1(T67)	3.7	735	14.519	14.570	0.35	0.32
SiC-2(T67)	3.7	735	14.516	14.567	0.35	0.36
Si ₃ N ₄ -1(T63)	3.9	585	15.510	15.563	0.34	0.35
Si ₃ N ₄ -2(T63)	3.9	585	15.506	15.563	0.41	0.41
Si ₃ N ₄ -1(T67)	3.7	735	15.524	15.551	0.17	0.23
Si ₃ N ₄ -2(T67)	3.7	735	15.528	15.551	0.15	0.18
AlN-1(T63)	3.9	585	14.498	14.776	1.92	1.93
AlN-1(T63)	3.9	585	14.490	14.767	1.91	2.05
AlN-2(T67)	3.7	735	14.506	14.766	1.79	1.85
AlN-2(T67)	3.7	735	14.512	14.769	1.77	1.79
Al ₂ O ₃ -1(T63)	3.9	585	15.513	15.791	1.79	1.87
Al ₂ O ₃ -2(T63)	3.9	585	15.525	15.796	1.75	1.81
Al ₂ O ₃ -1(T67)	3.7	735	15.515	15.820	1.95	1.97
Al ₂ O ₃ -2(T67)	3.7	735	15.519	15.822	1.97	1.96

*¹ サイクル機構の測定値

Table 6. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of SiC irradiated to a fluence of $3.9\text{E}26$ n/m² at 585C(T63) and $3.7\text{E}26$ n/m² at 735C(T67).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T63	T67	T63	T67
annealing(24.5°C)	14.579	14.567	0.399	0.331
100	14.576	14.567	0.379	0.331
200	14.574	14.565	0.365	0.317
300	14.575	14.563	0.372	0.303
400	14.573	14.565	0.358	0.317
500	14.573	14.565	0.358	0.317
600	14.567	14.562	0.317	0.296
700	14.564	14.560	0.296	0.282
800	14.560	14.558	0.269	0.269
900	14.555	14.553	0.234	0.234
1000	14.549	14.549	0.193	0.207
1100	14.545	14.547	0.165	0.193
1200	14.542	14.545	0.145	0.179
1300	14.540	14.544	0.131	0.172

Table 7. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of 3.9E26 n/m² at 585C(T63) and 3.7E26 n/m² at 735C(T67).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T63	T67	T63	T67
no annealing(24.5°C)	15.563	15.551	0.342	0.174
100	15.561	15.551	0.329	0.174
200	15.559	15.550	0.316	0.168
300	15.558	15.548	0.310	0.155
400	15.558	15.549	0.310	0.161
500	15.562	15.549	0.335	0.161
600	15.560	15.549	0.322	0.161
700	15.560	15.549	0.322	0.161
800	15.556	15.549	0.297	0.161
900	15.556	15.548	0.297	0.155
1000	15.553	15.547	0.277	0.148
1100	15.552	15.547	0.271	0.148
1200	15.554	15.545	0.284	0.135
1300	15.554	15.547	0.284	0.148

Table 8. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of AlN irradiated to a fluence of $3.9\text{E}26$ n/m² at 585C(T63) and $3.7\text{E}26$ n/m² at 735C(T67).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T63	T67	T63	T67
no annealing(24.5C)	14.767	14.769	1.86	1.81
100	14.766	14.765	1.85	1.79
200	14.765	14.764	1.84	1.78
300	14.762	14.762	1.82	1.77
400	14.763	14.765	1.83	1.79
500	-	14.764	-	1.78
600	-	14.763	-	1.77
700	-	14.763	-	1.77
800	-	14.764	-	1.78
900	-	14.763	-	1.77
1000	-	14.758	-	1.74
1100	-	14.750	-	1.68
1200	-	14.703	-	1.36
1300	-	14.604	-	0.68

*- not obtained due to break of the specimen

Table 9. Change in macroscopic length against isochronal annealing temperature of Al₂O₃ irradiated to a fluence of 3.9E26 n/m² at 585C(T63) and 3.7E26 n/m² at 735C(T67).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T63	T67	T63	T67
no annealing(24.5C)	15.791	15.822	1.792	1.979
100	15.792	15.821	1.799	1.972
200	15.790	15.821	1.786	1.972
300	15.790	15.819	1.786	1.959
400	15.792	15.821	1.799	1.972
500	15.792	15.821	1.799	1.972
600	15.791	15.820	1.792	1.966
700	15.794	15.820	1.811	1.966
800	15.791	15.821	1.792	1.972
900	15.744	15.812	1.489	1.914
1000	15.675	15.767	1.044	1.624
1100	15.633	15.674	0.774	1.025
1200	15.608	15.618	0.612	0.664
1300	15.583	15.585	0.451	0.451

Table 10. Change in macroscopic thickness against isochronal annealing temperature of SiC, Si₃N₄ and AlN irradiated to a fluence of 0.5E26 n/m² at 377C(T71).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		
	SiC	Si ₃ N ₄	AlN
no annealing(24.5°C)	2.020	2.043	2.013
100	2.019	2.038	2.014
200	2.019	2.037	2.012
300	2.020	2.037	2.012
400	2.019	2.036	2.010
500	2.021	2.035	2.010
600	2.022	2.034	2.010
700	2.017	2.033	2.010
800	2.015	2.032	2.009
900	2.013	2.031	2.007
1000	2.013	2.030	2.005
1100	2.013	2.029	2.005
1200	2.010	2.027	2.005
1300	2.009	2.023	2.004