

分置

中性子照射セラミックスの微構造及び物理
的特性変化と結晶結合様式の相関

— 博士研究員詳細報告書 —

(研究報告)

2004年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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

〒319-1184 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
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

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 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

中性子照射セラミックスの微構造及び物理的特性変化と結晶結合様式の相関

— 博士研究員詳細報告書 —

(研究報告)

秋吉 優史 *

要 旨

セラミックス材料の原子力分野での利用を考えた場合、長期間にわたり大きく変化しない材料が求められており、熱伝導率、耐スエリング性、強度などの基本的な物性値評価が急がれている。これらの物性値の変化は中性子照射により導入される点欠陥及びそれらの集合体形成挙動に依存しているが、セラミックスの中性子照射による損傷挙動は十分に解明できておらず、照射挙動に関する統一的な解釈に至っていない。

本研究では、同一条件で照射された結合様式、結晶構造が異なる4種類のセラミックス材料について、まず照射条件による熱伝導率、スエリング、微小硬度の変化といった物性変化挙動の違いを把握し、アニールによる挙動からどのような欠陥が導入されたのかを推定した。さらに、微構造観察の結果からその裏付けを行い、アニールによる挙動にフィードバックすることによりそれぞれの欠陥の高温での挙動を把握した。この結果を用いて個々の材料中における各種の物性変化を統一的に解釈し、様々な条件下での照射後の物性のある程度の予測を行った。さらに異なる材料間で欠陥挙動を左右する要因について検討し、結晶構造の観点から照射挙動のある一面について説明を行うことに成功した。

*大洗工学センター 照射施設運転管理センター 燃料材料試験部 照射材料試験室

Relation between crystal structural style and macroscopic property and microscopic structure change in neutron irradiated ceramics

— JNC postdoctoral fellow research document —
(Research Document)

Masafumi Akiyoshi *

Abstract

Ceramic materials are expected to be used in many nuclear applications. In these environments, materials undergo several types of crystalline defects and it gives severe property changes. These properties vary with irradiation environments, and it depends on the behavior of neutron induced point defect and character of each defect structure. In this study, swelling, thermal diffusivity and mechanical strength change measurement were performed to the four kinds of ceramics neutron irradiated at several temperature and neutron dose. These four kinds of materials, which have different crystallographic structure or bonding style, were irradiated in the same capsule, and several capsules were irradiated at different condition. Differences between these materials and irradiation conditions were investigated. In addition, isochronal annealing was conducted and recovering behavior was observed to characterize the neutron induced defect for each material. TEM observations give evidence to the deduction, then the annealing behavior clarifies the behavior of each type of defect (such as interstitial atoms, vacancies, dislocation loops and voids) in the reactor. With these results, neutron induced defects in ceramic material were analyzed systematically, and it estimate the irradiation effects to physical properties in various irradiation conditions. Furthermore, the character of each material was compared and the difference were elucidated between materials from the viewpoint of crystallographic structure.

*Material Monitoring Section, Fuel and Material Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

目 次

1 緒言	- 1 -
1.1 背景・目的	- 1 -
1.2 研究内容	- 2 -
2 試料調整・実験方法	- 4 -
2.1 試験対象試料	- 4 -
2.2 中性子照射条件	- 6 -
2.3 異物侵入キャプセル	- 8 -
2.4 試験項目及び着眼点	- 10 -
2.4.1 スエリング測定	- 10 -
2.4.2 熱拡散率測定	- 11 -
2.4.3 ダイナミック微小硬度測定	- 12 -
2.4.4 透過電子顕微鏡観察	- 13 -
2.4.5 等時アニール	- 14 -
3 スエリング測定	- 15 -
3.1 照射後の巨視的寸法測定	- 15 -
3.1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 15 -
3.1.2 AlN	- 16 -
3.1.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 16 -
3.1.4 $\beta\text{-SiC}$	- 17 -
3.2 アニールに伴う回復挙動	- 25 -
3.2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 25 -
3.2.2 AlN	- 26 -
3.2.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 26 -
3.2.4 $\beta\text{-SiC}$	- 26 -
3.2.5 試料の外観変化	- 34 -
4 熱拡散率測定	- 37 -
4.1 照射後の熱拡散率測定	- 37 -

4.2 高温での熱拡散率測定	- 47 -
4.2.1 測定操作・条件	- 47 -
4.2.2 結果	- 48 -
4.2.3 熱伝導率の算出	- 48 -
比熱	- 48 -
密度	- 49 -
熱伝導率の計算結果	- 49 -
4.2.4 高温熱拡散率曲線の決定	- 49 -
4.2.5 炉内熱拡散率の推定	- 50 -
4.3 热拡散率からの欠陥分布推定	- 60 -
4.4 アニールに伴う回復挙動	- 62 -
4.4.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 62 -
4.4.2 AlN	- 62 -
4.4.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 62 -
4.4.4 $\beta\text{-SiC}$	- 63 -
4.5 スエリングと熱拡散率回復挙動の相関	- 70 -
4.5.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 70 -
4.5.2 AlN	- 70 -
4.5.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 70 -
4.5.4 $\beta\text{-SiC}$	- 71 -
5 ダイナミック硬度測定	- 82 -
5.1 照射後のダイナミック硬度測定	- 82 -
5.2 アニールに伴う回復挙動	- 88 -
5.2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 88 -
5.2.2 AlN	- 88 -
5.2.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 88 -
5.2.4 $\beta\text{-SiC}$	- 89 -
6 微構造	- 98 -
6.1 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の転位ループの生成条件	- 98 -
6.1.1 目的	- 98 -
6.1.2 観察結果	- 99 -
6.1.3 考察	- 118 -
6.2 微構造と照射挙動の相関	- 121 -
6.2.1 材料間の巨視的寸法変化の違い	- 121 -
6.2.2 各材料の結晶構造と導入される欠陥構造	- 121 -

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 121 -
AlN	- 122 -
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 122 -
$\beta\text{-SiC}$	- 123 -
6.2.3 ナノパーティション構造	- 136 -
7 総括	- 138 -
7.1 各材料ごとの照射挙動のまとめ	- 138 -
7.1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	- 138 -
7.1.2 AlN	- 142 -
7.1.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	- 143 -
7.1.4 $\beta\text{-SiC}$	- 145 -
7.2 全体のまとめ	- 149 -
付録	- 150 -
A ダイナミック硬度について	- 151 -
A.1 試験方法	- 151 -
A.2 ダイナミック硬度とユニバーサル硬度	- 151 -
A.3 弹性率	- 154 -
A.4 荷重-変位曲線のフィッティングによる拡張硬度指数 AMH	- 154 -
A.5 セラミックスの測定の際の統計的分布	- 155 -
A.6 荷重依存性	- 156 -
A.7 治具による締め付けの影響	- 159 -
A.8 ビックカース硬さとの比較	- 161 -
B アニールに伴う測定値表	- 162 -
B.1 アニールに伴うスエリングの回復挙動	- 162 -
B.2 アニールに伴う熱拡散率の回復挙動	- 164 -
B.3 アニールに伴う微小硬度の回復挙動	- 168 -

図 目 次

1.2-1	研究の流れ	- 3 -
2.2-1	照射条件散布図	- 7 -
2.3-1	L9T62, L9T66 キャップセルに侵入したナトリウムと思われる付着物で固着した試料	- 9 -
2.4-1	スエリング測定試料照射条件散布図	- 11 -
2.4-2	熱拡散率及び微小硬度測定試料の照射条件散布図	- 13 -
3.1-1	4 種類のセラミックスの中性子照射による巨視的寸法変化の比較 (As-irradiated)	- 18 -
3.1-2	各材料毎の中性子照射に伴う巨視的寸法変化の比較 (As-Irradiated)	- 20 -
3.1-3	α -Al ₂ O ₃ の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 21 -
3.1-4	α -Al ₂ O ₃ の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 21 -
3.1-5	AlN の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 22 -
3.1-6	AlN の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 22 -
3.1-7	β -Si ₃ N ₄ の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 23 -
3.1-8	β -Si ₃ N ₄ の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 23 -
3.1-9	β -SiC の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 24 -
3.1-10	β -SiC の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)	- 24 -
3.2-1	中性子照射した α -Al ₂ O ₃ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較	- 28 -
3.2-2	中性子照射した AlN のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較	- 28 -
3.2-3	中性子照射した β -Si ₃ N ₄ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較	- 29 -
3.2-4	中性子照射した β -SiC のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較	- 29 -
3.2-5	中性子照射した α -Al ₂ O ₃ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動	- 30 -
3.2-6	中性子照射した AlN のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動	- 31 -
3.2-7	中性子照射した β -Si ₃ N ₄ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動	- 32 -
3.2-8	中性子照射した β -SiC のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動	- 33 -
3.2-9	アニール後の試料外観 (T64)	- 35 -
3.2-10	アニール後の試料外観 (T68)	- 36 -

4.1-1	中性子照射したセラミックスの材料間の照射後熱拡散率の比較 (As-irradiated)	- 40 -
4.1-2	中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の照射量と熱拡散率変化の相関 (As-irradiated)	- 41 -
4.1-3	中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 41 -
4.1-4	中性子照射後 AlN の照射量と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 42 -
4.1-5	中性子照射後 AlN の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 42 -
4.1-6	中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の照射量と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 43 -
4.1-7	中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 43 -
4.1-8	中性子照射後 $\beta\text{-SiC}$ の照射量と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 44 -
4.1-9	中性子照射後 $\beta\text{-SiC}$ の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)	- 44 -
4.1-10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)	- 45 -
4.1-11	AlN の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)	- 45 -
4.1-12	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)	- 46 -
4.1-13	$\beta\text{-SiC}$ の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)	- 46 -
4.2-1	CMIR-5 照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熱拡散率の測定温度による変化	- 55 -
4.2-2	CMIR-5 照射 AlN 熱拡散率の測定温度による変化	- 55 -
4.2-3	CMIR-5 照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 熱拡散率の測定温度による変化	- 56 -
4.2-4	CMIR-5 照射 $\beta\text{-SiC}$ 熱拡散率の測定温度による変化	- 56 -
4.2-5	未照射試料の熱拡散率の測定温度による変化	- 57 -
4.2-6	文献値から求めた未照射セラミックスの比熱の温度変化	- 57 -
4.2-7	CMIR-5 で照射したセラミックスの高温における熱伝導率	- 58 -
4.2-8	4種類のセラミックスの $\alpha(T) = k/T^n$ 近似曲線から求めた炉内熱拡散率 $\alpha(T_{irr})$ の照射温度による変化	- 59 -
4.2-9	4種類のセラミックスの炉内熱拡散率から求めた炉内熱伝導率の照射温度による変化	- 59 -
4.4-1	中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 64 -
4.4-2	中性子照射した AlN のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 64 -
4.4-3	中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 65 -
4.4-4	中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 65 -
4.4-5	中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 66 -
4.4-6	中性子照射した AlN のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 67 -
4.4-7	中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 68 -
4.4-8	中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動	- 69 -
4.5-1	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ T51 及び T61	- 72 -

4.5-2	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ T53 及び T63	- 72 -
4.5-3	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ T54 及び T64	- 73 -
4.5-4	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ T57 及び T67	- 73 -
4.5-5	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ T58 及び T68	- 74 -
4.5-6	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: AlN T51 及び T61	- 74 -
4.5-7	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: AlN T54 及び T64	- 75 -
4.5-8	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: AlN T57 及び T67	- 75 -
4.5-9	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: AlN T58 及び T68	- 76 -
4.5-10	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ T51 及び T61	- 76 -
4.5-11	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ T53 及び T63	- 77 -
4.5-12	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ T54 及び T64	- 77 -
4.5-13	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ T57 及び T67	- 78 -
4.5-14	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ T58 及び T68	- 78 -
4.5-15	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-SiC}$ T51 及 び T61	- 79 -
4.5-16	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-SiC}$ T53 及 び T63	- 79 -
4.5-17	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-SiC}$ T54 及 び T64	- 80 -
4.5-18	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-SiC}$ T57 及 び T67	- 80 -
4.5-19	アニールに伴う熱拡散率とスエリングの回復挙動の相関: $\beta\text{-SiC}$ T58 及 び T68	- 81 -

5.1-1	中性子照射による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の AMH-100 の変化 (As-irradiated)	- 84 -
5.1-2	中性子照射による AlN の AMH-100 の変化 (As-irradiated)	- 84 -
5.1-3	中性子照射による $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の AMH-100 の変化 (As-irradiated)	- 85 -
5.1-4	中性子照射による $\beta\text{-SiC}$ の AMH-100 の変化 (As-irradiated)	- 85 -
5.1-5	中性子照射による HUT115-2 の変化 (As-irradiated)	- 86 -
5.1-6	中性子照射による弾性率の変化 (As-irradiated)	- 86 -
5.2-1	中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う HUT115-1 の変化	- 90 -
5.2-2	中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う HUT115-2 の変化	- 90 -
5.2-3	中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う弾性率の変化	- 91 -
5.2-4	中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う AMH-100 の変化	- 91 -
5.2-5	中性子照射後 AlN のアニールに伴う HUT115-1 の変化	- 92 -
5.2-6	中性子照射後 AlN のアニールに伴う HUT115-2 の変化	- 92 -
5.2-7	中性子照射後 AlN のアニールに伴う弾性率の変化	- 93 -
5.2-8	中性子照射後 AlN のアニールに伴う AMH-100 の変化	- 93 -
5.2-9	中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う HUT115-1 の変化	- 94 -
5.2-10	中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う HUT115-2 の変化	- 94 -
5.2-11	中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う弾性率の変化	- 95 -
5.2-12	中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う AMH-100 の変化	- 95 -
5.2-13	中性子照射後 $\beta\text{-SiC}$ のアニールに伴う HUT115-1 の変化	- 96 -
5.2-14	中性子照射後 $\beta\text{-SiC}$ のアニールに伴う HUT115-2 の変化	- 96 -
5.2-15	中性子照射後 $\beta\text{-SiC}$ のアニールに伴う弾性率の変化	- 97 -
5.2-16	中性子照射後 $\beta\text{-SiC}$ のアニールに伴う AMH-100 の変化	- 97 -
6.1-1	中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率回復挙動の解析結果と欠陥挙動予測	- 100 -
6.1-2	アニール前後の T7x $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 観察結果から判明した点欠陥・転位ループの挙動	- 100 -
6.1-3	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (1)	- 101 -
6.1-4	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (2)	- 101 -
6.1-5	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (3)	- 102 -
6.1-6	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (4)	- 102 -
6.1-7	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (5)	- 103 -
6.1-8	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (6)	- 103 -
6.1-9	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (1)	- 104 -
6.1-10	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (2)	- 104 -
6.1-11	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (3)	- 105 -
6.1-12	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (4)	- 105 -
6.1-13	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (5)	- 106 -

6.1-14	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (6) ······	- 106 -
6.1-15	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (7) ······	- 107 -
6.1-16	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (8) ······	- 107 -
6.1-17	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (1) ······	- 108 -
6.1-18	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (2) ······	- 108 -
6.1-19	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (3) ······	- 109 -
6.1-20	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (4) ······	- 109 -
6.1-21	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (5) ······	- 110 -
6.1-22	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (6) ······	- 110 -
6.1-23	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (7) ······	- 111 -
6.1-24	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (8) ······	- 111 -
6.1-25	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (1) ······	- 112 -
6.1-26	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (2) ······	- 112 -
6.1-27	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (3) ······	- 113 -
6.1-28	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (4) ······	- 113 -
6.1-29	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (1) ······	- 114 -
6.1-30	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (2) ······	- 114 -
6.1-31	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (3) ······	- 115 -
6.1-32	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (4) ······	- 115 -
6.1-33	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (5) ······	- 116 -
6.1-34	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (6) ······	- 116 -
6.1-35	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (7) ······	- 117 -
6.1-36	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (8) ······	- 117 -
6.1-37	転位ループ生成の必要条件 ······	- 119 -
6.1-38	転位ループ生成の必要条件が片方しか満たされない場合 ······	- 119 -
6.1-39	点欠陥しかできていない場合考えられる複数の可能性 ······	- 119 -
6.1-40	転位ループの生成から即ちいえる十分条件 ······	- 120 -
6.1-41	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の転位ループ生成条件 ······	- 120 -
6.2-1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶構造の (0001) 面投影図 ······	- 124 -
6.2-2	T53 で中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に導入された結晶粒界のマイクロクラックの透過電子顕微鏡像。 ······	- 125 -
6.2-3	T53 で中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に観察された転位ループ網の明視野像 ······	- 125 -
6.2-4	AlN の結晶構造モデルの {1010} 面投影図 ······	- 126 -
6.2-5	AlN の欠陥構造モデルの {1010} 面投影図 ······	- 126 -
6.2-6	T53 で中性子照射した AlN 中に観察された結晶粒界のマイクロクラックの透過電子顕微鏡像。 ······	- 127 -

6.2-7	T51 で中性子照射した AlN 中に導入された転位ループの高分解能像	- 127 -
6.2-8	簡略化した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のモデルの (0001) 面への投影図	- 128 -
6.2-9	T51 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に観察された転位ループ	- 129 -
6.2-10	T51 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に観察された転位ループ	- 129 -
6.2-11	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (T73 Annealed) 中に観察された Type-I 欠陥の例	- 130 -
6.2-12	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (T73 Annealed) 中に観察された Type-II 欠陥の例	- 130 -
6.2-13	T51 中性子照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された Type-I の高分解能像とシミュレーション像	- 131 -
6.2-14	Type-I の欠陥モデルの (0001) 面への投影図。	- 131 -
6.2-15	T53 中性子照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された Type-II の高分解能像とシミュレーション像	- 132 -
6.2-16	Type-II 欠陥モデルの (0001) 面への投影図。	- 132 -
6.2-17	T51 中性子照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された転位ループ結合構造の高分解能像	- 133 -
6.2-18	欠陥構造の接合モデルの (0001) 面への投影図。	- 133 -
6.2-19	SiC の結晶構造モデルの {110} 面投影図	- 134 -
6.2-20	$\beta\text{-SiC}$ に導入された欠陥構造モデルの {110} 面投影図。	- 134 -
6.2-21	T57 で中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ 中に導入された転位ループの明視野像	- 135 -
6.2-22	T51 中性子照射 $\beta\text{-SiC}$ 中に導入された転位ループの高分解能像	- 135 -
6.2-23	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び AlN の格子間型転位ループ導入状態のモデル図	- 137 -
6.2-24	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\beta\text{-SiC}$ における格子間型転位ループ導入状態のモデル図	- 137 -
7.1-1	850~1000 K 及び 340~680 K における照射量の違いによるスエリングの変化	- 140 -
7.1-2	中性子照射量の増加に伴う単結晶及び多結晶アルミナの照射後熱拡散率変化	- 140 -
7.1-3	照射温度の違いによる、単結晶 Al_2O_3 の a 軸方向と c 軸方向スエリングの異方性	- 140 -
7.1-4	単結晶 Al_2O_3 の a 軸方向と c 軸方向の中性子照射量の増加に伴う巨視的寸法変化	- 141 -
7.1-5	単結晶 Al_2O_3 の a 軸方向と c 軸方向の中性子照射量の増加に伴う巨視的寸法変化	- 141 -
7.1-6	多結晶アルミナの巨視的スエリングの照射温度による変化	- 141 -
7.1-7	T71 ($0.5 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ at 377 °C) で中性子照射した熱拡散用 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 試料の厚さ測定によるアニールに伴うスエリングの回復挙動	- 145 -
7.1-8	中性子照射した反応焼結 SiC 中の転位ループの大きさと密度のアニールによる変化	- 147 -
7.1-9	中性子照射した反応焼結 SiC のアニールに伴う結晶子サイズの変化	- 147 -

7.1-10	β -SiC のスエリング飽和量の温度による変化	- 147 -
7.1-11	β -SiC の照射量に伴うスエリングの増加の照射温度による飽和特性の差	- 148 -
7.1-12	β -SiC の高照射量での照射温度とスエリングの変化	- 148 -
A.1-1	DUH-W201 本体	- 152 -
A.1-2	DUH-W201 測定システム	- 152 -
A.2-1	押し込み試験力 - 押し込み深さ曲線の模式図	- 153 -
A.4-1	試験力 P - 深さ D 曲線の例(未照射 α -Al ₂ O ₃ , 試験荷重 1961 mN)	- 155 -
A.4-2	縦軸に深さ D^2 , 横軸に荷重 P を取ったグラフの例(未照射 α -Al ₂ O ₃ , 試験荷重 1961 mN)	- 155 -
A.5-1	未照射 β -Si ₃ N ₄ の微小硬度試験結果の分布(3mmφ, 試験荷重 1961 mN)	- 156 -
A.6-1	未照射 α -Al ₂ O ₃ の HUT115-1 - 試験荷重依存性	- 158 -
A.6-2	未照射 β -Si ₃ N ₄ の HUT115-1 - 試験荷重依存性	- 158 -
A.6-3	未照射 α -Al ₂ O ₃ の HUT115-2 - 試験荷重依存性	- 158 -
A.6-4	未照射 β -Si ₃ N ₄ の HUT115-2 - 試験荷重依存性	- 158 -
A.6-5	未照射 α -Al ₂ O ₃ の 弹性率 - 試験荷重依存性	- 158 -
A.6-6	未照射 β -Si ₃ N ₄ の 弹性率 - 試験荷重依存性	- 158 -
A.6-7	AMH(P) 曲線の測定荷重による違い	- 159 -
A.7-1	Mode2 負荷 - 除荷試験線図(正常)(未照射 α -Al ₂ O ₃ , 試験荷重 1471mN)	- 160 -
A.7-2	Mode2 負荷 - 除荷試験線図(締め付け不足)(未照射 α -Al ₂ O ₃ , 試験荷重 1471mN)	- 160 -

表 目 次

2.1-1	照射に用いたセラミックス試料	- 5 -
2.1-2	未照射セラミックス試料の物性値	- 5 -
2.1-3	四種類のセラミックスの結晶構造	- 5 -
2.2-1	セラミックス試料の照射条件一覧	- 7 -
3.1-1	CMIR-4, 5 照射セラミックスの照射条件と巨視的寸法変化(平均値)	- 18 -
3.1-2	CMIR-5 照射セラミックスの巨視的寸法変化	- 19 -
3.2-1	CMIR-4, 5 で照射を行った $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試料の回復曲線の変異点の比較	- 34 -
4.1-1	CMIR-4, 5 照射セラミックスの照射後熱拡散率	- 39 -
4.1-2	未照射セラミックス試料の熱拡散率測定結果	- 39 -
4.2-1	CMIR-5 照射セラミックスの高温での熱拡散率測定結果	- 52 -
4.2-2	CMIR-5 照射セラミックスの高温での熱伝導率	- 53 -
4.2-3	高温熱拡散率温度依存性の $\alpha(T) = k/T^n$ 近似曲線フィッティングパラメータ	- 54 -
4.2-4	$\alpha(T) = k/T^n$ 近似曲線から求めた照射時熱拡散率 $\alpha(T_{irr})$ と熱伝導率 $K(T_{irr})$	- 54 -
4.3-1	照射後のフォノンの平均自由行程 ℓ_I と照射による寄与分 ℓ_d	- 61 -
4.3-2	巨視的寸法変化から求めた体積スエリングと平均の格子間距離の変化	- 61 -
4.5-1	アニールによる回復曲線中の挙動が変化する転移温度	- 81 -
5.1-1	中性子照射後試料の微小硬度/弾性率	- 87 -
6.1-1	T7x $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率測定結果と TEM により観察された転位ループ導入状態	- 100 -
7.1-1	$\beta\text{-SiC}$ の照射後のスエリング量と回復挙動から推定した照射温度	- 148 -
A.1-1	DUH-W201 装置仕様	- 152 -
A.6-1	未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の測定荷重に対する HUT115-1, HUT115-2, 弾性率の依存性	- 157 -

A.6-2	未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の測定荷重に対する HUT115-1, HUT115-2, 弹性率の依存性	- 157 -
A.6-3	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の試験荷重に対する AMH の依存性。下段は変動係数(%)	- 157 -
A.7-1	試料固定治具の締め付け不足による測定値の変化	- 160 -
A.8-1	標準試験片を用いた硬さ測定	- 161 -
B.1-1	T64 照射セラミックスのアニールに伴うスエーリングの回復挙動	- 162 -
B.1-2	T68 照射セラミックスのアニールに伴うスエーリングの回復挙動	- 163 -
B.2-1	中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニール後の熱拡散率測定結果 (実測値, 10^{-4} m ² /s)	- 164 -
B.2-2	中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニール後の熱拡散率測定結果 (未照射の値で正規化, %)	- 164 -
B.2-3	中性子照射した AlN のアニール後の熱拡散率測定結果 (実測値, 10^{-4} m ² /s)	- 165 -
B.2-4	中性子照射した AlN のアニール後の熱拡散率測定結果 (未照射の値で正規化, %)	- 165 -
B.2-5	中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニール後の熱拡散率測定結果 (実測値, 10^{-4} m ² /s)	- 166 -
B.2-6	中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニール後の熱拡散率測定結果 (未照射の値で正規化, %)	- 166 -
B.2-7	中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ のアニール後の熱拡散率測定結果 (実測値, 10^{-4} m ² /s)	- 167 -
B.2-8	中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ のアニール後の熱拡散率測定結果 (未照射の値で正規化, %)	- 167 -
B.3-1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微小硬度 (HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化	- 168 -
B.3-2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微小硬度 (HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化	- 168 -
B.3-3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 弹性率 (GPa) のアニールによる変化	- 168 -
B.3-4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微小硬度 (AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化	- 168 -
B.3-5	AlN 微小硬度 (HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化	- 169 -
B.3-6	AlN 微小硬度 (HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化	- 169 -
B.3-7	AlN 弹性率 (GPa) のアニールによる変化	- 169 -
B.3-8	AlN 微小硬度 (AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化	- 169 -
B.3-9	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微小硬度 (HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化	- 170 -
B.3-10	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微小硬度 (HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化	- 170 -
B.3-11	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 弹性率 (GPa) のアニールによる変化	- 170 -
B.3-12	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微小硬度 (AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化	- 170 -
B.3-13	$\beta\text{-SiC}$ 微小硬度 (HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化	- 171 -

B.3-14	β -SiC 微小硬度 (HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化	- 171 -
B.3-15	β -SiC 弹性率 (GPa) のアニールによる変化	- 171 -
B.3-16	β -SiC 微小硬度 (AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化	- 171 -

第1章 緒言

1.1 背景・目的

セラミックス材料は、高強度、高融点などの物理的特性、耐酸化性、耐腐食性などの化学的特性、低原子番号、低放射化などの核的特性において優れた物性を有しており、様々な分野に応用されている。従来の材料に無い高い特性を持つセラミック材料の適用は、技術開発に革新的な進歩をもたらし、これまで不可能とされてきた条件での運用による新しいアプリケーションの開発や、信頼性・経済性などを飛躍的に改善する可能性を与える。

中性子照射環境下での利用となる原子力分野においても例外ではなく、特に、核燃料の再処理により発生する高レベル廃棄物の地層処分における環境負荷の低減を目的としてマイナーアクチニド(MA)、長寿命核分裂生成物(LLFP)の炉内核変換処理の必要性が近年高まっており、MAやLLFPを保持する炉内装荷用不活性母材として、セラミックスが注目されている。その他の原子力分野でのアプリケーションとして核融合炉第一壁被覆材、高温ガス炉燃料被覆材、原子炉内絶縁材などが、また高エネルギー粒子照射環境下での利用となる宇宙環境での構造材料など、極限環境へのセラミックス材料の適用が広範囲に検討されている。

原子力分野におけるセラミックス材料の適用を考えた場合、共通する使用環境が高温及び高エネルギー中性子照射場であることが特徴としてあげられる。先に述べたようにセラミックス材料は優れた物性を多く有しているが、そのような物性が過酷な使用環境下で長期間にわたり大きく変化しない材料が求められる。

不活性母材への適用性を検討するうえでは、特に高熱伝導率、耐スエリング性、高強度などの特性を維持することが不可欠であり、様々な照射条件下でのこれらの物性値評価が急がれている。これらの物性値の変化は中性子照射により導入される点欠陥及びそれらの集合体形成挙動に依存しているが、その一方で、セラミックスの中性子照射による損傷挙動、特に重照射領域における局所的な結晶構造の変化については、必ずしも十分なデータが取得されているとはいえない。さらに、セラミックスには結合様式、結晶構造が異なる多種の材料があり、損傷の程度や欠陥挙動がそれぞれ異なるため照射挙動に関する統一的な解釈に至っていない。

これまでにJMTRや海外の炉などによる基礎研究がセラミックスに対しても行われてきているが、材料・照射量・照射温度、中性子スペクトルなどが個々の研究によって異なっており、直接的に材料、照射条件の違いを比較できるデータは得られていない。しかしながら本研究では、同じ条件で照射された4種類のセラミックスを評価対象とするため、材料間の違いを調べることができるとともに、同

一の材料に対してほぼ同じ中性子スペクトルで、温度・照射量の違ういくつかの条件で照射を行っており、照射条件による違いを見ることができる。これだけ大規模に統一的な条件で照射試験を行った例は過去に無く、他のセラミックスの評価を行ううえでのリファレンスとしても極めて貴重である。

これまでに CMIR (Core Material Irradiation Rig)-4において 502~738 °C の比較的高温で $\sim 4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで中性子照射を行った試料のスエリングの回復挙動の測定及び透過型電子顕微鏡による微構造観察、373~580 °C の比較的低温で $\sim 1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで中性子照射を行った試料に対する熱拡散率回復挙動の測定を平成 9年 6月からの東京工業大学原子炉工学研究所矢野研究室に対する委託研究「中性子照射セラミックスの照射後試験研究」[14]、及び平成 10年 4月からの「中性子照射セラミックスの照射後試験研究(II)」[15]として行い、その後の研究で様々な解析が行われてきた[16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]。しかし、実験装置の制約などにより同一条件でのスエリングと熱拡散率の回復挙動が測定できていないなど、解析を行ううえで十分なデータが得られていなかったが、本研究における試験により同じ条件で照射を行った試料のスエリングと熱拡散率の測定を行うことができた。さらに、CMIR-4 から CMIR-5 まで継続照射を行った試料の測定により、ほぼ同一温度での照射量変化による物性変化を知ることができる。セラミックスの照射挙動を把握するうえで、これらの系統的な測定による直接的に比較できるデータは極めて貴重であり、統一的解釈を行ううえで欠くことができない。

本研究では、まず個々の材料について照射後の試料中に含まれている中性子照射欠陥の導入状態を把握し、またそれぞれの欠陥の高温での挙動を把握する。照射欠陥の挙動を把握することにより、個々の材料中における各種の物性変化を統一的に解釈し、様々な条件下での照射後の物性についてある程度の予測を行えるようになると期待できる。さらに異なる材料間で欠陥挙動を左右する要因について検討し、結合様式や結晶構造などの観点から分類、整理を行い、広くセラミックス一般での照射挙動を欠陥挙動の観点から予測する際に必要な指針を得ることを目的とする。これらの情報はサイクル機構の進める MA ターゲットの開発や、LLFP 核変換におけるセラミックスの利用、さらにそれ以外のアプリケーションでのセラミックス候補材料の選定に有効な指針を与えると期待できる。

1.2 研究内容

本研究では、先に述べたように同一条件で照射された結合様式、結晶構造が異なる 4種類のセラミックス材料についてマクロ的な物性変化挙動を明確にした後、個々の材料について照射後の試料中に含まれている中性子照射欠陥の導入状態及び昇温時の挙動を把握し、物性の変化と欠陥挙動とを相關付けることを目的としている。

最初に把握する熱伝導率、スエリング特性、微小硬度といったマクロ的な特性は、導入された欠陥の種類に対して異なる挙動を示す。具体的には、熱拡散率は点欠陥、特に空孔に対して敏感であり、スエリングは点欠陥、ボイド、バブル、転位ループ、粒界クラックなどが複合的に影響する。導入された様々な照射欠陥は、高温アニールにより、その欠陥の種類に依存した挙動を取る。例えば、点欠陥は動き始める温度以上では再結合により消滅し、点欠陥集合体はその集合体の安定性に応じて成

長・消滅するであろう。そのため、照射後の個々の試料において、高温アニールの前後での物性値の回復試験及び微細組織観察等を実施することにより、照射により導入された欠陥の解析を行い、各物性値に影響を及ぼす欠陥(点欠陥や点欠陥集合体等)の種類やその影響の度合い等の評価を行い、各種の欠陥の挙動を解明した。次に各材料について欠陥挙動の差異を結晶結合様式などの観点から整理し、最終的に材料中における各種の物性変化の統一的解釈のための指針を得た。

この物性変化の統一的解釈に向けて、具体的に次のような評価を行った。まず、それぞれの物性値の照射後(As-irradiated)での評価を行い、照射温度、照射量の違いによる傾向を把握する。次に、高温等時アニールに伴う回復挙動の温度依存性から、回復挙動をいくつかのステージに分類する。分類したステージは回復する欠陥と対応していると考えられるため、次に各ステージに対して回復する欠陥の種類及びその欠陥回復温度とともに、各物性値に対する各欠陥の影響の程度等の各ステージの発現メカニズムを評価した。

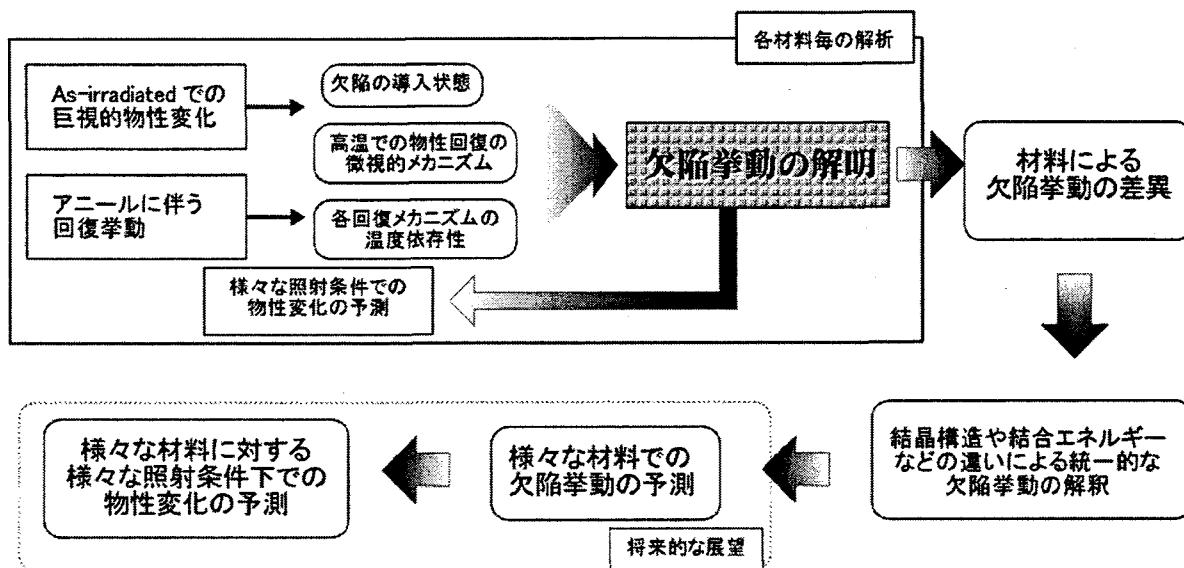


Fig. 1.2-1 研究の流れ

第2章 試料調整・実験方法

2.1 試験対象試料

本研究で取り扱う CMIR-4 および CMIR-5 で照射された4種類のセラミックス(α -Al₂O₃, AlN, β -Si₃N₄ 及び β -SiC)はいずれも高強度を有する代表的な構造材料である。 α -Al₂O₃ は、最も古くから用いられているファインセラミックスの代表的存在である。様々な用途で用いられているが、特に絶縁材料として重要である。AlN は比較的新しい素材であり、これまで余り研究されていないが、非常に高い熱伝導率を有し、基板材料などとして有望視されている。 β -Si₃N₄ は高強度、高温安定性、耐酸化性など非常に優れた構造材料として活発に研究されており、自動車エンジン部品、ガスタービンブレードなどの過酷環境での応用が進められている。 β -SiC は古くはその硬さを生かした研削材や高温特性を生かしたヒーターとして用いられており、 β -Si₃N₄ と同じく過酷環境での構造材料として有望視されている。特に近年 SiC ファイバーとの複合材料が盛んに研究されており、様々な分野で非常に強く期待されている。また高温ガス炉の燃料粒子被覆材として HTTR において用いられている。これらの4種類のセラミックスはいずれも結晶構造・結合様式が異なっており、その違いが照射後の物性にどのような影響を与えるかが注目される。

セラミックス材料は原材料、調整方法で大きく特性が異なるが、本研究で照射に用いた α -Al₂O₃, AlN, β -Si₃N₄, β -SiC セラミックス試料の特性を Table 2.1-1 に示す。 α -Al₂O₃, AlN は常圧焼結、難焼結性の β -Si₃N₄, β -SiC については焼結助剤を用いてホットプレス法により焼結した。原料粉末純度は、

α -Al₂O₃ : Al₂O₃ 99.99 %

β -Si₃N₄ : Si₃N₄ 98.5 % (impurities; O etc), Y₂O₃ 99.9 %, ZrSi₂ 99 %,

β -SiC : SiC 98 % (impurities; SiO₂, free Si, free C), Al₂O₃ 99.99 %

である。不純物組成については、 α -Al₂O₃ では ICP 法により測定した結果、Fe : <0.0010 wt%, Ca : 0.0008 wt%, Mg : 0.0004 wt%, Ti : 0.0097 wt%, Si : 0.0020 wt% である。AlN については同一メーカーのシェイパル (SH-15) については詳しい物性値が公開されているが、本研究で用いた試料は開発段階の試作品であり現行のスーパーシェイパルとも異なり、詳細については不明である。 β -Si₃N₄ については、TEM EDX による分析では出発原料以外の成分は検出されていない。また、X線回折による解析ではほとんどが β 相であった。 β -SiC については詳細な不純物は不明であるが TEM の EDX 分析によると、一部の粒界に Fe, Cr, Ti からなる不純物粒子が検出された。

各材料の未照射での物理的特性を Table 2.1-2 に示す。また、各材料の結晶パラメーターを Table 2.1-3 に示す。

Table 2.1-1 照射に用いたセラミックス試料

試料名	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
製造メーカー	新日鐵	トクヤマ	新日鐵	新日鐵
型名	NSAR	開発試作品	NS101	SiC
出発原料	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100wt%	AlN (詳細不明)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 > 88\text{wt\%}$ $\text{Y}_2\text{O}_3 < 10\text{wt\%}$ $\text{ZrSi}_2 < 2\text{wt\%}$	$\beta\text{-SiC} > 99\text{wt\%}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\text{wt\%}$
焼結方法	常圧焼結	常圧焼結	ホットプレス	ホットプレス
相対密度	99.5 %	~99.9 %	100 %	99.7 %

Table 2.1-2 未照射セラミックス試料の物性値

		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
熱拡散率 ($10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)	10 mm ϕ	0.118	0.991	0.250	0.410
	3 mm ϕ^*	0.0768	0.616	0.257	0.334
密度 (10^3 kg/m^3)		3.96	3.25	3.33	3.20
比熱 ($10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$)		0.789	0.738	0.636	0.697
熱伝導率 (W/m·K)		36.88	237.57	52.98	91.44

*10mm ϕ 試料との差については第 4.1 節で解説する

Table 2.1-3 四種類のセラミックスの結晶構造

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
結晶系	六方晶	六方晶	六方晶	立方晶
空間群	$D_{3\bar{D}}^6 - R\bar{3}c$	$P6_3mc$	$P6_3/m$	$F\bar{4}3m$
格子定数 a (nm)	0.4758	0.3114	0.7604	0.4359
b (nm)	= a	= a	= a	= a
c (nm)	1.299	0.4979	0.2908	= a
最密面	(001)	(001)	{100}	{111}
基本構造	O ⁻² の六方最密の 六配位位置の $\frac{2}{3}$ に Al ⁺³	AlN ₄ 四面体	SiN ₄ 四面体	SiC ₄ 四面体
イオン性	← 大 小 ⇒			

2.2 中性子照射条件

高速実験炉常陽において 10^{26} n/m^2 ($E > 0.1 \text{ MeV}$) オーダーの中性子重照射を行った。常陽 CMIR-4 での照射後、一部の試料はそのまま測定に供し、残りの試料は CMIR-5 リグにおいて継続照射を行った。CMIR-4 での炉内照射位置は 1A1、照射サイクルは 24~27 サイクル、CMIR-5 は途中照射位置が変更されており、29 サイクルでは 3D2、31 サイクルでは 3A2、33 サイクルでは 3A1、34 サイクルでは 3E3 となっている。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ の四種類の材料を同一のキャップセルに入れて照射を行っており、同一の照射条件での材料間の比較が可能となっている。

照射量、照射温度の照射条件を Table. 2.2-1 に示す。また、横軸に高速中性子 ($E > 0.1 \text{ MeV}$) 照射量、縦軸に温度をとり、プロットした図を Fig. 2.2-1 に示す。なお、照射温度は設定値ではなく、各ホルダーに同封された TED 温度モニタの照射後試験結果に基づいた評価値である。

照射キャップセル名は CMIR-4 では H6Txx, CMIR-5 では L9Txx となっており、 $3 \text{ mm}\phi$ 円板試料では T5x, 15 mm の棒状試料では T6x, $10 \text{ mm}\phi$ 円板試料では T7x と ID が付けられ、CMIR-4 では末尾が T51 というように 1,3,5,7 の奇数、CMIR-5 では T51 を継続照射した試料が T52 というように 2,4,6,8 の偶数となっている。本報告書中では ID を認識しやすくするため H6, L9 のキャップセル番号を省略し、T51 というように三文字の ID で記述する(末尾番号から CMIR-4 のみか CMIR-5 までの継続照射かは容易に区別が付く)。

Table 2.2-1 セラミックス試料の照射条件一覧

照射キャプセル	照射ホルダー	照射量 (n/m ²) (E > 0.1MeV)	照射温度	
			(°C)	(K)
T5x (3φ × 0.5 mm), T6x (1.2 × 1.2 × 15 mm)				
H6T51, H6T61	2-1	2.8×10^{26}	502	775
L9T52, L9T62	2-1	5.3×10^{26}	502	775
H6T53, H6T63	1-2	3.9×10^{26}	591	864
L9T54, L9T64	1-2	7.3×10^{26}	562	835
H6T55, H6T65	2-5	4.2×10^{26}	731	1004
L9T56, L9T66	2-5	8.0×10^{26}	677	950
H6T57, H6T67	1-6	3.7×10^{26}	738	1011
L9T58, L9T68	1-6	6.9×10^{26}	766	1039
T7x (10φ × 2 mm)				
H6T71	軸-2	0.5×10^{26}	373	646
H6T72	軸-4	1.4×10^{26}	395	668
H6T73	軸-14	0.4×10^{26}	580	853

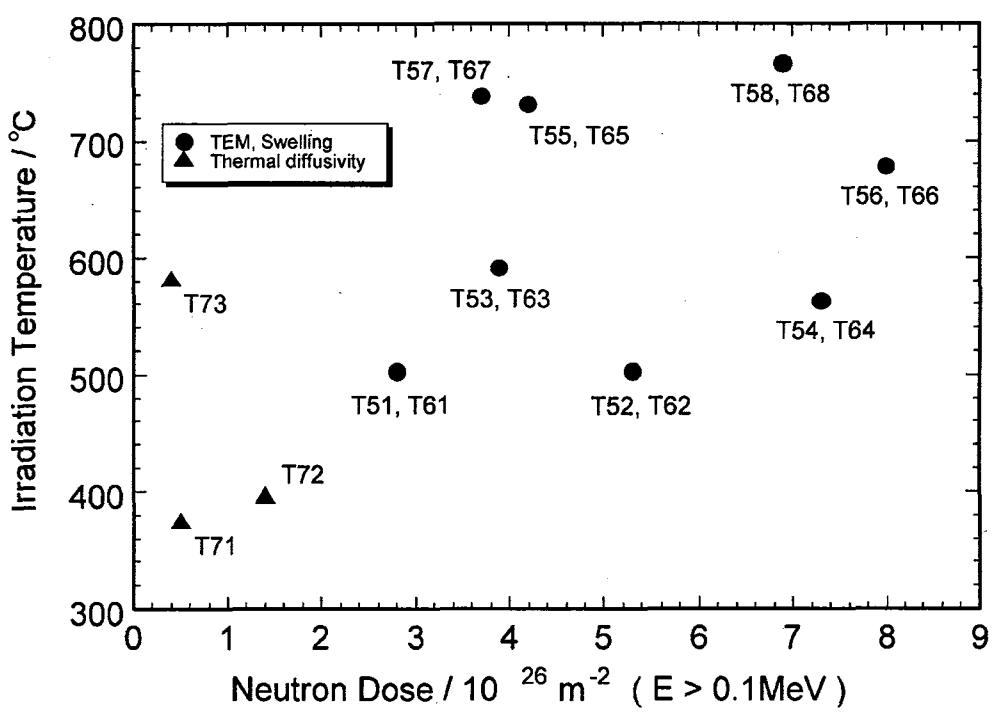


Fig. 2.2-1 照射条件散布図

2.3 異物侵入キャプセル

CMIR-5 で照射を行ったキャプセルのうち、L9T62, L9T66 キャプセルは照射中に異物が侵入しており、試料が付着物により固着しそのままでは測定に供することができなかつたため、付着物の除去作業を行つた。まずグローブボックス内にてアセトンを用いて超音波洗浄を行つたところ、付着物が軟化したためある程度表面の付着物を除去し、ほとんどの試験片を個別に分離することができた (Fig. 2.3, 2.3)。付着物はぬるぬるした感じの粘着性を示した。また T66 で照射した試料の洗浄液は濃い黄色を呈していた。

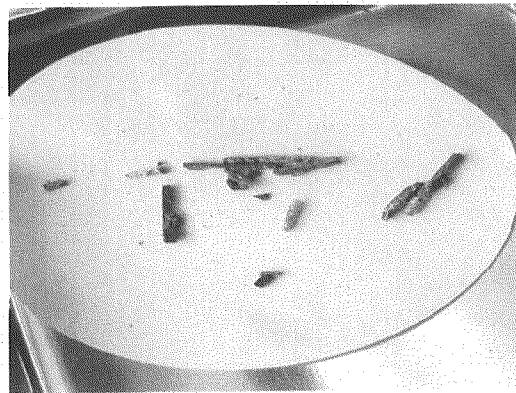
さらに、アルコールと水の混合液で試料を洗浄したところ、微細な発泡が確認され、付着物が溶解していくことが確認された。リトマス試験紙により確認したところ溶液は強い塩基性を示した。キャプセル中にナトリウムが侵入し、その化合物が形成されていたものと考えられる。

発泡が収まつた後、水につけて超音波洗浄を行つた結果、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\beta\text{-SiC}$ の試験片（黒色）はほぼ完全に付着物を除去することができ (Fig. 2.3)，寸法測定を行うことができたが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び AlN の試験片（焦げ茶及び茶色）は表面に水に溶けない白色の付着物が残り (Fig. 2.3)，またほとんどの試験片は照射中に破損してしまつた (Fig. 2.3, 2.3)。T66 の試験片で一本だけ折れずに残つた試料が存在した (Fig. 2.3) が、付着物除去作業中に折損してしまい、寸法を測定することはできなかつた。（白い付着物はカッターナイフで削り取ることが可能であった）なお、折損した試験片を水中に浸したところ、試料表面からの発泡は既に収まつてゐたが折損した破断面からの発泡が確認された。

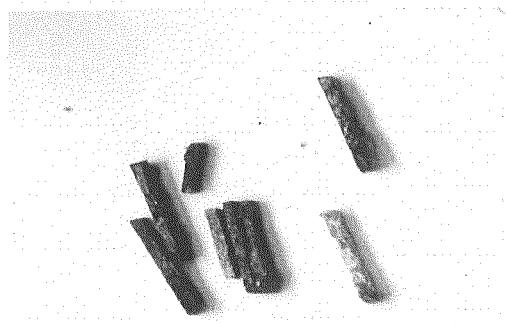
また T66 中に、金属光沢を持つ付着物で固着している一対の試料が確認された (Fig. 2.3)。カッターナイフにより除去を試みたが非常に固く除去できなかつた。力をかけて分離を試みたが試料中央部で二本とも折損しまつた（その後それぞれの試験片を分離することには成功した）。この試験片からもやはり水中で折損した破断面からの発泡が確認された。

外見上は健全であった T62, T66 の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\beta\text{-SiC}$ の寸法測定の結果、T62 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 1.77%， $\beta\text{-SiC}$ 0.34%，T66 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 5.39%， $\beta\text{-SiC}$ 9.31% と、T62 $\beta\text{-SiC}$ を除いて他の照射条件の試料と比較して異常に大きなスエリングを示していることが確認された。また、T62, T66 以外の CMIR-4, 5 照射のセラミックス試料の放射線量は全量でも密着線量等量率が $2 \mu\text{Sv}/\text{h}$ 程度であったが、T62, T66 の試料は合わせて $1000 \mu\text{Sv}/\text{h}$ 以上あつた。

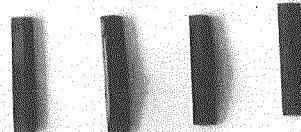
このため、外見上健全な T62, T66 の試料に関しても、侵入したナトリウムの影響が大きいと考えられるため、回復挙動の測定等は行わなかつた。



(a) アセトン洗浄後 T62



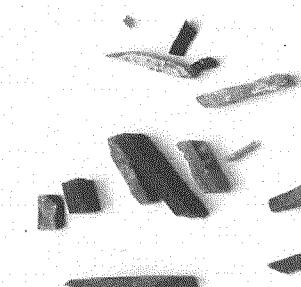
(a) アセトン洗浄後 T62



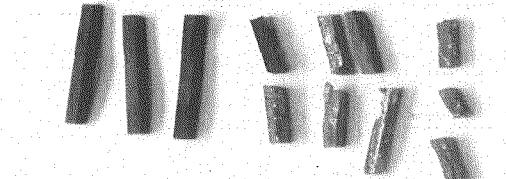
(c) 水洗浄後 T62 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$



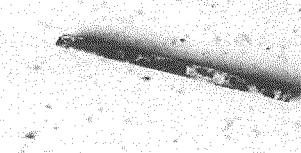
(d) 水洗浄後 T62 Al系試料



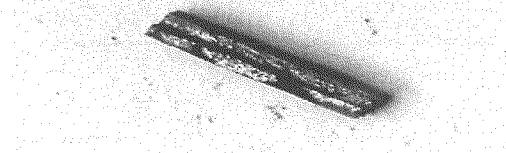
(e) 水洗浄後 T62 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び AlN



(f) 水洗浄後 T66 全試料



(g) 水洗浄後 T66 白色の付着物を概ね削除後の
Al系試料 (おそらく $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



(h) 水洗浄後 T66 の中の金属光沢を持ち二本が
固着している試料

Fig. 2.3-1 L9T62, L9T66 キャプセルに侵入したナトリウムと思われる付着物で固着した試料

2.4 試験項目及び着眼点

本研究における実験は、核燃料サイクル開発機構大洗工学センター照射材料試験施設（MMF, MMF-2）において行われた。CMIR-4 で照射した試料の一部の測定については、東京工業大学原子炉工学研究所のニュークリアセラミックス実験室において行われたが、その分の実験方法の詳細については 2001 年の秋吉優史博士論文に記載されている [16]。

2.4.1 スエリング測定

試料の巨視的寸法変化をマイクロメーターで測定することにより、マクロなスエリングの評価を行う。スエリングは試料中に導入された様々な欠陥の複合的発現であり、点欠陥、ポイド、バブル、転位ループ、粒界クラックなどがその主な原因となる欠陥である。照射後の物性変化として最も基本的かつ重要な知見が得られ、過去に多くの情報が蓄積されていることから、他の材料との比較を行いやすい。また等時アニールによるスエリング回復挙動から、比較的低温から高温にかけて、回復する欠陥の種類及び欠陥回復挙動の温度依存性を把握することができる。

過去に行われた委託研究 [14, 15] における CMIR-4 照射の試料に対する試験でいくつかの傾向が明らかになっているが [17, 19, 21]、試料数が少なく、 β -SiC が直線的に回復しない、回復の始まる温度が照射温度と異なるなど十分説明できていない挙動も多い。本研究では、CMIR-5 まで継続照射した試料について、照射後及びアニールに伴うスエリングの回復挙動を測定し、不明瞭であった挙動をより明確に把握する。

測定はまず照射直後の状態で T6x の棒状の 2 本の試験片 ($1.2 \times 1.2 \times \{14.5 (\text{AlN}, \beta\text{-SiC}) \text{ or } 15.5 (\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4)\}$ mm) を用いて行った。試料は V 字ブロックを用いて支持し、マイクロメーターは V 字ブロックと軸線を合わせて支持台に固定した。東工大での過去の測定ではポイント型マイクロメーターを用いたが、本研究では支持台に試料の移動機構が付いておらず、精密な測定位置合わせが不可能であるため、平板型直進式マイクロメーター（ミツトヨ 406-521、最小表示量 $1\mu\text{m}$ 器差 $3\mu\text{m}$ ）を用いて、マーキングを行った試料の四面を順番に測定し平均を取って長さを評価した。照射前の長さ l_0 と照射後の長さ l からリニアなスエリング量を $\frac{l-l_0}{l_0} \times 100$ (%) の式を用いて求めた。

さらに、1 本の試料については等時アニールを行い、回復挙動を評価した。これまでに CMIR-4 T61, T63, T65, T67 で照射した各試料は、既に 1500°C までのアニールに伴う寸法回復測定を終えている。CMIR-5 照射試料のうち、T62, T66 キャップセルで照射を行った試料はキャップセル中にナトリウムが侵入したと考えられ、Al 系の試料は細かく割れてしまつており測定不能、Si 系の試料に關しても照射後のスエリング量が異常に大きく、ナトリウム分の揮発などが考えられるため、試験を見合せた（第 2.3 節を参照）。このため、本試験では健全なまま残った T64, T68 キャップセルで照射した試料についてのみ測定を行った。

スエリング測定を行う照射条件の散布図を Fig. 2.4-1 に示す。

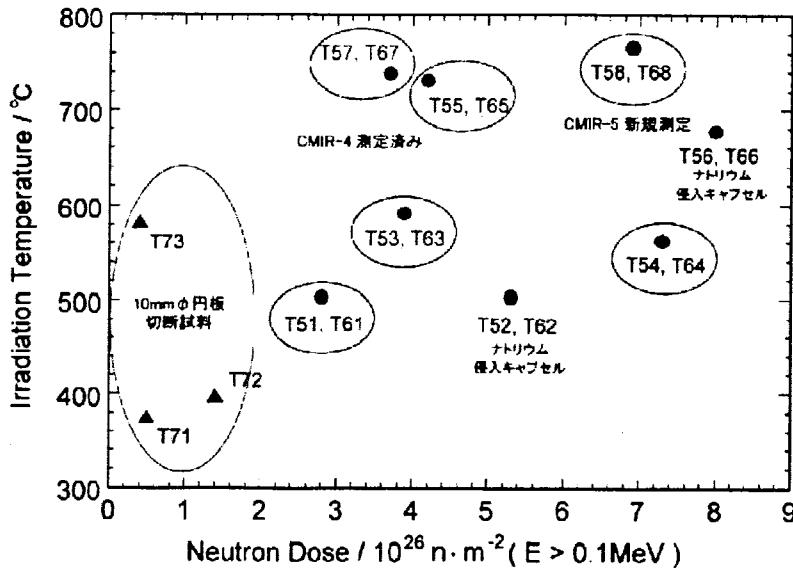


Fig. 2.4-1 スエリング測定試料照射条件散布図

2.4.2 热拡散率測定

中性子照射によりセラミックスへ様々な欠陥が導入されるが、それらの挙動についてはまだ解明できていない部分が多い。熱拡散率はマクロな欠陥には余り影響されず、点欠陥、特に空孔の濃度に大きく依存していることが知られている。このため導入される様々な欠陥のうち、特に空孔の挙動を解明するために常陽 CMIR-4 および CMIR-5 で照射を行った試料についてアニールに伴う熱拡散率の回復測定を行う。

以前行われた研究において CMIR-4 で照射した $10 \text{ mm}\phi$ の試料を測定しているが [17, 19]、低温・低照射量の T7x キャップセルで照射を行った試料のみであり、高温高照射量の T5x $3 \text{ mm}\phi$ の試料の測定はこれまで行われていない。これまでに行った T7x の試料を用いた熱拡散率測定より、空孔の移動し始める温度などがある程度分かっているが、照射温度の違いにより損傷組織発達形態が変化し低温照射の場合と異なる挙動を示すことが予想され、低温・低照射量で照射した T7x 試料と今回測定する高温・高照射量の T5x 試料との比較から照射量とアニールに伴う熱拡散率回復挙動との相関を調べ、転位ループ生成量などを明らかにする。

また、T5x 及び T6x キャップセルは同じ照射位置で熱拡散測定用の円板状試料とスエリング測定用の棒状試料を照射しており、照射による巨視的寸法変化のアニールによる回復挙動と熱拡散率の回復挙動とを直接的に比較して各回復ステージでの挙動をより詳細に解析し、様々な欠陥の総和として現れるスエリングと空孔濃度の発現である熱拡散率の違い、共通点から空孔、格子間原子の移動し始める温度、格子間型転位ループの安定度や生成量の評価など材料内部に導入された欠陥の挙動を追求する。

熱拡散率測定は MMF 物性測定室内に設置したレーザーフラッシュ熱伝導率測定装置 (真空理工製 TC-7000) を用いて行った。測定は室温大気中でレーザー出力 2.6 kV で行い、T5x $3\phi \times 0.5 \text{ mm}$ 円

板試料は $3\text{ mm}\phi$ 試料測定用の治具を用いた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN の透光性を有する試料はカーボンスプレーを用いて黒化処理を行った。スプレーの吹きつけ後ホットプレートを用いて約 100°C で焼き付けを行い再度スプレーの塗布を行う作業を 3 回、両面に対して行った。測定後にカーボンをアルコールガーゼを用いて除去した後でアニールを行った。本研究では熱拡散率測定用試料を微小硬度測定用としても用いる（同一の試料を用いて両方の測定を行う）。また、高温での熱拡散率測定用として別の試料を一枚ずつ用いた。

データは $t_{1/2}$ 法を用いて解析し、一回のアニールの後で 7 回測定を行い上下一点を除いて平均を求めた。データ処理は装置付属の $3\text{ mm}\phi$ 試料の測定用のモジュールを用いて行った。なお、試料厚さは照射後に室温で測定した後、そのままの値を用いた。アニールにより若干厚さが変わるが、最大で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の変化であるため一定であるとして計算を行った。

さらに、未照射試料の比熱の文献値と、スエリングの測定結果から密度を求めて熱伝導率を求めた。セラミックス中での熱伝導は基本的にフォノン伝導に支配され、熱伝導率 $K(\text{W/K}\cdot\text{m})$ は熱拡散率 $\alpha(\text{m}^2/\text{s})$ と比熱 $C_p(\text{J/K}\cdot\text{kg})$ 、密度 $\rho(\text{kg/m}^3)$ の積 $K = \alpha C_p \rho$ で表され、さらに熱拡散率はフォノンの平均自由行程 $\lambda(\text{m})$ と平均速度 $\mu(\text{m/s})$ で $\alpha = \frac{1}{3}\mu\lambda$ と表される。照射により、比熱と密度も変化するが、その変化は非常に小さい（ $< 2\%$ ）。また、照射により結晶構造そのものが変化してしまわない限りはフォノンの伝達速度はほぼ一定であるが、欠陥の導入により平均自由行程が変化する。このため結晶中に均一に導入される微細な欠陥である点欠陥、特に空孔が照射後の熱拡散率及び熱伝導率を支配すると考えられている。照射後の熱拡散率を測定することにより結晶中に導入されている空孔の相対量を知ることができ、アニールしていくことによりその挙動を把握する。さらに、空孔と格子間原子は対で生成するものであり、空孔の導入状態を知ることにより間接的に格子間原子や格子間型転位ループの導入状態を推定することができる。

アニールに伴う熱拡散率・微小硬度測定に用いる試料としては、8種類の照射条件のうち照射量がほぼ同じで照射温度の異なる T51, T53, T57 の比較で温度の影響を、照射温度がほぼ同じで照射量の異なる T53, T54（および T73）の比較で照射量の影響を確認する。さらに T54 とほぼ照射量が同じで温度が異なり、T57 とほぼ照射温度が同じで照射量の異なる T58 との比較により、温度-照射量のマトリックスを形成し立体的な比較・検討を行う。熱拡散率・微小硬度測定を行う照射条件の散布図を Fig. 2.4-2 に示す。

また、高温での熱拡散率測定を照射温度が $502, 562, 766^\circ\text{C}$ と高速炉心で想定される温度範囲でかつ試料数に余裕のある T52, T54, T58 に対して行った。さらに比熱と密度の値を用いて、熱伝導率の算出を行った。比熱の値は照射による変化が小さい（ $< 2\%$ ）ことが知られているため、照射後も未照射の値を用いて計算した [24]。密度については、巨視的寸法変化から体積スエリングを求めるこにより評価できるが、照射量による依存が存在するため、スエリングをゼロとした場合の値を求めた。

2.4.3 ダイナミック微小硬度測定

中性子照射に伴う機械的特性変化を捉るために、ダイナミック超微小硬度計を用いた硬さ測定を行う。従来の圧痕の長さ測定によるビッカース硬さの測定と異なり、電磁制御の圧子の応力と変位量

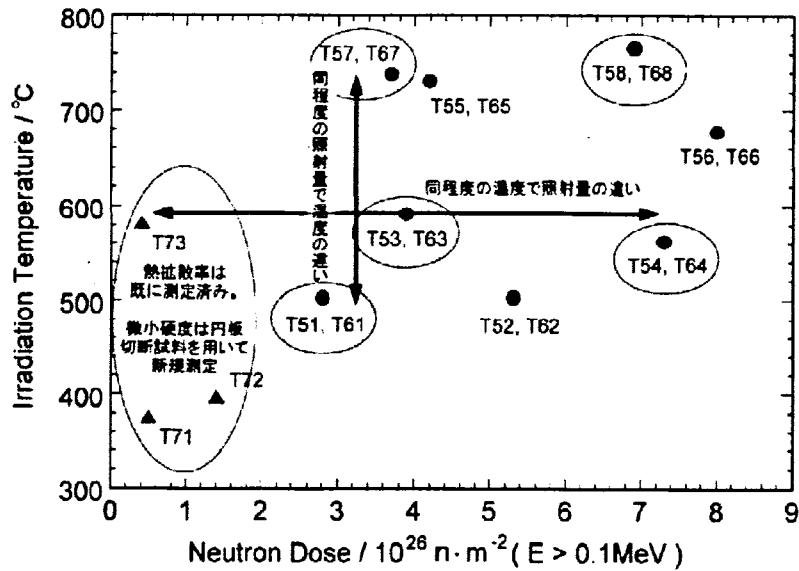


Fig. 2.4-2 热拡散率及び微小硬度測定試料の照射条件散布図

の関係からダイナミック硬度の測定を行う。さらに負荷一除荷試験を行うことにより、弾性変形と塑性変形を切り分け、硬さと弾性率の測定を行なうことができる。また、圧痕が小さいことから同一試料での多数回の測定を行うことが可能である。圧子の侵入に対する抵抗変化を連続的に捉えるため、表面層の効果を評価することができ、さらに粗大な欠陥によるイレギュラーな測定を視覚的に捉えて評価から排除することが可能である。詳細については付録5に示す。

セラミックスに対する中性子照射による機械的特性変化、例えば曲げ強度測定などは試験片が非常に限られるうえ、元々セラミックスは強度に一定のばらつきがあるためこれまであまり良く解析されていない。このため本試験から得られる硬さと弾性率の変化は非常に貴重な情報であり、構造材料としてセラミックスを用いるうえで直接的に有効な評価となる。他の物性試験でのアニールに伴う回復挙動と対比を行い、どのような欠陥が硬さ/弾性率に影響を与え、アニールによる回復がどのような欠陥の挙動を示しているかを解明する。また、そこからフィードバックされた情報自体をスエリング・熱拡散測定で得られる情報と併せて総合的な解釈を行い、その情報を補完することを目的とする。

2.4.4 透過電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡を用いた微構造観察を行うことにより、直接的に欠陥導入状態を把握する。空孔、格子間原子などの独立した点欠陥を見ることはできないが、低倍率から中程度の倍率の明視野/暗視野像観察などで、粒界クラック、バブル、ボイド、転位ループ、積層欠陥などの導入状態の解析を行う。さらに高倍率の HREM 観察を行うことにより、導入された欠陥、特に格子間型転位ループの構造及び、導入される面との関係などからその欠陥が有する性質の検討を行う。また、アニール前後の試料中に導入されている欠陥の分布状態を対比することにより、物性変化の各ステージでどのような欠陥がどのような挙動を示しているのかを知ることができる。

本研究では JEOL JEM-2010F (200kV, 電界放射型) と JEM-4000EX (400kV) を用いて観察を行つ

た。試料は Ar イオンを用いたイオンシニング法を用いて東工大で調整された。

2.4.5 等時アニール

照射後の試料中にどのような種類の欠陥がどの程度導入されているかを知る手段として、等時アニールによる回復挙動測定を行った。回復曲線の変化から、全体をいくつかのステージに区切り、それぞれのステージでの回復曲線プロファイル（直線的/二次曲線的/その他の関数）、ステージからステージへと転移する温度、それぞれのステージでの回復量などを整理し、スエリング/熱拡散率/微小硬度及び特定のポイントでの微構造を組み合わせて、どのステージがどのような欠陥の回復に対応するかを見極め、そのステージの回復量からその欠陥種の導入量を判断する手がかりとする。

照射後の等時アニール操作をスエリング測定では 100～1500 °C まで、熱拡散率測定では 200, 400 °C 及び 500～1400 °C まで 100 °C 置きに行った。昇温には MMF 物性測定室内に設置した熱膨張率測定装置（真空理工製 DL-7000Y-RH/H）の電気炉を用い、雰囲気は油拡散ポンプにより 0.01 Pa 程度の真空とした。アニール目標温度が 1100 °C までは赤外炉を、1200 °C から 1400 °C までは SiC 炉を用いた。赤外炉は 50 °C/min, SiC 炉は 10 °C/min でそれぞれ昇温を行った。アニール目標温度に到達後 1 時間保持を行い、その後 100 °C/min で室温まで降温するよう温度コントローラーにプログラムした。それぞれのアニール操作の後に一晩おいて室温まで完全に冷却を行い、再び測定を行うことにより回復挙動を捉えた。

第3章 スエリング測定

3.1 照射後の巨視的寸法測定

照射後, アニールを行う前の照射まま (As-irradiated) での巨視的寸法測定を行い, 照射条件によるスエリング挙動の違いを評価した。測定した巨視的寸法から, リニアなスエリング量を照射前の長さ l_0 と照射後の長さ l から $\frac{l-l_0}{l_0} \times 100$ (%) の計算により求めた。本報告書中では, 体積スエリングと特に断る場合以外は, スエリングと言った場合すべて長さ変化を表すリニアなスエリングを意味する。本研究を行う以前の委託研究において CMIR-4 T61, T63, T65, T67 照射の棒状試料のスエリング測定を行っており, 本研究では T62, T64, T66, T68 の各キャップセルで照射した試料を測定した。

CMIR-4 T61, T63, T65, T67 キャップセルで照射した試料と今回の測定結果 (二本の平均) を各キャップセルの照射条件とともに Table 3.1-1 に示した。また, 各照射条件で二本ある試料それぞれの測定結果を CMIR-5 照射分について Table 3.1-2 にまとめ, Fig. 3.1-1 に各材料間の比較のグラフを示した。Fig. 3.1-2 には CMIR-4, 5 で照射した試料から得られたデータを各材料毎に照射温度, 照射量, スエリング量の三次元グラフで示した。さらに, Fig. 3.1-3~3.1-10 に各材料毎の照射量に伴うスエリング量変化のグラフと, 照射温度に伴うスエリング量変化のグラフをそれぞれ示した。

材料間の比較では, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN が 2% 以上の大さなスエリングを示し, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ が 0.3~0.5% 程度の小さなスエリングを示すという CMIR-4 と同様の傾向を示した (Fig. 3.1-1)。

T62, T66 の試料に関しては, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN はほとんどの試料が細かく砕けてしまっており, 一本も測定することができなかった。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ の一部の試料は測定することができたが, T62 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 1.77%, $\beta\text{-SiC}$ 0.34%, T66 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 5.39%, $\beta\text{-SiC}$ 9.31% と T62 $\beta\text{-SiC}$ を除いて異常に大きなスエリングを示しており, ナトリウムの侵入による影響と考えられるためグラフからは除外した。
(第2.3節参照)

3.1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ については, 過去のデータから高温高照射の方がスエリングが大きくなるという傾向が得られており [1], 本研究においても全体としてその傾向を示した。

同温度で照射した試料の比較では, 600 °C 弱で照射を行った T63: 1.8% → T64: 2.6%, 750 °C 前後で照射を行った T67: 2.0% → T68: 2.3% というように照射量に伴いそれぞれ増加している。照射温度に対しても, 全体に高温で照射した試料ほどスエリングが大きくなる正の依存性を示す。

しかし, 照射温度が余り変わらない T64 ($7.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$) と T68 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$) の比較では,

より高温で照射した T68 の方が 2.3% で T64 の 2.6% よりもややスエリングが小さいという結果となつた。

T68 の値がもう少し大きく 3% 強であったとすると、照射量依存のグラフ (Fig. 3.1-3) 中では 500 °C 前後で照射を行ったグループと 730 °C 前後で照射を行ったグループに分かれ、高温照射のグループの方が上側の直線に乗つたのではないかと考えられる。また、照射温度依存のグラフ (Fig. 3.1-4) 中では、 $2.8 \sim 4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の比較的低照射量のグループと $6.9, 7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の比較的高照射量のグループに分かれ、高照射量側のグループの方が上側の直線に乗る傾向が明確になつたと考えられる。他の文献から得られたより高温・高照射量でのデータと比較しても、T68 のスエリングは小さすぎると考えられるが、原因については不明である。

3.1.2 AlN

AlN については照射量の増加に伴うスエリングの増加が見られたが、照射温度については依存性がはつきりとしなかつた。

照射量に対する依存性のグラフ (Fig. 3.1-5) では、T61 が若干高い値を示している他は照射量に従つて増加している。照射温度に対する依存性のグラフ (Fig. 3.1-6) でも、同程度の温度で照射した T63 → T64, T67 → T65 → T68 という、照射量依存性が表れている。温度依存性については、T64 2.2%, T68 2.3% 程度と照射温度がやや低く照射量のやや多い T64 の方が若干スエリングは小さいため、照射温度の高い方がスエリングは増加すると考えられるが、T63 と T65, T67 の比較では照射量順に大きくなつており、温度による影響は不明確である。

3.1.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ についてはこれまでデータがほとんど得られておらず、照射による挙動の傾向がはつきりしていなかつたが、同程度の照射量では高温で照射した試料の方がスエリングが小さいという負の温度依存性が明らかとなつた。

照射量依存のグラフ (Fig. 3.1-7) 中では 500 °C 前後で照射した T61, T63, T64 のグループと 730 °C 前後で照射した T67, T65, T68 のグループとで二本の異なる曲線に乗り、低温照射側のグループの方がスエリングが大きい曲線となる傾向を示した。また、いずれのグループも CMIR-4 の T63, T67 から CMIR-5 照射の T64, T68 へと照射量が増加しても大きなスエリングの増加は見られず、 $4 \sim 5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度でスエリング量が飽和していると考えられる。照射温度依存のグラフ (Fig. 3.1-8) 中では、照射量が大きく異なる T61 を除き、 $4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 前後の T63, T65, T67 の CMIR-4 の低照射量のグループと、 $7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 前後の T64, T68 の高照射量のグループと分けて考えると、照射量に対して飽和する以前の照射量依存性による違いのため高照射量グループの方がスエリングが大きい。いずれのグループでも照射温度が高くなるとスエリングが小さくなる、負の温度依存性を示している（点数が少ないため曲線のプロファイルについては不明である）。

3.1.4 β -SiC

まず T64 の試料が 0.30% と極端にスエリングが小さく、同温度で CMIR-4 で照射した T63 の 0.40% よりも継続照射により縮んでしまっている (Fig. 3.1-9)。一方、730 °C 程度のほぼ同温度で照射を行ったグループでは T67: 0.35% → T65: 0.45% → T68: 0.54% と照射量の増加に伴い比較的大きなスエリングの増加を示している。

β -SiC については、1000 °C 以下の照射では比較的低照射量 ($\sim 1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$) でスエリングが飽和し、その飽和量は照射温度とともに低下する負の温度依存性を示すことが報告されている [2, 12, 11]。しかし、照射温度依存性のグラフ (Fig. 3.1-10) ではその傾向は見られず、照射量依存性を示した T65, T67, T68 のスエリング量は、 β -SiC の当該温度における飽和量を超てしまっている。この点については第 3.2 節で詳しく取り扱う。

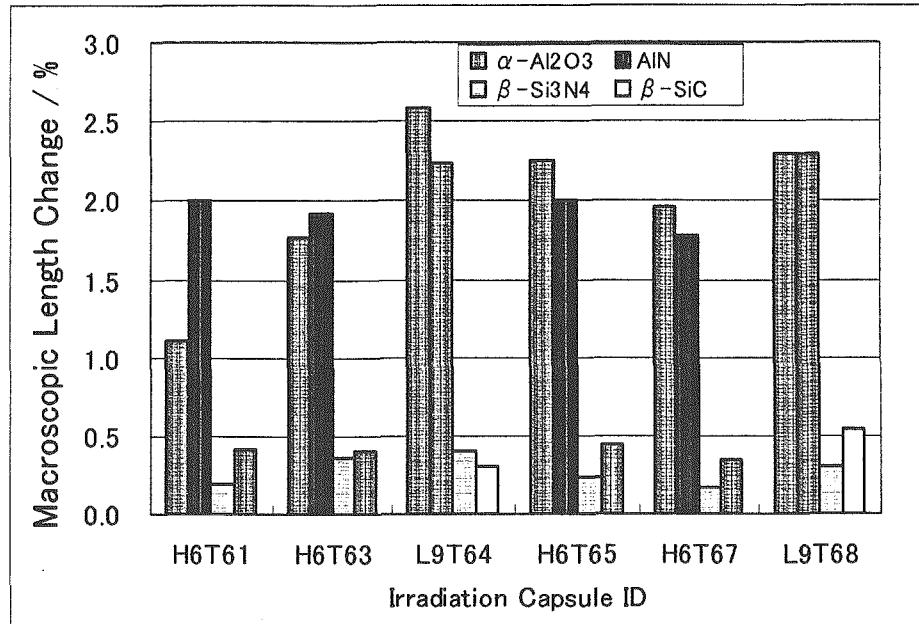


Fig. 3.1-1 4 種類のセラミックスの中性子照射による巨視的寸法変化の比較 (As-irradiated)

Table 3.1-1 CMIR-4, 5 照射セラミックスの照射条件と巨視的寸法変化(平均値)

ID	照射量 (n/m ²)	照射温度 (°C)	Swelling $\Delta\ell/\ell$ (%)			
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
T61	2.8×10^{26}	482	1.11	2.00 * ¹	0.19	0.42
T62	5.3×10^{26}	482	—	—	1.77 * ²	0.34 * ²
T63	3.9×10^{26}	585	1.77	1.92	0.36	0.40
T64	7.3×10^{26}	585	2.59	2.24	0.40	0.30
T65	4.2×10^{26}	731	2.26	2.00	0.23	0.45
T66	8.0×10^{26}	731	—	—	5.39 * ²	9.31 * ²
T67	3.7×10^{26}	735	1.96	1.78	0.16	0.35
T68	6.9×10^{26}	735	2.30	2.30	0.30	0.54

*¹ 試料破損のため破断面を研磨して使用。値は回復挙動からの推定値*² ナトリウム侵入と思われるキャップセル中の外見上健全な試料を測定

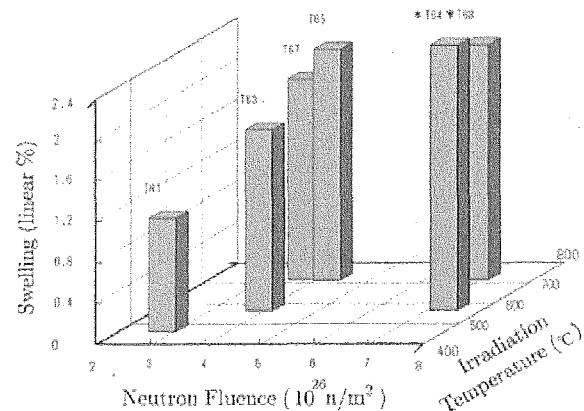
Table 3.1-2 CMIR-5 照射セラミックスの巨視的寸法変化

試料番号	Sample	照射前 (mm)	照射後 (mm)	スエリング $\Delta\ell/\ell$ (%)	平均 (%)	備考
T62s3	β -Si ₃ N ₄ - I	15.529	15.805	1.78*	1.77	I と II 識別不可
T62s2	β -Si ₃ N ₄ - II	15.532	15.806	1.76*		
T62c3	β -SiC - I	14.530	14.577	0.32*	0.34	I と II 識別不可
T62c2	β -SiC - II	14.525	14.576	0.35*		
T64a3	α -Al ₂ O ₃ -I	15.525	15.918	2.53	2.59	
T64a2	α -Al ₂ O ₃ -II	15.507	15.918	2.65		
T64n3	AlN - I	14.487	14.811	2.24*	2.24	I と II 識別不可
T64n2	AlN - II	14.489	14.814	2.24*		エッジが崩れている
T64s3	β -Si ₃ N ₄ - I	15.523	15.585	0.40	0.40	
T64s2	β -Si ₃ N ₄ - II	15.509	15.571	0.40		
T64s3	SiC - I	14.528	14.575	0.33	0.30	
T64s2	SiC - II	14.527	14.568	0.28		
T66s3	β -Si ₃ N ₄ - I	15.506	16.326	5.29*	5.39	I と II 識別不可
T66s2	β -Si ₃ N ₄ - II	15.518	16.369	5.48*		
T66s3	β -SiC - I	14.517	15.862	9.27*	9.31	I と II 識別不可
T66s2	β -SiC - II	14.505	(15.862)	9.36* ²		折れている
T68a3	α -Al ₂ O ₃ -I	15.509	15.867	2.31	2.30	
T68a2	α -Al ₂ O ₃ -II	15.510	15.866	2.30		
T68a2	AlN - I	14.492	(14.825)	2.30	2.30	折れている* ³
T68a3	AlN - II	14.491	14.825	2.30		I と II 識別不可
T68a3	β -Si ₃ N ₄ - I	15.519	15.564	0.29	0.30	
T68a2	β -Si ₃ N ₄ - II	15.511	15.560	0.32		
T68a3	β -SiC - I	14.505	14.581	0.52	0.54	
T68a2	β -SiC - II	14.504	14.583	0.55		

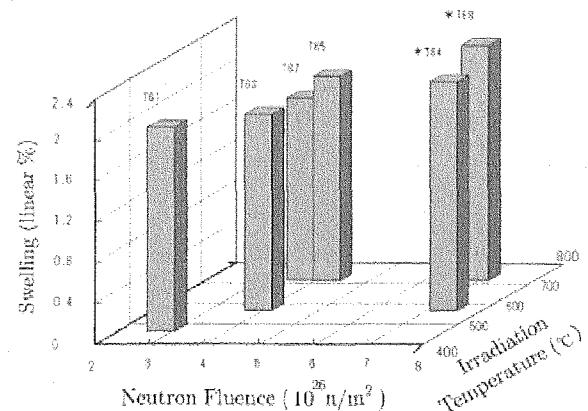
* 識別不能であったため、照射前の値との組み合わせが逆の場合も考えられるが平均値の計算結果は有効数字 6 衡目まで同じとなった

*² I と II 識別不能のためそれぞれの照射前の値に対して計算した

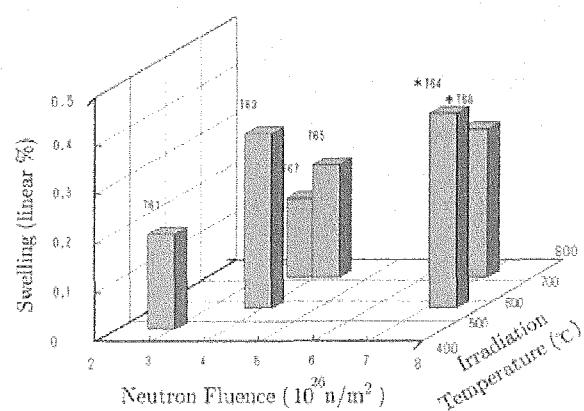
*³ 測定できたのは一本であるが I と II 判別不能のためそれぞれの照射前の値に対して計算した



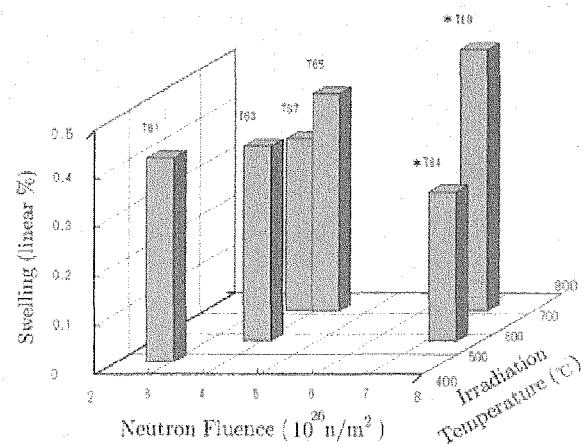
(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の巨視的寸法変化



(b) AlN の巨視的寸法変化



(c) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の巨視的寸法変化



(d) $\beta\text{-SiC}$ の巨視的寸法変化

Fig. 3.1-2 各材料毎の中性子照射に伴う巨視的寸法変化の比較 (As-Irradiated)

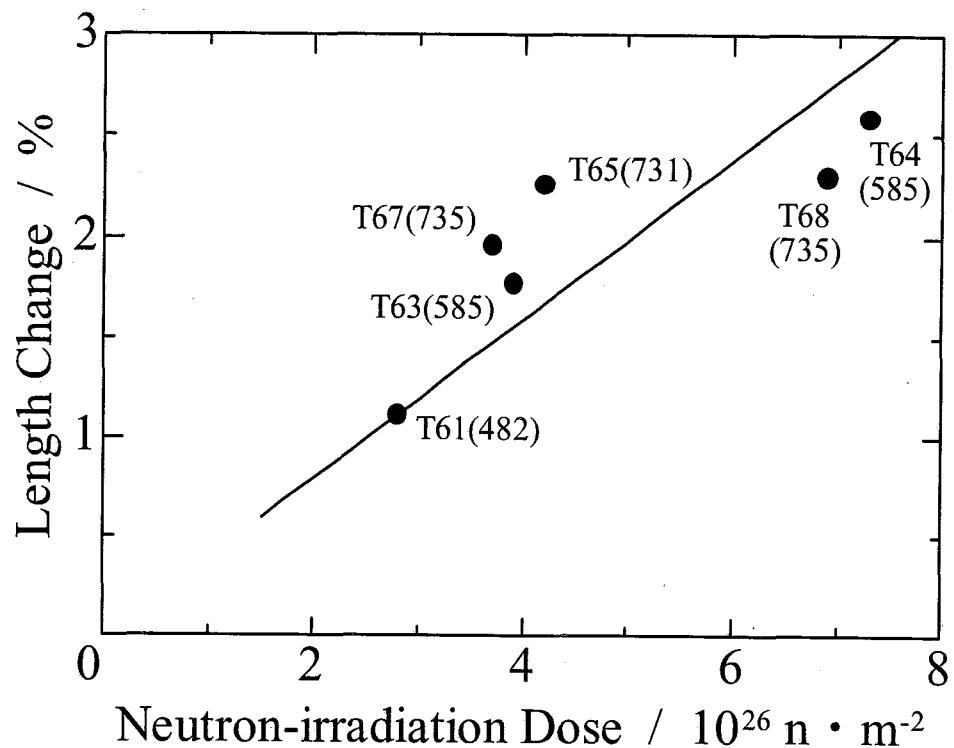


Fig. 3.1-3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は照射温度 (°C))

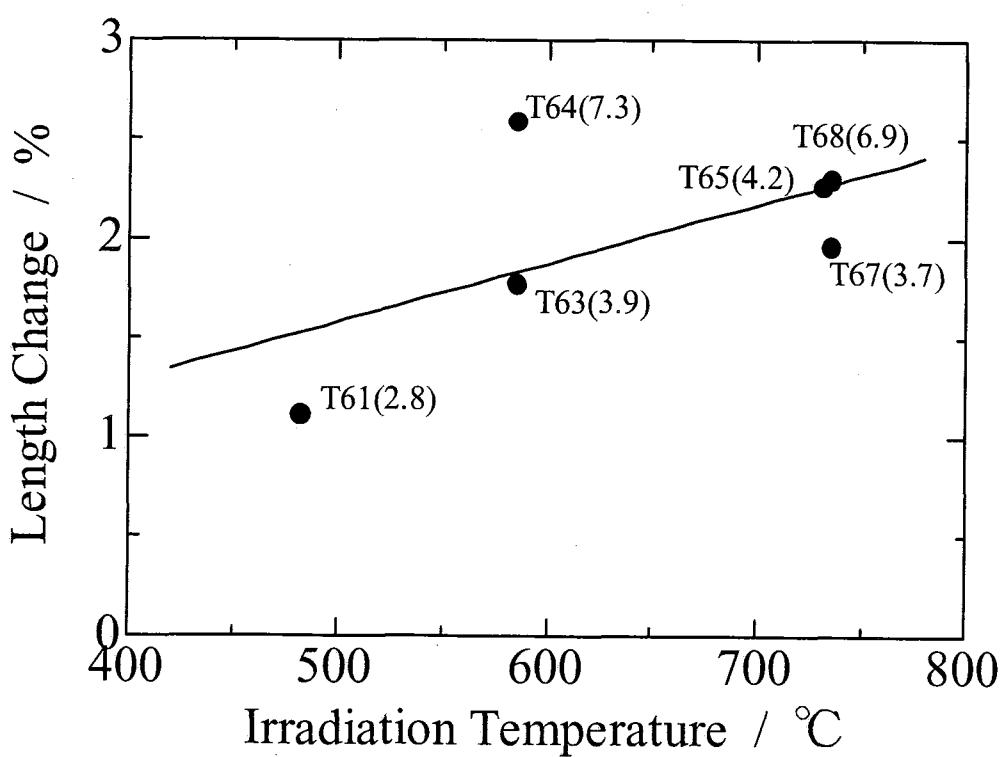


Fig. 3.1-4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は中性子照射量 ($10^{26}\text{n}/\text{m}^2$))

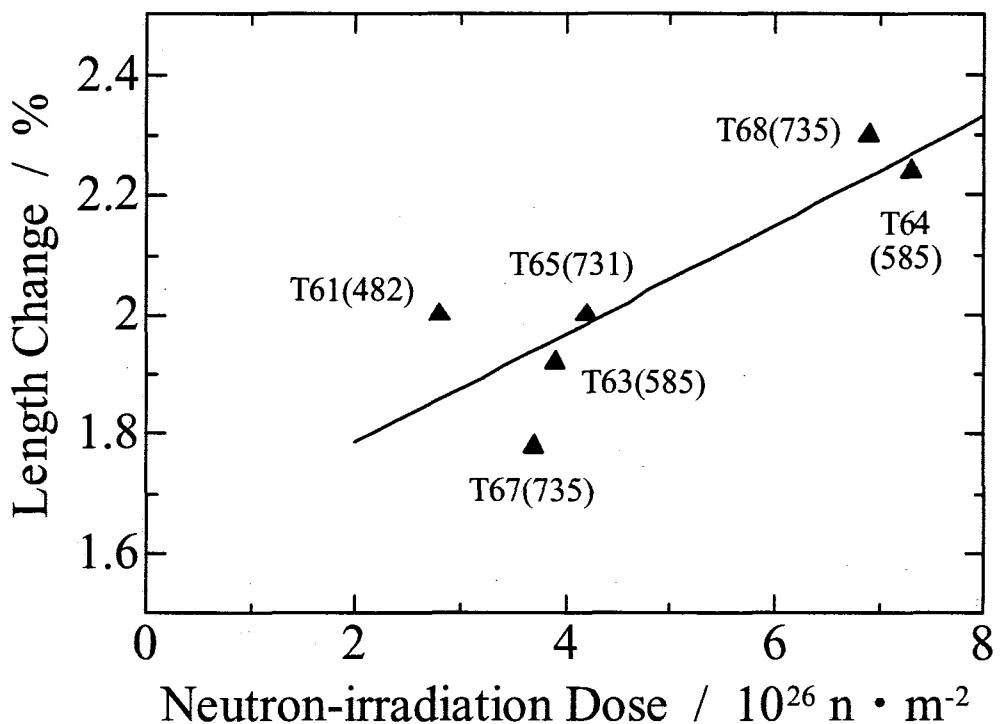


Fig. 3.1-5 AlN の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は照射温度 (°C))

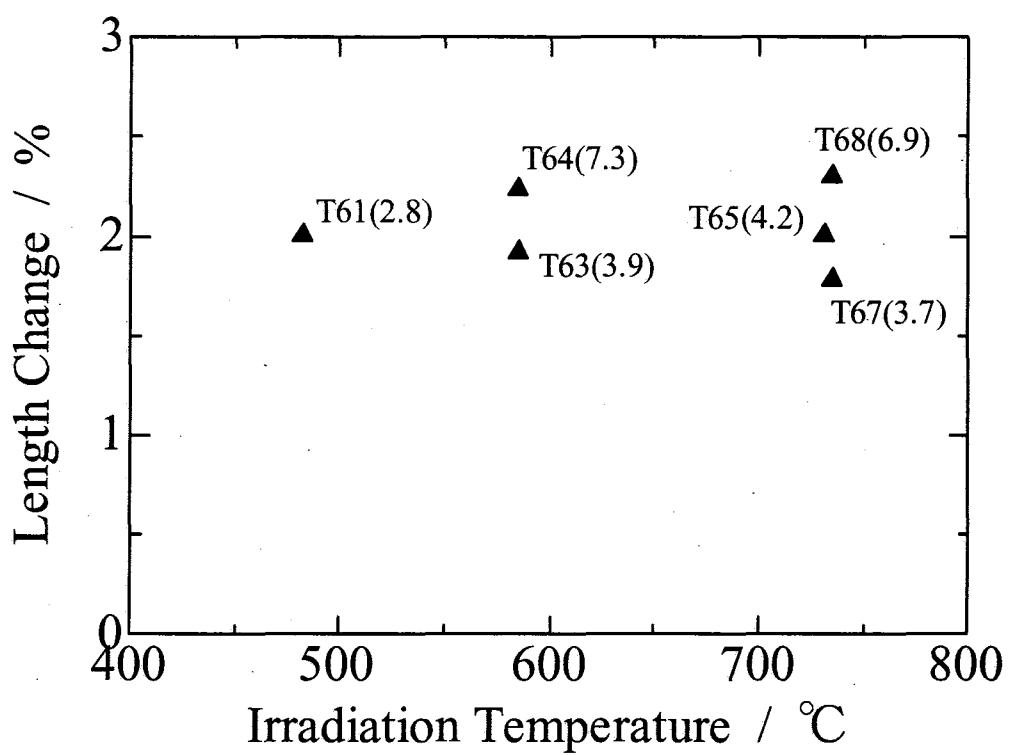


Fig. 3.1-6 AlN の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は中性子照射量 ($10^{26} \text{n}/\text{m}^2$))

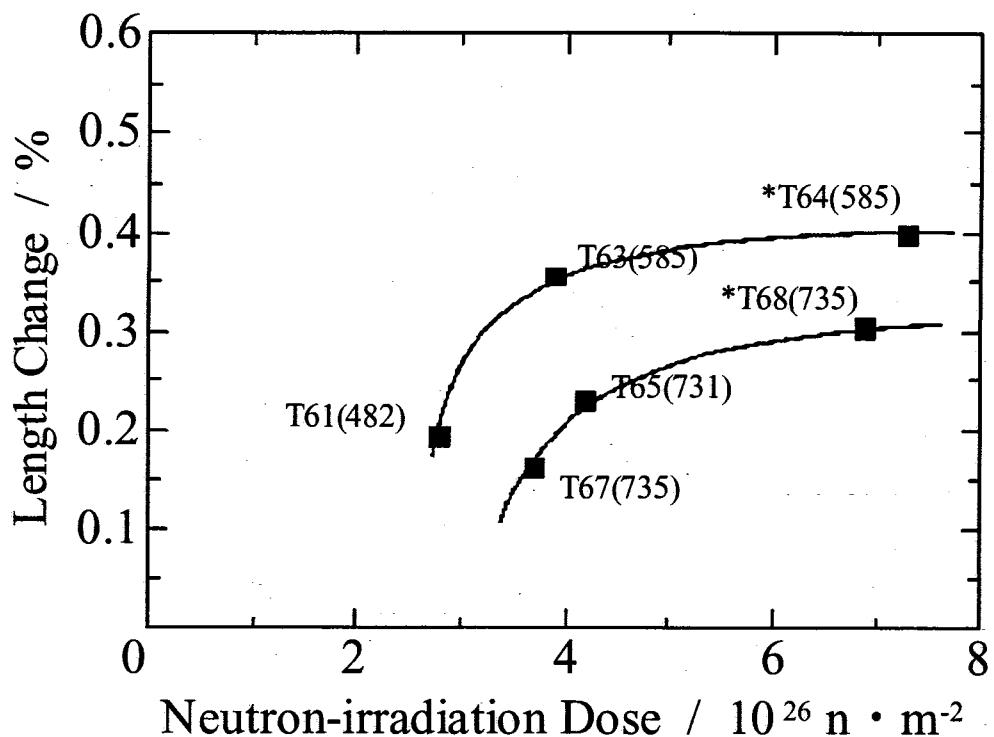


Fig. 3.1-7 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は照射温度 (°C))

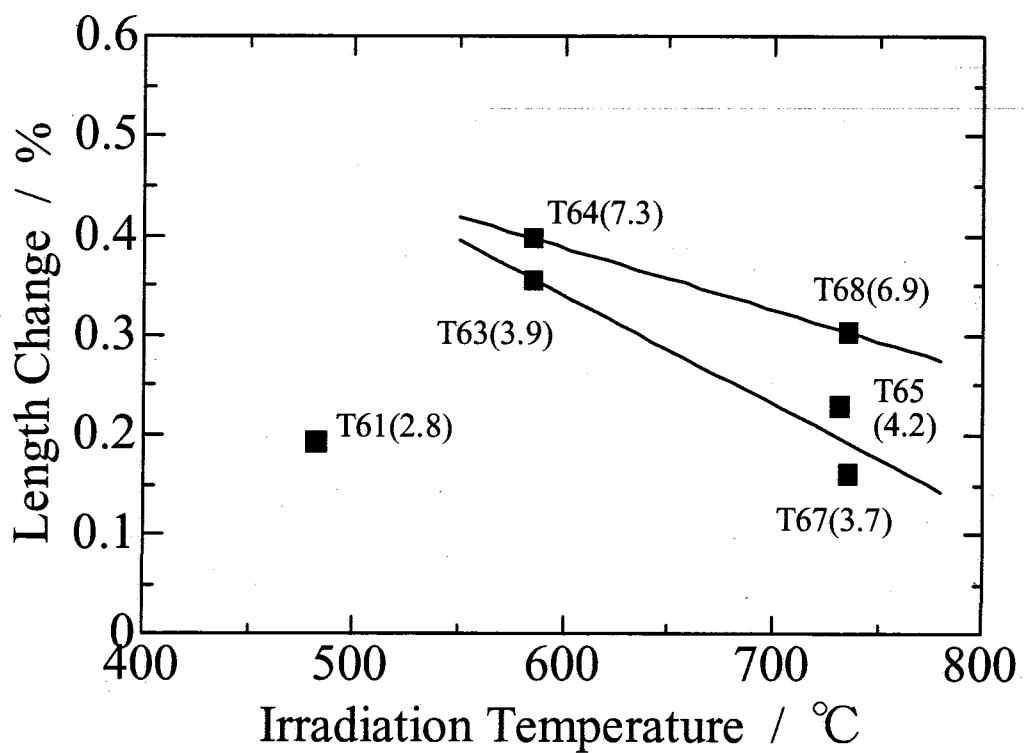


Fig. 3.1-8 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は中性子照射量 ($10^{26}\text{n}/\text{m}^2$))

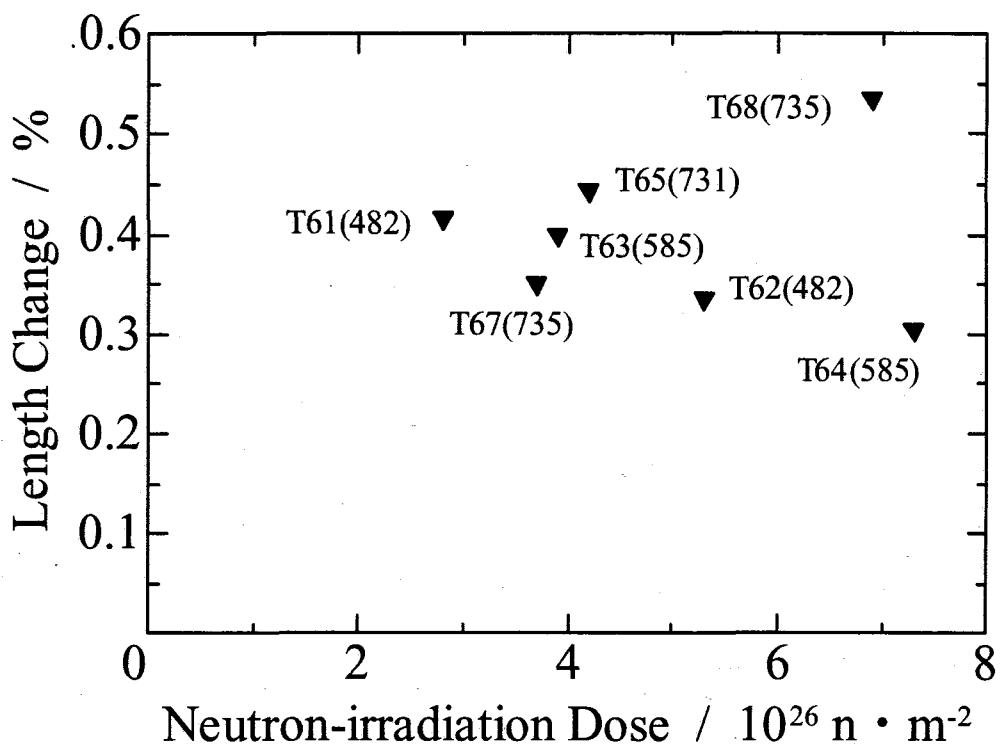


Fig. 3.1-9 β -SiC の中性子照射量に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は照射温度 (°C))

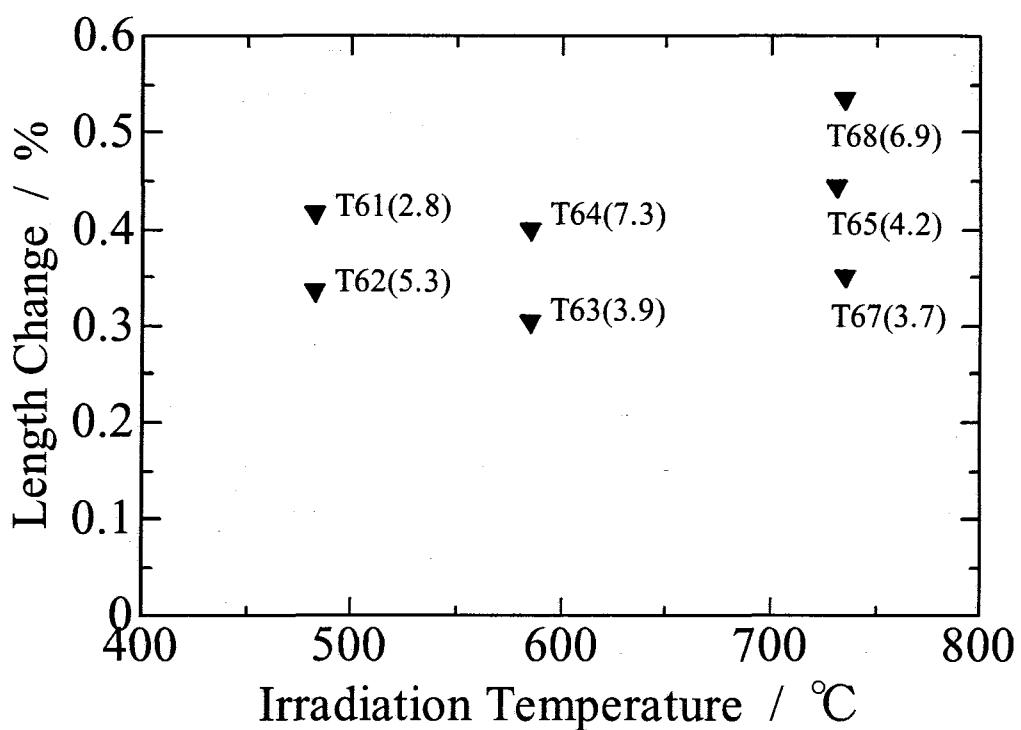


Fig. 3.1-10 β -SiC の中性子照射温度に伴う巨視的寸法変化 (As-irradiated)
(括弧内は中性子照射量 ($10^{26} \text{n}/\text{m}^2$))

3.2 アニールに伴う回復挙動

T64 及び T68 キャプセルで照射を行ったセラミックス試料のアニールに伴うスエリング回復挙動を測定した。測定結果の詳細は付録 B に収録した。表中、(mm) で示した列が各温度におけるアニール後の長さの実測値 l であり、(%) で示した列が照射前の長さ l_0 と l から求めたスエリング量 $\frac{l-l_0}{l_0} \times 100$ (%) である。

材料毎に各照射キャップセルで照射した試料の回復挙動をまとめたグラフを Fig. 3.2-1~3.2-4 に示す。

さらに、各照射条件で中性子照射した各材料のアニールに伴う回復挙動を一次または二次関数でフィッティングしたグラフをそれぞれ個別に Fig.3.2-5~3.2-8 に示す。

3.2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

過去に行われた研究で得られた傾向と基本的には同じ結果となり [14, 15, 17, 16]、アニール温度の低いうちほとんど変化が無く（ステージ 1）、800 °C 前後から放物線状にアニール温度 T の二乗に従って回復した（ステージ 2）。1100 °C 前後からは回復挙動が変化し、直線状にアニール温度 T に従って回復した（ステージ 3）。

回復挙動を詳細に解析すると、照射温度が低い試料ほどステージ 2（放物線状の回復）が始まる温度が低く、またステージ 3（直線状の回復）が開始する温度も低いことが明らかとなった。それぞれの試料について照射温度と回復の挙動が変化する温度を Table 3.2-1 に示す。降温時の履歴の影響によりこの傾向が左右される可能性もあるが、本試験で照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はスエリングが飽和しておらず、高温で長時間照射して蓄積された欠陥量が炉停止時の降温中の短時間に導入された欠陥量よりも圧倒的に多く、その影響は小さいと考えられる。

また、今回測定した T64, T68 試料は 1500 °C のアニール後でも完全には回復しておらず、T64 で 0.3% 弱、T68 で 0.6% 程度のスエリングが残った。これまでのデータではほぼ完全に回復する挙動を示しており（1400 °C までの直線の外挿では 1500 °C において 0 ~ 0.2% 程度となりほぼ完全に回復、実際の 1500 °C のアニール後の測定ではマイナスになる試料もあった） CMIR-5 まで継続照射した照射量の高さに起因するものであると考えられる。アニール後の試料の微構造観察が望まれる。

なお、照射後（アニール前）の測定で、T68 キャップセルで照射した試料が温度、照射量に比べてスエリング量が低かった。しかし、放物線的に回復が始まる温度、及び直線的な回復が始まる温度とともに T67 で照射した試料よりやや高くなっている、照射温度が計画値よりも大幅に低かったためであるとは考えにくい（回復が始まる温度は照射温度に依存すると考えられるため）。このため照射後のスエリング量が低い原因は不明である。また、1500 °C のアニールで他の試料は大きくショーリングしているのに対して本試料はほとんど変化していないが、この原因についても不明である。

3.2.2 AlN

T65, T67, T68 の試料について、1000 °C までほとんど回復せず（ステージ 1），1000 °C から放物線的に T^2 に従って回復した（ステージ 2）。また、1300 °C 前後から直線的な回復に変化し、ほとんどの試料がほぼ完全に回復した（ステージ 3）。

比較的低温（502 °C 及び 562 °C）で照射を行った T61 と T64 は 500 °C 前後から若干（～0.25%）の回復を示した（ステージ 1'）。また、T67においても、900 °C から 1000 °C の間で若干の回復が見られる。過去の研究では T61 のこの回復挙動は測定上の誤差ではないかと考えられていたが [14, 15, 17, 16]，T64 の測定結果から、本質的な回復挙動であると考えられる。しかし、変化量は小さく、また格子間原子などの低温で動きやすい点欠陥に近い欠陥の回復によるものであることが予想され、透過電顕観察などで回復前後の組織変化を捉えるのは難しいと考えられる。

ほとんどの試料は 1500 °C までのアニールによりほぼ完全に回復したが、T68 の試料については 0.5% 以上スエリングが残る結果となった。

3.2.3 β -Si₃N₄

β -Si₃N₄ についてはこれまで 1300 °C までほとんど回復を示さず、1200, 1300 °C 前後で若干の膨張が見られた後、1400 °C 以降熱分解による急激な寸法減少が見られるという挙動のみであると考えられていた [19, 21] が、詳しく検討すると、400～500 °C 程度から若干の回復が見られることが明らかとなった。T67 では 800 °C からの回復であり、照射温度（738 °C）と関係がある可能性があるが、766 °C で照射した T68 では明確に 400 °C 程度からの回復であり、T64 での回復も照射温度が 562 °C に対して 400 °C 程度から起こっている。このため 400 °C 前後からの格子間原子の移動に伴う回復ではないかと考えられる。

回復が始まる温度について推定曲線の交点が実際に落ち始めている点から外れるなど若干のばらつきがあるが、測定精度限界に近いレベルであり、これまで回復がないとしていたほどであるため、これ以上はスエリング測定では難しいと考えられる。1300 °C 前後での膨張が始まるとについては、かなり急激な変化であるため、概ねどの照射条件でも 1150 °C 前後で始まっているといえる。

1300 °C 付近での膨張は He ガスなどのバブルの生成によるものであることが以前行われた電顕観察から明らかになっている [16, 21]。照射量に伴う膨張量の増加は確認できなかった。

なお、コールド材の試験でも 1500 °C のアニールにより若干熱分解し、フリーシリコンが析出するのが確認されたため、本試験においては RI 試料である照射材のアニールは 1400 °C までにとどめた。（Fig. 3.2.4, 3.2.4, 3.2.4, 3.2.4 のグラフで 1400 °C までしか点がないが、これは 1500 °C のアニールで大幅に収縮してマイナスの値となつたためグラフに描画しなかったためである）

3.2.4 β -SiC

一般的にホットプレス法などで緻密に焼結された β -SiC は照射温度付近から回復し始め、直線的に回復し 1500 °C までのアニールによりほぼ完全に回復することが知られている。この回復挙動は

500 °C 程度の照射温度で非常に高い照射量 ($\sim 1.7 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$) まで高速炉*で照射された試料についても確認されている [25]。

しかし、CMIR-4, 5 で照射した今回の試料については、T61 のみが直線的なほぼ完全な回復を示すのみであった。それ以外の照射条件では、照射温度よりも低い温度から直線的に回復し、その後下に凸の二次曲線に従い回復するが、1300 °C 程度で頂点となり回復が止まり、それ以降若干のスエリングの増加が見られる試料もあるなど、完全に回復しない。また、T63, T67 では二次曲線的回復は 800 °C 前後の一段のみであるが、T64, T65, T68 については 700 °C 前後からと 1000 °C 前後からの二段階に別れており、非常に複雑な挙動を示している。また、T61 でも 1000 °C 前後で若干直線からの乖離が見られる。

回復開始温度が照射温度よりも低いという結果は、アニール前のスエリング量がこれまで知られておりた照射温度に対するスエリング飽和量の関係から外れている (Fig.7.1-10 [2, 26]) という考察と一致する。照射後の TED から求めた照射温度 (°C) の公称値と、照射後のスエリング量 (linear %) から飽和曲線 (スエリング量 = $3.269 - 0.4569 \ln(\text{照射温度})$) を用いて推定した温度と、アニールによる回復曲線中の回復開始温度から推定した温度をそれぞれの試料について Table 7.1-1 にまとめる。ほぼ完全に直線的に回復した T61 を除いて照射温度の +100 °C 前後において回復挙動の変化 (T63 については照射温度付近で若干の直線からの乖離が見られる) が見られる。照射温度の公称値付近で何らかの変化が生じていると考えられ、照射温度自体が設定値からずれていたわけでは無いと考えられる。また、照射温度が高い試料ほど上記の推定値との乖離は大きく、照射時の炉の運転履歴、特に降温時の影響が関与している可能性が高い。

$\beta\text{-SiC}$ では $0.5 \sim 1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 程度でスエリング量が飽和してしまうため、照射時間に比べて非常に短時間で飽和量に対して十分な量の欠陥が導入されてしまう。炉心付近での全中性子束が $5 \times 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ であり、炉停止に要する時間を 12h とすると約 $2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 程度が降温過程での低温で照射されている。炉停止時は当然中性子束が減少するためより小さい値であると考えられるが、Table 7.1-1 で推定した値よりもさらに低温でも照射されるため、有意に効いてくるものと思われる。それに対して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では照射の全期間をかけて飽和せずにスエリングしており、さらに高温でスエリングが大きく低温では小さいため、降温時の影響は無視できると考えられる。

*明示されていないが、動燃から試料をもらったとあるのでおそらく常陽

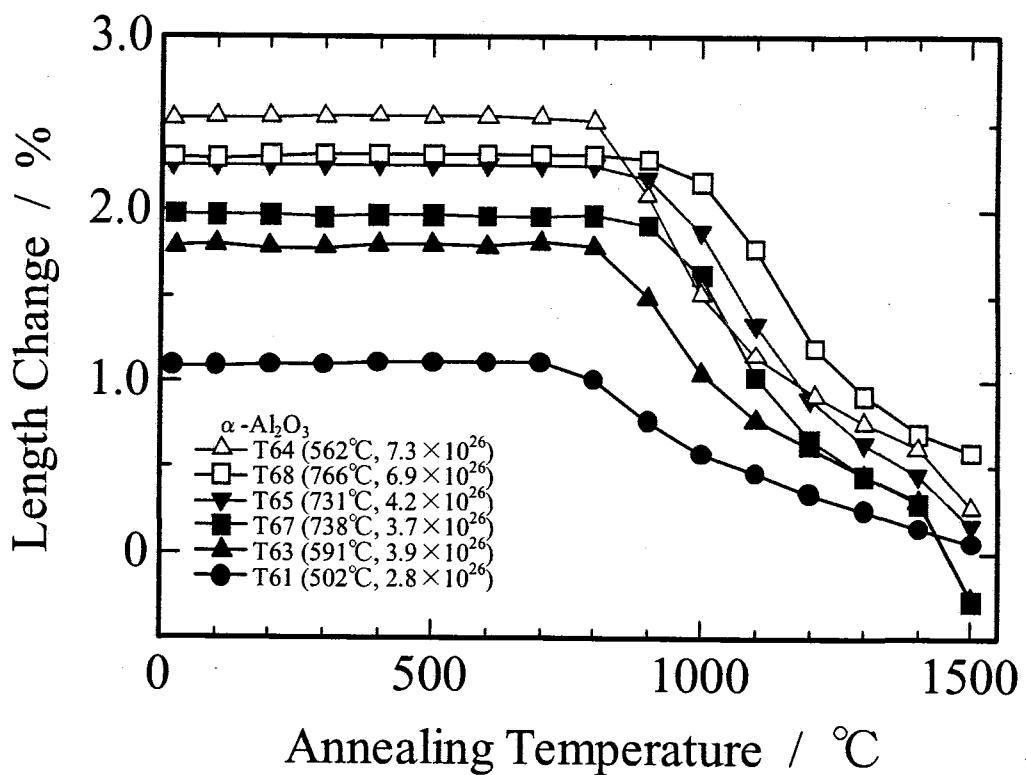


Fig. 3.2-1 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較

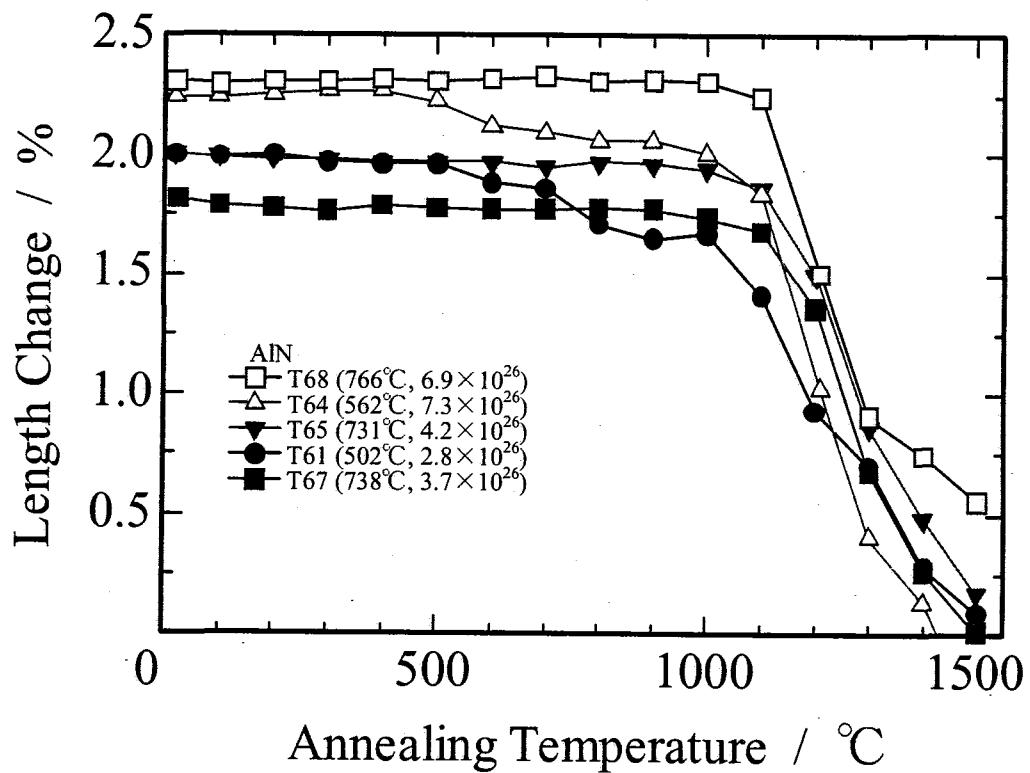


Fig. 3.2-2 中性子照射した AlN のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較

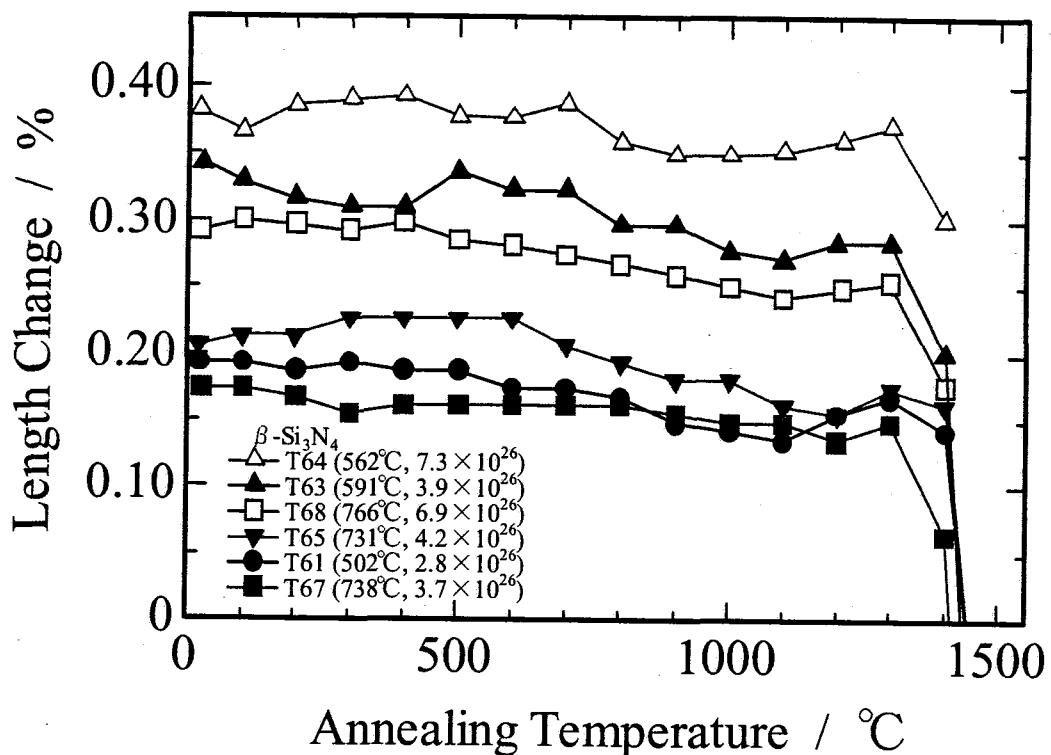


Fig. 3.2-3 中性子照射した β -Si₃N₄ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較

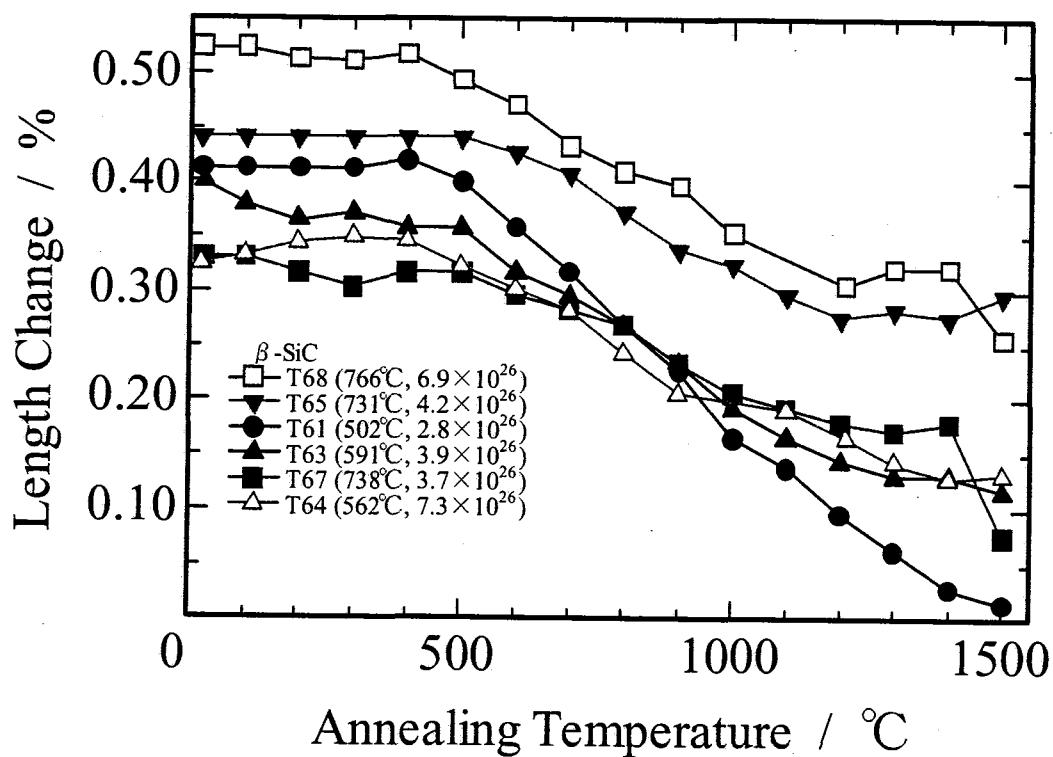
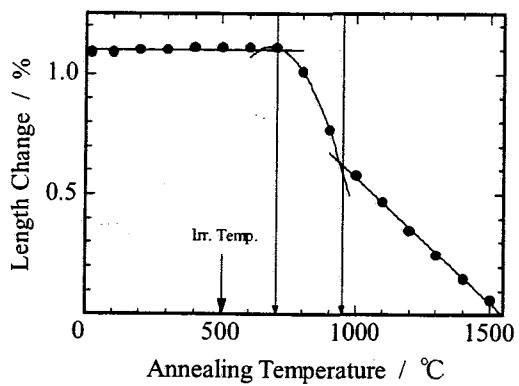
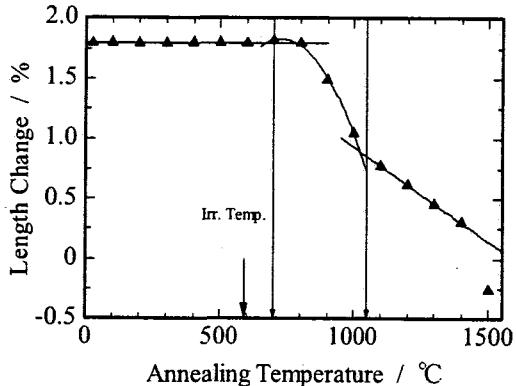
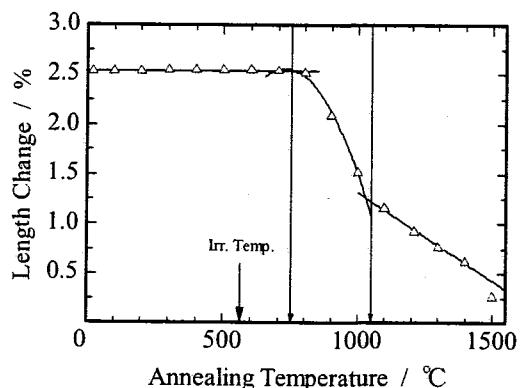
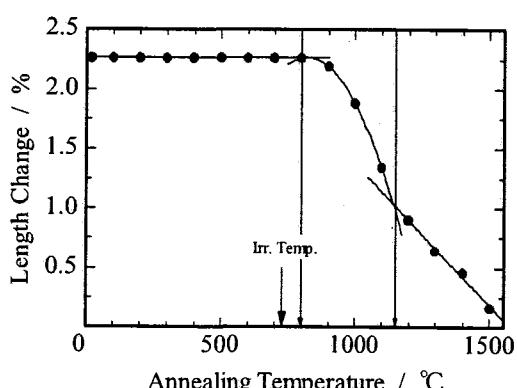
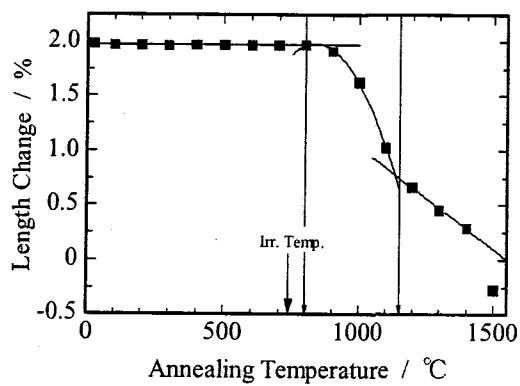
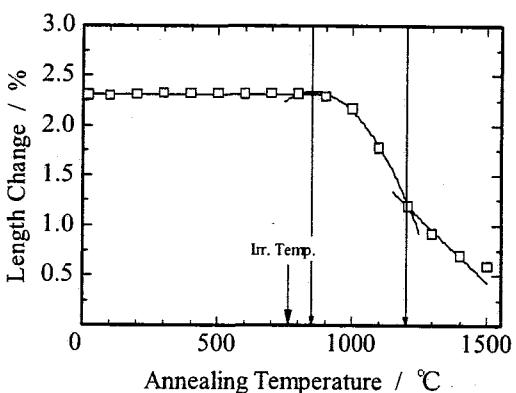


Fig. 3.2-4 中性子照射した β -SiC のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動の比較

— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ —

(a) T61: 2.8×10^{26} n/m², 502 °C(b) T63: 3.9×10^{26} n/m², 591 °C(c) T64: 7.3×10^{26} n/m², 562 °C(d) T65: 4.2×10^{26} n/m², 731 °C(e) T67: 3.7×10^{26} n/m², 738 °C(f) T68: 6.9×10^{26} n/m², 766 °CFig. 3.2-5 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動

— AlN —

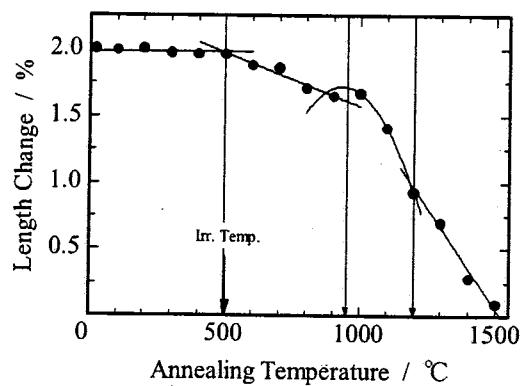
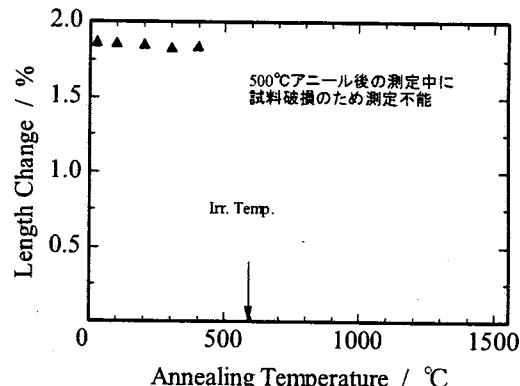
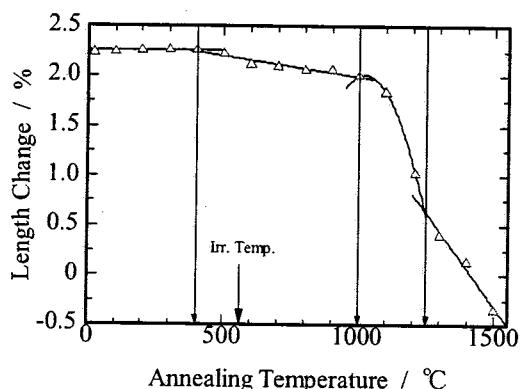
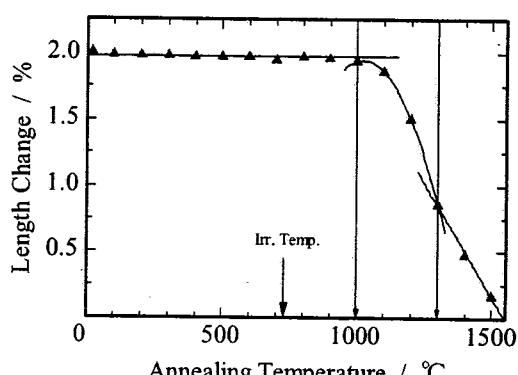
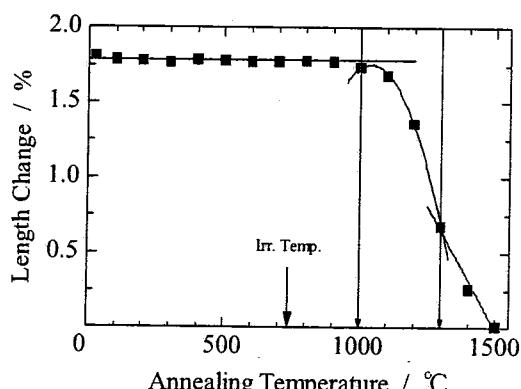
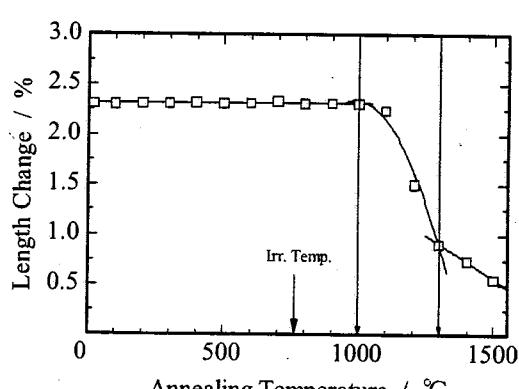
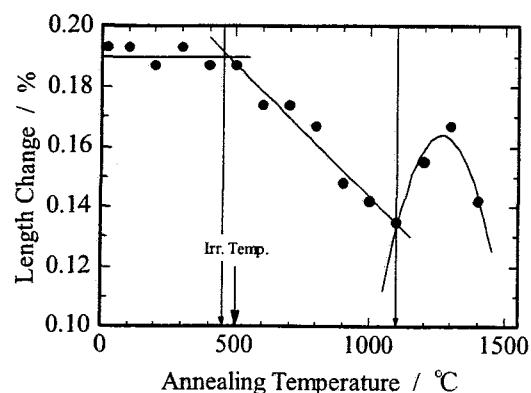
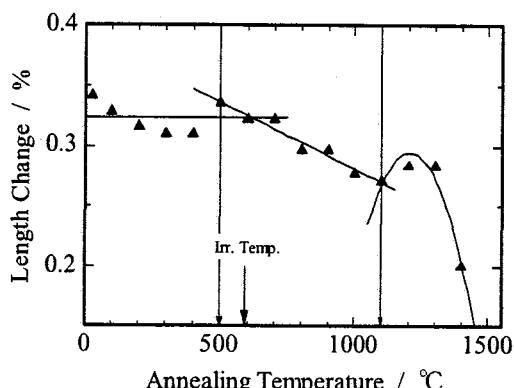
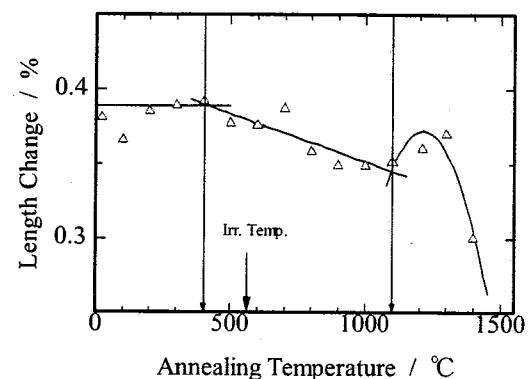
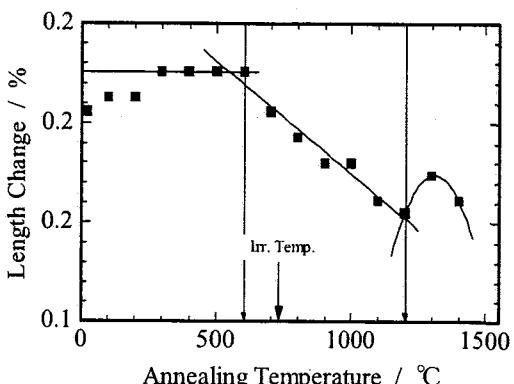
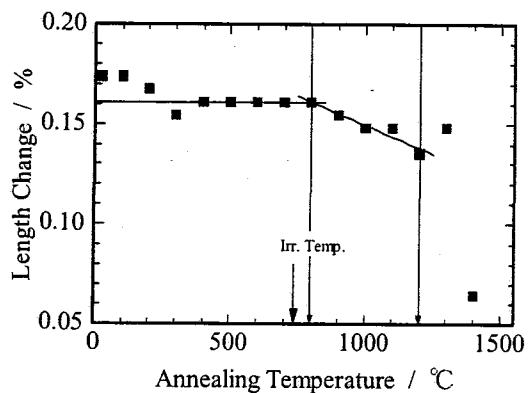
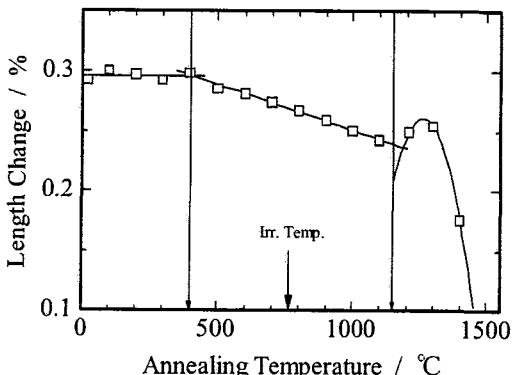
(a) T61: $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502 °C(b) T63: $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591 °C(c) T64: $7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 562 °C(d) T65: $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 731 °C(e) T67: $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 738 °C(f) T68: $6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °C

Fig. 3.2-6 中性子照射した AlN のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動

— $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ —

(a) T61: $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502 °C(b) T63: $3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591 °C(c) T64: $7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 562 °C(d) T65: $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 731 °C(e) T67: $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 738 °C(f) T68: $6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °CFig. 3.2-7 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動

— β -SiC —

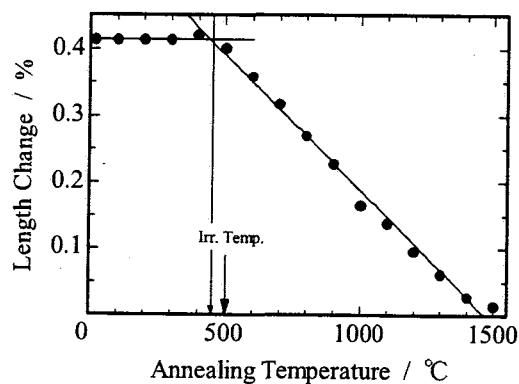
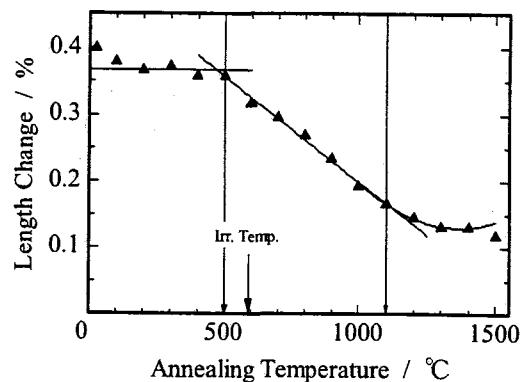
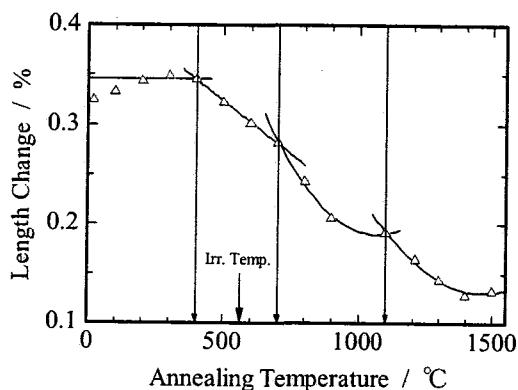
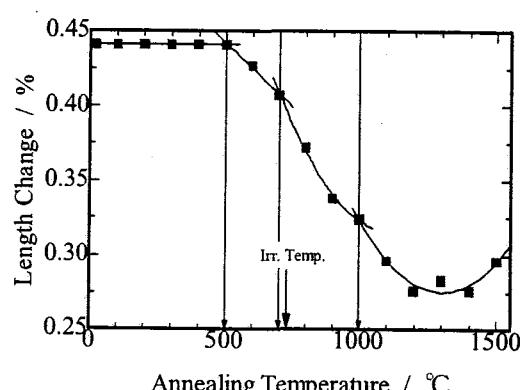
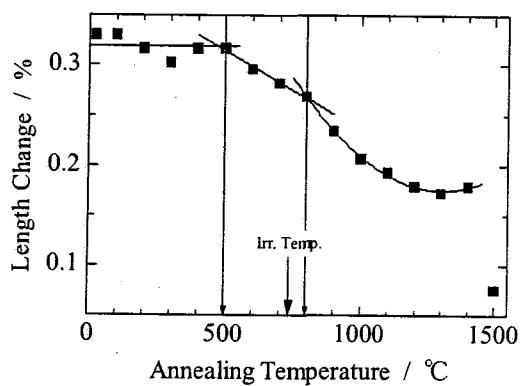
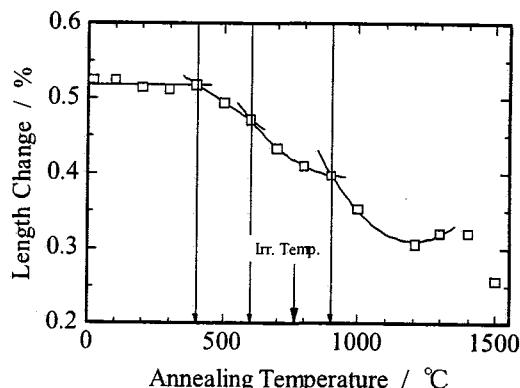
(a) T61: 2.8×10^{26} n/m², 502 °C(b) T63: 3.9×10^{26} n/m², 591 °C(c) T64: 7.3×10^{26} n/m², 562 °C(d) T65: 4.2×10^{26} n/m², 731 °C(e) T67: 3.7×10^{26} n/m², 738 °C(f) T68: 6.9×10^{26} n/m², 766 °CFig. 3.2-8 中性子照射した β -SiC のアニールに伴う巨視的寸法の回復挙動

Table 3.2-1 CMIR-4, 5 で照射を行った $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試料の回復曲線の変異点の比較

照射キャプセル	照射温度 (°C)	各ステージの開始温度 (°C)	
		ステージ 2	ステージ 3
T61	502	700	950
T63	591	750	1050
T64	562	750	1050
T65	731	800	1150
T67	738	800	1150
T68	766	850	1200

3.2.5 試料の外観変化

アニール後の試料の外観をデジタルカメラで撮影した写真を Fig. 3.2-9, 3.2-10 に示す。上側から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ の各試料である。1200A と 1200B とあるのは 1200A は白金パンと赤外炉で 1200 °C 7 分程度アニールした後の外観, 1200B はモリブデンボートと SiC 炉で 1 時間アニールした後の外観である。

T64, T68 の試料とともに, 800 °C から急激に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の色が変化しており, 当初茶褐色だった試料が明灰色となった。この変化はこの温度付近でのスエリングの急激な回復挙動と一致している。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はイオン結晶であり F 中心等の点欠陥により着色されるが, これらの点欠陥が回復した結果, 色の回復が見られたと考えられる。ただし, 点欠陥の回復に伴って転位ループの回復も同時に起こっている可能性もあり, 1000 °C 程度までアニール後の微細組織観察が必要である(点欠陥の回復は電顕では捉えられないが転位ループの回復の有無を比較する)。

また, T64, T68 ともに 1000 °C 前後から AlN が照射後の黄土色から焦茶色に変化した。これもスエリングの回復と対応しているが, もともと AlN は乳白色の透明感のある外観をしており, 色が回復したというわけではない。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ については特に色の変化は無かったが, $\beta\text{-SiC}$ は 900 °C 以上で白金との反応が見られたため, コールド試料を用いた予備試験のうえ, モリブデン容器に変更した。また, 1500 °C までのアニールにより $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が熱分解し, フリーシリコンがボート及び他の試料に付着するため, 照射試料のアニールの際には汚染拡大と, 試料端面へのシリコンの付着による測定への影響を避ける両方の観点から, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールは 1400 °C までとし, 1500 °C のアニールは行わなかった。

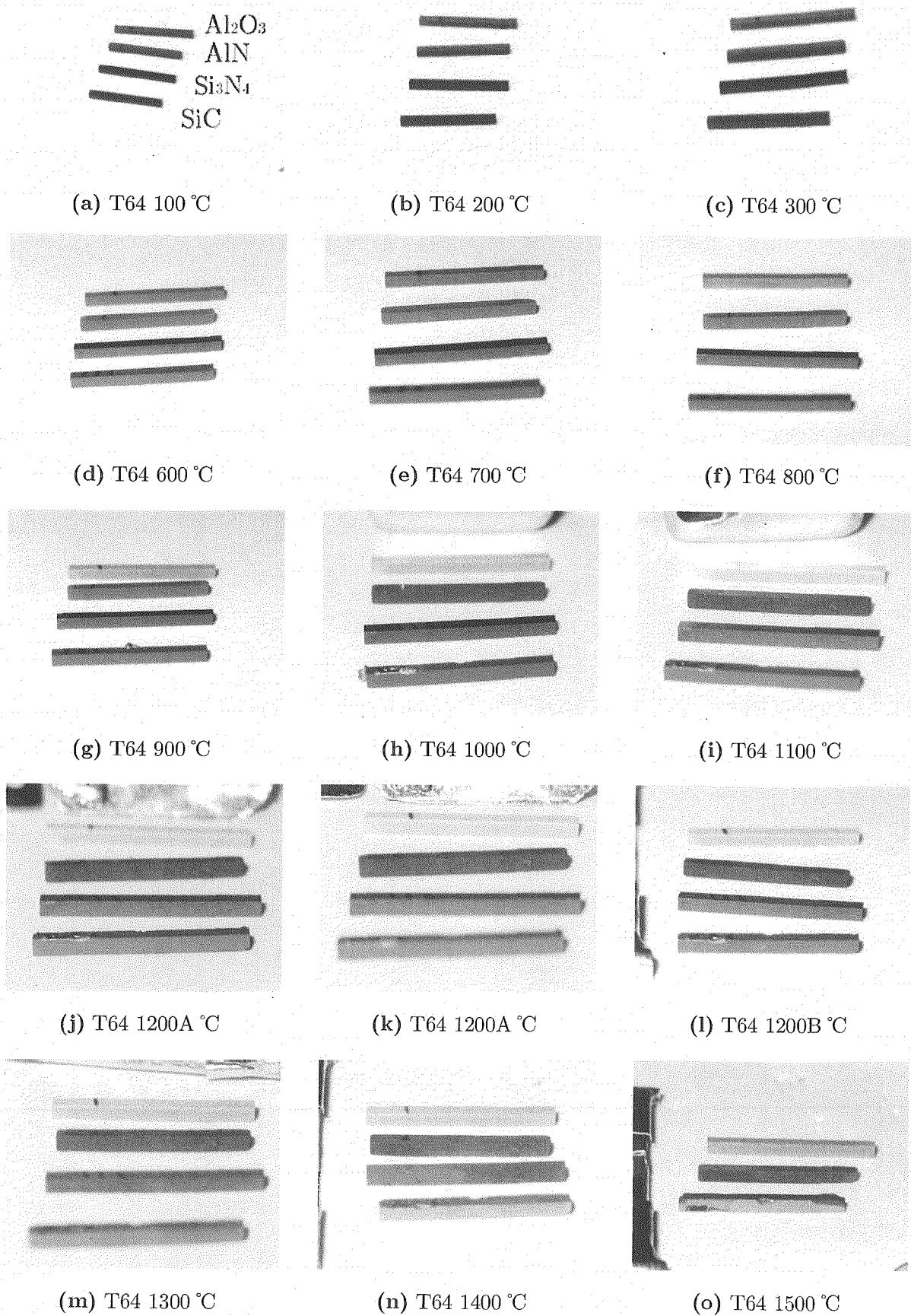


Fig. 3.2-9 アニール後の試料外観 (T64)

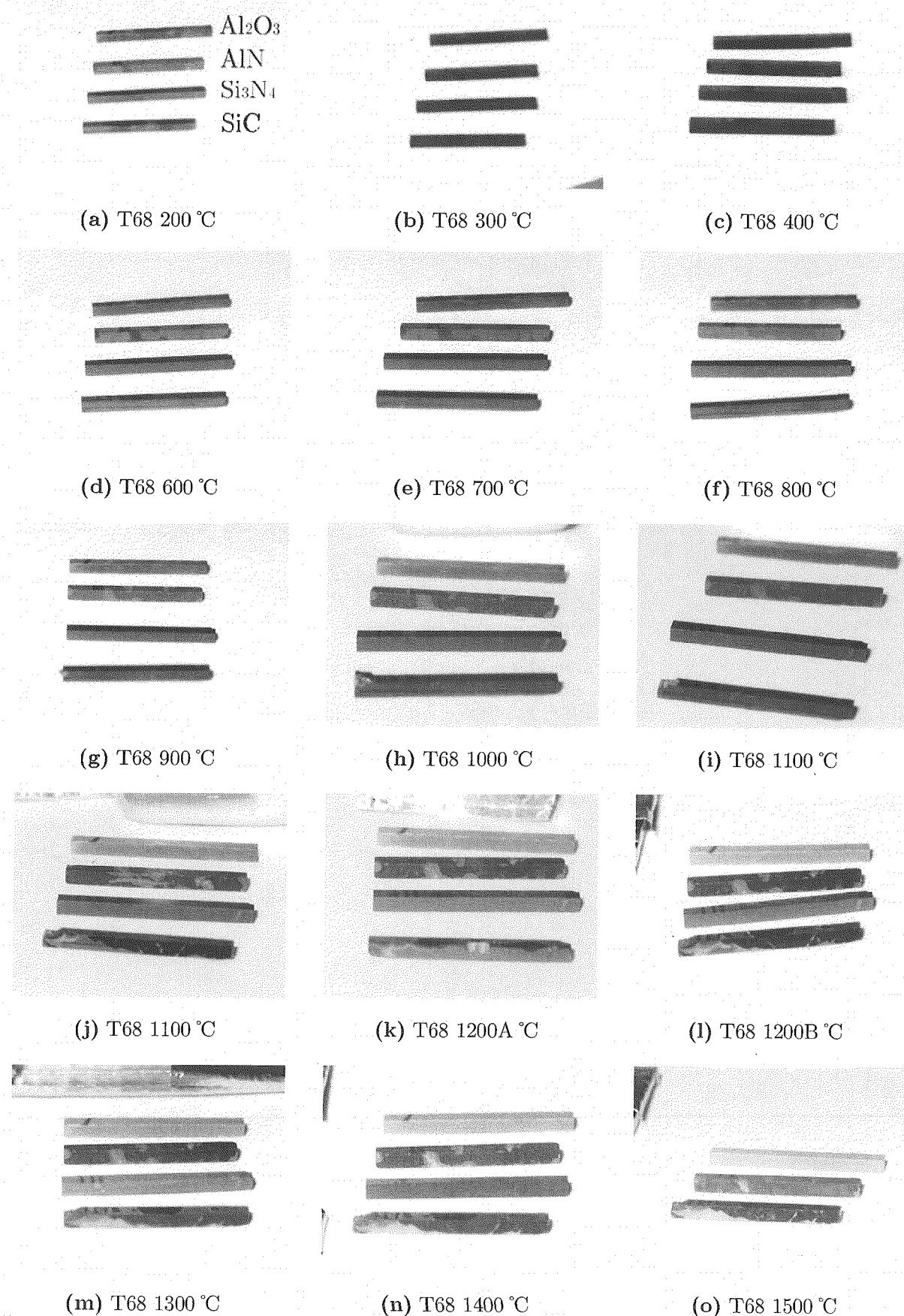


Fig. 3.2-10 アニール後の試料外観 (T68)

第4章 热拡散率測定

4.1 照射後の热拡散率測定

中性子照射後 (As-irradiated) セラミックスの热拡散率測定をレーザーフラッシュ法を用いて室温において行った。各材料の照射後热拡散率 α_{irr} 及び未照射試料の热拡散率 α_0 に対する α_{irr} の割合 ($\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100(\%)$) を Table 4.1-1 に示す。いずれの試料も非常に热拡散率は低下しており、 $0.015 \sim 0.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度となった。Fig. 4.1-1 に热拡散率絶対値の試料間での比較を示したが、全体的な傾向として热拡散率は AlN < $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ < $\beta\text{-SiC}$ < $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の順で高い値を維持しており、スエリングの傾向と似た結果となった (T73 でわずかながら $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と AlN の逆転が見られる)。

表及び図中の T7x の試料は $10\phi \times 2 \text{ mm}$ の円板試料で、過去に東工大で測定されたデータである。MMF での未照射試料の測定の結果、 $10\phi \times 2 \text{ mm}$ の試料は東工大での未照射での測定値とほぼ同じ結果となったが、 $3\phi \times 0.5 \text{ mm}$ の T5x 円板試料は大幅に低い値となった。Table 4.1-2 に未照射試料の熱拡散率の測定結果 ($10 \text{ mm}\phi$ (東工大), $10 \text{ mm}\phi$ (MMS), $3 \text{ mm}\phi$ (MMS)) を示す。形状補正值の問題であると考えられ、今後補正值の見直しが必要であるが、今回は測定値をそのまま使用し、T7x と T5x の両者のを比較する場合にはそれぞれの形状での未照射試料と照射後試料の比 (照射による熱拡散率の低下率) を用いた。比の計算には T7x の試料に対しては東工大での $10 \text{ mm}\phi$ 未照射試料の測定値を、T5x 試料は MMF での $3 \text{ mm}\phi$ 未照射試料の測定値を用いてそれぞれ照射による影響を評価した。

Fig. 4.1-2, 4.1-3 に縦軸に $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$ 、横軸をそれぞれ照射量、温度とした $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の測定データをグラフにして示す。同様に、Fig. 4.1-4, 4.1-5 に AlN の、Fig. 4.1-6, 4.1-7 に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の、Fig. 4.1-8, 4.1-9 に $\beta\text{-SiC}$ の照射条件に伴う熱拡散率の変化を示す。さらに、照射量と照射温度の双方の影響を Fig. 4.1-10 ~ 4.1-13 に 3D グラフを用いて示す。

いずれの材料においても、 $2 \sim 3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度までの低照射量の領域では照射量による減少が大きく、それ以降ほぼ一定値に飽和する。さらに、その際の飽和量は照射温度が高いほど高い値に留まる。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び AlN はこの程度の照射量においてもスエリングの飽和は見られないとの対照的であり、粒界クラックなどによる巨視的なスエリングが熱拡散率にほとんど影響を与えないためであると考えられる。

Fig. 4.1-2, 4.1-4, 4.1-6, 4.1-8 の各材料の照射量依存性を示したグラフ中で、大まかに低温照射のグループ (黒く塗りつぶした点、 500°C 前後) と高温照射のグループ (白抜きの点、 700°C 前後) に分けて傾向を捉えた。いずれの材料についても、照射量が少ない T71, T72, T73 では照射量により大

きく熱拡散率が変化しているが、CMIR-4 と CMIR-5 で同じ温度で照射を行った試料（T51 と T52, T53 と T54 の組）を比較してみると、照射量による熱拡散率の変化が非常に小さいことが分かる。また 677~738 °C で照射を行った T55, T56, T57, T58 の各試料では照射量による熱拡散率の差は小さく、ほぼ一定か、わずかに低下していき低温で照射した試料の値に近づいた。

AlNにおいては測定の際にカーボンスプレーを塗布するが測定初期の頃は塗り方が安定しておらず、アニールに伴う測定作業を進める途中で照射まま(As-irradiated)での測定値の見直しを行い、T51 以外の試料に対してはアニールしていない別の試料の再測定を行ったが、T51 はアニールしていない試料が残っていないため、アニールに伴う測定を行った結果のうち、回復が始まる前の 400 °C の測定での値を用いた。このため若干の不確かさを含んでいる可能性がある。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-SiC}$ の T71 で照射を行った試料は他の条件での傾向から外れて低い値を示しているが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の TEM 観察から（第 6.1 節）、T71 のみ欠陥導入形態が異なり、転位ループが導入されずにクラスター状の点欠陥に近い組織のみが導入されていることが確認できている。これは、この照射温度では格子間原子の移動度が低いためであると考えられる。きちんとした構造を持つ大きな少數の転位ループよりも小さな多数のクラスター状の欠陥の方がフォノンを散乱しやすいため、熱拡散率が低くなると考えられる。 $\beta\text{-SiC}$ についてはこの照射条件での観察例がないが、おそらく同様の組織であることが予想される。

さらに、照射量の増加に対して一定の熱拡散率に飽和するのであるが、その飽和した時点での熱拡散率の値は照射温度により異なっている。照射量に対するグラフ中で、502 °C で照射を行った T51, T52 を結ぶラインよりも、591 °C で照射を行った T53, T54 を結ぶラインの方が、さらには 700 °C 前後で照射を行った T55~T58 を結ぶラインのほうがより高い熱拡散率を示しており、照射温度が高いほど高い熱拡散率を示す。この照射温度に対する差は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN で比較的大きく、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ では比較的小さかった。逆に照射量に対しては $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ は完全に飽和しておらず、高照射量域で若干の減少が見られる。絶対値的に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ の方がやや高いため、比較的サイズの大きい欠陥でも熱拡散率に反映されるためと考えられる。

照射量に対する熱拡散率の相関図中の曲線は照射量がいくら増えても熱拡散率は有限の正の値であることを考慮して、フィッティングを行った。高温照射側のグループは低照射量でのデータがないため、低温照射のグループと同様に低照射量で立ち上がっているかどうか不明であるため低照射量の領域ではグラフには示さなかつたが、照射量が同程度であれば高温照射の方が照射後熱拡散率は高いため、同様に立ち上がっていると考えられる。ただし、第 7.1 節で示す $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ での例（Fig. 7.1-2）のように、高温で照射した試料は飽和が低照射量側にシフトしている可能性がある。

Fig. 4.1-3, 4.1-5, 4.1-7, 4.1-9 の各材料の照射温度依存性を示したグラフ中では、低照射量のグループ（黒く塗りつぶした点、 $\sim 1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ）と高照射量のグループ（白抜きの点、 $2.8 \sim 8.0 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ）に分けて傾向を分かりやすくした。図中の曲線は温度の関数として一般的な指數関数 ($\ln(\alpha) = a + bT$, T: 照射温度) を用いてフィッティングした。

$2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 以降の高照射量グループでは照射量依存はほとんど無く、照射温度に従って緩やかに熱拡散率が高くなつた。低照射量のグループは照射量による依存性が大きいため、照射温度のみ

で取り扱うことは適切ではないが、全体としてやはり照射温度が高いほど高い熱拡散率を示した。

照射量、照射温度双方の影響を同時に示すために三次元の棒グラフを用いて Fig. 4.1-10～4.1-13に示す。

Table 4.1-1 CMIR-4,5 照射セラミックスの照射後熱拡散率

ID	照射量 ($10^{26} n/m^2$)	照射温度 (°C)	熱拡散率 ($10^{-4} m^2/s$)				未照射時に対する割合 (%)			
			α -Al ₂ O ₃	AlN	β -Si ₃ N ₄	β -SiC	α -Al ₂ O ₃	AlN	β -Si ₃ N ₄	β -SiC
3mmφ×0.5 mm 円板試料										
未照射	—	—	0.0768	0.616	0.257	0.334	—	—	—	—
T51	2.8	502	0.0185	0.0142	0.0380	0.0307	24.09	2.30	14.80	9.20
T52	5.3	502	0.0160	0.0130	0.0318	0.0284	20.83	2.11	12.38	8.51
T53	3.9	591	0.0196	0.0136	0.0390	0.0310	25.52	2.21	15.19	9.29
T54	7.3	562	0.0187	0.0135	0.0346	0.0300	24.35	2.19	13.47	8.99
T55	4.2	731	0.0286	0.0169	0.0476	0.0351	37.24	2.74	18.54	10.52
T56	8.0	677	0.0283	0.0181	0.0410	0.0314	36.85	2.94	15.97	9.41
T57	3.7	738	0.0288	0.0174	0.0483	0.0360	37.50	2.82	18.81	10.79
T58	6.9	766	0.0237	0.0167	0.0359	0.0296	30.86	2.71	13.98	8.87
10mmφ×2 mm 円板試料										
未照射	—	—	0.118	0.991	0.250	0.410	—	—	—	—
T71	0.5	373	測定不能	0.0331	0.0400	0.0476	—	3.34	16.00	11.61
T72	1.4	395	0.0309	0.0223	0.0478	0.0487	26.19	2.25	19.12	11.88
T73	0.4	580	0.0414	0.0417	0.0717	0.0554	35.08	4.21	28.68	13.51

Table 4.1-2 未照射セラミックス試料の熱拡散率測定結果

	試料形状	α -Al ₂ O ₃	AlN	β -Si ₃ N ₄	β -SiC
熱拡散率 ($10^{-4} m^2/s$)	10mmφ (東工大) 10mmφ 3mmφ	0.118 0.1114 0.0768	0.991 0.9770 0.616	0.250 0.2419 0.257	0.410 0.4660 0.334

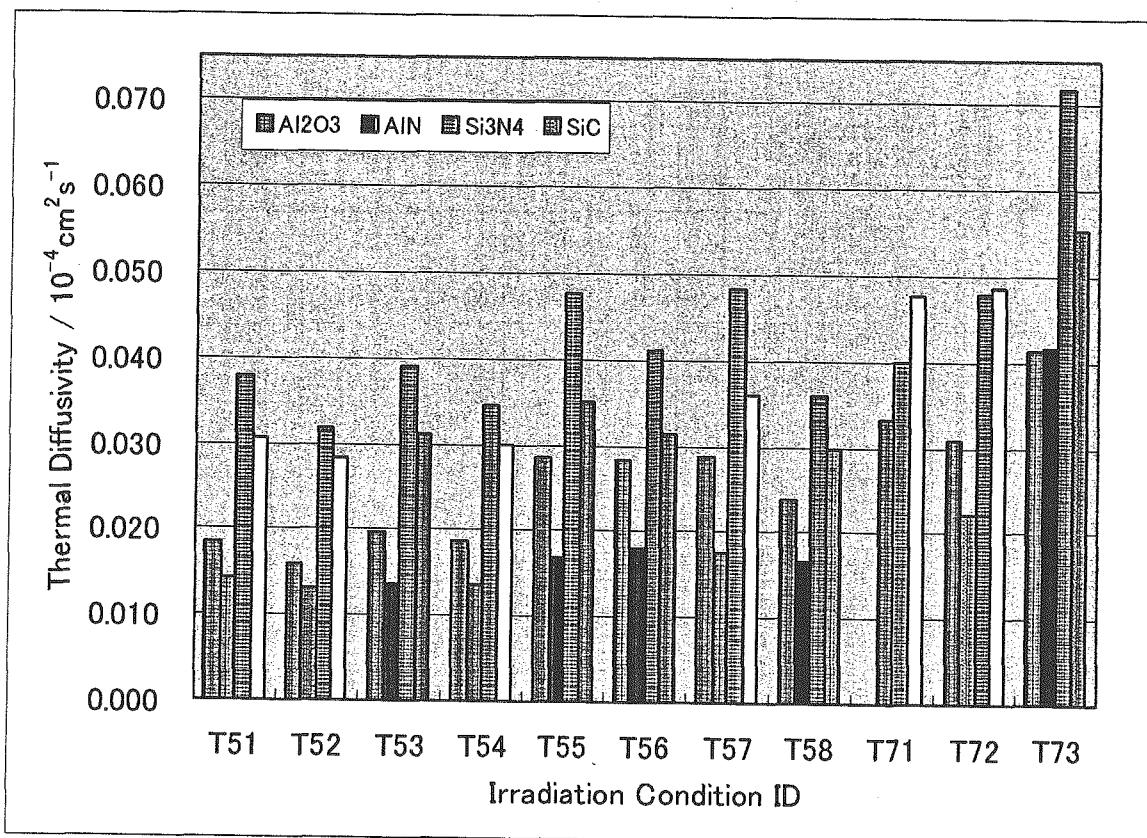


Fig. 4.1-1 中性子照射したセラミックスの材料間の照射後熱拡散率の比較 (As-irradiated)

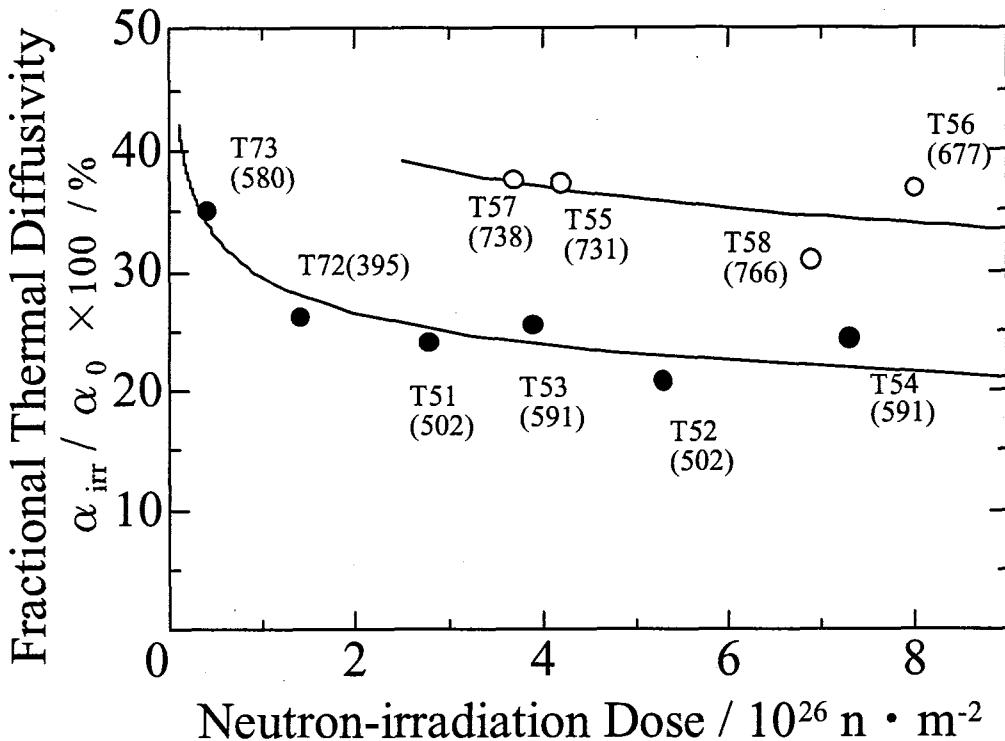


Fig. 4.1-2 中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の照射量と熱拡散率変化の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は照射温度 (°C))

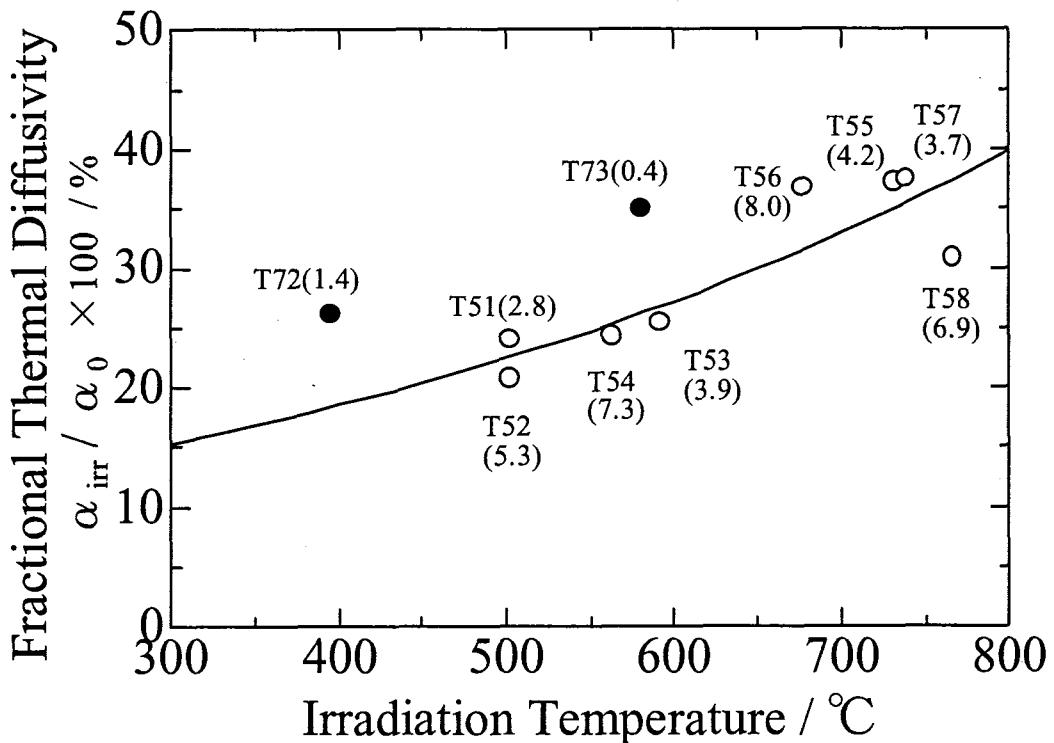


Fig. 4.1-3 中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は中性子照射量 ($10^{26}n/m^2$))

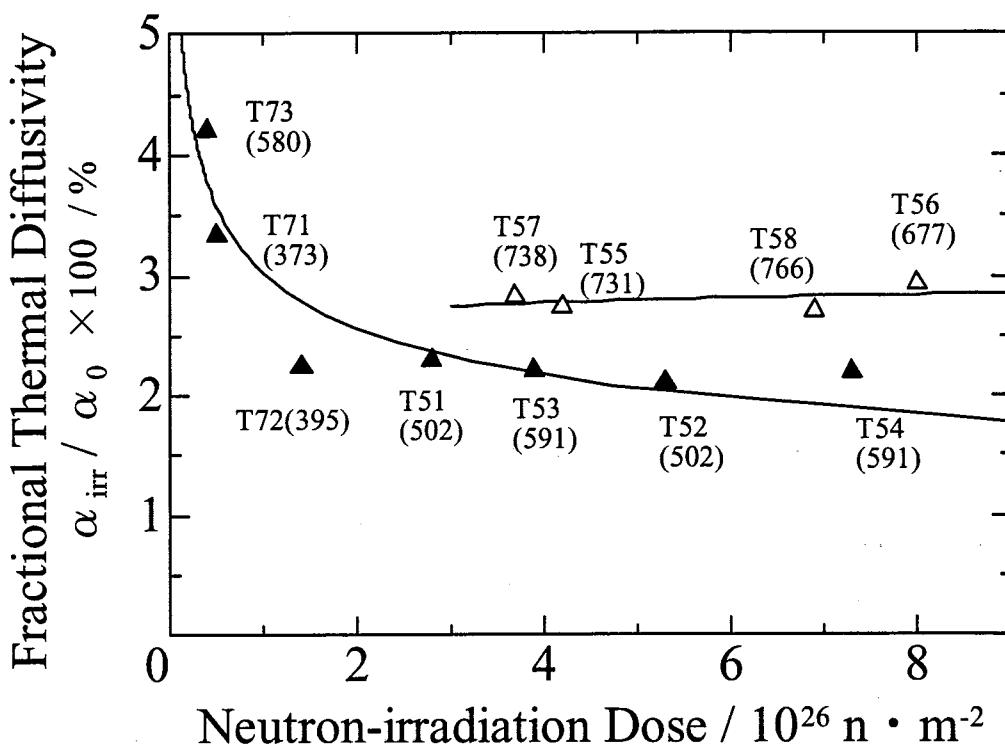


Fig. 4.1-4 中性子照射後 AlN の照射量と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{\text{irr}}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は照射温度 (°C))

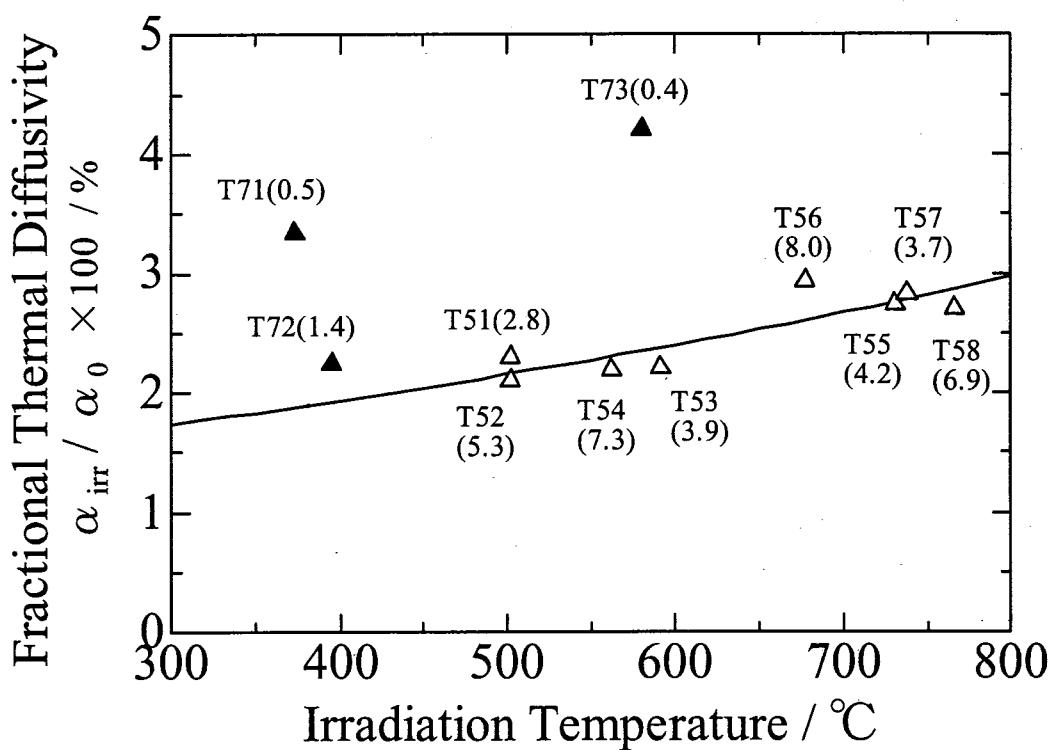


Fig. 4.1-5 中性子照射後 AlN の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{\text{irr}}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は中性子照射量 (10^{26}n/m^2))

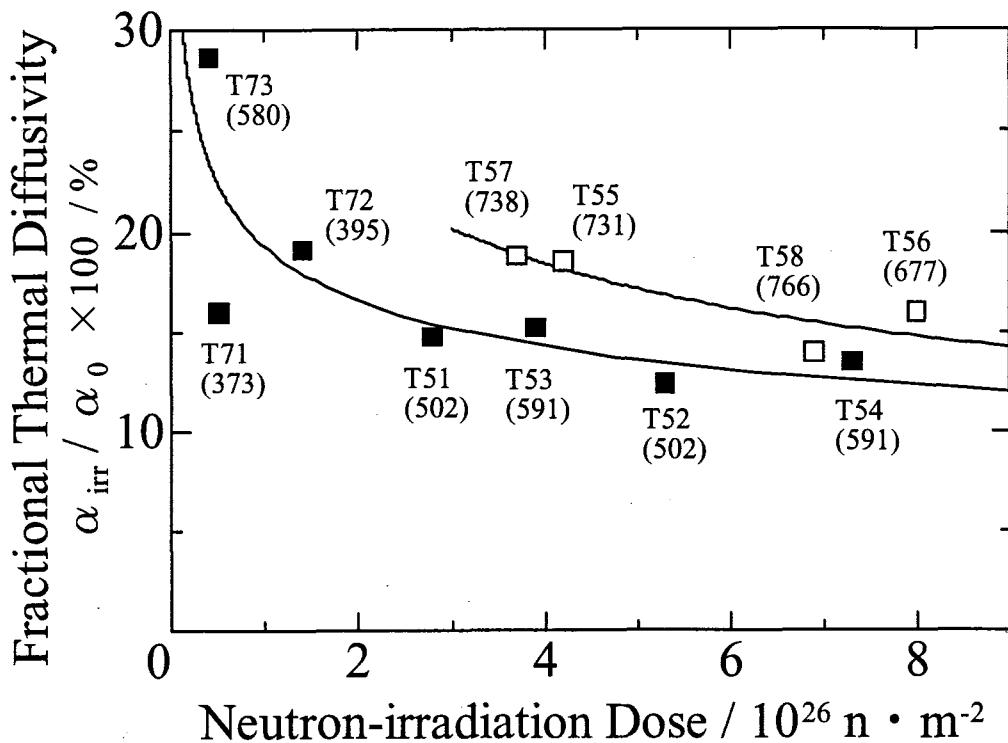


Fig. 4.1-6 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の照射量と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は照射温度 (°C))

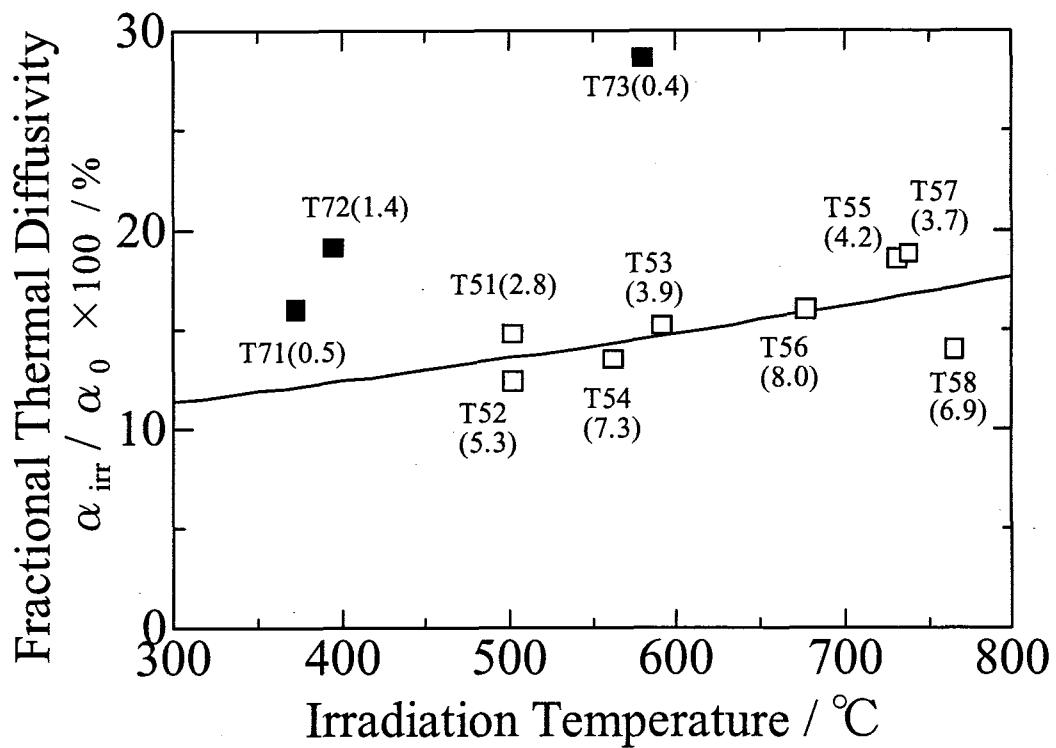


Fig. 4.1-7 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は中性子照射量 (10^{26}n/m^2))

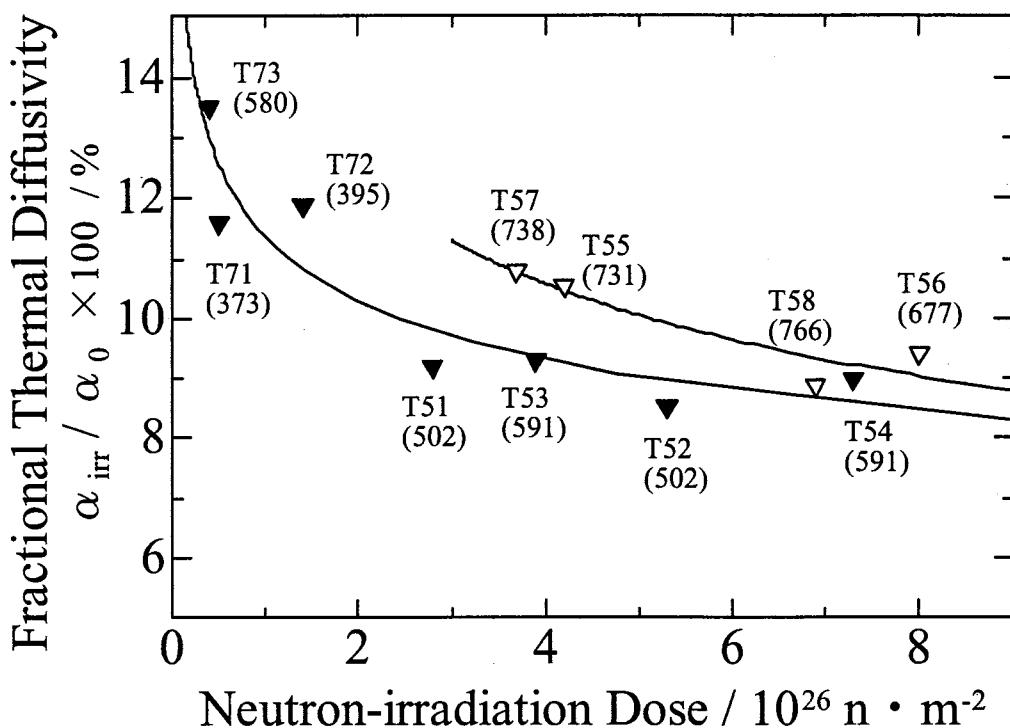


Fig. 4.1-8 中性子照射後 β -SiC の照射量と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{\text{irr}}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は照射温度 (°C))

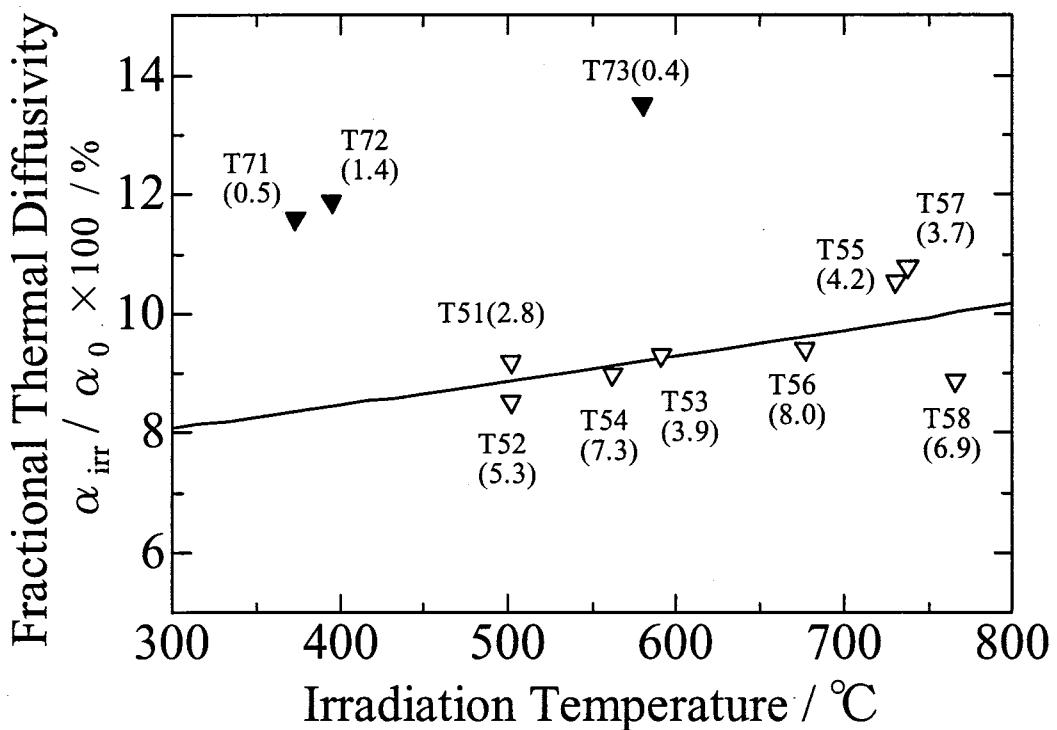


Fig. 4.1-9 中性子照射後 β -SiC の照射温度と熱拡散率の相関 (As-irradiated)
(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{\text{irr}}}{\alpha_0} \times 100\%$, 図中括弧内は中性子照射量 (10^{26}n/m^2))

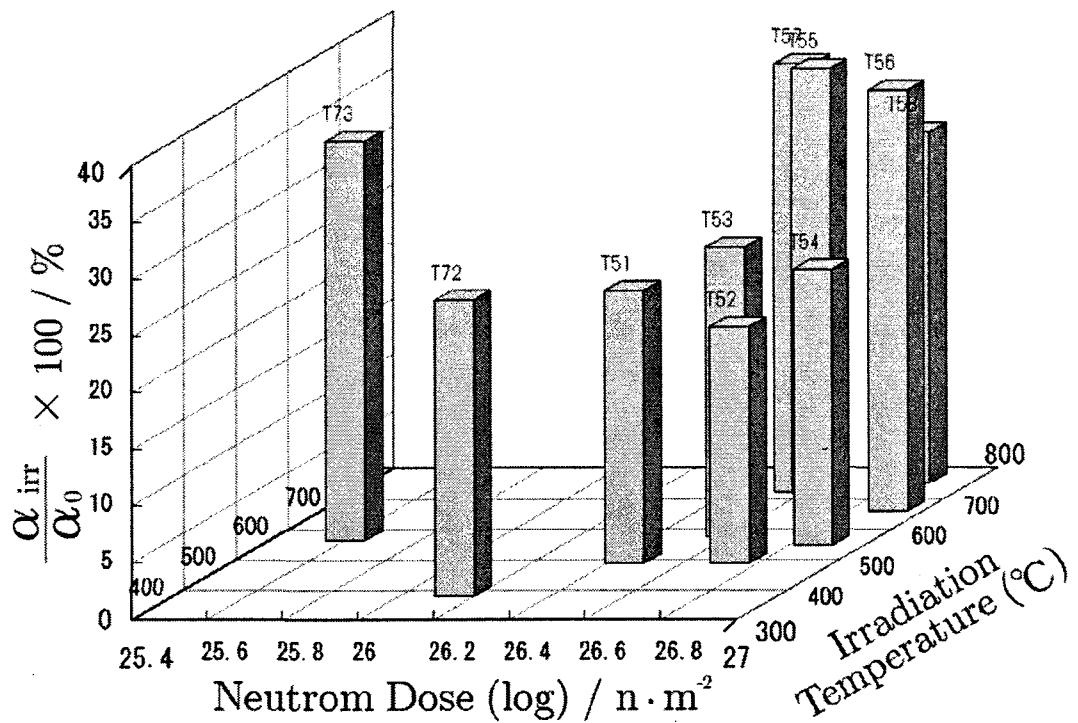


Fig. 4.1-10 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)

(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{\text{irr}}}{\alpha_0} \times 100\%$)

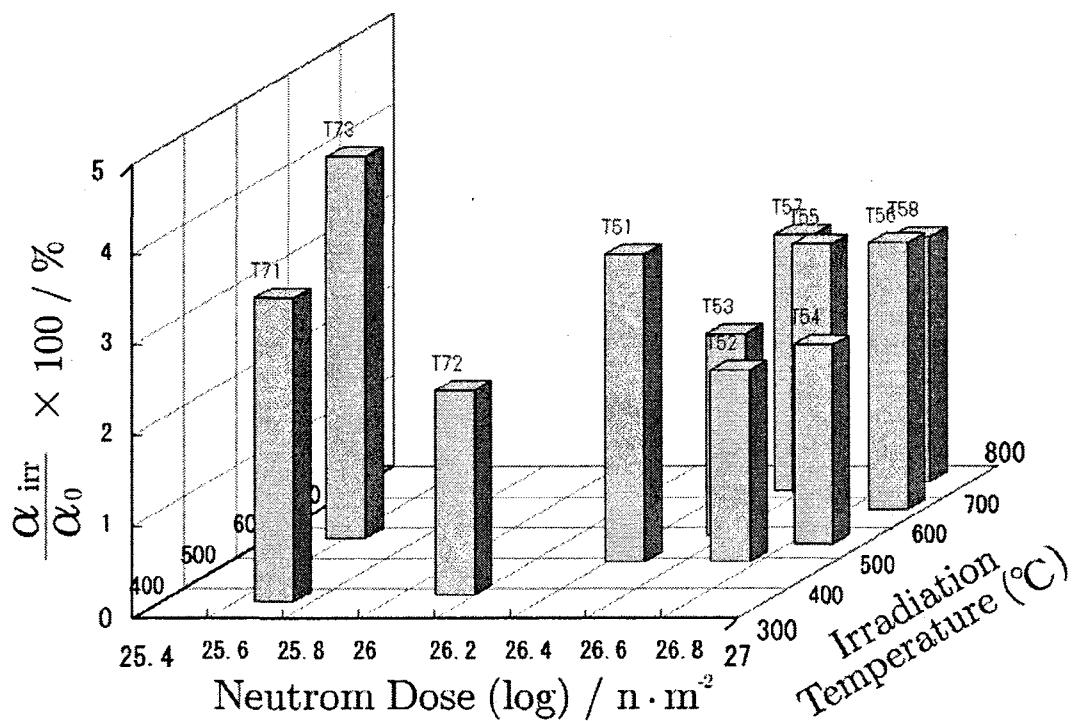
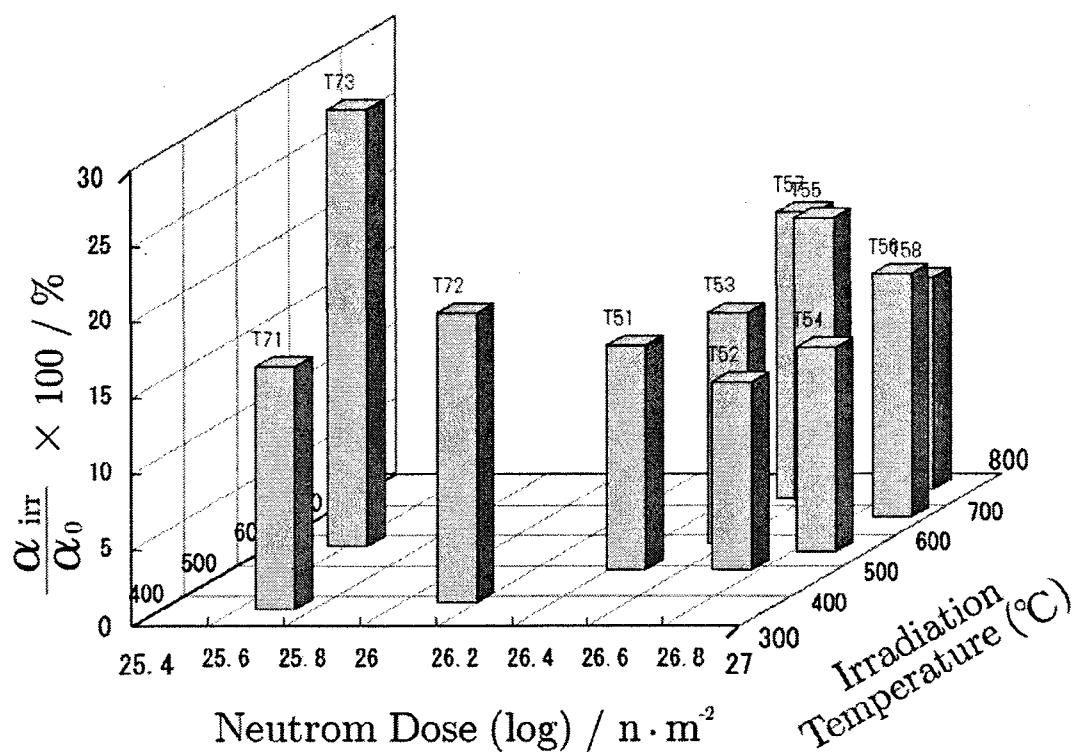
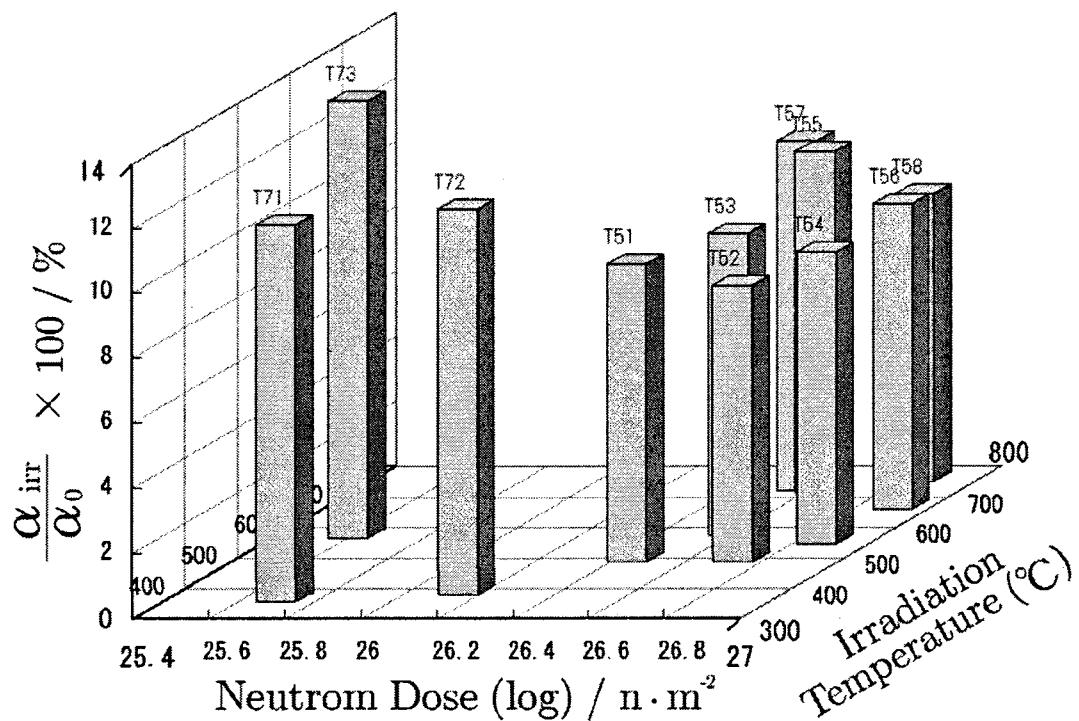


Fig. 4.1-11 AlN の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)

(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{\text{irr}}}{\alpha_0} \times 100\%$)

Fig. 4.1-12 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$)Fig. 4.1-13 $\beta\text{-SiC}$ の中性子照射による熱拡散率変化 (As-irradiated)(縦軸は未照射試料に対する割合, $\frac{\alpha_{irr}}{\alpha_0} \times 100\%$)

4.2 高温での熱拡散率測定

昇温し一定時間保持した後室温で測定を行うことにより、回復挙動の測定を行う等時アニール操作とは異なり、原子炉内での高温での熱物性の推定を行うため、試料を高温に保持した状態での熱拡散率を測定した。

4.2.1 測定操作・条件

高温での測定は真空中で行うため、それに先立ちます室温で(1)大気中、(2)ロータリーポンプ(RP)のみで減圧した状態、(3)油拡散ポンプ(DP)で十分減圧した状態(0.01 Pa程度)でそれぞれ測定を行い、減圧による影響を評価した。その後に熱拡散率測定装置付属のSiC炉で昇温を行い高温での測定を行った。測定結果をTable 4.2-1に示す。なお、室温・大気中での値は前章での照射後熱拡散率測定の複数回の測定結果と併せて評価した値である。基本的に真空中と大気中で測定値に有意な差はないといえるが、同一の試料について真空引きにより異なる値が測定される例があり、T52及びT58のAlNで真空中の値が大気中よりも小さく出たほか、T54 β -Si₃N₄で真空中の方が大きい値が測定された。AlNにおいてはカーボンスプレーの状態、またそれ以外の試料においても真空引きにより試料のセッティング位置などが微妙にずれることにより測定値が変化したと考えられる。いずれにしても本質的なものではないと考える。

また、未照射の α -Al₂O₃及びAlNはカーボンスプレーを行うことにより大気中での測定が可能であった。しかし真空引きを行うとレーザーが試料を透過してしまい直接ディテクターに入射してしまう、漏れ光の発生を防ぐことができず、測定を行うことができなかつた(真空で測定できることを確認した後、同じセッティングのまま大気導入すると測定することができた)。このため、未照射の α -Al₂O₃、AlNについては高温での測定を行うことができなかつた。真空中でのみ漏れ光が発生する原因について詳細は不明であるが、塗布したカーボンスプレーの表面状態が減圧により変化することが考えられる。照射試料は照射により試料自体が着色し、透光性が低くなるため真空中でも測定を行うことができた。

昇温は10 °C/minで行い、1分間に1 °C以下の変化率まで安定した時点で測定を行った。低温では一定温度になるまでに時間がかかり、各温度で測定を開始するまでに要する時間は異なる。このため、昇温による欠陥回復の影響が各測定ごとに異なるが、500 °C以下の低温では1時間保持してもほとんど回復しないことが過去のT7xの回復挙動測定から知られているため、無視して構わないと考える。600 °C以上の高温では β -Si₃N₄、 β -SiCなどで徐々に回復が始まるが、速やかに温度応答するため、2,3分程度の誤差の一定の条件で測定できている。最後に、昇温による回復の影響を見るために、800 °Cまで昇温した試料を室温まで冷却した後、大気圧下で測定を行い昇温前の値と比較した。なお、数値はすべて3φ×0.5 mmの試料の測定値をそのまま示した。前章で未照射の3φ×0.5 mmと10φ×2 mm試料の測定値から形状補正係数が違う可能性について触れたが、T7xの試料との比較は行わないためそのままの値とし、今後正しい補正係数が求まった時点で補正し直すものとする。

4.2.2 結果

800 °Cまでの高温での熱拡散率測定を行った結果を Table 4.2-1 に示す。Fig. 4.2-1~4.2-4 に T52, T54, T58 の各試料の高温熱拡散率のグラフを示す。800 °Cの測定については、アニールによる回復分を考慮し、測定値 × $\frac{\text{昇温前室温大気中}}{\text{昇温後室温大気中}}$ により補正を行った値を実点で示し、フィッティングも補正值を用いて求めた。これにより回復による寄与を差し引いた高温での熱拡散率値を推定できる。しかしあれにしても照射温度以上の炉外での測定値は、照射による欠陥導入と再結合によるバランスが取れている炉内での当該温度の熱拡散率とは異なると考えられる。逆に照射温度程度までは炉外で昇温を行っても照射時の状態をそのまま保存しており、照射後の欠陥量の変化はないが、その温度で照射を行った場合の欠陥量のバランスとはやはり異なるため炉内での値とは異なる（例えば T52 の試料を 200 °Cで測定しても、200 °Cで照射を行った試料の炉内での熱拡散率とは異なる。あくまでも T52 の試料は 502 °Cで照射を行った際の点欠陥量を保持しているだけであるからである）。なお、補正前の測定値については白抜きの点で示した。また、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\beta\text{-SiC}$ の未照射試料の高温での測定結果を Fig. 4.2-5 に示す。

4.2.3 热伝導率の算出

热伝導率 $K(\text{W/K}\cdot\text{m})$ を熱拡散率 $\alpha(\text{m}^2/\text{s})$ と比熱 $C(\text{J/kg}\cdot\text{K})$ 、密度 $\rho(\text{kg/m}^3)$ の積 $K = \alpha C \rho$ から求めた。

比熱

角振動数 ω をもつ原子は 1 自由度につき

$$\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}$$

(\hbar プランク常数 = $h/2\pi$ (h : プランク定数), k ボルツマン定数) の平均エネルギーを持つ。ここで、 $\hbar\omega \ll kT$ となる高温では、 $\exp(a) \approx 1 + a$, ($a \ll 1$) の近似を用いて kT となる。また、三次元空間において独立に振動することができ、3 個の独立な振動子と等価である場合、原子数 N の系の温度を 1 K 上げるのに必要なエネルギー、すなわち比熱は、 $3Nk$ となる（デュロン-プティの法則）。これにより、原子あたりの比熱は材料の原子量や密度などに依らず一定となる。通常は単位重量あたりの比熱となるため平均原子量 a とアボガドロ数 N_A から $3N_Ak/a$ と表され、密度によらず構成原子種により一定である。いざれにせよ、高温において比熱は温度に依らず一定の値となる。

しかし低温で比熱は急激に低下し、($T < \theta/10$, θ : デバイ温度) では大体 T^3 に従って変化することが知られており（デバイの比熱関数），物質によって異なるがおよそ 400 K 前後から低温で顕著な比熱の変化を示す。逆にこの温度以上ではそれほど大きくは変化しない。デバイ温度 $\theta = \hbar\omega_{\max}/k$ (ω_{\max} : 原子振動数の最大値) で原子間力と直接関係しており、この値が大きいほど強い結合であることを示す（ダイヤモンドで 2000 K, サファイアで 1000 K, アルミニウムで 426 K, 銅で 348 K）[28]。

計算によると、高温で一定となった時点での比熱 $3N_A k/a$ は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で $1.223 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, AlN で $1.217 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ で $1.245 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, $\beta\text{-SiC}$ で $1.244 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ となるが、室温での比熱の文献値はそれぞれ $0.75 \sim 0.8$, $0.7 \sim 0.74$, $0.66 \sim 0.71$, $0.6 \sim 0.8 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ であり、構成原子種が軽く、結合エネルギーが強いことからデバイ温度はかなり高く、 $\sim 700^\circ\text{C}$ 程度の範囲では穏やかな比熱の低下があると考えられる。

このため、各測定温度の比熱は直近のデータシートの 2 点の値を直線近似することで求めた。ここで、照射により比熱は余り変化しないため、未照射試料の比熱の文献値 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ については化学便覧, AlN についてはトクヤマより提供された Shapal SH-15 のデータシート) を用いた。

各材料の比熱の温度変化を Fig. 4.2-6 に示す。

密度

照射後のスエリング及び高温でのスエリングの回復、熱膨張の寄与により密度は変化する。室温付近での線膨張係数は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で 8.7×10^{-6} と小さいため、熱膨張による影響はせいぜい 1% 程度であり、スエリングによる影響と合わせても、あまり熱伝導率の値に影響を与えない。さらに、T52 等についてスエリングが求められていないため、密度は未照射試料の室温での値を用いて計算した。

熱伝導率の計算結果

各測定温度における熱伝導率を Table 4.2-2 に示す。また、T52, T54, T58 各試料の高温熱伝導率の変化挙動を Fig. 4.2-7 に示す。

4.2.4 高温熱拡散率曲線の決定

熱拡散率 α (m^2/s) は $\alpha = \frac{1}{3}v\ell$ (v : フォノンの平均速度 (m/s), ℓ : フォノンの平均自由行程 (m)) で表される。フォノンの平均速度は材料中での音速と等しく、ヤング率 E と密度 ρ で $E = \sqrt{E/\rho}$ と表され、温度にはほとんど依存しない。

フォノンの平均自由行程はフォノン同士の相互作用（ウムクラップ過程(反転過程)）の確率が高温に於いてはフォノンの数に比例し、フォノンの数は温度 T に比例するため、温度 T に逆比例して小さくなる。

なお、フォノンの散乱要因が複数あった場合、フォノンの平均自由行程 ℓ はそれぞれの要因に対する平均自由行程 $\ell_1, \ell_2, \ell_3 \dots$ によって

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{\ell_1} + \frac{1}{\ell_2} + \frac{1}{\ell_3} \dots$$

と表される。

未照射の完全結晶試料においては $\alpha(T) = k/T$ (k : 定数) で表され、点欠陥濃度が低い ($\ll 10^{-3}$) うちは $\alpha(T) = k_1/(k_2 - T)$ (k_1, k_2 : 定数) と表される。一方様々な欠陥を含む照射試料中では $\alpha(T) = k/T^n$ (k, n : 定数) で表され、欠陥種や密度により n は変化する。[27]。

Table 4.2-3 に今回測定した高温熱拡散率の温度依存性のフィッティングパラメーターを示す。今回の測定では、未照射の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ で $n = 0.8 \sim 0.9$, 照射材では $n = 0.3 \sim 0.4$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では 0.5 前後と若干大きい) となった。照射条件別に見ると、どの材料に対しても T54 で照射した試料は n が大きく、グラフ中で他の照射条件の試料よりも下がり方が大きい。照射温度は T52: 502 °C, T54: 562 °C, T58: 766 °C と中間の値であるが、照射量は T52: $5.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, T54: $7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, T58: $6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ と T54 が最も大きく、実際の照射による影響は大きいと考えられ、ここでの n が大きくより未照射試料に近いという結果と矛盾する。この熱拡散率の温度依存性は欠陥の種類(点欠陥、転位、粒界など)により異なることが知られており [28], より精密な理論的取扱により欠陥の導入形態を知る一つの手がかりとなる可能性がある。未照射の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ でも n は 1 よりも小さい値となつたが、結晶粒界や積層欠陥などの未照射試料にも含まれる欠陥を反映していると考えられ、完全な単結晶試料などではほぼ 1 になるであろう。Rohde らの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に関する論文によると、未照射試料では $n = 1, 10^{21} \text{ n/m}^2$ 程度の照射量で $n = 0.9, 10^{25} \text{ n/m}^2$ 程度の照射量で $n = 0.4$ となっている [29]。

4.2.5 炉内熱拡散率の推定

- 1) 照射温度付近までは熱拡散率の回復は基本的に無く、照射温度における欠陥濃度を保存している,
- 2) $3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 以上では照射量に対して熱拡散率は飽和しており変化しない,

という二つの前提条件に則って、各照射条件に対する $\alpha(T) = k/T^n$ 式に照射温度 T_{irr} (K)を入れて照射時における炉内での熱拡散率を推定した(例えば $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では T52 のデータから照射温度 775 K における炉内の熱拡散率は $0.1500 \times 10^{-4}/775^{0.3969} = 0.0107 \times 10^{-4} \text{ W/m}\cdot\text{K}$, T54 のデータから 835 K における炉内の熱拡散率は $0.3608 \times 10^{-4}/835^{0.5176} = 0.0111 \times 10^{-4} \text{ W/m}\cdot\text{K}$ というようにして求めた)。Table 4.2-4 に近似曲線を求めた各照射条件の照射温度と、求めた炉内熱拡散率を示す。Fig. 4.2-8 に四種類のセラミックスの炉内熱拡散率の照射温度による変化を示す。

未照射試料の熱拡散率は Fig. 4.2.5, 4.2.5 に示したように温度が高くなるほど低下するが、照射時は高温ほど再結合半径が大きいため点欠陥濃度は低くなる。このバランスがほぼ釣り合うことにより、少なくとも 500 ~ 750 °C 程度の範囲ではほぼ一定の値を示すことが分かった。絶対値的には照射後の傾向と同じく、 $\text{AlN} < \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \beta\text{-SiC} < \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の順で高い値となった。詳しく見るとやや大きな照射後熱拡散率の照射温度依存性を持つ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN は温度が高いほど炉内熱拡散率は大きくなり、逆に照射後熱拡散率の照射温度依存性の小さい $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ の炉内熱拡散率は温度とともに若干低下した。

この推定した炉内熱拡散率の値に同条件での巨視的寸法変化から求めた密度と、未照射試料を用いて求めた照射温度での比熱の値(比熱も温度とともに変化する)を掛け合わせると各照射条件における炉内での熱伝導率を求めることができる。ただし、巨視的寸法変化は温度よりも照射量依存性が大きく、単純に各照射温度における熱伝導率を求ることはできず、照射温度と照射量の 2 変数での変化となる。また、T62 は試料の破損のため巨視的寸法変化が測定できていない。ここでは、スエリングの寄与をゼロとした場合の、各照射温度での熱伝導率を求めた。このグラフにスエリングの傾向

を加味すると各照射条件での真の熱伝導率を求められる。Table 4.2-4 に T52, T54, T58 の照射温度における炉内熱伝導率 $K(T_{irr})$ を示した。Fig. 4.2-9 に四種類のセラミックスの炉内熱拡散率の照射温度による変化を示す。比熱の上昇分があるため、照射温度が高いほどわずかに熱伝導率は高くなっている。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ はやや温度とともに熱拡散率は低下していたが、比熱が大きく上昇するため熱伝導率にすると温度とともに上昇する傾向を示した。ただし、いずれの試料も熱膨張のため密度が低下するため（700 °C では熱膨張率が最も大きい $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で ~1.5% 程度）その分熱伝導率は低下するが、全体の傾向としてはそれほど変化ないと考えられる。

Table 4.2-1 CMIR-5 照射セラミックスの高温での熱拡散率測定結果

(上段：熱拡散率 ($10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$), 下段：測定温度 (K)

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			AIN		
	T52	T54	T58	T52	T54	T58
室温 大気	0.0160	0.0187	0.0237	0.0130	0.0135	0.0167
室温 RP	0.0158	0.0186	0.0248	0.0117	0.0135	0.0152
室温 DP	0.0155	0.0189	0.0247	0.0115	0.0133	0.0152
200 °C	0.0135 464	0.0152 465	0.0196 460	0.0106 466	0.0120 462	0.0141 469
400 °C	0.0114 671	0.0125 669	0.0158 671	0.0089 671	0.0094 669	0.0122 672
600 °C	0.0103 871	0.0109 869	0.0140 869	0.0085 870	0.0090 870	0.0116 869
800 °C	0.0098 1060	0.0101 1060	0.0135 1060	0.0086 1061	0.0088 1060	0.0114 1059
昇温後室温大気中	0.0172	0.0197	0.0245	0.0138	0.0140	0.0175
800 °C 補正後	0.0091	0.0096	0.0131	0.0081	0.0085	0.0109

Temp	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$				$\beta\text{-SiC}$			
	未照射	T52	T54	T58	未照射	T52	T54	T58
室温 大気	0.2575	0.0318	0.0346	0.0359	0.3319	0.0284	0.0300	0.0296
室温 RP		0.0318	0.0368	0.0363	0.3410	0.0282	0.0301	0.0291
室温 DP	0.2580	0.0323	0.0371	0.0361		0.0281	0.0301	0.0293
200 °C	0.1943 444	0.0294 462	0.0308 482	0.0321 467	0.2631 441	0.0236 458	0.0241 467	0.0242 470
400 °C	0.1254 674	0.0258 672	0.0269 682	0.0280 670	0.1802 672	0.0195 687	0.0202 676	0.0206 671
600 °C	0.0950 885	0.0243 876	0.0252 876	0.0262 870	0.1436 879	0.0189 884	0.0190 873	0.0196 870
800 °C		0.0245 1069	0.0266 1066	0.0267 1060	0.1196 1068	0.0221 1070	0.0212 1062	0.0221 1060
昇温後室温大気中		0.0370	0.0436	0.0426		0.0353	0.0347	0.0355
800 °C 補正後		0.0211	0.0211	0.0225		0.0177	0.0182	0.0184

Table 4.2-2 CMIR-5 照射セラミックスの高温での熱伝導率

未照射		T52		T54		T58	
測定温度 K	熱伝導率 W/m·K	測定温度 K	熱伝導率 W/m·K	測定温度 K	熱伝導率 W/m·K	測定温度 K	熱伝導率 W/m·K
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$							
		298	4.91	298	5.72	298	7.28
		464	5.37	465	6.05	460	7.77
		671	5.11	669	5.60	671	7.09
		871	4.88	869	5.18	869	6.61
		1060	4.77	1060	4.95	1060	6.61
AIN							
		298	3.07	298	3.19	298	3.94
		466	3.31	462	3.72	469	4.40
		671	3.05	669	3.22	672	4.18
		870	3.08	870	3.25	869	4.19
		1061	3.22	1060	3.30	1059	4.27
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$							
298	61.06	298	7.53	298	8.20	298	8.52
444	52.67	462	8.11	482	8.62	467	8.88
674	40.80	672	8.38	682	8.78	670	9.08
885	35.58	876	9.04	876	9.39	870	9.72
		1069	10.11	1066	10.93	1060	10.96
$\beta\text{-SiC}$							
298	75.63	298	6.46	298	6.82	298	6.74
441	68.40	458	6.23	467	6.40	470	6.45
672	56.20	687	6.16	676	6.31	671	6.42
879	51.47	884	6.78	873	6.77	870	6.98
1068	47.30	1070	8.76	1062	8.35	1060	8.72

Table 4.2-3 高温熱拡散率温度依存性の $\alpha(T) = k/T^n$ 近似曲線フィッティングパラメーター

		T52	T54	T58	Cold
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$k/10^{-4}$	0.1500	0.3608	0.4533	
	n	0.3969	0.5176	0.5125	
AlN	$k/10^{-4}$	0.0597	0.1111	0.0698	
	n	0.2874	0.3712	0.2654	
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$k/10^{-4}$	0.1925	0.3684	0.2510	37.909
	n	0.3097	0.4024	0.3383	0.8745
$\beta\text{-SiC}$	$k/10^{-4}$	0.2297	0.3168	0.2470	33.217
	n	0.3707	0.4163	0.3762	0.8018

Table 4.2-4 $\alpha(T) = k/T^n$ 近似曲線から求めた照射時熱拡散率 $\alpha(T_{irr})$ と熱伝導率 $K(T_{irr})$

	T52	T54	T58
照射温度 T_{irr} (K)	775	835	1039
熱拡散率 $\alpha(T_{irr})$ ($10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$)			
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.0107	0.0111	0.0129
AlN	0.0088	0.0091	0.0110
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	0.0245	0.0246	0.0239
$\beta\text{-SiC}$	0.0195	0.0192	0.0181
熱伝導率 $K(T_{irr})$ (W/m·K)			
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.9583	5.2157	6.2764
AlN	3.1113	3.2722	4.1253
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	8.5549	8.9214	9.7451
$\beta\text{-SiC}$	6.5359	6.7101	7.0822

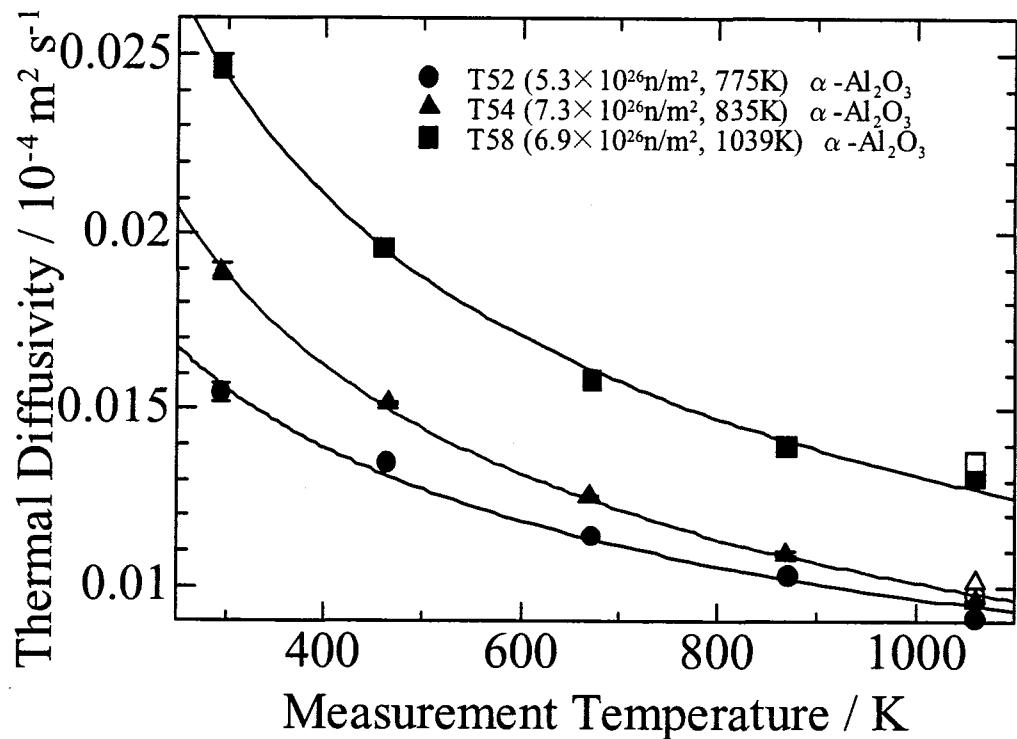


Fig. 4.2-1 CMIR-5 照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热拡散率の測定温度による変化。800 °C での測定後、室温・大気中で測定を行い回復分の補正を行っている。補正前の値は白抜きの記号で示した。

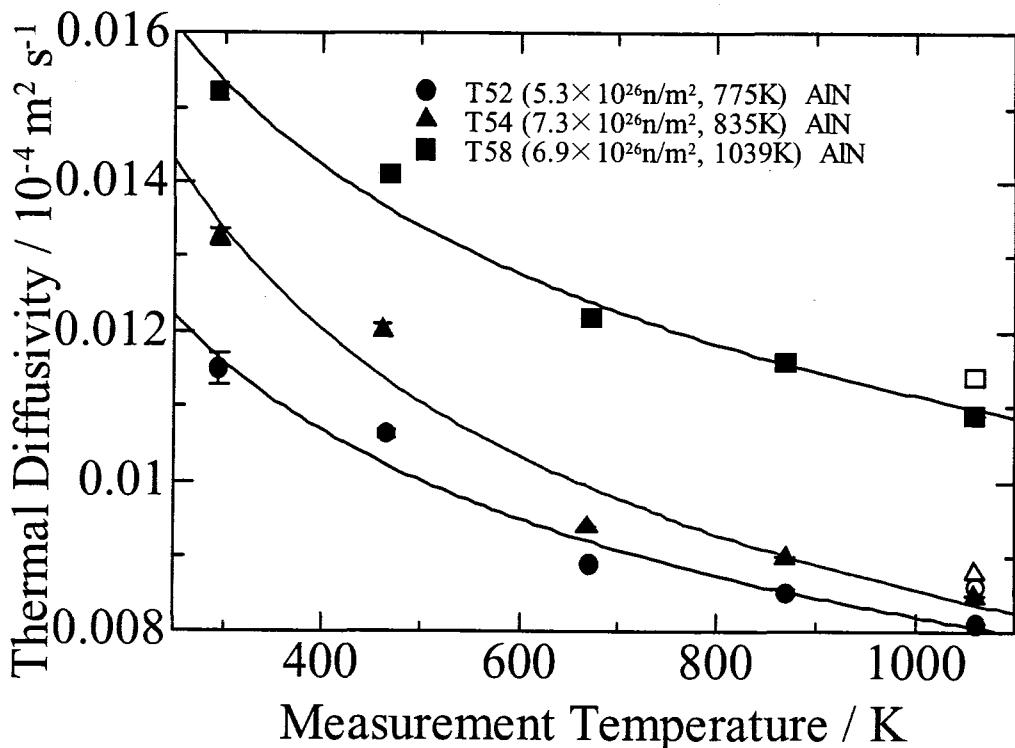


Fig. 4.2-2 CMIR-5 照射 AlN 热拡散率の測定温度による変化。800 °C での測定後、室温・大気中で測定を行い回復分の補正を行っている。補正前の値は白抜きの記号で示した。

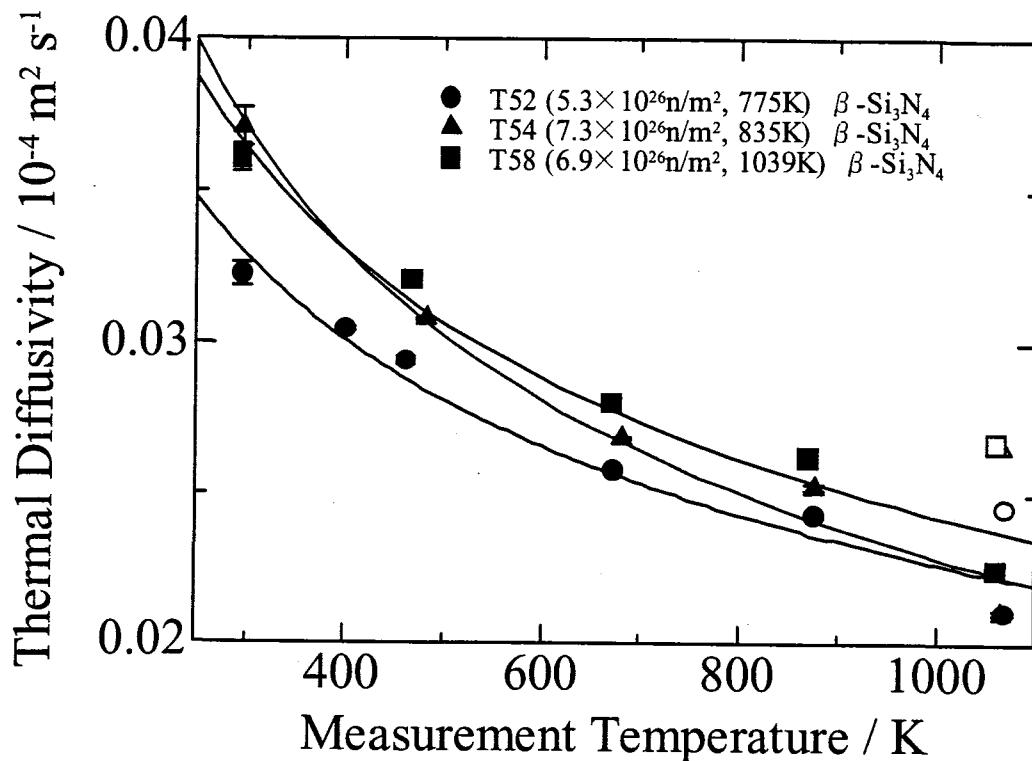


Fig. 4.2-3 CMIR-5 照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 热拡散率の測定温度による変化。800 °C での測定後、室温・大気中で測定を行い回復分の補正を行っている。補正前の値は白抜きの記号で示した。

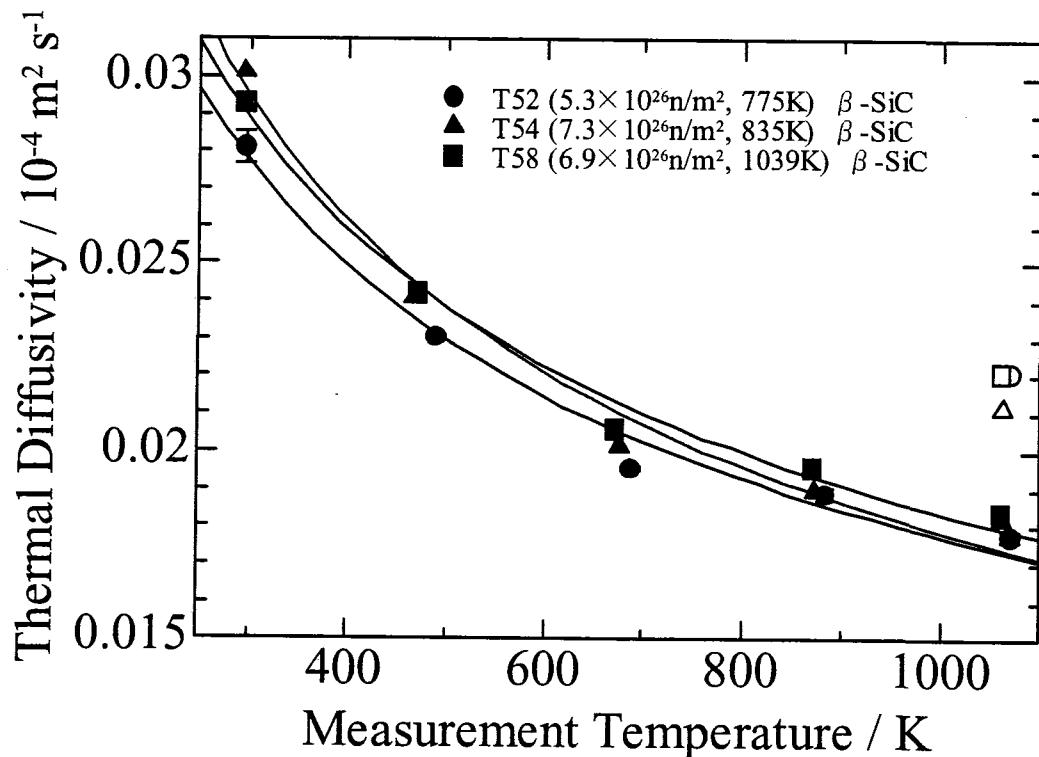
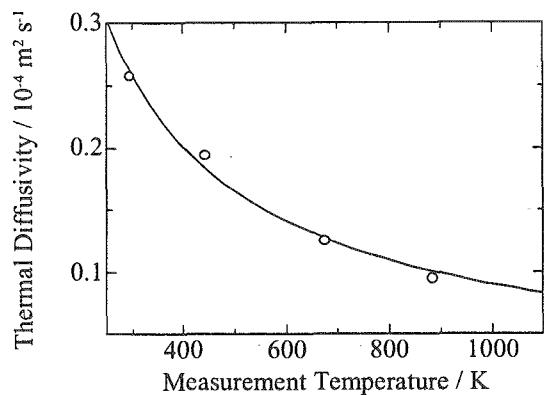
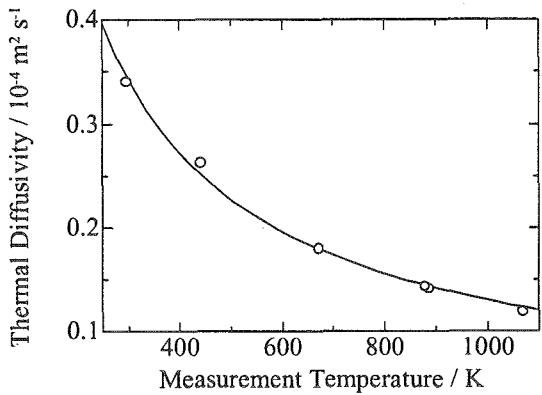


Fig. 4.2-4 CMIR-5 照射 $\beta\text{-SiC}$ 热拡散率の測定温度による変化。800 °C での測定後、室温・大気中で測定を行い回復分の補正を行っている。補正前の値は白抜きの記号で示した。

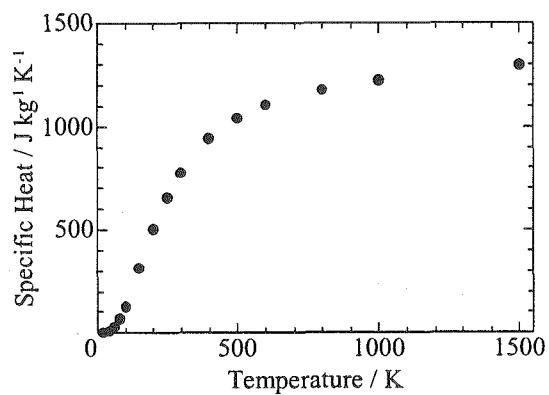


(a) 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

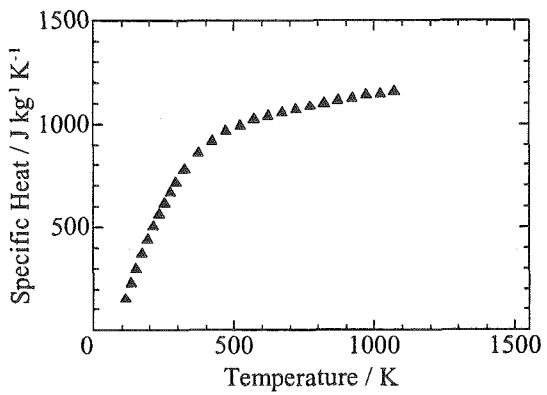


(b) 未照射 $\beta\text{-SiC}$

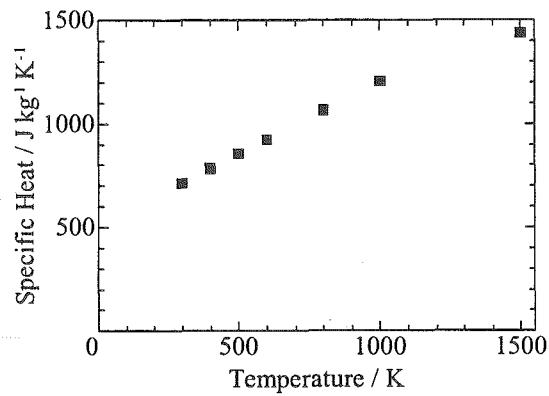
Fig. 4.2-5 未照射試料の熱拡散率の測定温度による変化



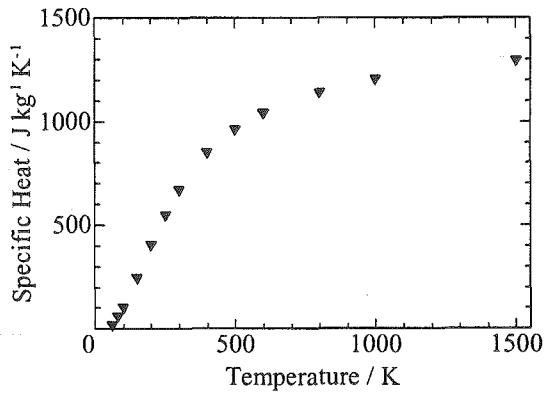
(a) 未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の比熱の温度変化



(b) 未照射 AlN の比熱の温度変化



(c) 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の比熱の温度変化



(d) 未照射 $\beta\text{-SiC}$ の比熱の温度変化

Fig. 4.2-6 文献値から求めた未照射セラミックスの比熱の温度変化

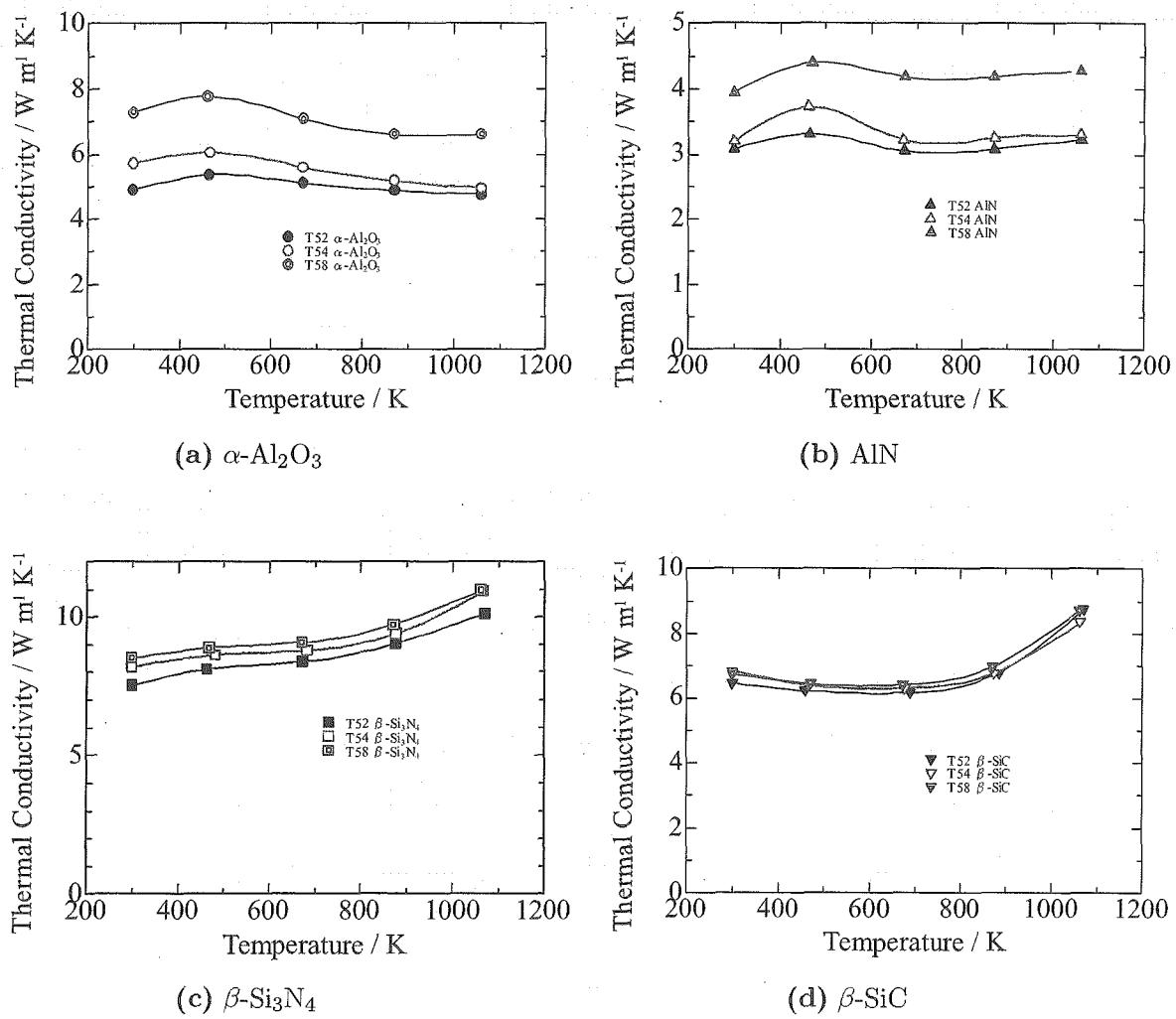


Fig. 4.2-7 CMIR-5 で照射したセラミックスの高温における熱伝導率

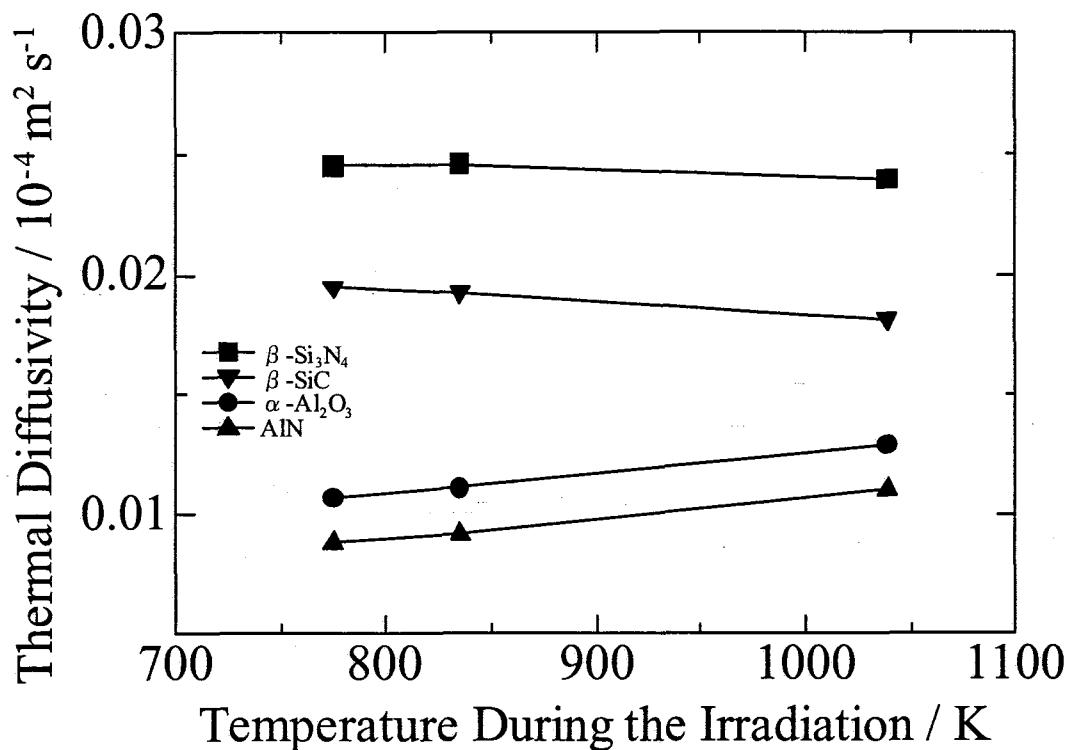


Fig. 4.2-8 4種類のセラミックスの $\alpha(T) = k/T^n$ 近似曲線から求めた炉内熱拡散率 $\alpha(T_{irr})$ の照射温度による変化

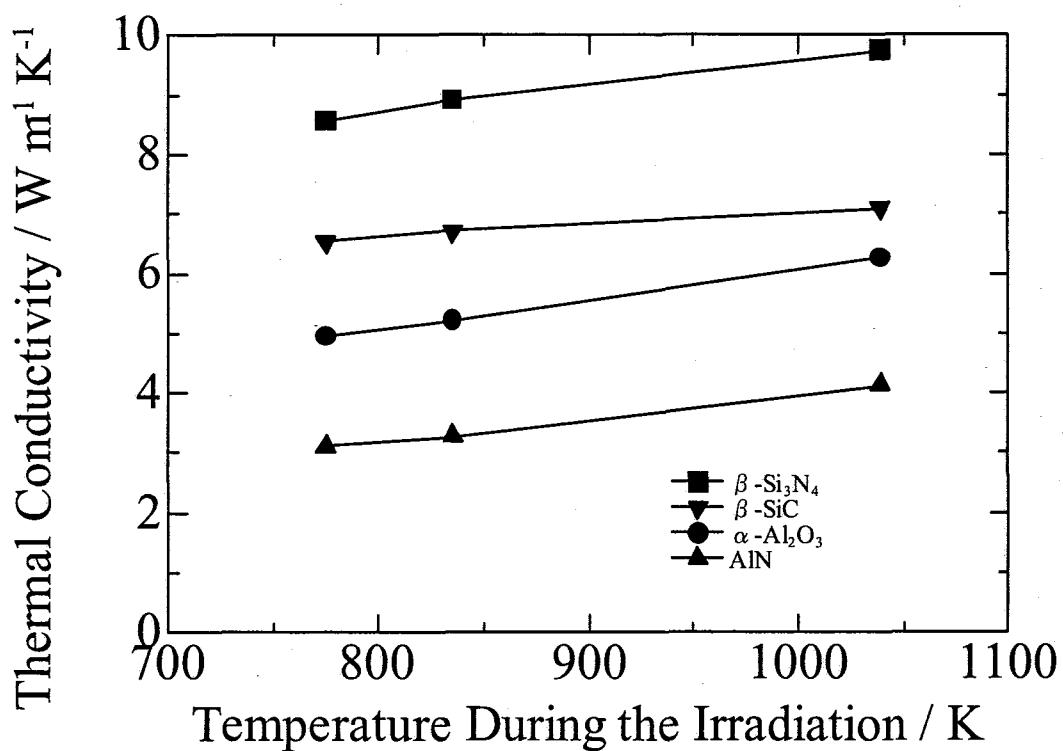


Fig. 4.2-9 4種類のセラミックスの炉内熱拡散率から求めた炉内熱伝導率の照射温度による変化

4.3 热拡散率からの欠陥分布推定

热拡散率 α (m^2/s) は $\alpha = \frac{1}{3}v\ell$ (v : フォノンの平均速度 (m/s), ℓ : フォノンの平均自由行程 (m)) で表され, さらに照射された試料中では $\frac{1}{\ell_I} = \frac{1}{\ell_0} + \frac{1}{\ell_d}$ と平均自由行程が変化する。ここで ℓ_I は照射後のフォノンの平均自由行程, ℓ_0 は未照射試料中のフォノンの平均自由行程, ℓ_d は照射により導入された欠陥によるフォノン散乱の平均自由行程で, 欠陥の間の平均距離に相当すると考えられる。また, フォノンの平均速度は照射によりほとんど変化しないと報告されている [24]。これらの式から, $\ell_d = \frac{3\alpha_I\alpha_0}{\alpha_0 - \alpha_I} \cdot \frac{1}{v}$ として, 未照射試料の熱拡散率の測定値 α_0 と 照射後試料の熱拡散率の測定値 α_I から照射により導入された欠陥の寄与分を求めることができる。

ここで材料中の音速 v はヤング率と密度から $v = \sqrt{E/\rho}$ で求められ, セラミックスの一般的な文献値からフォノンの平均速度 $v = 1.006$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 0.9696 (AlN), 0.9436 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), 1.139 ($\beta\text{-SiC}$) (10^4 m/s) として, ℓ_I と ℓ_d を算出した結果を Table. 4.3-1 に示す。

この値は, 巨視的スエリングから求められる平均の格子間距離の変化 $(\frac{\delta V}{V_0} \cdot \frac{1}{N})^{1/3}$ ($\frac{\delta V}{V_0}$: 体積スエリング, N : 原子密度 (atom/m^3)) の二倍程度の値であることが $\beta\text{-SiC}$ について報告されている [24]。実測された巨視的寸法変化から体積スエリングを求め, 平均格子間距離の変化量を算出した結果を Table. 4.3-2 に示す。上記 $\beta\text{-SiC}$ での話は点欠陥中心の欠陥導入形態である照射量での話であり, ボイドやバブル, 粒界クラックなどが生じるとマクロなスエリングが個々の欠陥の寄与以上に大きくなるためそれが生じると考えられる。

ここで, 各材料の未照射での格子定数は

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
$a = b$ (nm)	0.4758	0.3114	0.7604	0.4359
c (nm)	1.299	0.4979	0.2908	= a

となっている。 ℓ_d の飽和値と a 軸長に相関関係があるように思われるが, 本質的なものであるかどうかは今後さらなる検討を要する。

Table 4.3-1 照射後のフォノンの平均自由行程 ℓ_I と照射による寄与分 ℓ_d

ID	照射量 ($10^{26} \text{n}/\text{m}^2$)	照射温度 (°C)	ℓ_I (nm) (未照射では ℓ_0)				ℓ_d (nm)			
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
未照射 (3mmφ)			2.29	19.06	8.16	8.79				
T51	2.8	502	0.55	0.65	1.21	0.81	0.73	0.67	1.42	0.89
T52	5.3	502	0.48	0.40	1.01	0.75	0.60	0.41	1.15	0.82
T53	3.9	591	0.58	0.42	1.24	0.82	0.79	0.43	1.46	0.90
T54	7.3	562	0.56	0.42	1.10	0.79	0.74	0.43	1.27	0.87
T55	4.2	731	0.85	0.52	1.51	0.92	1.36	0.54	1.86	1.03
T56	8.0	677	0.84	0.56	1.30	0.83	1.34	0.58	1.55	0.91
T57	3.7	738	0.86	0.54	1.54	0.95	1.37	0.55	1.89	1.06
T58	6.9	766	0.71	0.52	1.14	0.78	1.02	0.53	1.33	0.86
未照射 (10mmφ)			3.52	30.66	7.95	10.80				
T71	0.5	373	—	1.02	1.27	1.25	—	1.06	1.51	1.42
T72	1.4	395	0.92	0.69	1.52	1.28	1.25	0.71	1.88	1.46
T73	0.4	580	1.23	1.29	2.28	1.46	1.90	1.35	3.20	1.69

Table 4.3-2 巨視的寸法変化から求めた体積スエリングと平均の格子間距離の変化

ID	照射量 ($10^{26} \text{n}/\text{m}^2$)	照射温度 (°C)	体積スエリング (%)				平均格子間距離の変化 (nm)			
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	AlN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$
T61	2.8	502	3.367	6.121	1.256	0.580	0.633	0.555	0.927	1.215
T63	3.9	591	5.405	5.871	1.202	1.069	0.541	0.563	0.940	0.991
T64	7.3	562	7.973	6.872	0.915	1.196	0.475	0.534	1.030	0.955
T65	4.2	731	6.934	6.121	1.341	0.689	0.498	0.555	0.907	1.147
T67	3.7	738	5.996	5.436	1.057	0.484	0.522	0.578	0.982	1.291
T68	6.9	766	7.060	7.060	1.614	0.912	0.495	0.529	0.852	1.045

4.4 アニールに伴う回復挙動

中性子照射したセラミックス試料のアニール後の熱拡散率を測定した。測定結果の詳細は付録 B に収録した。T5x 3 mm ϕ 円板試料と T7x 10 mm ϕ 円板試料は未照射試料での測定から形状補正定数の見直しが必要であるが、ここではそのままの値で載せた。T5x と T7x の形状の異なる試料の比較を行うことができるよう、未照射の値で照射後の測定値を規格化した値 (α_{irr}/α_0) の表を Table B.2-2, B.2-4, B.2-6, B.2-8 に示す。

Fig. 4.4-1～4.4-4 に中性子照射したセラミックス試料のアニールによる熱拡散率の回復挙動を材料ごとにまとめた。

Fig. 4.4-5～4.4-8 にそれぞれの材料ごとに、各照射条件での回復挙動を個別に示した。アニール温度をいくつかの範囲に区切り、一次もしくは二次関数でフィッティングを行い実線で示した。

4.4.1 α -Al₂O₃

700～800 °C から二次関数的に回復し、1050～1200 °C 以降直線的に回復した。二次関数的回復が始まる第一の転移温度は照射温度が高くなるほど高温側にシフトしていた。しかし直線的な回復に変化する第二の転移温度は照射温度順になってはおらず、1150 °C 前後でばらついていた。

4.4.2 AlN

T5x の試料の熱拡散率は、600～900 °C から二次的に緩やかに回復し、1050～1200 °C で別の傾きの大きい二次曲線に従って急速に回復した。T72, T73 は低温ではほぼフラットで回復を示さないが、1000 °C 程度から二次曲線に従って急速に回復し、他の試料と比較して大きな熱拡散率の回復を示した。しかし照射前の値と比べ、T5x の高温・高照射量の試料では 20% 程度までしか回復しておらず、最も照射量の小さい T73 でも 40% 程度までの回復であった。回復の始まる温度については、T5x の試料の第一転移温度について見ると、照射温度の高い試料の方がむしろ低い温度から回復が始まっている。第二転移温度については特に傾向は見られなかった。

T72 については 1050 °C からの二次的な回復の前に、若干照射直後よりも熱拡散率の低下が見られる。T71 は他の試料と大きく挙動が異なっており、1100 °C で二次曲線から直線に変化しており、回復の傾きが転移前よりも小さくなっている。このため同じ低温・低照射量での照射の T72, T73 よりも 1500 °C までアニール後の熱拡散率の回復は小さい。

4.4.3 β -Si₃N₄

T71 を除く試料の熱拡散率は 450 °C 前後から直線的に回復し、700～800 °C で別のやや傾きの大きい直線に従い、1000 °C で非常にはっきりとした変化を示した。1000～1100 °C の間でほぼ完全に回復が停止しており、その後二次曲線に従って回復した。第一の転移温度と第二の転移温度は照射条件により若干の差が見られるが、1000 °C での転移はどの照射条件でも変化がなかった。

T71 の試料に関しては 400 °C から 950 °C まで直線的に回復後、1300 °C まで緩やかな二次曲線に従い回復した後、急速に照射前の 90% 程度まで回復した。これは T71 のみが点欠陥中心の損傷形態である事と関連していると考えられる。

2003 年に行われたセラミックスの国際会議 PacRim5 での発表の際に 1500 °C までアニールした時点での熱拡散率と照射条件について議論を行ったが、1400 °C までのアニールでは概ね照射量の順になっているが、 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の T51 がやや低い値に留まり、 $3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の T57 が高い値を示している。しかし回復曲線の傾きがやや T51 の方が高いため 1500 °C では入れ替わる可能性がある。

4.4.4 β -SiC

熱拡散率の回復挙動のうち、400 ~ 1100 °C の間の挙動については 700 °C 程度で傾きの変わる二本の直線と捉える解釈と、緩やかな二次曲線と捉える解釈の二通りがある。全体の傾向が類似している β -Si₃N₄ では明らかに傾きの異なる二本の直線となっていたが、同じ β -SiC の T7x では緩やかな二次曲線となっている。

T5x の試料の熱拡散率は 1000 °C で比較的はっきりとした転移を示し、それ以降二次的に回復する。T73 ではこの転移点が 1150 °C 程度とやや高温にシフトしている。T71 は他と挙動が大きく異なり、1150 °C から二次曲線的に回復しているが、他の試料とは曲線の向きが逆で上に凸となっている。1500 °C までのアニールでほぼ完全に回復しているため、残っている点欠陥量が少なくなったためであると考えられる。

第一転移温度は照射温度に関わりなく 450 °C 前後であり、多くの試料でこの温度は照射温度よりも低い。第 3.2 節で考察したとおり、降温過程で欠陥が導入されている可能性がある。

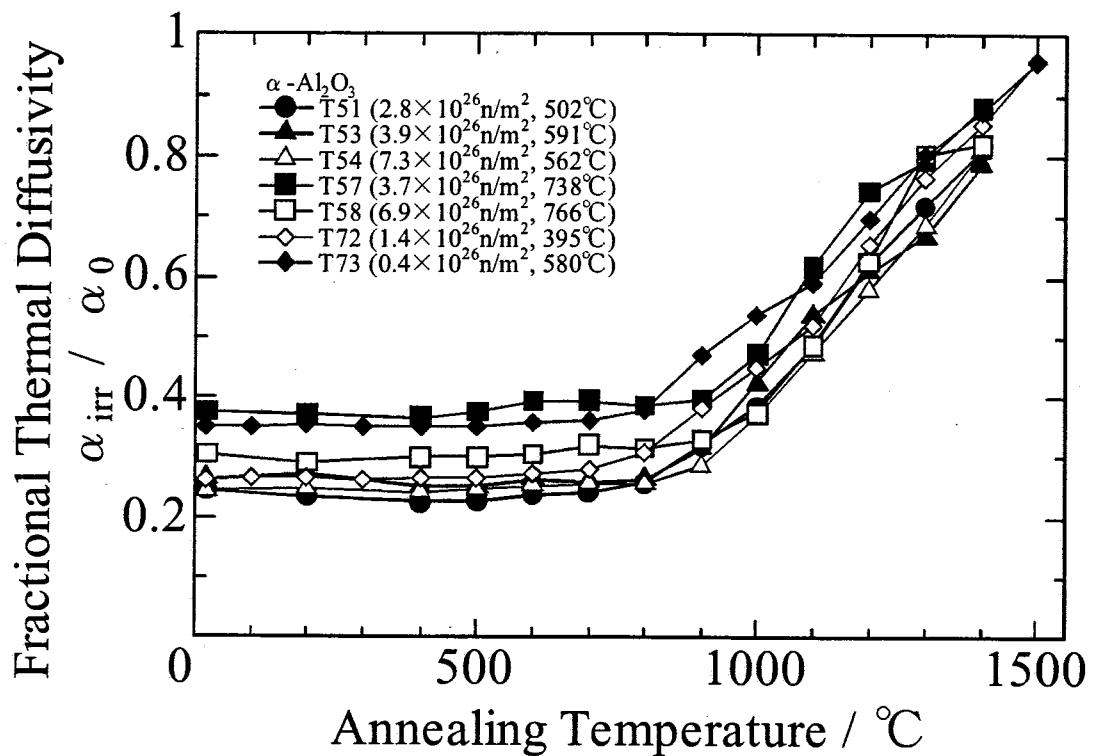
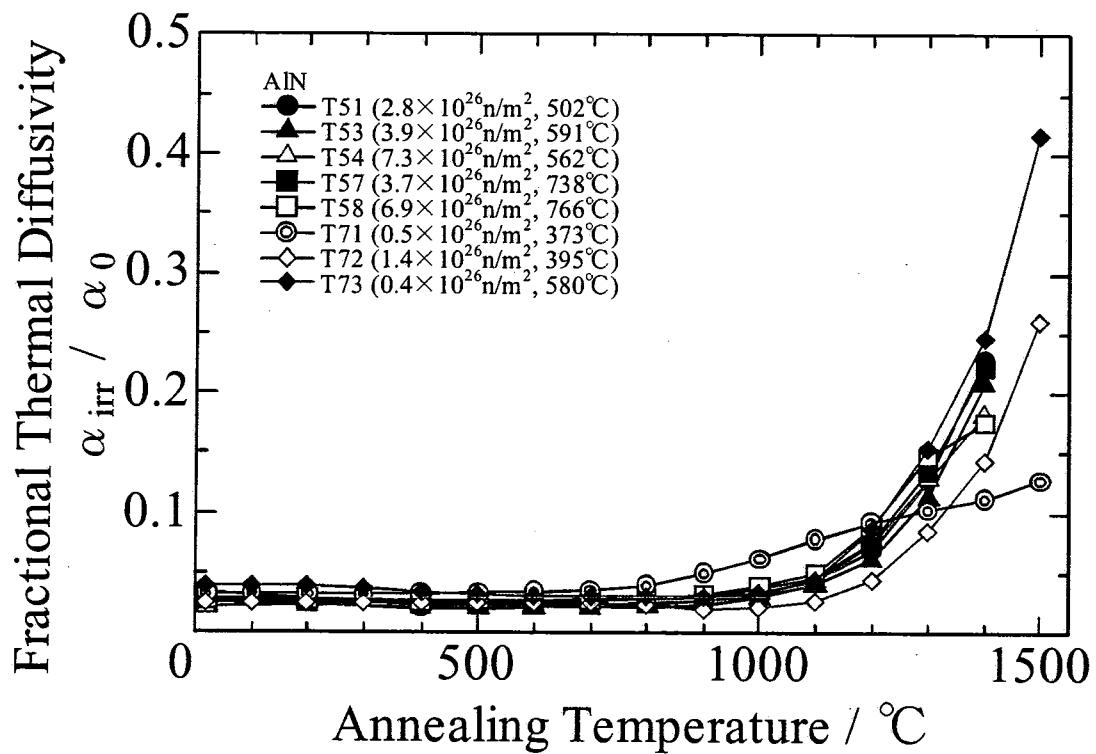
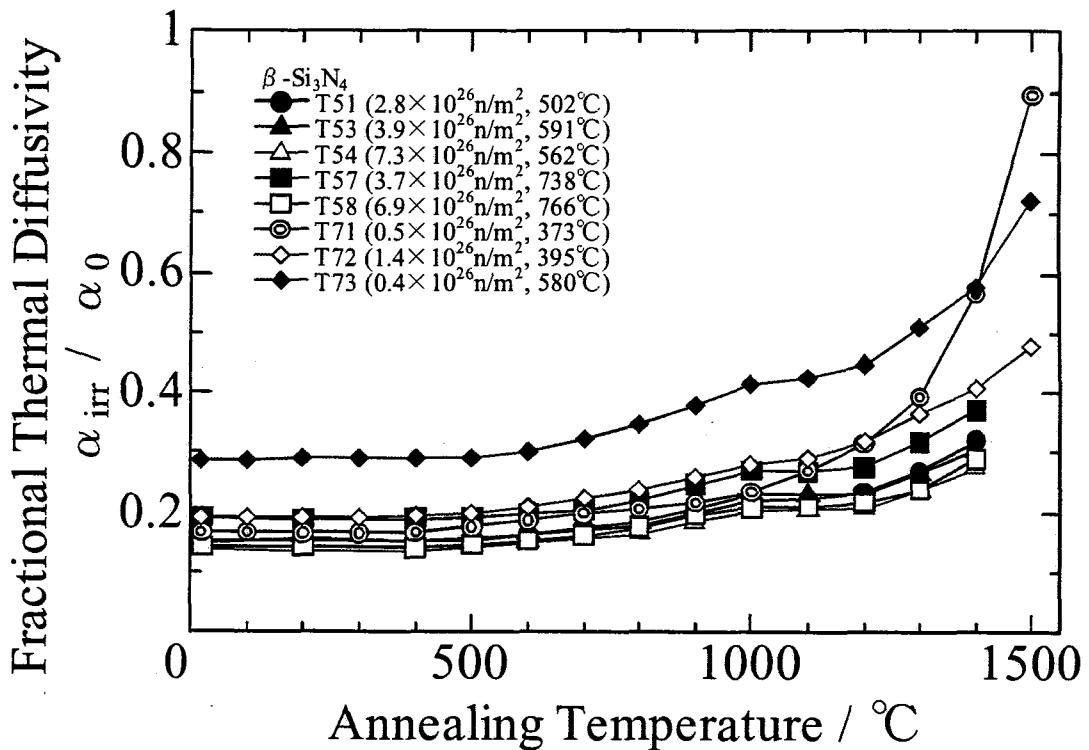
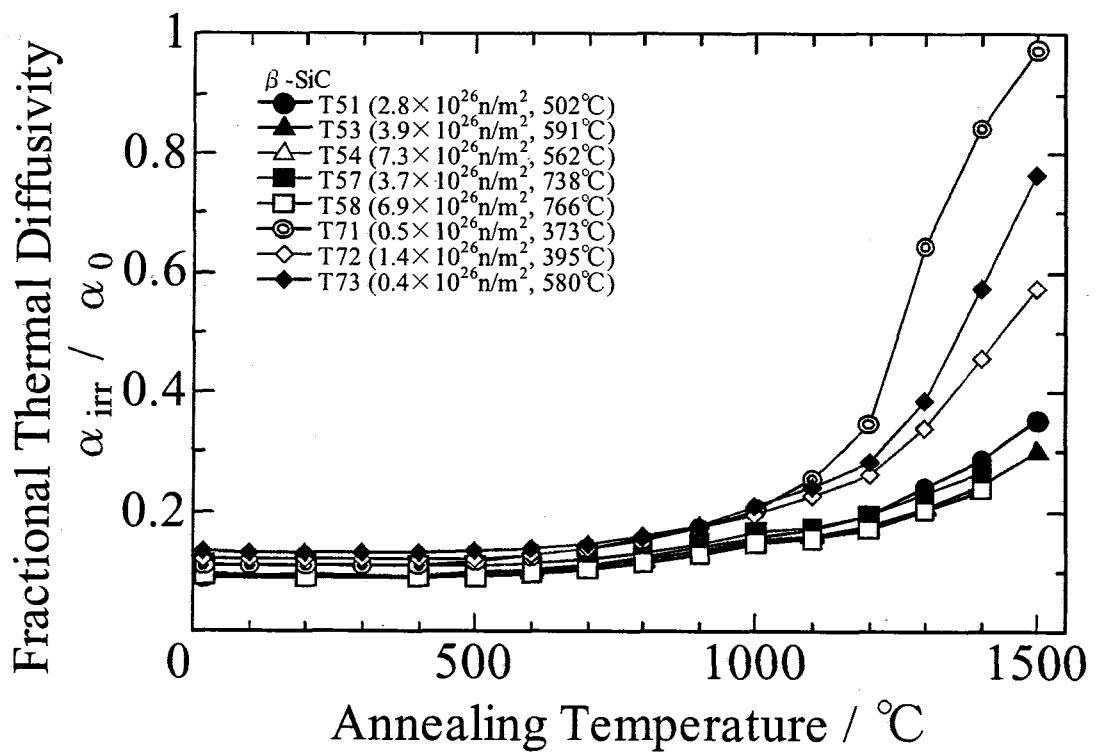
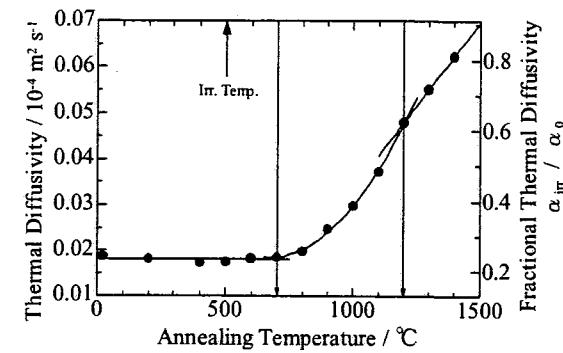
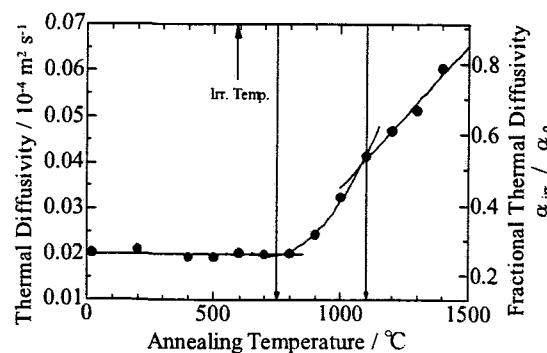
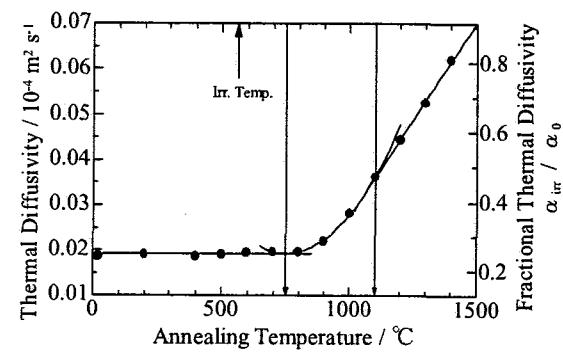
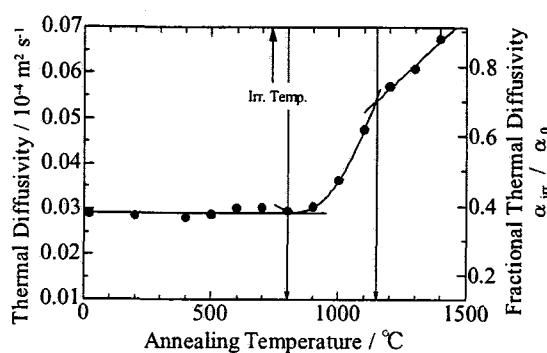
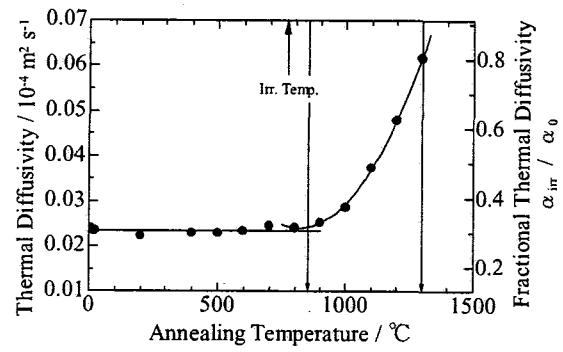
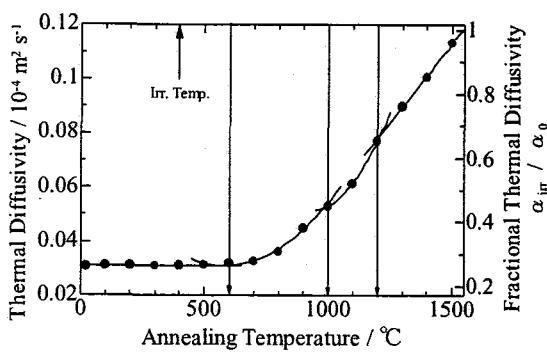
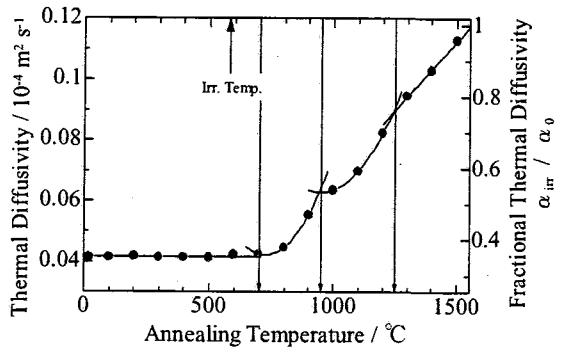
Fig. 4.4-1 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動

Fig. 4.4-2 中性子照射した AlN のアニールによる熱拡散率の回復挙動

Fig. 4.4-3 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動Fig. 4.4-4 中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) T51 ($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502 °C)(b) T53 ($3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591 °C)(c) T54 ($7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 562 °C)(d) T57 ($3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 738 °C)(e) T58 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °C)(f) T72 ($1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 395 °C)(g) T73 ($0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 580 °C)Fig. 4.4-5 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動

— AlN —

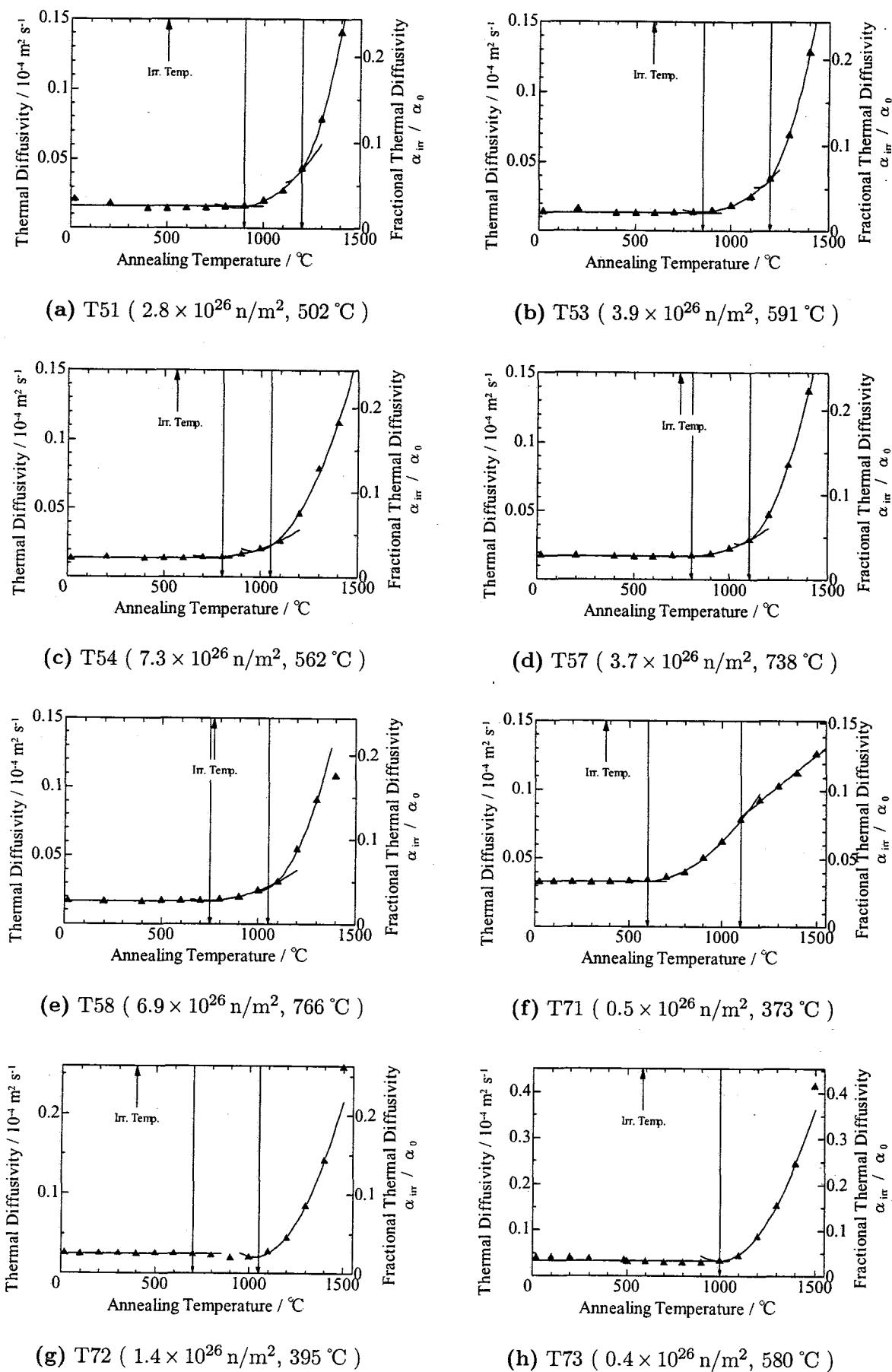
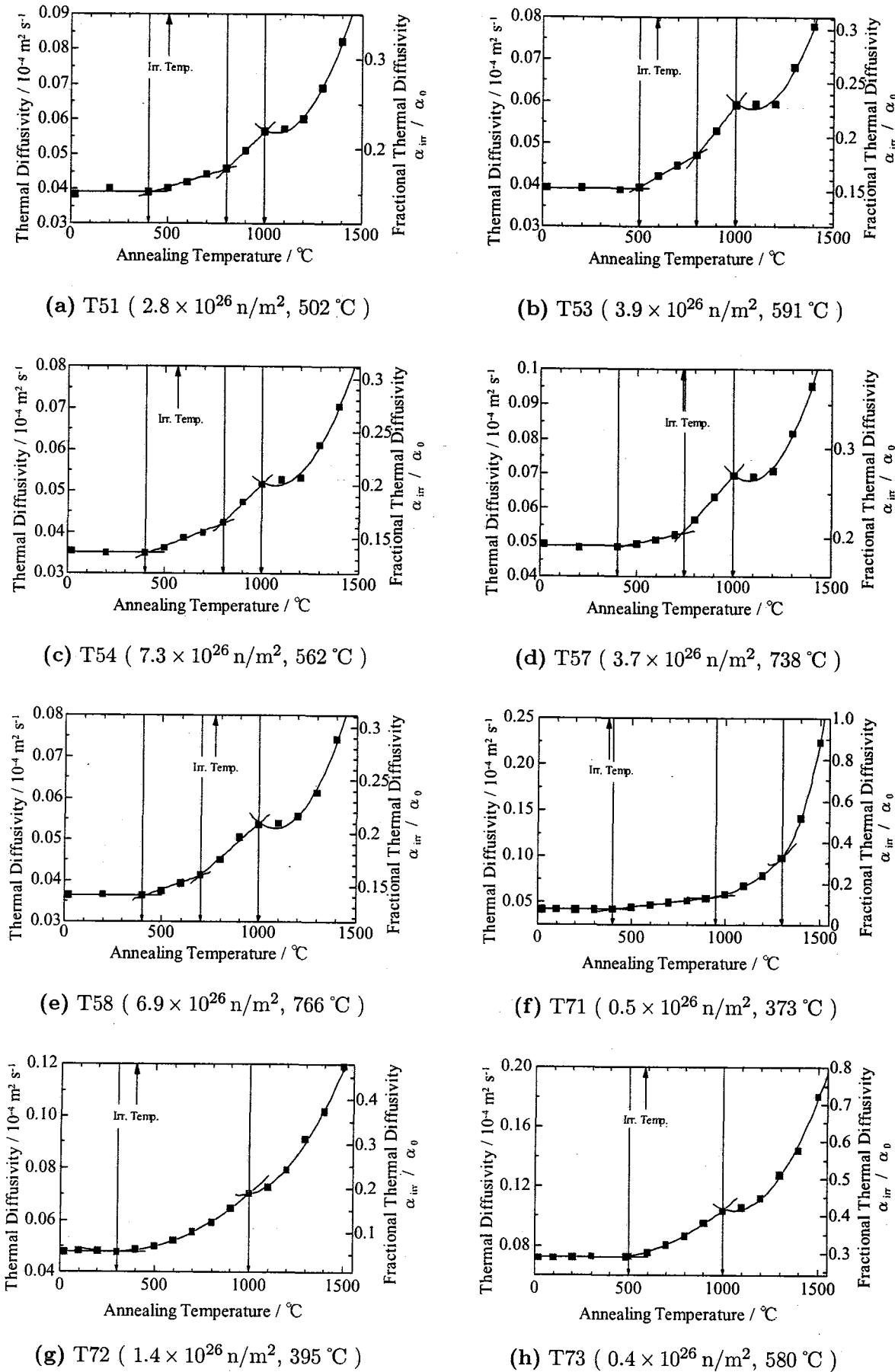
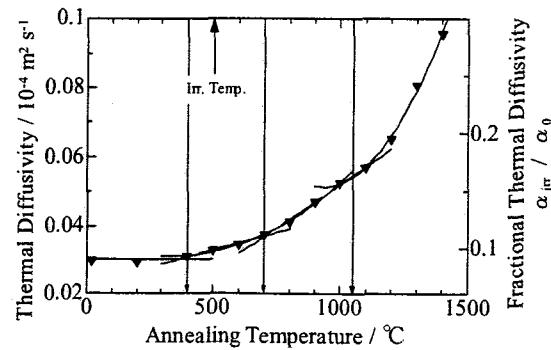
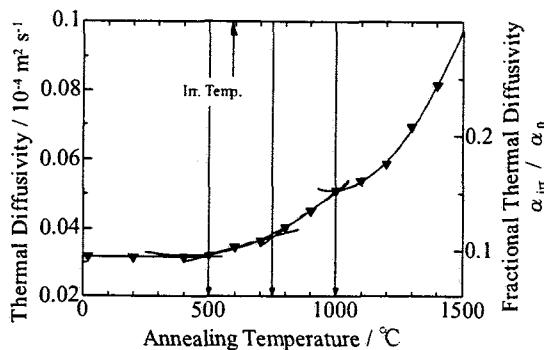
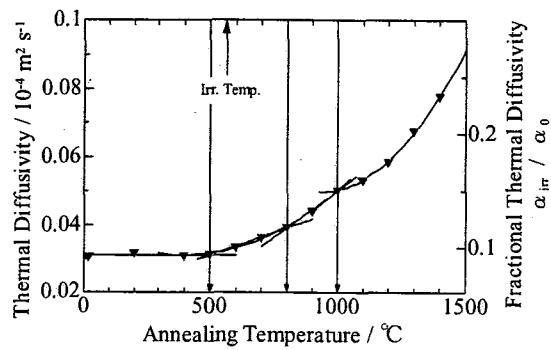
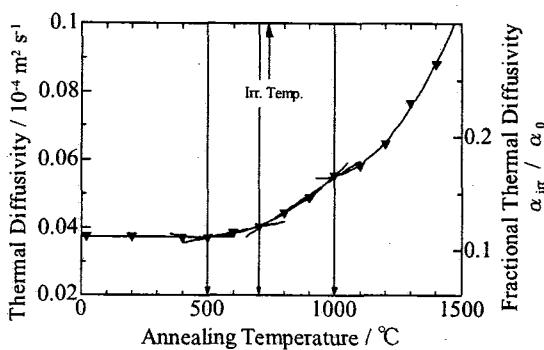
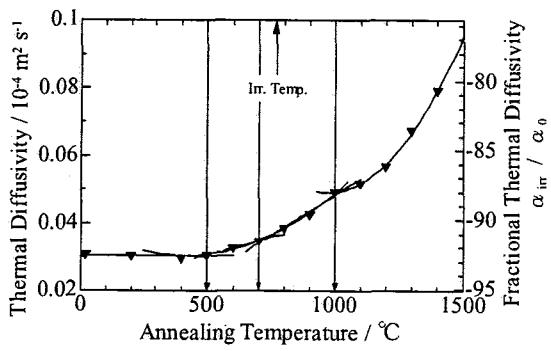
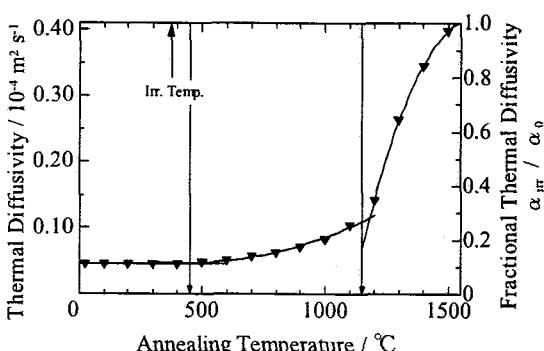
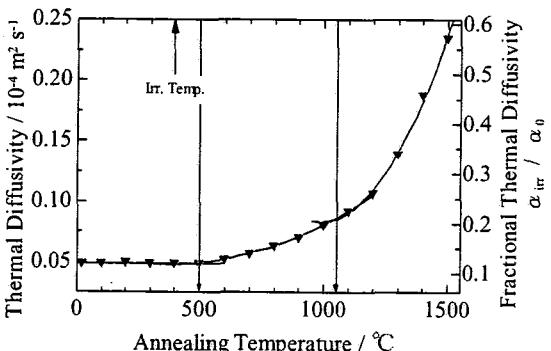
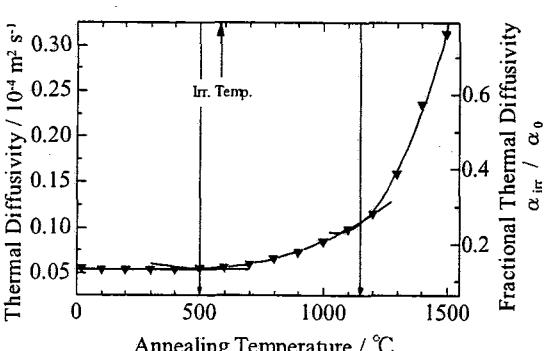


Fig. 4.4-6 中性子照射した AlN のアニールによる熱拡散率の回復挙動

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Fig. 4.4-7 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動

$\beta\text{-SiC}$ (a) T51 ($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502 °C)(b) T53 ($3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591 °C)(c) T54 ($7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 562 °C)(d) T57 ($3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 738 °C)(e) T58 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °C)(f) T71 ($0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 373 °C)(g) T72 ($1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 395 °C)(h) T73 ($0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 580 °C)Fig. 4.4-8 中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ のアニールによる熱拡散率の回復挙動

4.5 スエリングと熱拡散率回復挙動の相関

同条件で照射を行った T6x 試料のスエリングの回復挙動を同一グラフに載せ、比較を行った。Fig. 4.5-1～4.5-5 に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fig. 4.5-6～4.5-9 に AlN, Fig. 4.5-10～4.5-14 に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Fig. 4.5-15～4.5-19 に $\beta\text{-SiC}$ のグラフを示す。T7x の試料については対応するスエリングの回復挙動が測定されていないため、示すことができない。10 mm ϕ の円板試料を切断して照射後からの回復挙動を測定することは可能であるため、将来的な課題としたい。また、T63 の AlN についてはスエリング測定途中で試料が折れてしまったため測定できていない。T65 についてのスエリングの測定は行っているが、熱拡散率の回復測定は行っていない。T62, T66 については照射中のキャップセル破損によるナトリウム侵入のため、試料が損傷しておりスエリング測定を行うことができない。T52, T55, T56 の円板試料はまだ使用していない試料があるため今後測定を行うことは可能である。

4.5.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

非常によいスエリングと熱拡散率の回復挙動の一一致を見た。両者ともに 700～800 °C から二次関数的に回復し、1050～1200 °C 以降は直線的に回復した。T51 と T61 とで二次から一次への転移点がずれておりスエリングの方が低温で一次に転移している以外は、ほぼ完全に両者の挙動は一致している。第一転移温度が照射温度順に高くなる傾向も一致している。

4.5.2 AlN

T61, T64 で見られるスエリングの 400～1000 °C までの直線的な回復（T67 でも 900～1100 °C 程度まで若干直線的回復が見られる）が熱拡散率では見られず、600～900 °C から二次的に回復し、1050～1200 °C で別の傾きの大きい二次曲線に従って急速に回復した。スエリングは 1200～1300 °C で二次曲線から直線へと変化したが、この変化は熱拡散率には見られなかった（T58 については一度しか測定を行っておらず、再測定による確認を行っていないため、測定上のエラーである可能性がある）。

4.5.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

これまで $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のスエリングの挙動は 1200 °C まで回復せずにバブルの生成のためと考えられる 1300 °C での若干の膨張の後熱分解による長さ変化のみが着目されていたが、熱拡散率の挙動と対比すると、450 °C 前後から 1100 °C 程度までスエリングも直線的に回復している傾向が明らかとなつた。T5x 試料の熱拡散率は 450 °C 前後から直線的に回復するが、700～800 °C で別のやや傾きの大きい直線に従い、1000 °C で非常にはっきりとした変化を示し、その後二次曲線に従って回復した。スエリングの回復も 700 °C 付近で若干ブレが見られるが、誤差範囲の限界に近い測定であるため明確には捉えられなかった。

熱拡散率の回復曲線は 1000 °C で明確な変化を示したが、スエリングの、バブルの生成によるものと思われる膨張は 1300 °C 前後がピークで、やや温度差が存在する。しかし直線的回復からの転移点自体は 1100 °C 前後で、若干の差であり両者には相関があると考えられ、空孔の移動がこの温度付近で始まっていると考えられる。

4.5.4 β -SiC

熱拡散率の回復挙動のうち、400～1100 °C の間の挙動について 700 °C 程度で傾きの変わる二本の直線と捉える解釈と、緩やかな二次曲線と捉える解釈の二通りがあり、全体の傾向が類似している β -Si₃N₄ では明らかに傾きの異なる二本の直線となっていたが、同じ β -SiC の T7x では緩やかな二次曲線となっている。スエリングの回復は一般的には照射温度から直線的に回復するとされてきたが、T61 を除いていずれも回復挙動が途中で変化した。T61 は 450 °C 程度から 1500 °C までほぼ直線的に、完全に回復した。T63 では 500 °C から直線的に回復し、1150 °C で傾きの小さい別の直線に変化した。T64, T67, T68 では 400～500 °C から直線的に回復し、700～900 °C で転移して二次曲線となる、二段階の変化となっている。熱拡散率についても三つの条件の試料については二段階の回復と捉えるのが自然であると考えられる。逆に T61 及び T63 ではこの区間では転移点無しに直線的にスエリングが回復しており、この照射条件では熱拡散率もなめらかに二次的な回復をしていると捉えられる。

T5x の試料の熱拡散率は 1000 °C で比較的はっきりとした転移を示し、それ以降二次的に回復する。スエリングについても二回目の転移が存在するが転移の温度は 700～1150 °C と大きな幅が存在する（ほぼ一様な直線的に回復する T61 についても、1000 °C 付近でやや直線から外れている）。

スエリングも熱拡散率も回復の第一ステージは照射温度に関わりなく 450 °C 前後で始まっている。多くの試料でこの温度は照射温度よりも低い。第 3.2 節で考察したとおり、降温過程で欠陥が導入されている可能性がある。

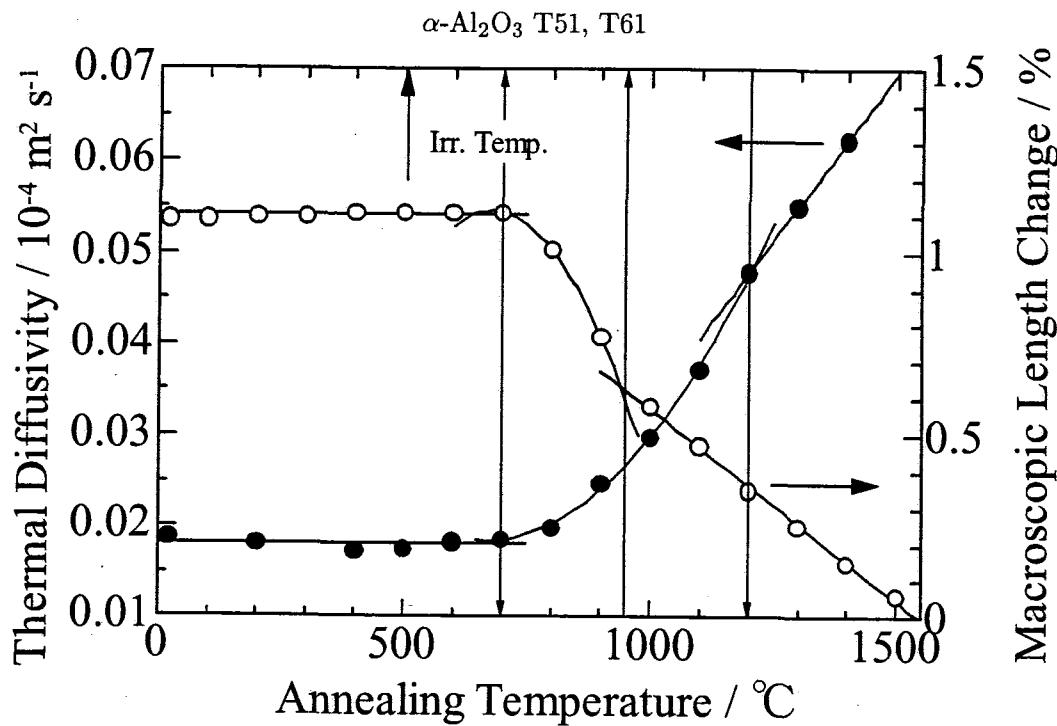


Fig. 4.5-1 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T51 及び T61 ($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502°C)

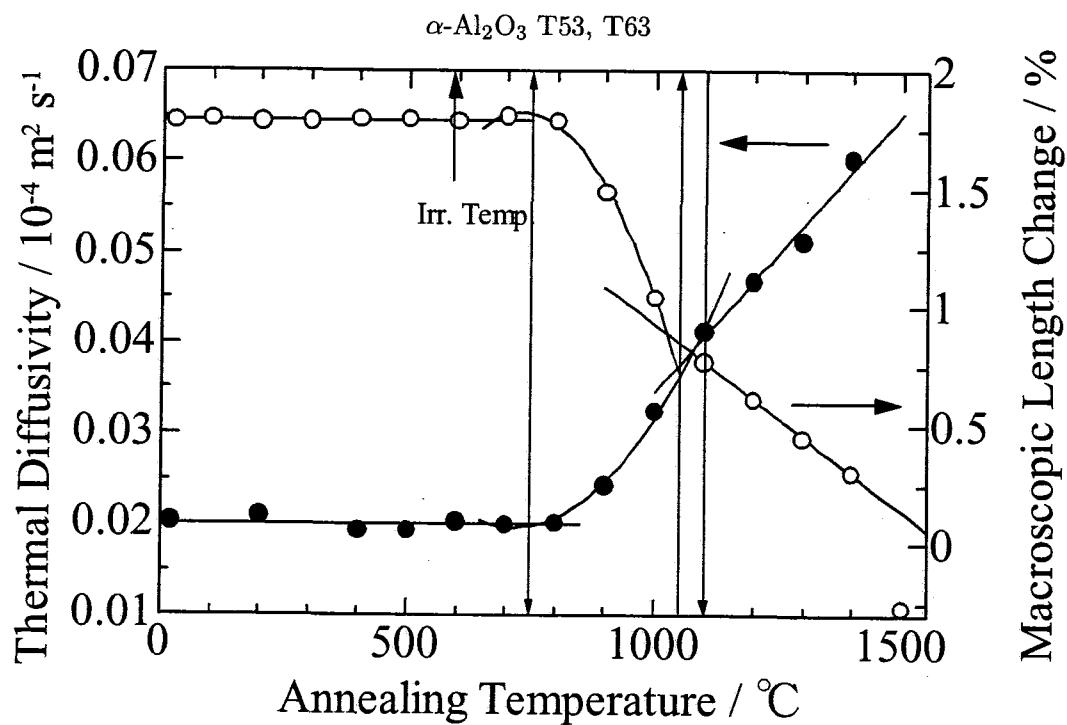


Fig. 4.5-2 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T53 及び T63 ($3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591°C)

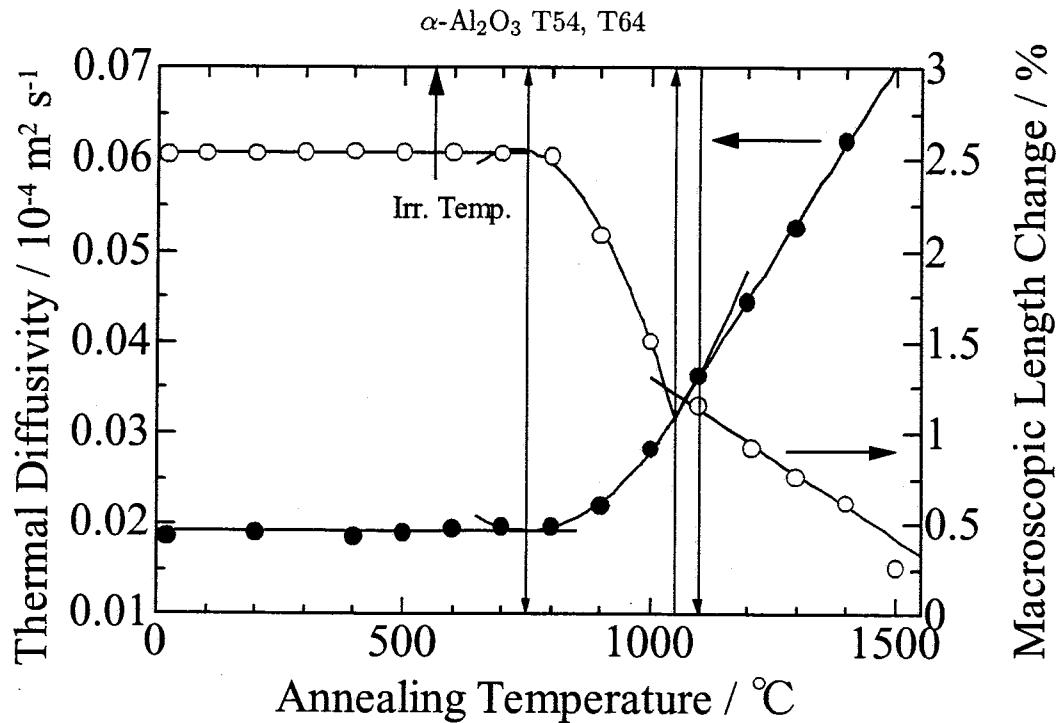


Fig. 4.5-3 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T54 及び T64 ($7.3 \times 10^{26} \text{n/m}^2$, 562°C)

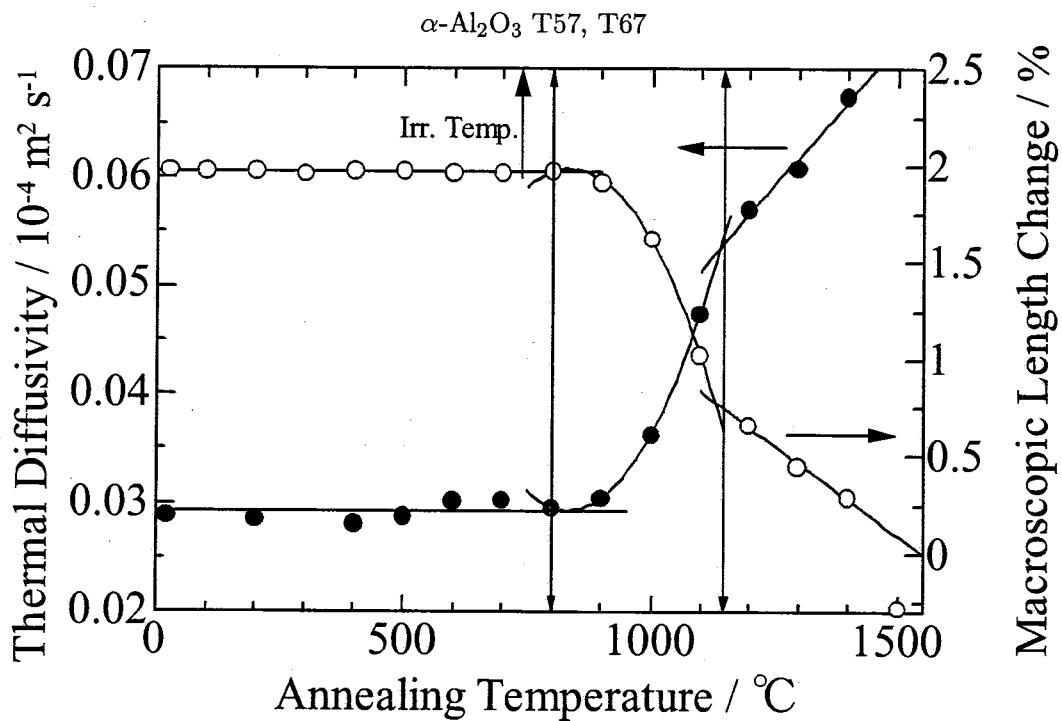


Fig. 4.5-4 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T57 及び T67 ($3.7 \times 10^{26} \text{n/m}^2$, 738°C)

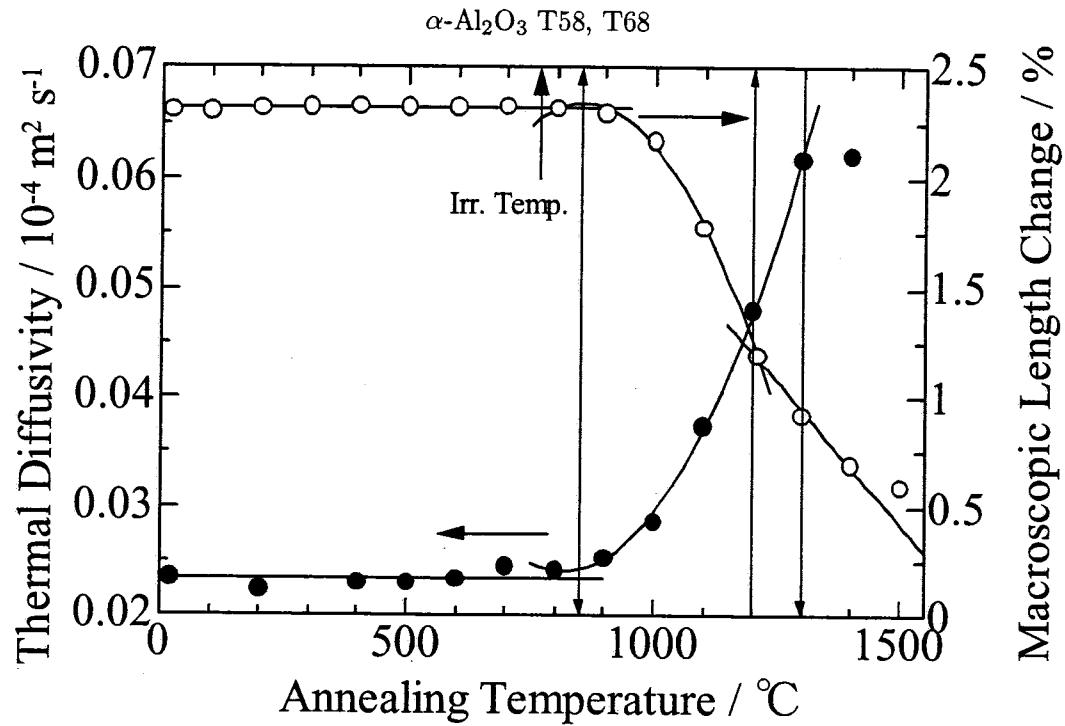
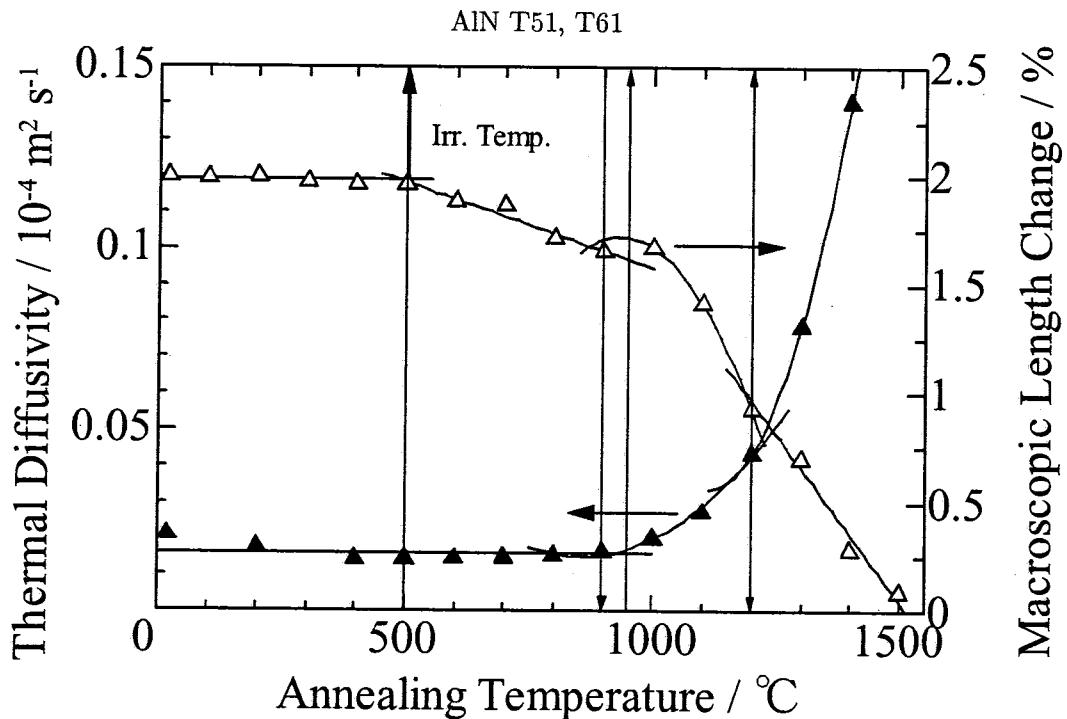
Fig. 4.5-5 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関T58 及び T68 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 $^\circ\text{C}$)

Fig. 4.5-6 中性子照射した AlN の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関

T51 及び T61 ($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502 $^\circ\text{C}$)

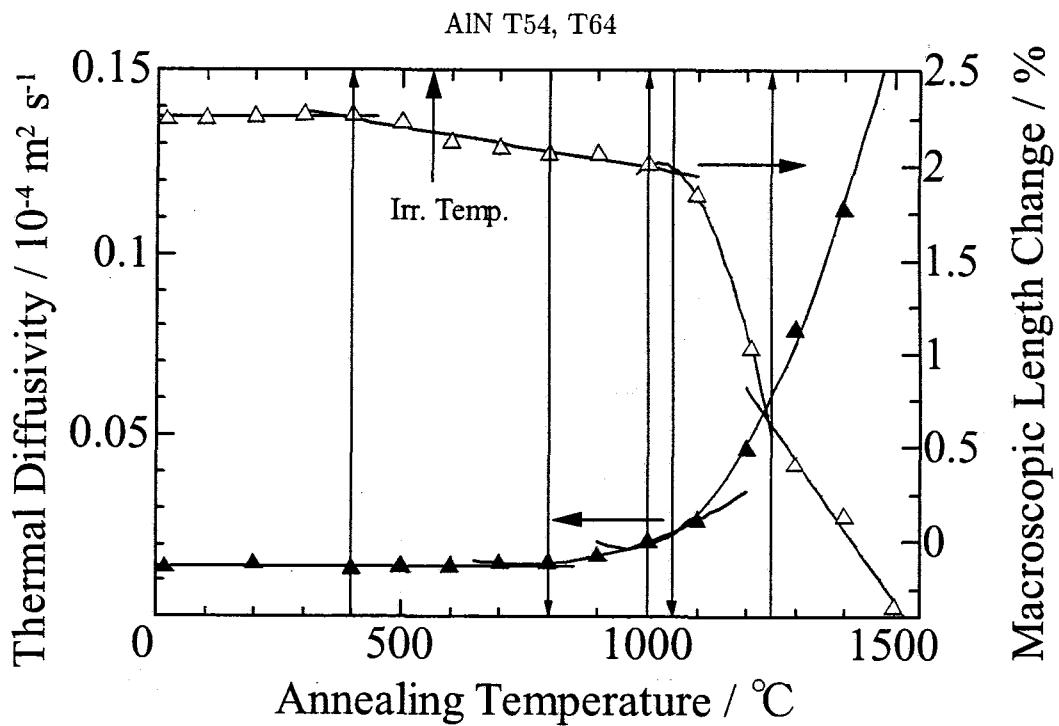


Fig. 4.5-7 中性子照射した AlN の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T54 及び T64 ($7.3 \times 10^{26} \text{n/m}^2$, 562 °C)

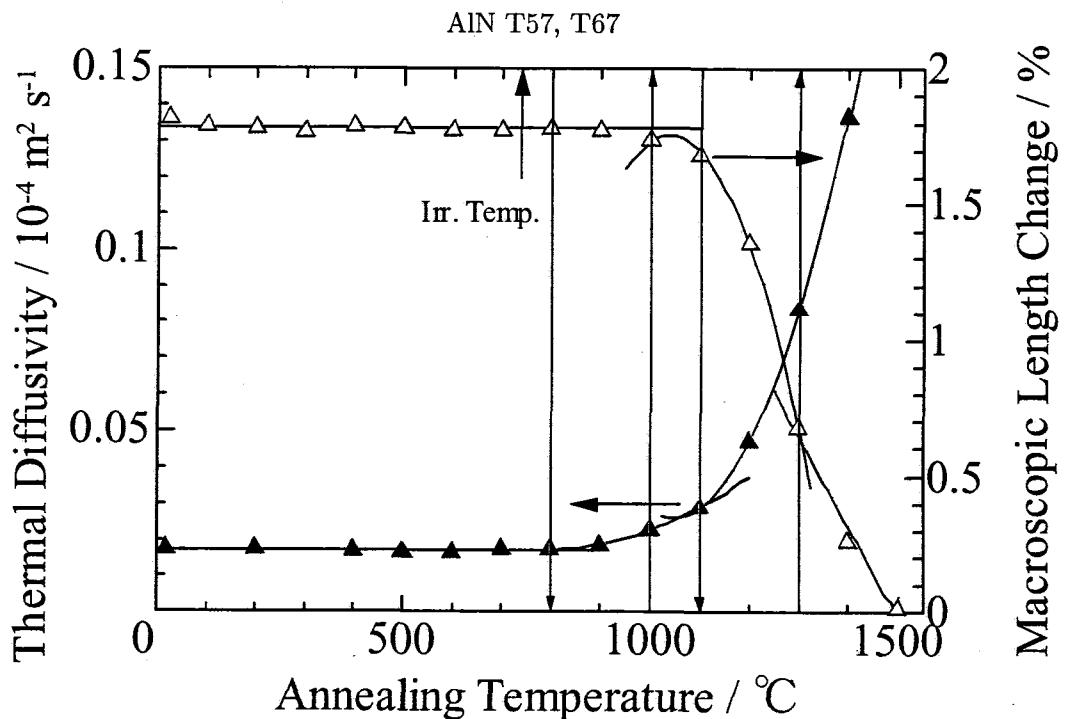


Fig. 4.5-8 中性子照射した AlN の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T57 及び T67 ($3.7 \times 10^{26} \text{n/m}^2$, 738 °C)

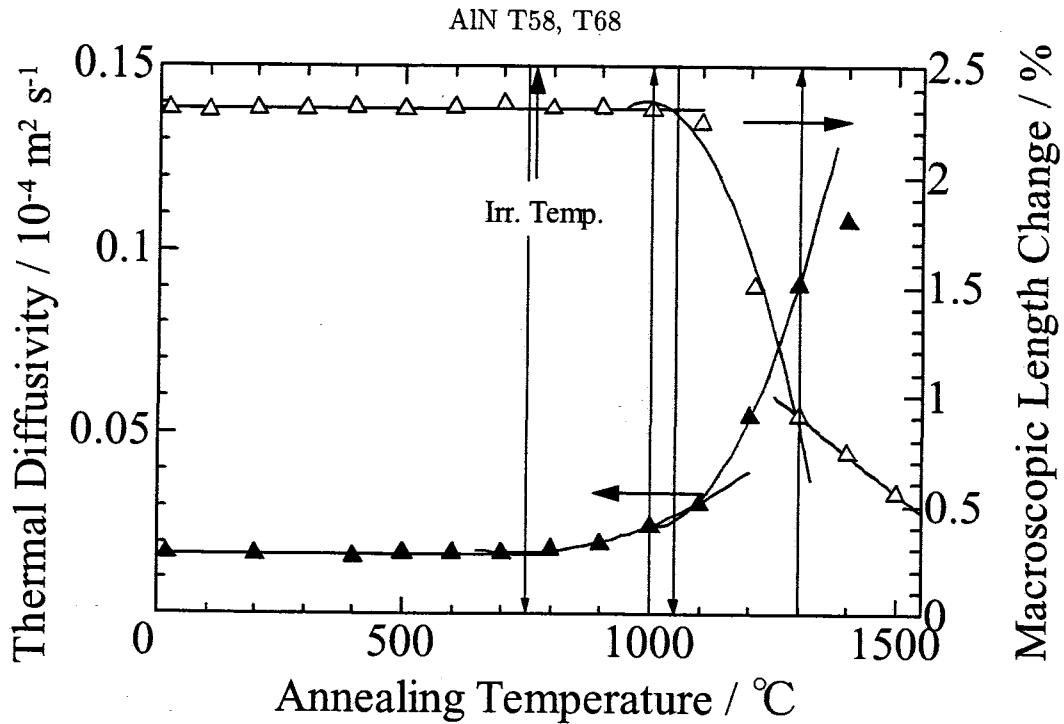


Fig. 4.5-9 中性子照射した AlN の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T58 及び T68 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °C)

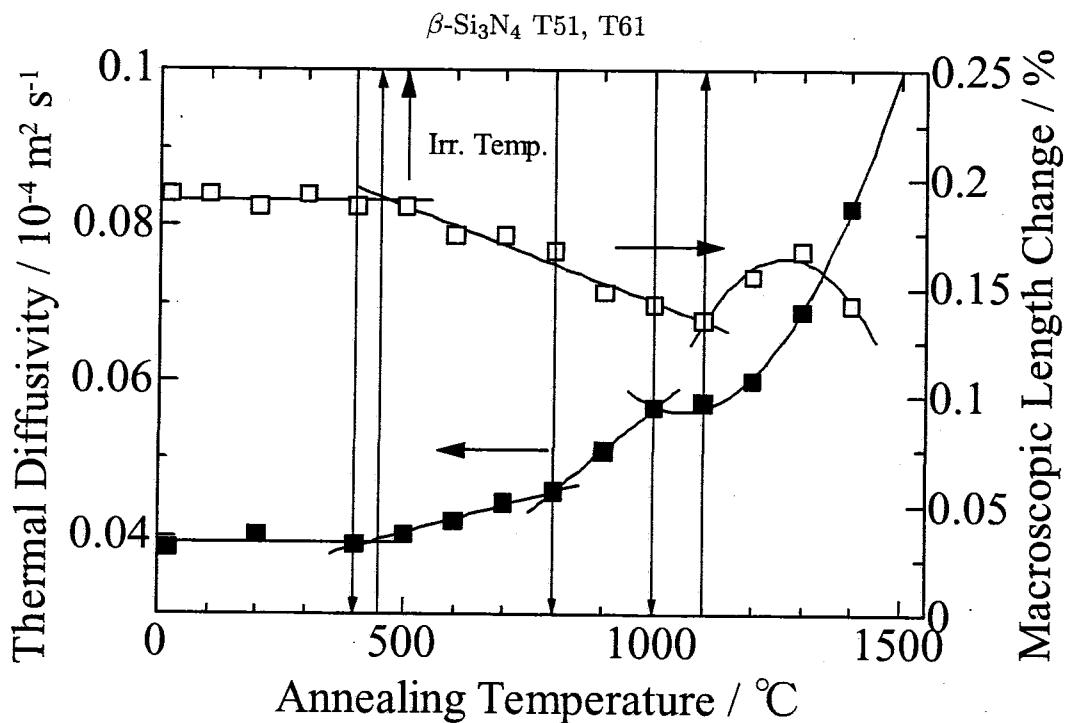


Fig. 4.5-10 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T51 及び T61 ($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502 °C)

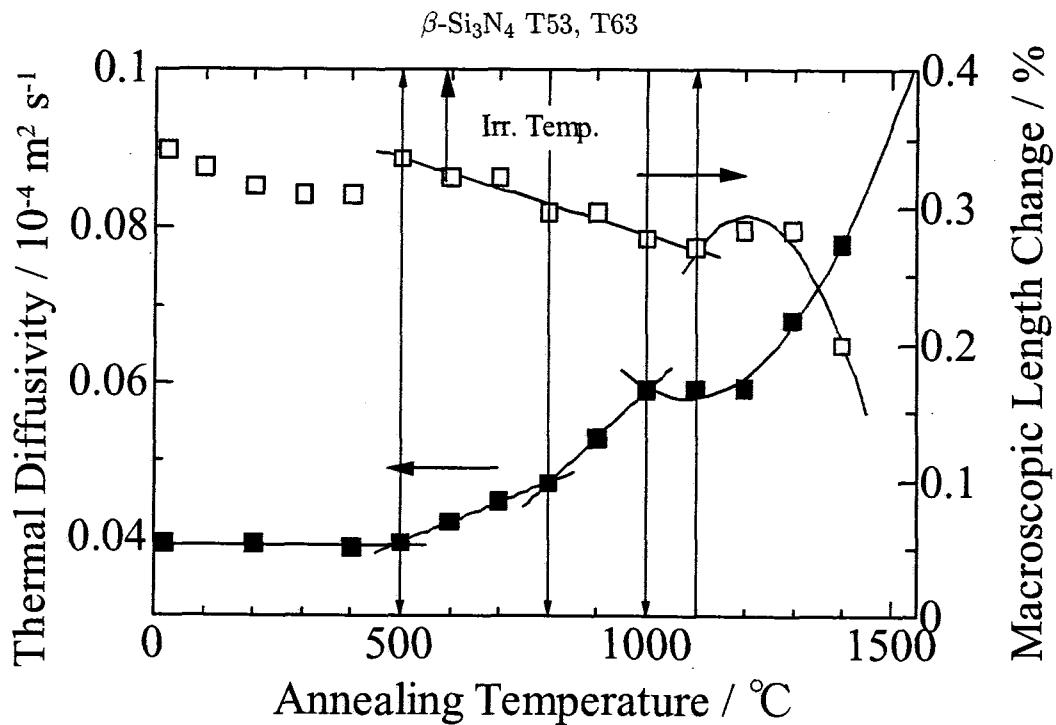


Fig. 4.5-11 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T53 及び T63 ($3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591 °C)

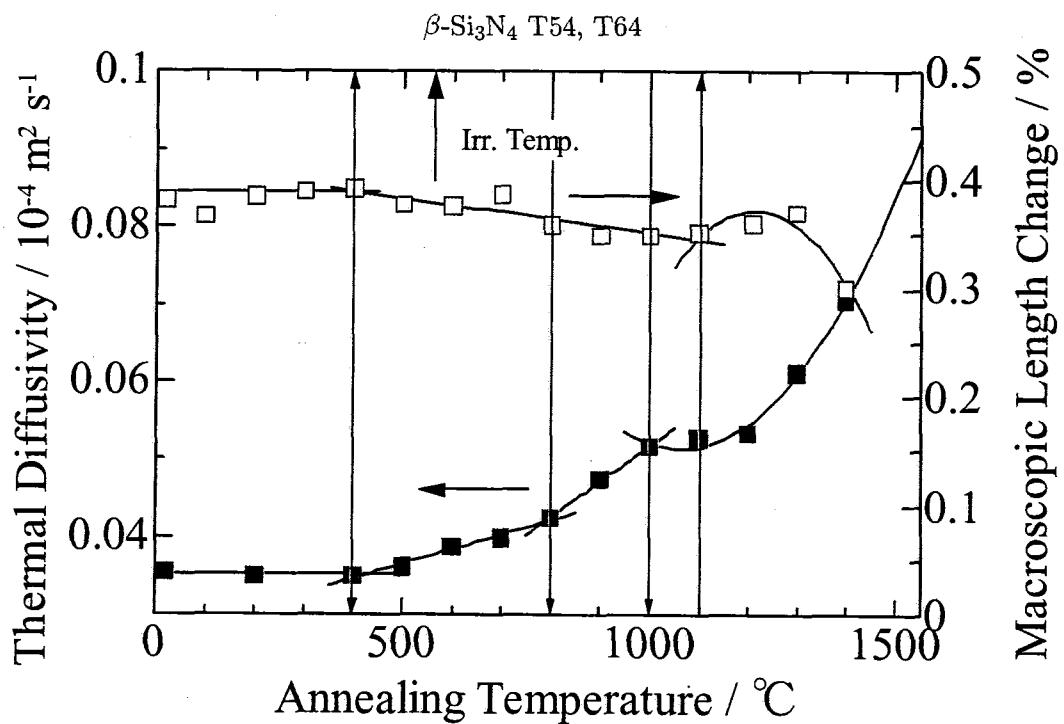


Fig. 4.5-12 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T54 及び T64 ($7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 562 °C)

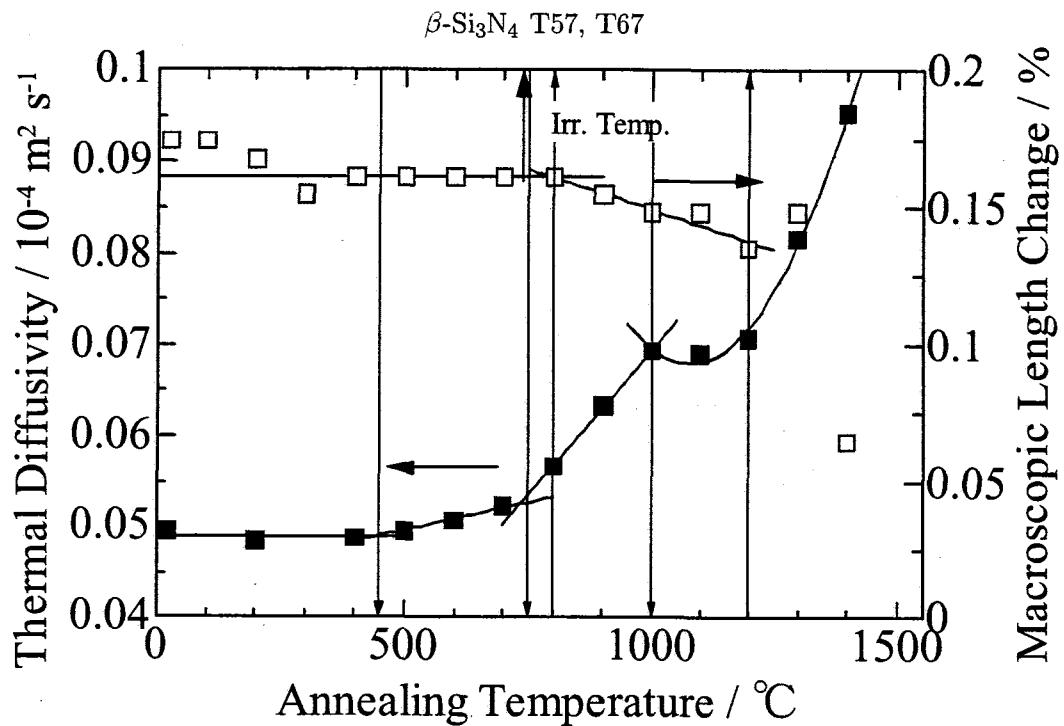


Fig. 4.5-13 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T57 及び T67 ($3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 738 °C)

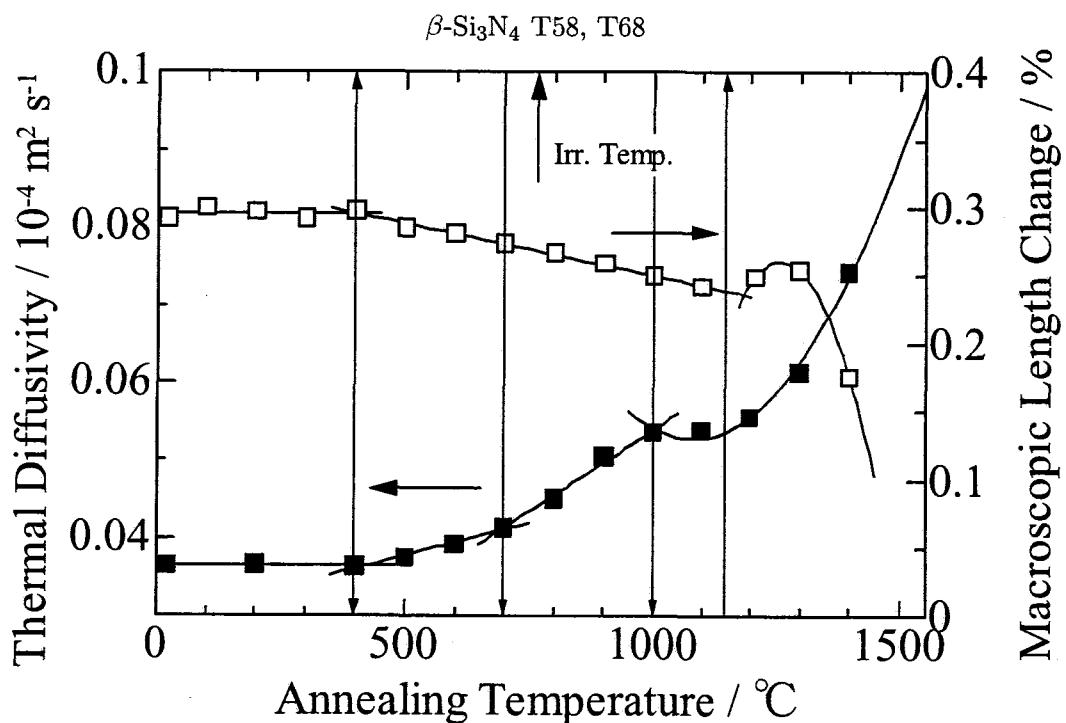


Fig. 4.5-14 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T58 及び T68 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °C)

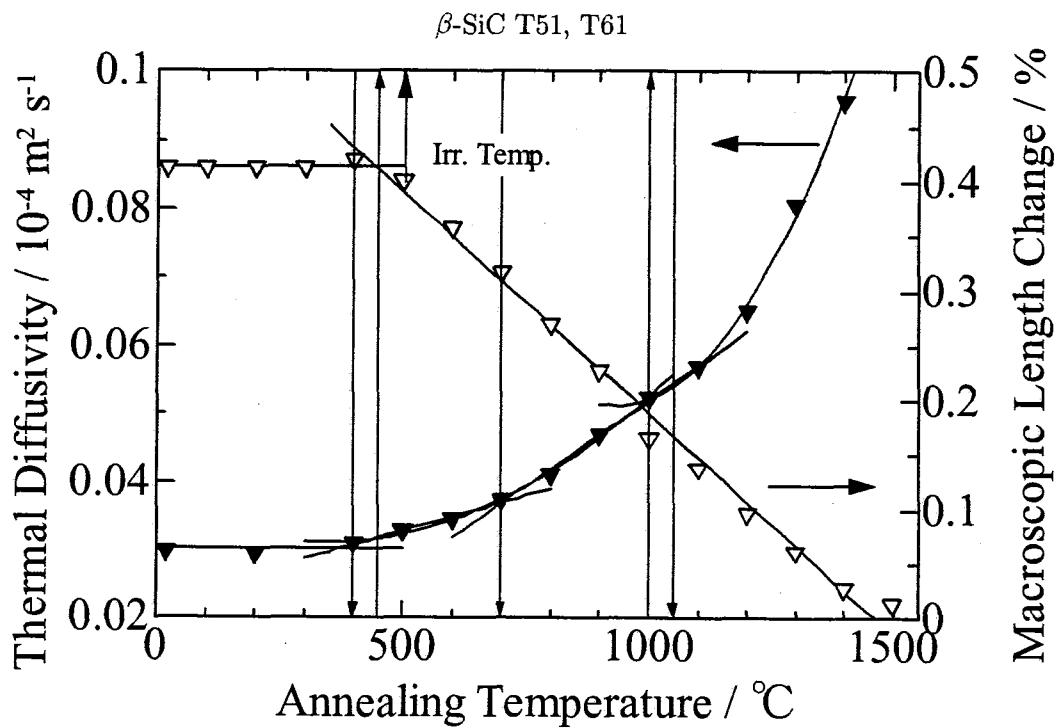


Fig. 4.5-15 中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T51 及び T61 ($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502°C)

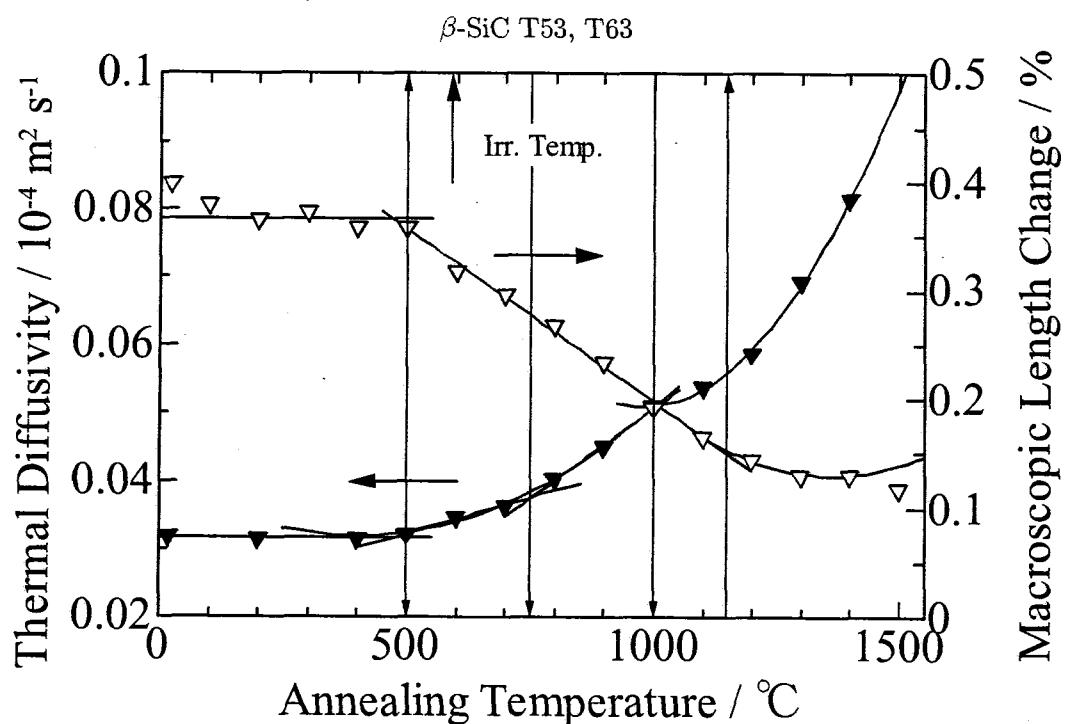


Fig. 4.5-16 中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T53 及び T63 ($3.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 591°C)

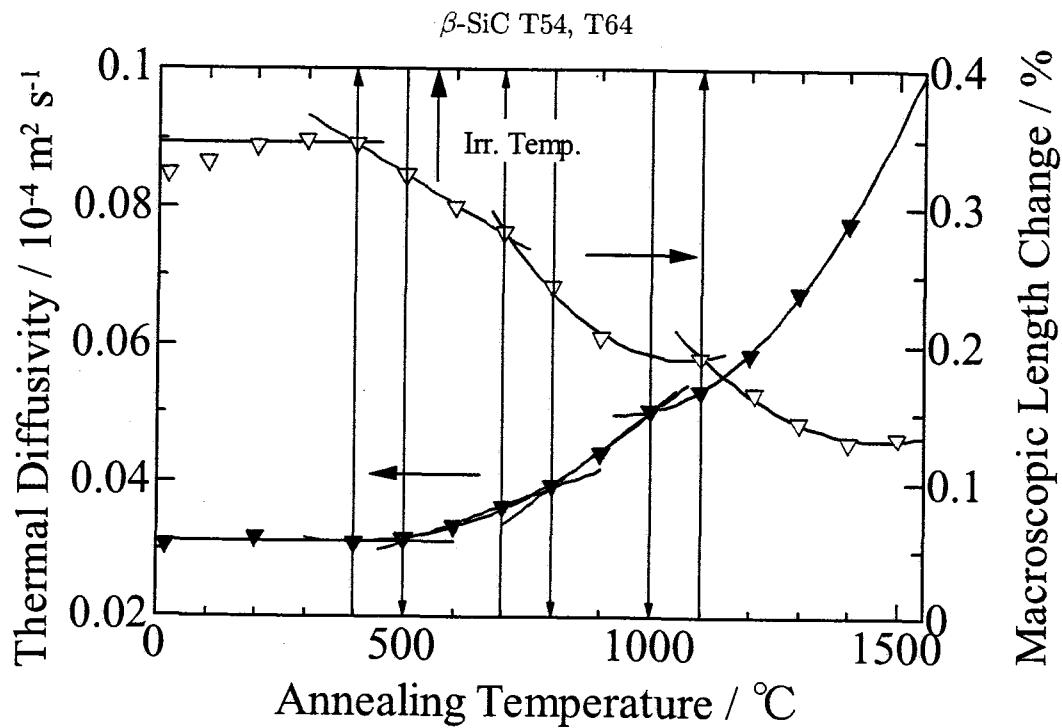


Fig. 4.5-17 中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T54 及び T64 ($7.3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 562 °C)

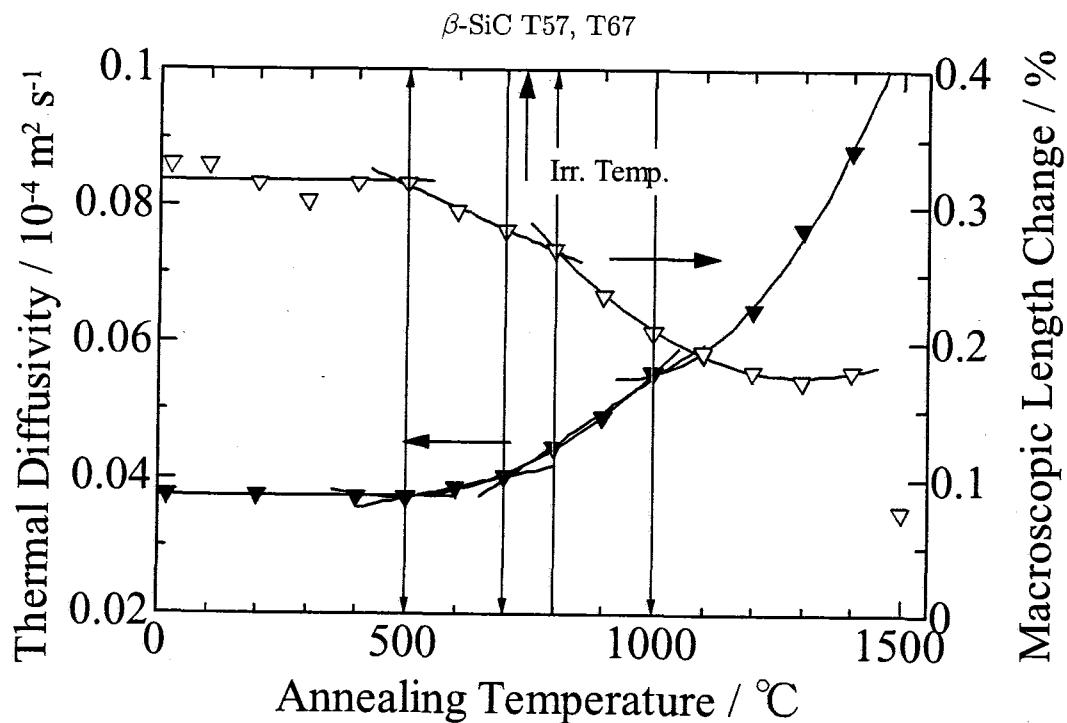


Fig. 4.5-18 中性子照射した $\beta\text{-SiC}$ の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T57 及び T67 ($3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 738 °C)

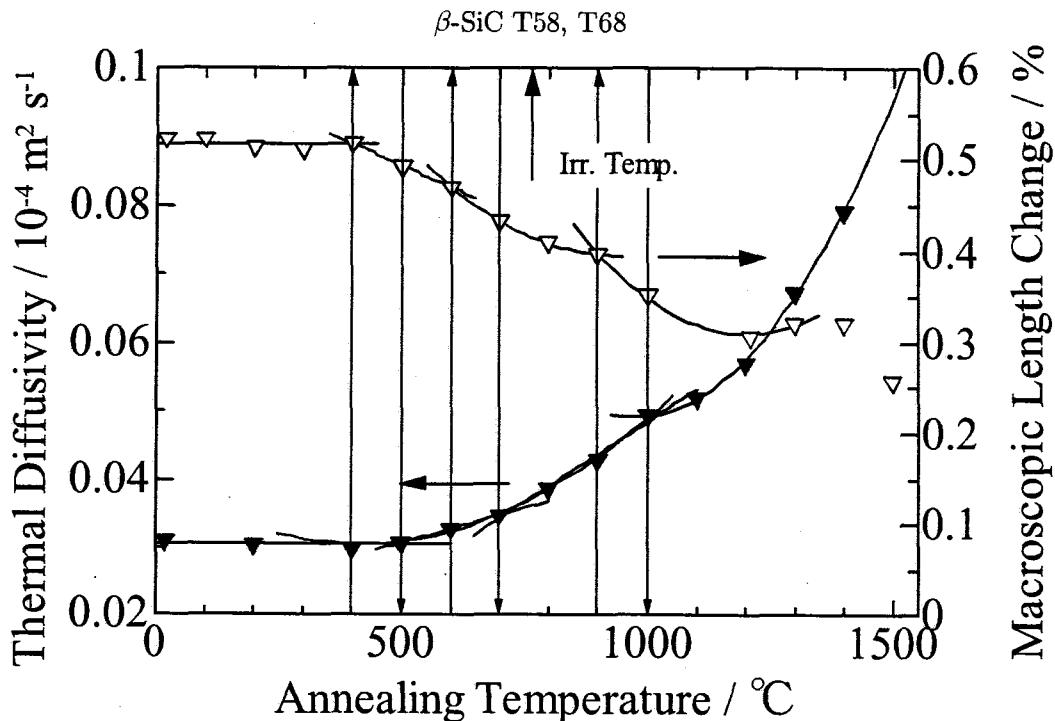


Fig. 4.5-19 中性子照射した β -SiC の熱拡散率とスエリングのアニールに伴う回復挙動の相関
T58 及び T68 ($6.9 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 766 °C)

Table 4.5-1 アニールによる回復曲線中の挙動が変化する転移温度

ID	照射量 (10^{26} n/m^2)	照射温度 (°C)	転移温度 (°C)											
			α -Al ₂ O ₃			AlN			β -Si ₃ N ₄			SiC		
T71	0.5	373	—	—	—	600	1100	400	950	1300	450	—	—	1150
T72	1.4	395	600	1000	1200	700	1050	300	—	1000	500	—	—	1050
T51	2.8	502	700	—	1200	900	1200	400	800	1000	400	700	—	1050
T61	2.8	502	700	—	950	500	950	1200	450	—	1100	450	—	900
T54	7.3	562	750	—	1100	800	1050	400	800	1000	500	800	—	1000
T64	7.3	562	750	—	1050	400	1000	1250	400	—	1100	400	700	1100
T73	0.4	580	700	950	1250	—	—	1000	500	—	1000	500	—	1150
T53	3.9	591	750	—	1100	850	1200	500	800	1000	500	750	—	1000
T63	3.9	591	750	—	1050	—	—	—	500	—	1100	500	—	1100
T65	4.2	731	800	—	1150	—	1000	1300	600	—	1200	500	700	1000
T57	3.7	738	800	—	1150	—	800	1100	400	750	1000	500	700	1000
T67	3.7	738	800	—	1150	—	1000	1300	800	—	1200	500	—	800
T58	6.9	766	850	—	1300	—	750	1050	400	700	1000	500	700	1000
T68	6.9	766	850	—	1200	—	1000	1300	400	—	1150	400	600	900

第5章 ダイナミック硬度測定

5.1 照射後のダイナミック硬度測定

島津製作所の DUH-W201 ダイナミック超微小硬度計を用いて照射後セラミックスのダイナミック硬度測定を行った。ダイナミック硬度測定では押し込み加重と押し込み深さを電磁気的に制御することにより、圧痕の打ち込み中の荷重-変位曲線を求めて硬さを評価する。陵間角度 115° の三角錐ダイヤモンド圧子を用いて、最大荷重時の押し込み深さから弾性変形と塑性変形の両方を含んだ HUT115-1 を、打ち込んだ圧子の荷重を徐々に戻す除荷過程における荷重-変位曲線の傾きから弾性率を、除荷し終わり圧子が表面から離れた際の押し込み深さから塑性変形分を評価する HUT115-2 を、それぞれ求めた。さらに単純に最大荷重時における変位からだけでなく、荷重-変位曲線のプロファイルから押し込み時の弾性変形と塑性変形の両方を含んだ硬さをより厳密に解析した AMH-100 を定義して、評価した。試験方法、解析に用いるパラメーターなどの詳細については付録 A を参照されたい。

Table 5.1-1 に未照射及び CMIR-4, CMIR-5 での中性子照射後セラミックスの HUT115-1, HUT115-2, 弾性率, AMH-100 の測定結果を示す。測定した試料の照射温度、照射量の関係から二次元のグラフにプロットすることは困難であるため、二変量の三次元棒グラフのみを示す。まずダイナミック硬度を最も的確に反映していると考えられる AMH-100 を Fig. 5.1-1～5.1-4 に示す。HUT115-2 は Fig. 5.1-5 に、弾性率は Fig. 5.1-6 にそれぞれ示す。

AlN については研磨により平滑面を得ることができず、未研磨面と同じ状態である。このため測定毎のばらつきが非常に大きく、圧痕を表面の凹凸の窪みの中心部に打ち込みクラックの発生を防ぐなど注意深く選定したが、未照射試料の 20 点の測定で変動係数が 30% 以上となった。逆に表面を研磨してもしなくても同じであるため、照射後の試料をすべての照射条件について測定した。また、 β -SiC は照射前に研磨されており、そのまま測定することができるため全条件測定したが、AlN, β -Si₃N₄ については表面研磨を行った T51, T53, T54, T57, T58 の 5 条件についてのみ測定を行った。

一回の測定につき 7 点程度測定するが、これらのばらつきは AlN を除いて変動係数で 2% 以内のレベルであり、前章で出した統計的分布と概ね同じである。しかし、試料を交換する際に締め付け不足となり小さな値が出た試料がある可能性がある。このため測定した数値が照射による変化を表した数値であるかそれとも単純に測定の度に変動する誤差であるかの判別が難しい。また、試料の表面状態によってもある程度変動すると考えられ、研磨の工程の差によって変動することも考えられる。十分多数回の測定を同じ材料の数枚の試料に対して行うことにより検証できると考えられるが、未照射の試料に対しての複数回の測定では概ね各測定毎の変動係数のレベルの範囲内であった。これらの影

響は次節のアニールに伴う測定で、アニールによる回復が始まる以前の、500 °C 程度までの測定結果を見ることで評価できる。

今回得られた結果だけで評価を行うと、少なくとも AlN については照射により大きく硬さ、弾性率ともに低下しているといえる。しかし最も照射量が大きい T56 では HUT115-1, HUT115-2, 弹性率, AMH-100 いずれも比較的高い値を保っており、HUT115-2 などは未照射試料よりも高い値となっている。どの照射条件に対しても HUT115-2 は比較的高い値を保っており、弾性変形分の照射による影響が大きいといえる。Fig. 5.1-2 のグラフからは、高温、高照射で照射した試料の方が硬くなっている傾向が見られる。

AlN 以外の試料については未照射からの変化が小さく、測定誤差が大きいこともあり照射による明確な影響を捉えることは困難であった。 α -Al₂O₃ については比較的傾向がはっきりしており、照射温度が高いほど高い値となり、照射量が増加すると低下した。 β -Si₃N₄, β -SiC についてははっきりとした傾向は分からなかったが、 β -SiC についてはすべての測定値で未照射よりも高い値となった。 β -Si₃N₄ も HUT115-2 についてはすべての試料において未照射よりも増加しており、塑性変形しにくくなる傾向が得られた。通常のビッカース試験などを行えば硬くなるという結果が得られているはずである。

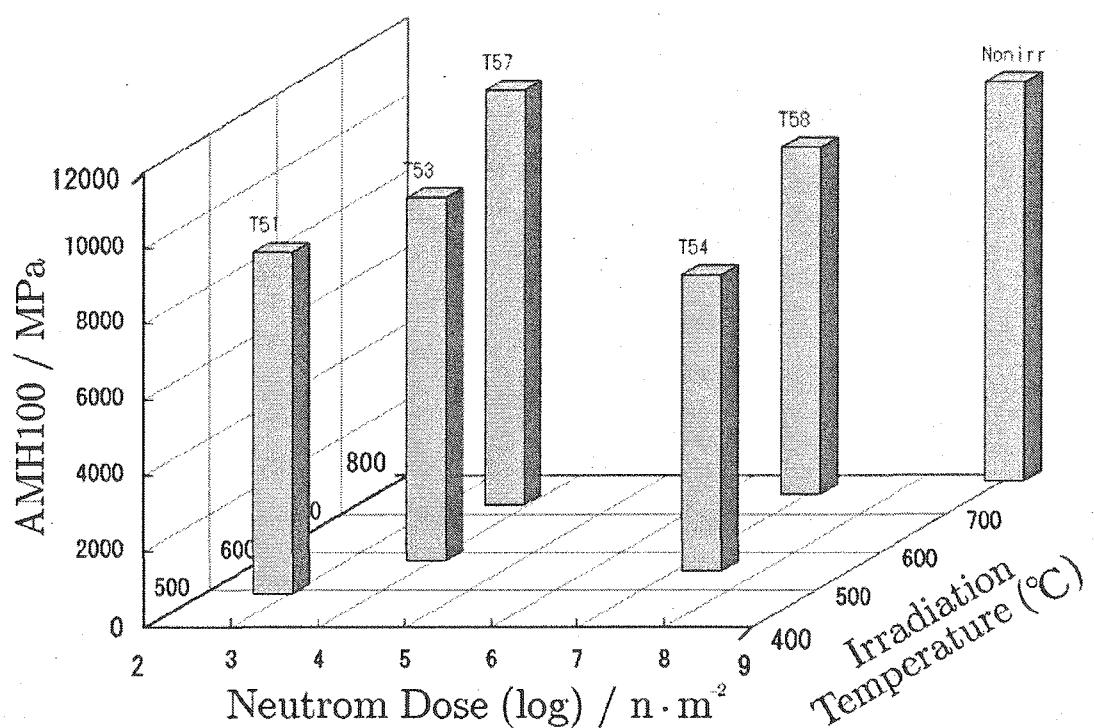


Fig. 5.1-1 中性子照射による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の AMH-100 の変化 (As-irradiated)

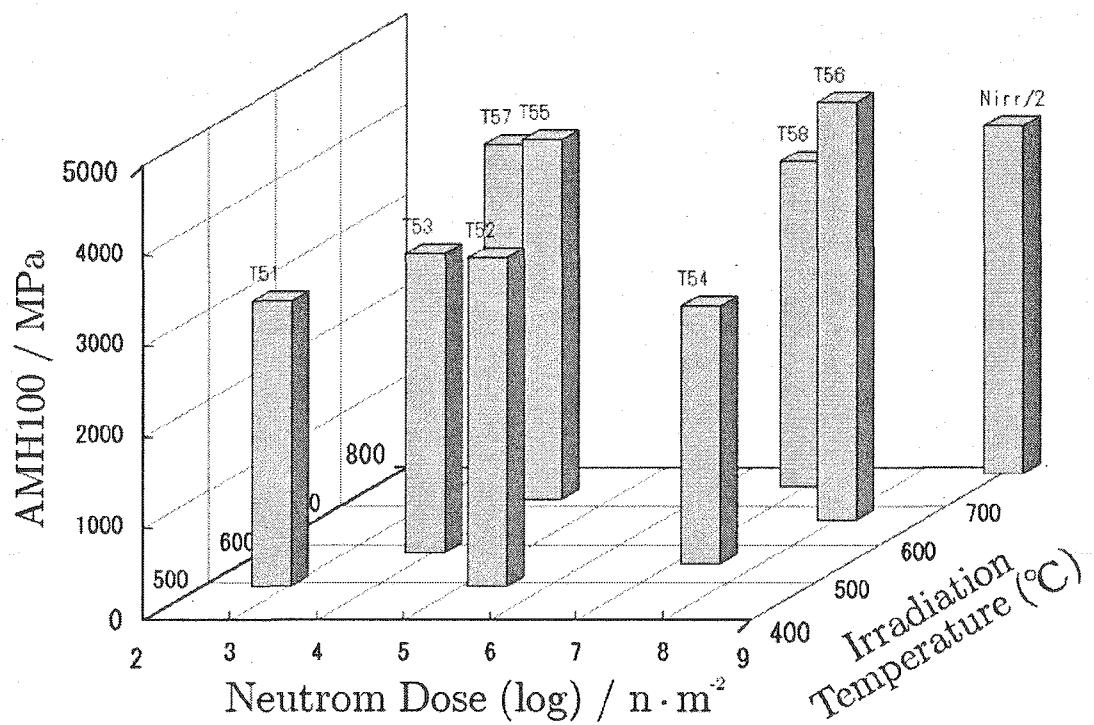
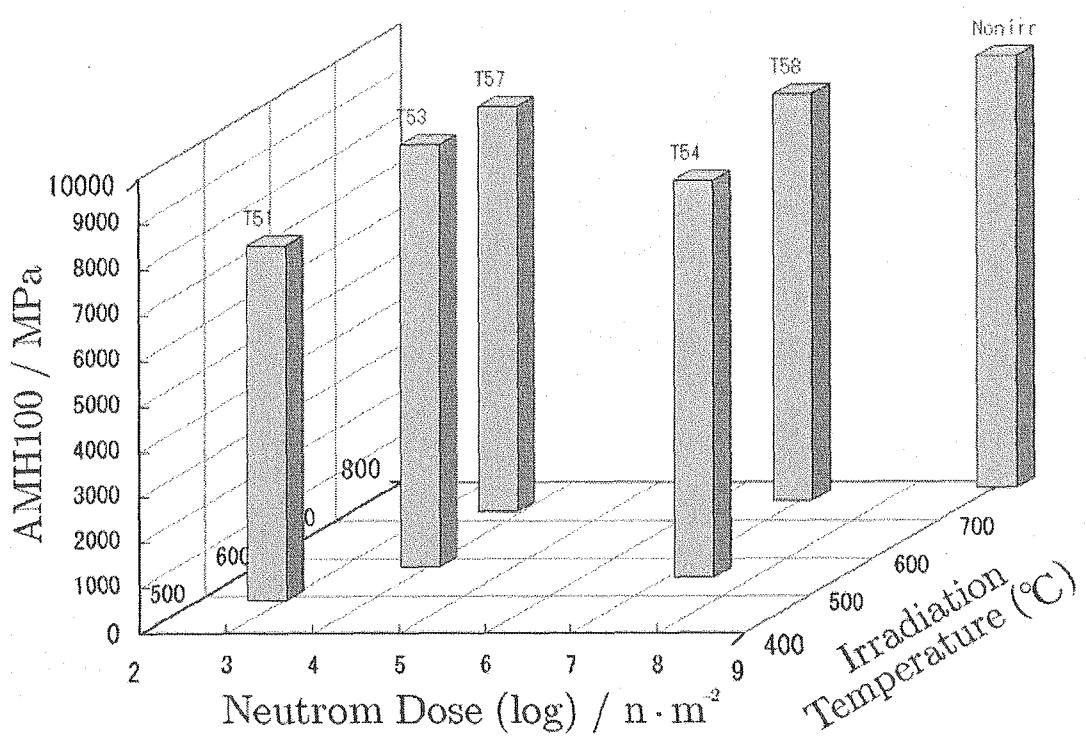
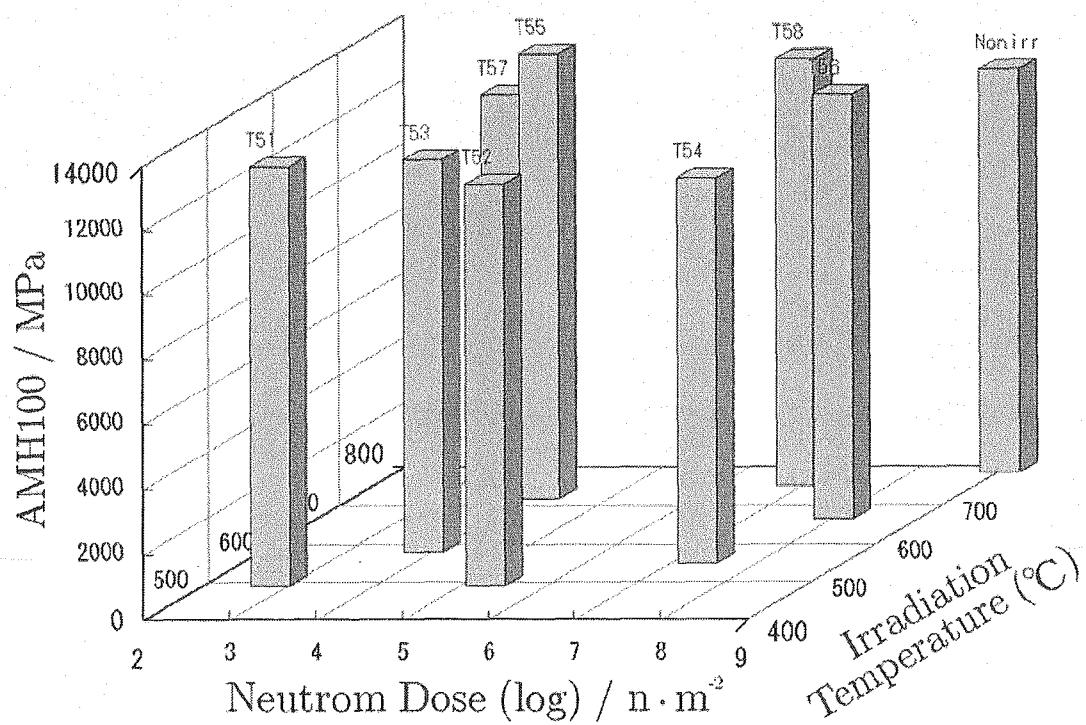


Fig. 5.1-2 中性子照射による AlN の AMH-100 の変化 (As-irradiated)

Fig. 5.1-3 中性子照射による β -Si₃N₄ の AMH-100 の変化 (As-irradiated)Fig. 5.1-4 中性子照射による β -SiC の AMH-100 の変化 (As-irradiated)

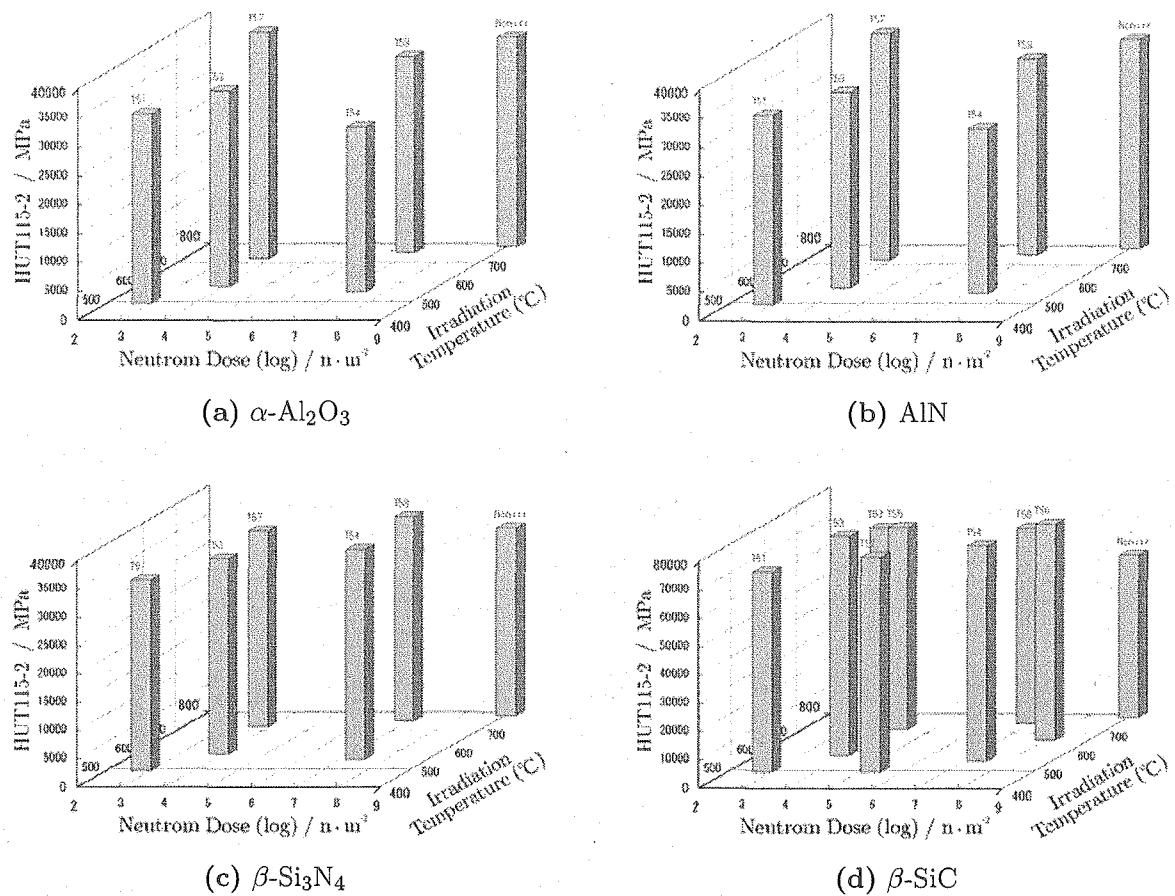


Fig. 5.1-5 中性子照射による HUT115-2 の変化 (As-irradiated)

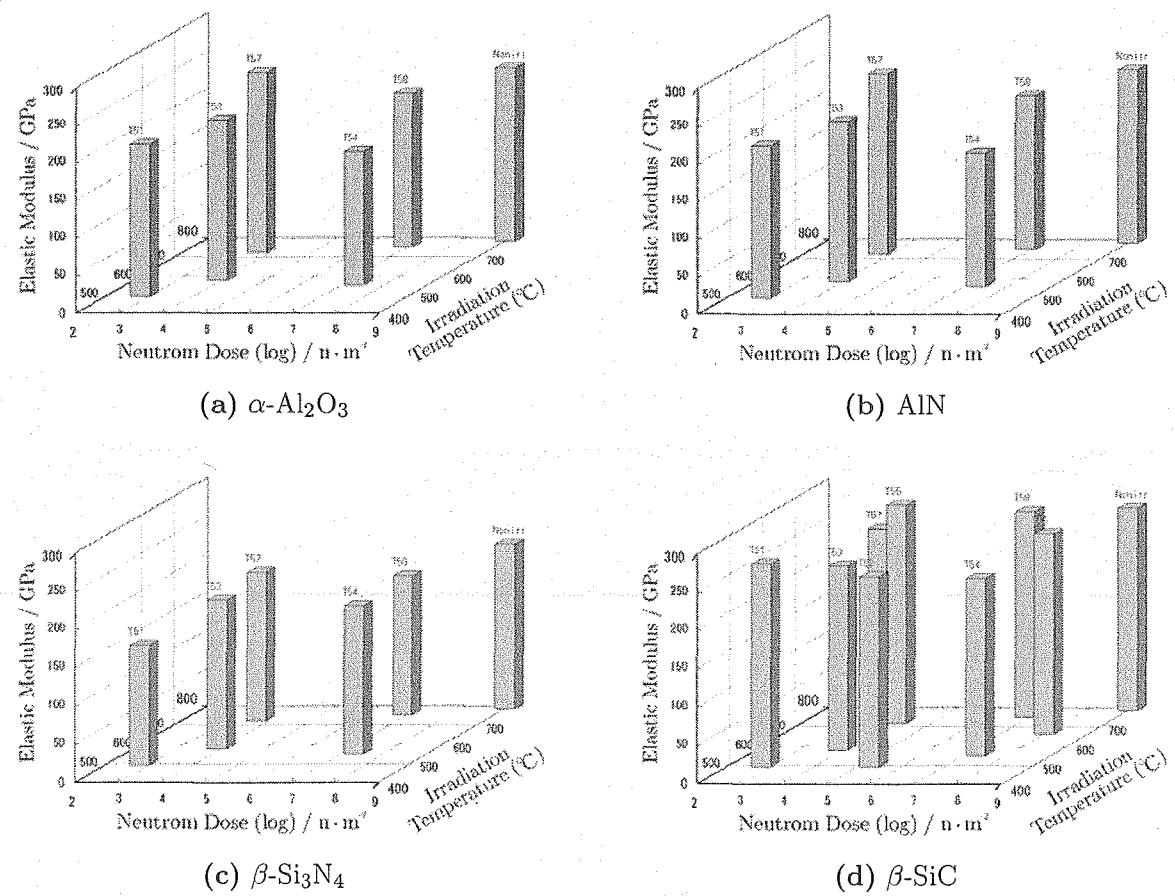


Fig. 5.1-6 中性子照射による弾性率の変化 (As-irradiated)

Table 5.1-1 中性子照射後試料の微小硬度/弾性率

照射キャプセル	T51	T52	T53	T54	T55	T56	T57	T58	Cold
照射量 ($10^{26} \text{n}/\text{m}^2$)	2.8	5.3	3.9	7.3	4.2	8.0	3.7	6.9	
照射温度 (°C)	502	502	591	562	731	677	738	766	
HUT115-1 (MPa)									
α -Al ₂ O ₃	9200		9522	7873			10996	9371	10538
AlN	2440	3598	3108	2581	3395	4140	3493	3210	6502
β -Si ₃ N ₄	7908		9320	8755			8914	8986	9503
β -SiC	13169	12740	12353	12091	13993	13259	12594	13351	12530
HUT115-2 (MPa)									
α -Al ₂ O ₃	32867		33839	28627			39087	33881	36195
AlN	13338	17253	15095	12341	21689	30929	20217	19302	25356
β -Si ₃ N ₄	33714		34551	37086			34483	36018	33068
β -SiC	70932	76019	77476	76153	71250	76211	70666	68841	57288
弾性率 (GPa)									
α -Al ₂ O ₃	202.9		213.2	178.8			239.8	204.4	231.1
AlN	65.23	79.96	73.19	68.23	85.89	100.69	93.40	78.39	209.7
β -Si ₃ N ₄	156.5		193.9	193.9			193.9	182.0	216.2
β -SiC	265.9	248.8	240.7	232.1	285.9	262.2	252.9	269.7	265.6
AMH-100 (MPa)									
α -Al ₂ O ₃	9012		9559	7831			10883	9122	10466
AlN	3138	3617	3288	2834	3963	4605	3883	3581	7659
β -Si ₃ N ₄	7794		9250	8704			8838	8869	9408
β -SiC	12939	12420	12121	11884	13775	13117	12427	13204	12474

5.2 アニールに伴う回復挙動

室温における測定を行った後、熱拡散率の測定と平行してアニール後の微小硬度測定を行った。アニールは 200, 400, 500~1400 °C まで 100 °C おきに行つたが、全体として微小硬度の測定結果は非常にばらつきが大きく、傾向を追うことは困難であった。このため試験工程の中で優先度を下げ、熱拡散率測定が終了後次のアニールのステップに移行し、一部の温度で微小硬度測定を行っていない試料が存在する。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN は微小硬度の際にカーボンスプレーを塗布するが、アルコールを染み込ませたベンコットンにより拭き取ってから測定を行つた。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ についてもアニールの際に表面に付着物が付くなどした試料はベンコットンによる拭き取りを行つてゐるが、1400 °C でのアニール後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は表面が少量熱分解しており平滑な表面にすることはできなかつた。

いずれの試料についても一回試料をセットしてからの個々の測定のばらつきはそれほどでもないが、アニール温度毎のばらつきが非常に大きく、照射条件による違いはもちろん、全体的な傾向を追うことも困難であった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では照射後の比較的照射条件の違いをそのまま維持しており、アニールとともに緩やかに硬度/弾性率が上昇した。AlN は測定毎のばらつきは最も大きいが、照射後に比較的大きな変化を示しているため、アニールにより回復がはつきり捉えられた。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ はスエリングの挙動と似通つており、ほぼ一定値から 1300 °C 以上での熱分解に伴い急激に測定値が低下した。 $\beta\text{-SiC}$ は非常に硬く、圧子の侵入量が少ないためわずかな測定上の影響が大きく出てしまい、測定毎のばらつきが非常に大きくなつた。全体として傾向が捉えにくく、塑性変形と関係する HUT115-2 がアニールとともに回復する傾向が見られた。

5.2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 4 種類の材料のうち測定結果が最も安定しており、照射後の傾向がそのままアニール後も保持された。ごくわずかにアニールとともに HUT115-1 及び AMH-100 と弾性率は上がつてゐるが、HUT115-2 はほとんど変化がなかつた。弾性変形的な寄与分が向上したと考えられる。いずれにしても変化量は小さく、スエリングや熱拡散率の変化との相関は見られなかつた。

5.2.2 AlN

AlN は未研磨面の測定であり誤差が大きく評価が困難であったが、比較的大きく照射により硬さ/弾性率が低下しており、アニールに伴い明らかな回復が見られる。特に 1000 °C 以降の回復が顕著である。

5.2.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は未照射からの変化が非常に小さく、アニールに伴う変化もほとんど見られなかつたが、1300 °C 以降急激に硬さ、弾性率ともに低下した。これは表面の熱分解に伴うものであり、スエリン

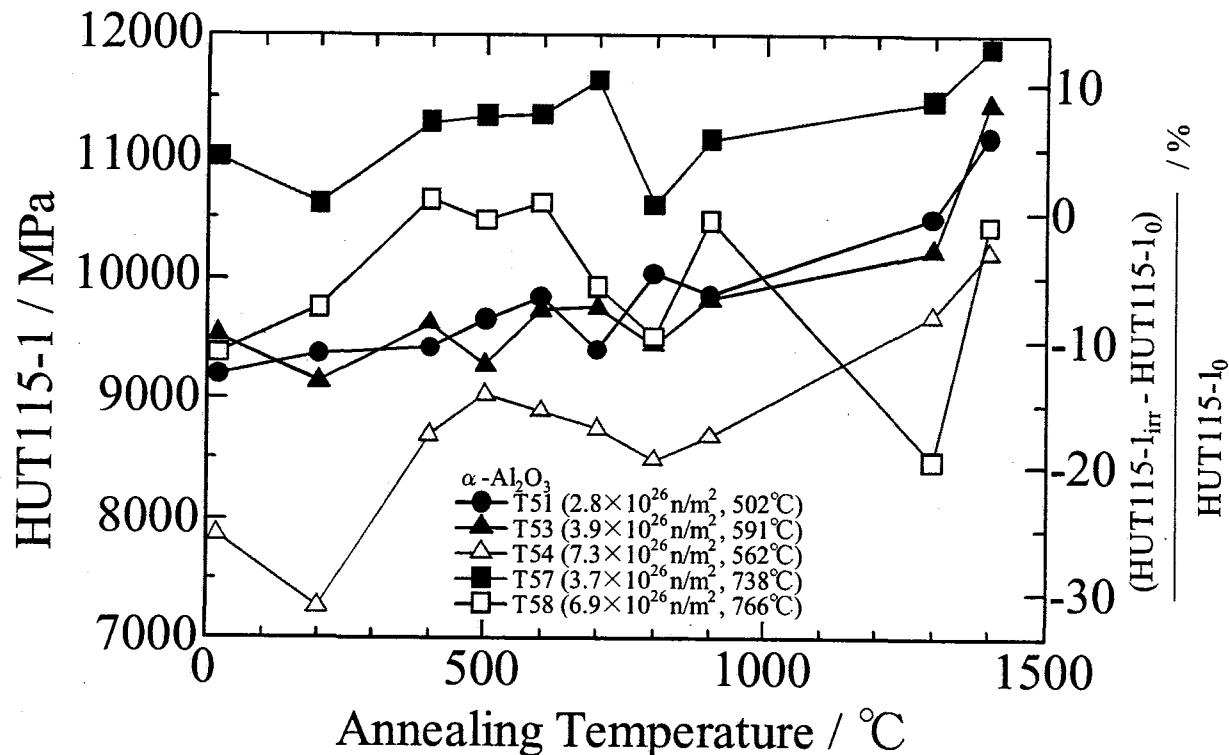
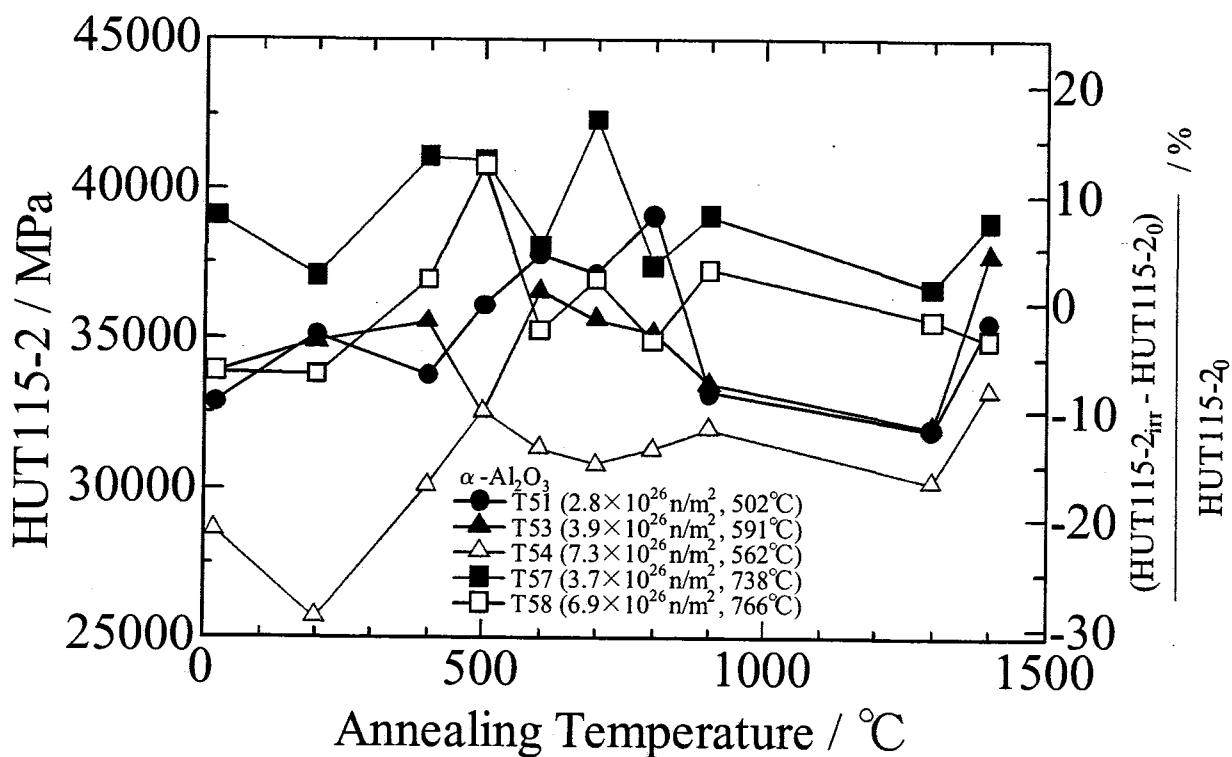
グの回復曲線とよく似ている。ただし表面を研磨後に測定すると異なる結果となる可能性が高い。

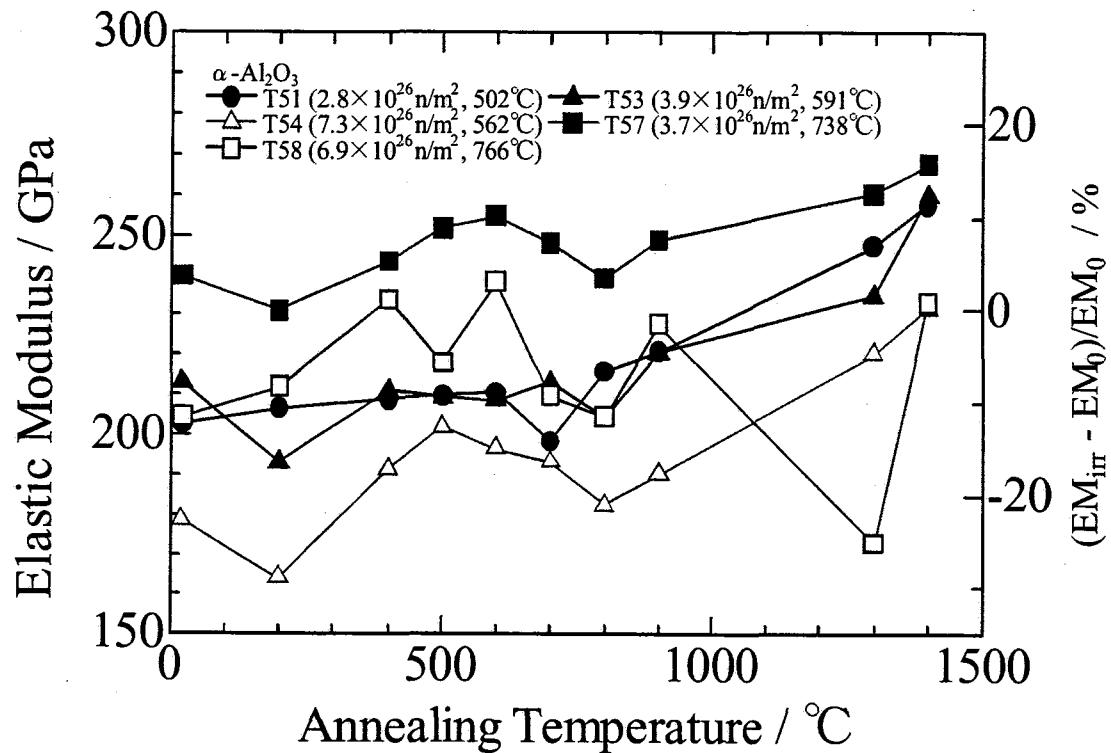
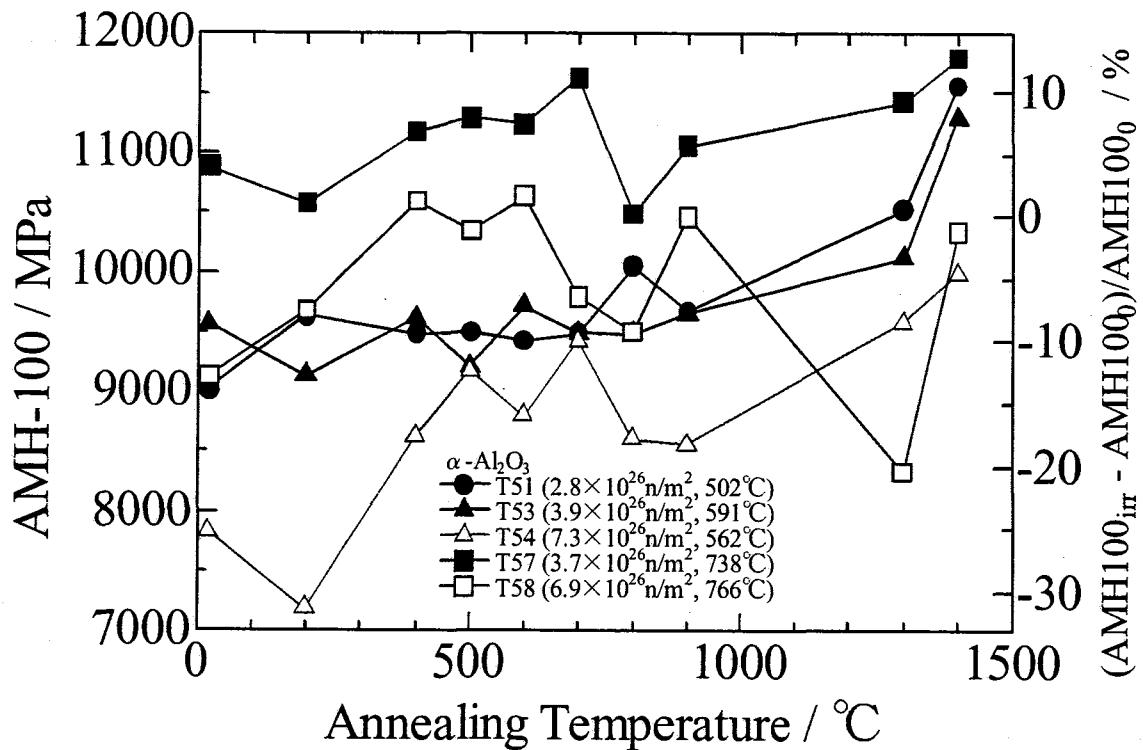
5.2.4 β -SiC

β -SiC は照射により硬くなっているが、特に HUT115-2 が上昇しており、弾性率はそれほど変化しておらず、HUT115-1, AMH-100 も同様に上昇量は小さい。組成変形分の寄与が大きいと考えられる。

全体的に非常に測定毎のばらつきが大きいが、これはもともと非常に硬い材料であるため、1961 mN の応力による変形量が非常に小さい ($\sim 2.5 \mu\text{m}$) ため、わずかな試料の浮きによる影響が大きく出でしまう事による。他の温度の測定に比べて大きく下がっている点はこの締め付け不足による物であると考えられ外して評価した方がよいと考えられるが全体にばらついている試料もあるためそのまま使用した。

1000～1300 °C で HUT115-2 は低下しており、ほぼ照射前の値に戻っている。

Fig. 5.2-1 中性子照射後 α -Al₂O₃ のアニールに伴う HUT115-1 の変化Fig. 5.2-2 中性子照射後 α -Al₂O₃ のアニールに伴う HUT115-2 の変化

Fig. 5.2-3 中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う弾性率の変化Fig. 5.2-4 中性子照射後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニールに伴う AMH-100 の変化

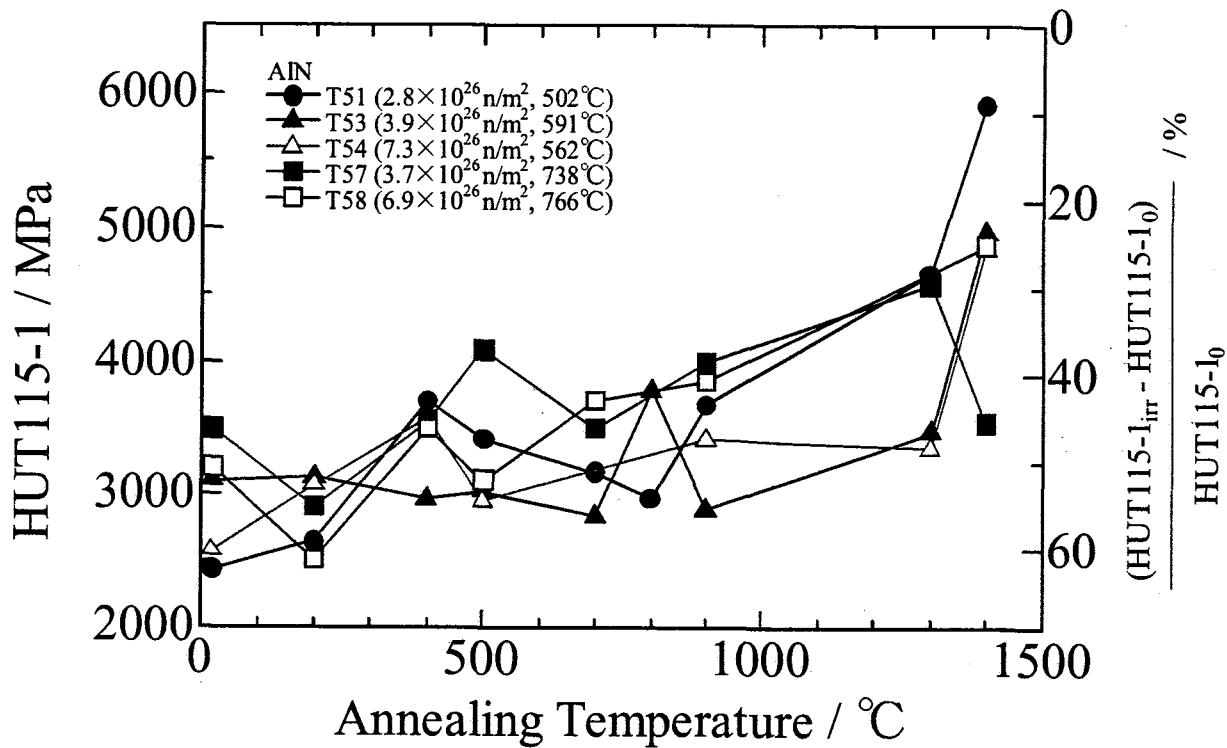


Fig. 5.2-5 中性子照射後 AlN のアニールに伴う HUT115-1 の変化

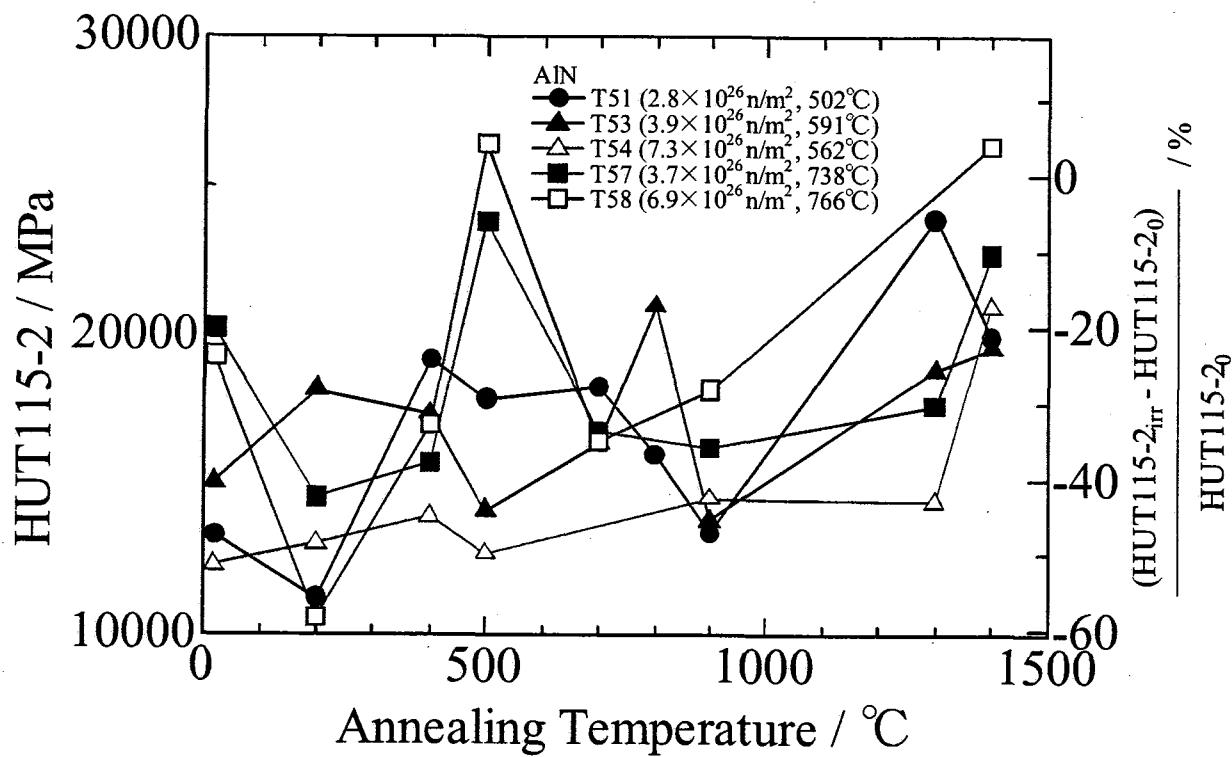


Fig. 5.2-6 中性子照射後 AlN のアニールに伴う HUT115-2 の変化

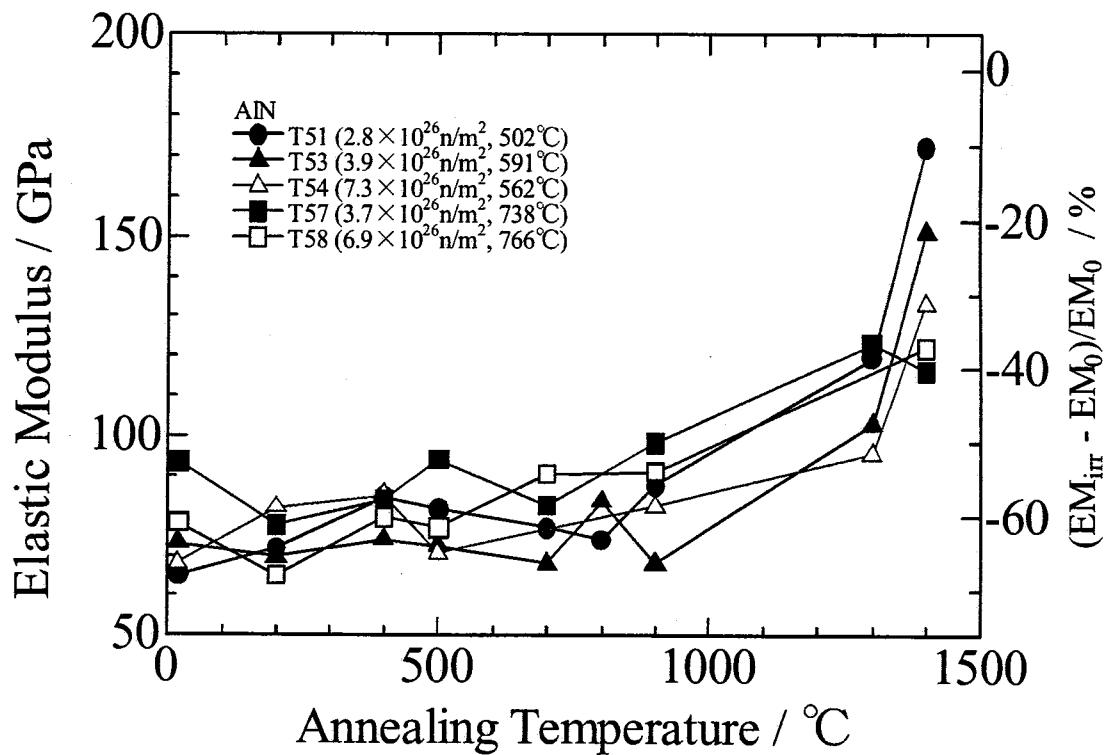


Fig. 5.2-7 中性子照射後 AlN のアニールに伴う弾性率の変化

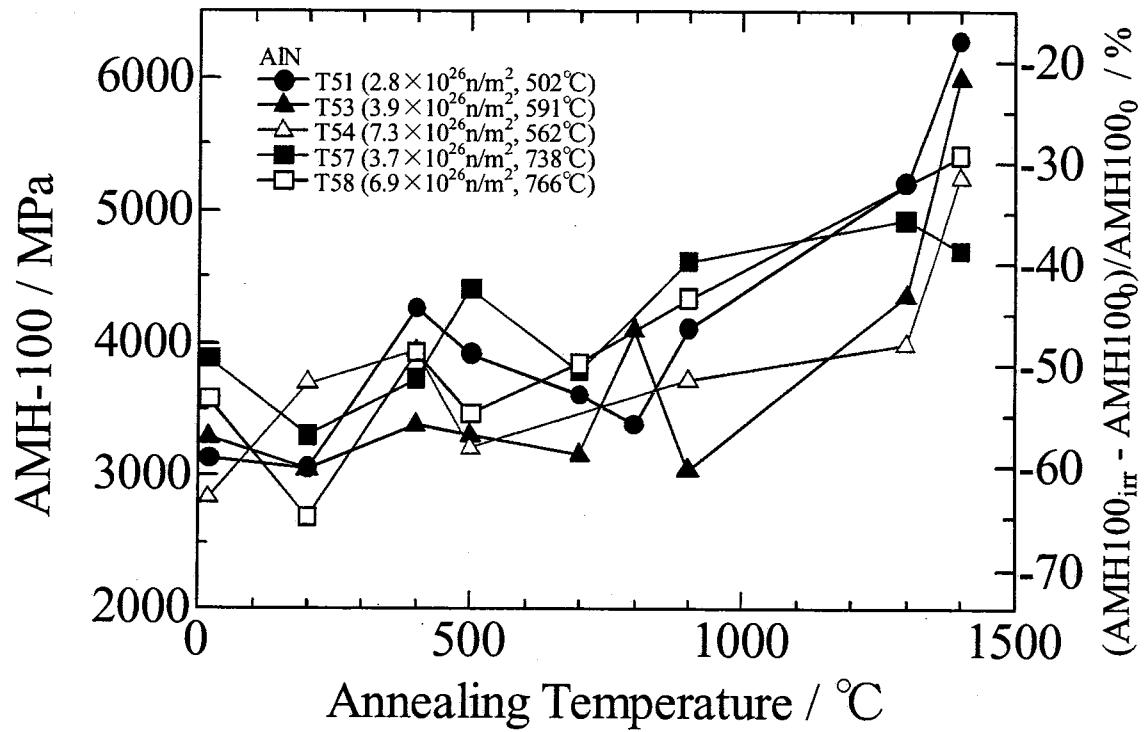
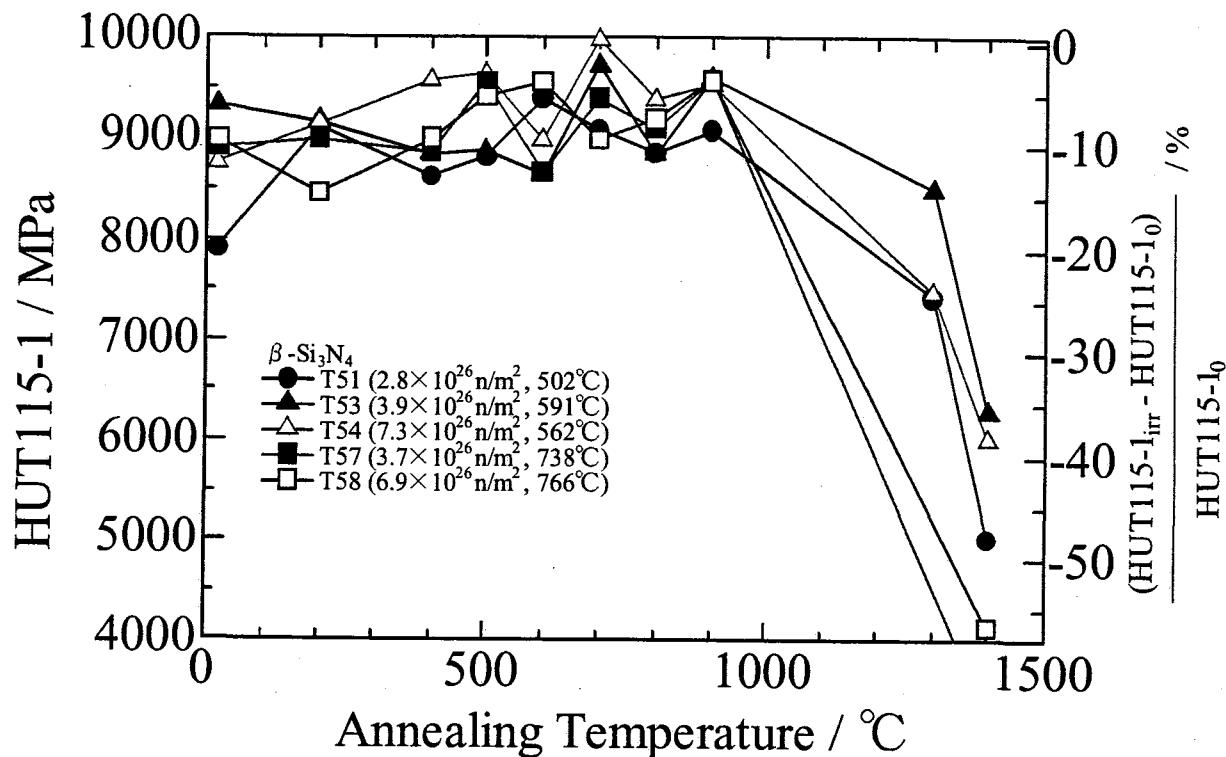
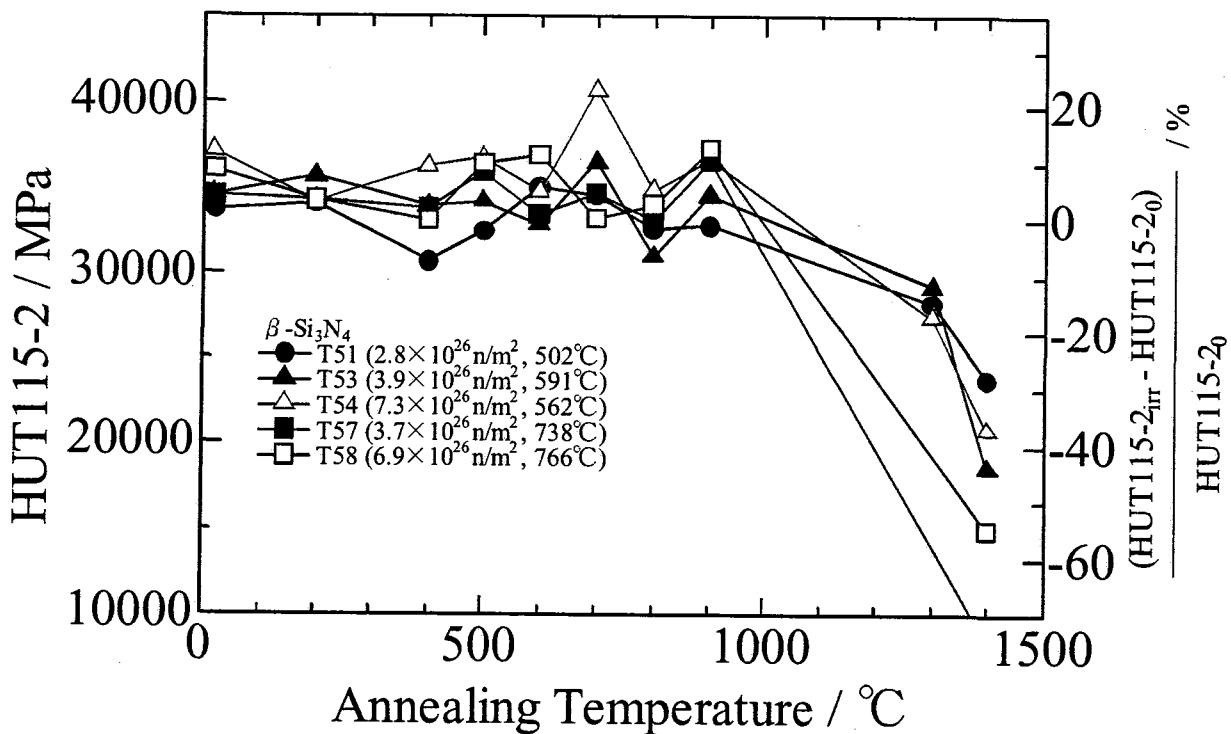
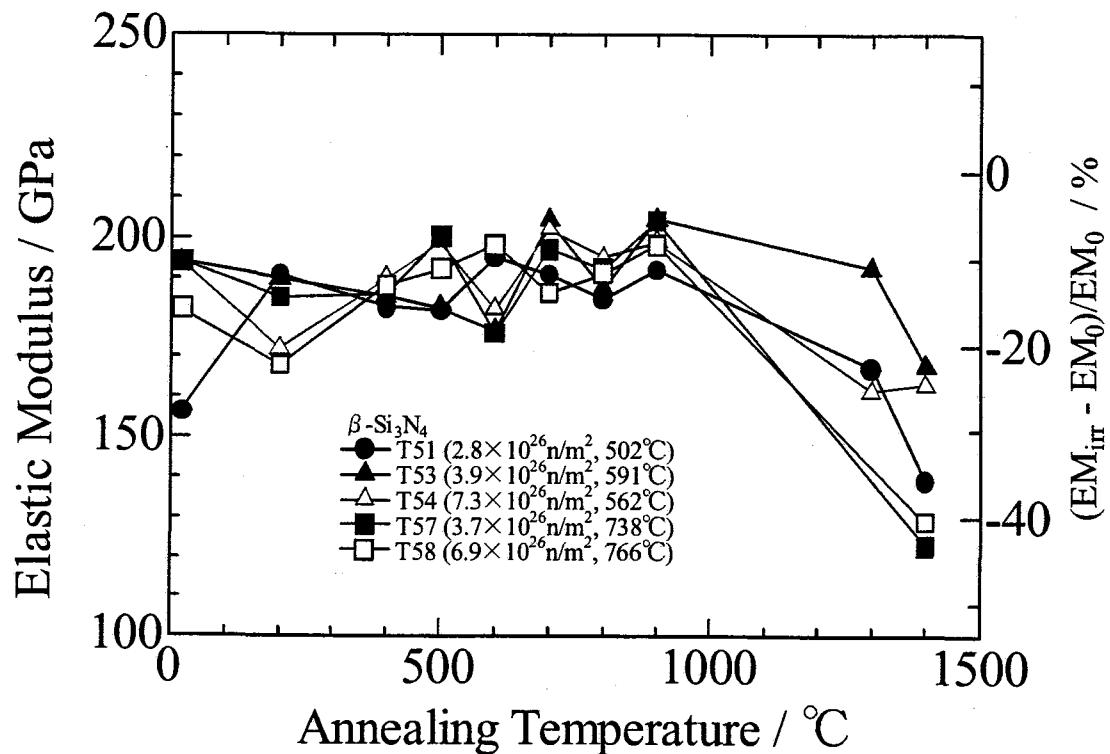
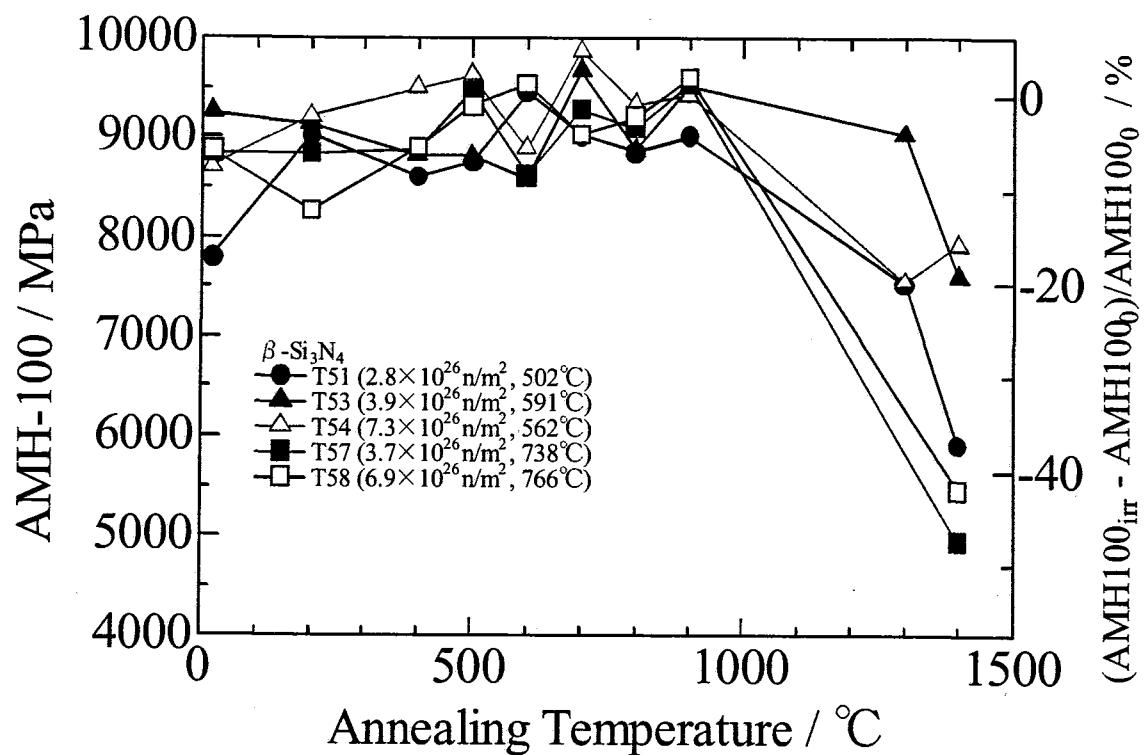
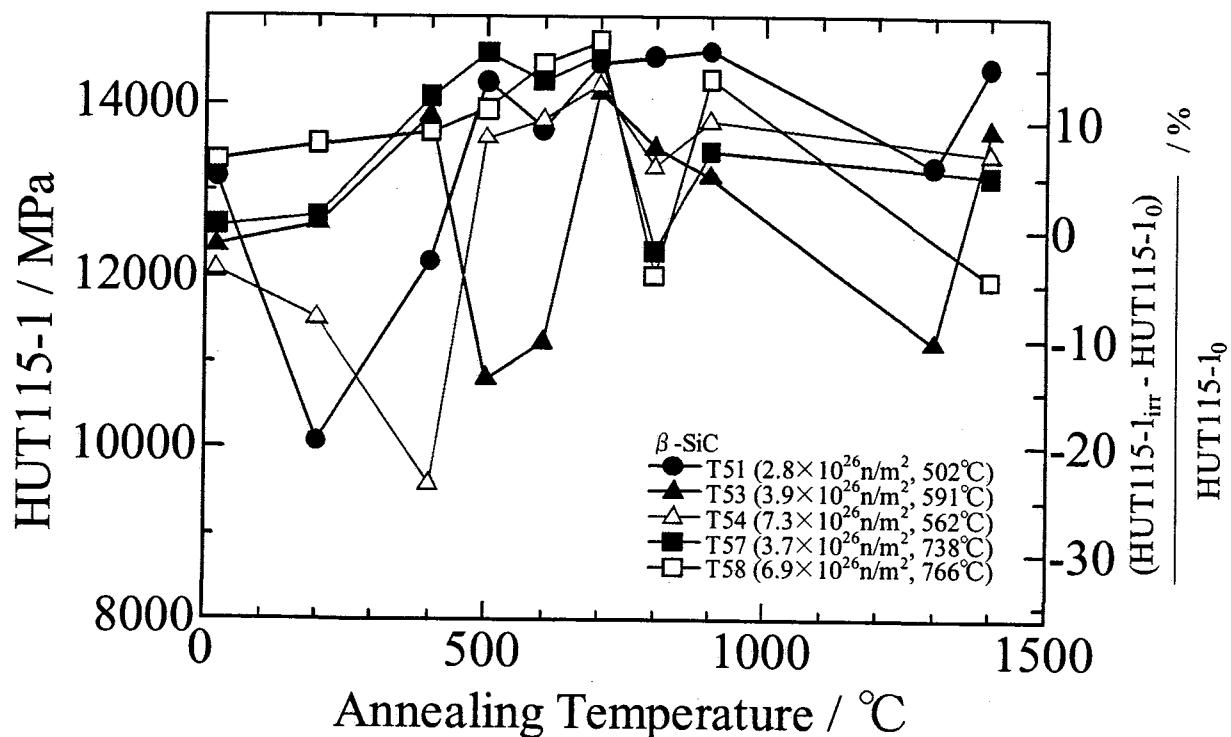
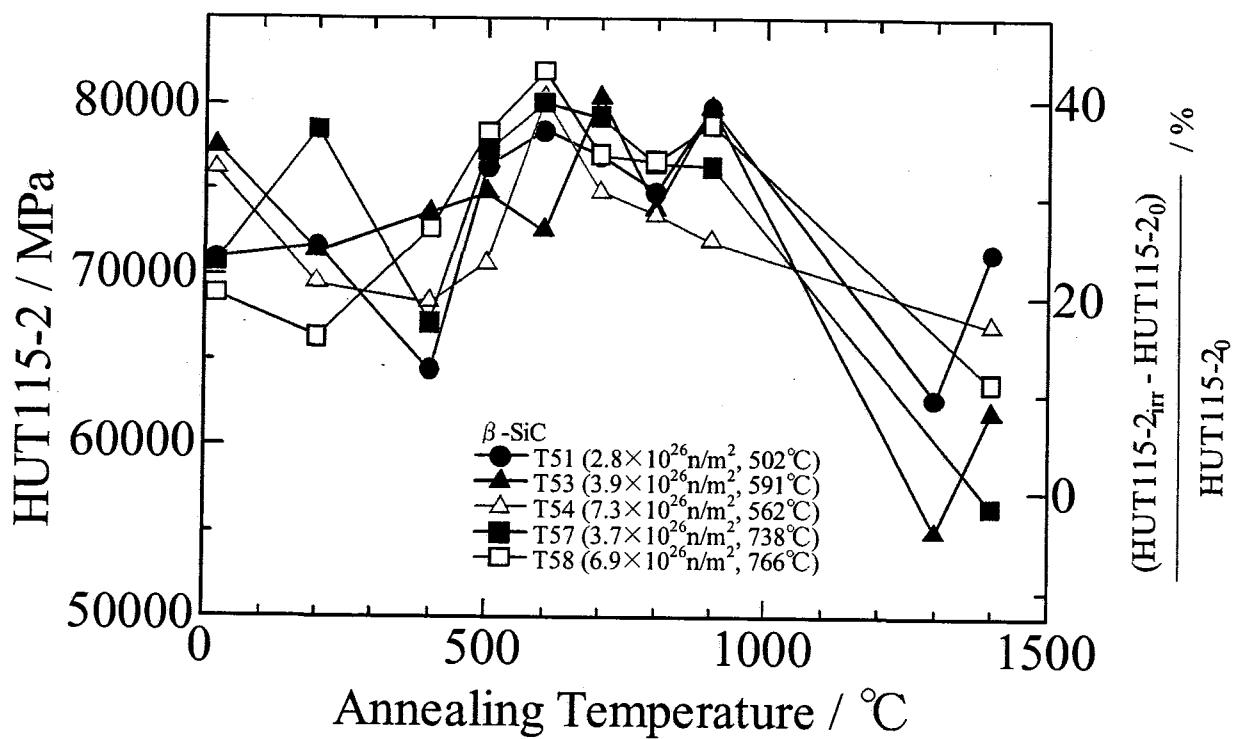
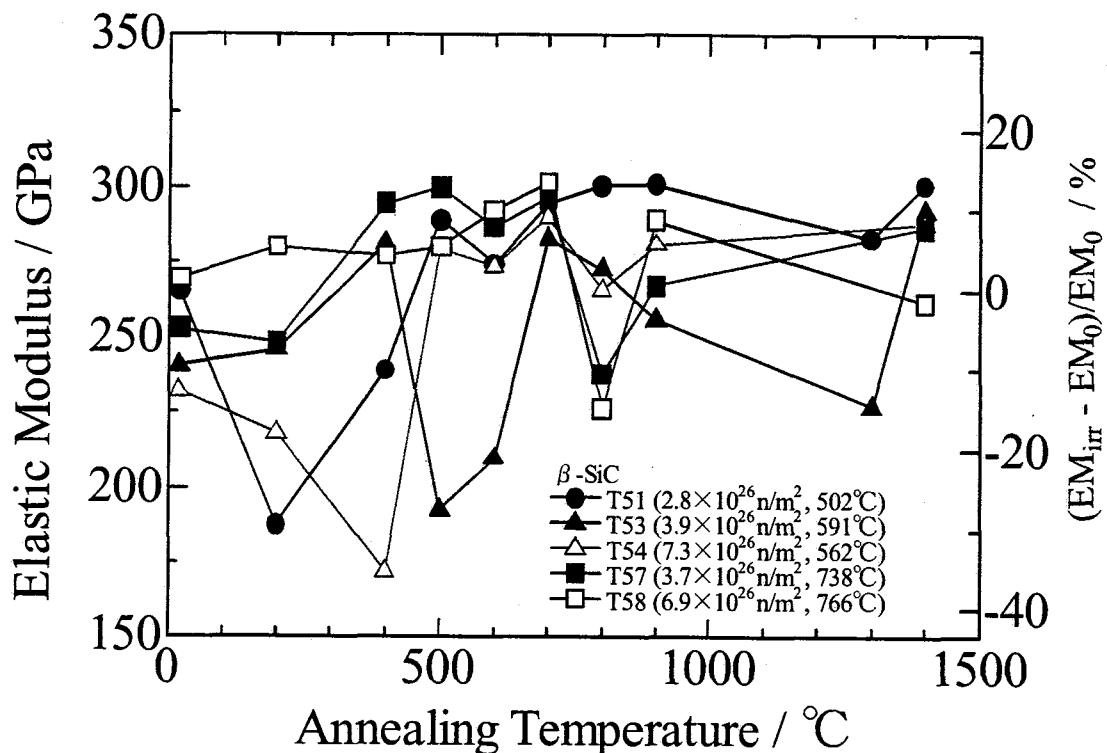
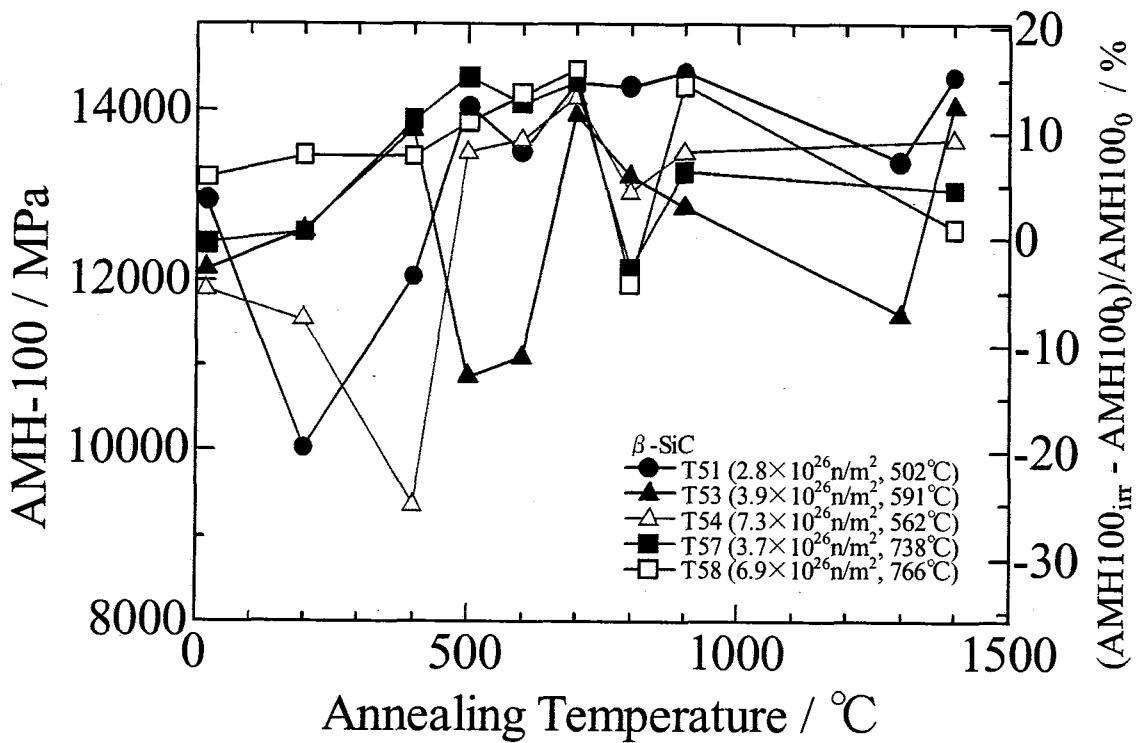


Fig. 5.2-8 中性子照射後 AlN のアニールに伴う AMH-100 の変化

Fig. 5.2-9 中性子照射後 β -Si₃N₄ のアニールに伴う HUT115-1 の変化Fig. 5.2-10 中性子照射後 β -Si₃N₄ のアニールに伴う HUT115-2 の変化

Fig. 5.2-11 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う弾性率の変化Fig. 5.2-12 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニールに伴う AMH-100 の変化

Fig. 5.2-13 中性子照射後 β -SiC のアニールに伴う HUT115-1 の変化Fig. 5.2-14 中性子照射後 β -SiC のアニールに伴う HUT115-2 の変化

Fig. 5.2-15 中性子照射後 β -SiC のアニールに伴う弾性率の変化Fig. 5.2-16 中性子照射後 β -SiC のアニールに伴う AMH-100 の変化

第6章 微構造

6.1 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の転位ループの生成条件

6.1.1 目的

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の熱拡散率の回復挙動 (Fig. 4.4-3) のうち, 本研究開始以前に測定されていた T7x の比較的低温・低照射量の照射条件で照射した試料の熱拡散率回復挙動と, スエリングの回復挙動及び過去に行われた微構造観察の結果から [19, 21], $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された点欠陥の挙動と, 転位ループの生成条件の推定を行った。

380 °C 前後で格子間原子が動き出すと仮定した場合, それ以下の温度の T71 で照射を行った試料には転位ループは含まれておらず, それ以上の温度の T72, T73 で照射を行った試料には転位ループが形成されていると推測される。

過去に行われた T6x $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 試料のアニール後の電顕観察により, 1500 °C までのアニール後にも転位ループはほとんど大きさ, 導入密度ともに変化が無く, 回復せずに残ることが確認されている [21]。また, アニール前後でボイドの生成も確認されていない。(わずかにアニール後の試料中で 100 ~ 200 nm 程度の大きさのバブルの生成が確認されている)

このため, 照射により導入された欠陥のうち, 比較的動きやすい格子間原子などの点状の欠陥は空孔と再結合し消滅するが, 一度転位ループとなってしまうと極めて安定となり, 対で生成された空孔が再結合できずに残ることになる。熱拡散率はそのほとんどを空孔濃度に依存しており, アニール後に回復しきらずに残る低下量は転位ループと対で生成した空孔の量によって決定されるため, 間接的にアニール後の熱拡散率が転位ループの生成量を反映することになる。転位ループが形成される温度以上で照射した試料では照射量に従って転位ループの大きさ, 数が増加するため, 回復せずに残る量が多くなると考えられる。

しかし, 転位ループを生成するのに必要な移動度を格子間原子が得られる温度以下で照射を行った場合, フレンケル対の生成と, 再結合半径に偶然近づいた場合の対消滅が起こるのみで, 転位ループなどの構造欠陥は生成されないため, 照射量がいくら高くても点欠陥のみの欠陥導入形態となり, アニールにより容易に回復すると考えられる。ただし, 格子間原子が移動を行える温度近傍の場合ごく近距離の移動は確率的に起こりうるため, クラスター欠陥のような集合体を形成する可能性はある。ただしその場合不安定で, アニールにより回復すると考えられる。また, アニールの過程で格子間原子が移動し始めた時点で空孔と再結合せずに格子間原子同士が集まって微細な転位ループを生成してしまう場合, 点欠陥のみの欠陥導入形態であっても完全にアニールにより回復しない可能性がある。

Fig. 6.1-1 に T71, T72, T73 の熱拡散率の回復挙動から推定される欠陥挙動のシナリオを示す。これらの推論を確認し、転位ループの生成条件を明らかにするため、アニール前後の T7x 試料の微構造観察を行った。

なお、この節の内容は 2003 年に行われたセラミックスの国際会議 PacRim5 においてポスター発表され (ID: 22-003-P)，論文としてまとめられている [30]。

6.1.2 観察結果

JEOL JEM-2010F (200 kV, 電界放射型), JEM-4000EX (400 kV) 及び東工大原子炉研の Hitachi H-9000 (300 kV) 透過電子顕微鏡により T71, T72, T73 キャプセルで照射を行った $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 試料薄膜の観察を行った。T71 (As-irradiated 及びアニール後) は 4000EX, T72 (As-irradiated) は 2010F, T72 (アニール後) は H-9000 で、T73 (アニール後) は 4000EX でそれぞれ観察が行われた。As-irradiated での T73 は試料調整が済んでおらず観察を行うことができなかった。

T71 (As) の観察結果を Fig. 6.1-3～6.1-8 に、T71 (アニール後) の観察結果を Fig. 6.1-9～6.1-16 に、T72 (As) の観察結果を Fig. 6.1-17～6.1-24 に、T72 (アニール後) の観察結果を Fig. 6.1-25～6.1-28 に、T73 (アニール後) の観察結果を Fig. 6.1-29～6.1-36 に、それぞれ示した。方位を合わせた結晶の観察面はすべて (0001) 面であり、入射電子ビームは [0001] 方向に沿っている。観察手法は、特に絞りを入れない Many Beam での場合は MB、高分解能観察の場合は HREM、明視野像の場合は BF で、用いた対物絞りを #1, #2 というように記した。

373 °C で照射を行った T71 (As) の試料中にはほとんど明確な転位ループが含まれておらず、主にクラスター状の欠陥や微小な転位ループの種が確認されるのみであったが、アニール後には少数の小さな転位ループが生成されていることが確認された。

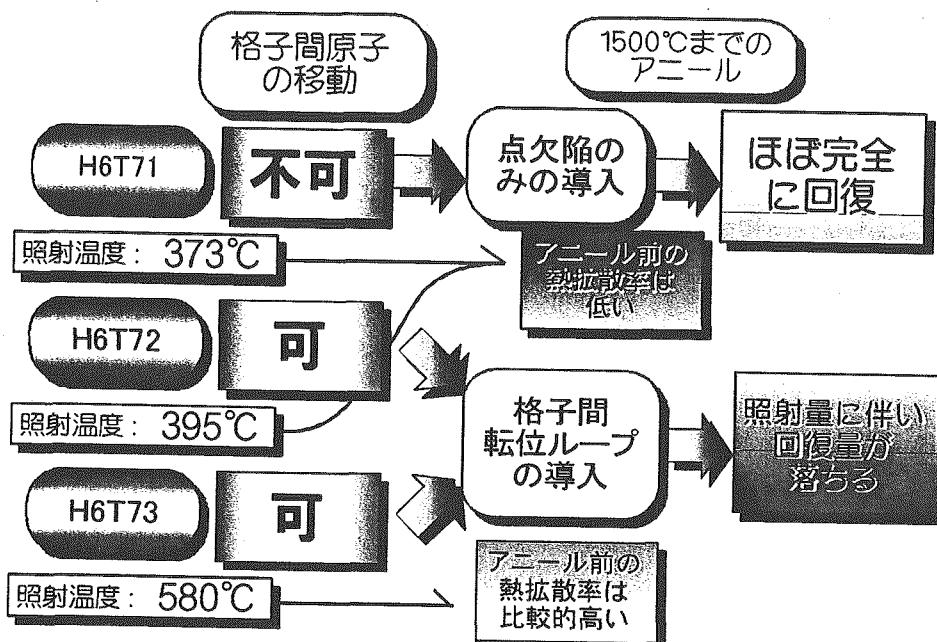
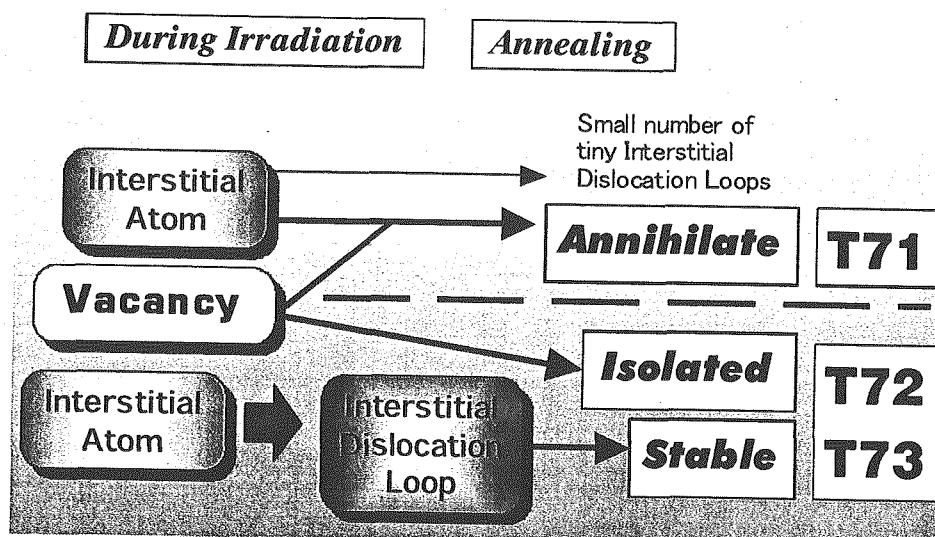
一方、395 °C 及び 580 °C で照射を行った T72, T73 中では多数の転位ループが確認された。しかし、As-irradiated 及びアニール後の T72 では直径 10 nm 前後のループが多数観察されたのに対して、T73 では 5 nm 程度と比較的小さな転位ループが中心であり、転位密度も比較的少ない。T72 のアニール前後での差は特に見られなかった。

T73 はアニール後のみの観察であるが、同じアニール後の T71 と比べても明確な転位ループがより多数導入されており、照射温度は T73 の方が高いためアニール前の点欠陥濃度は低く、アニールにより転位ループが生成するとしてもその量は T71 よりも少ないと想定されるため、観察されたループのほとんどはアニール前の時点で導入されていたと考えられる。

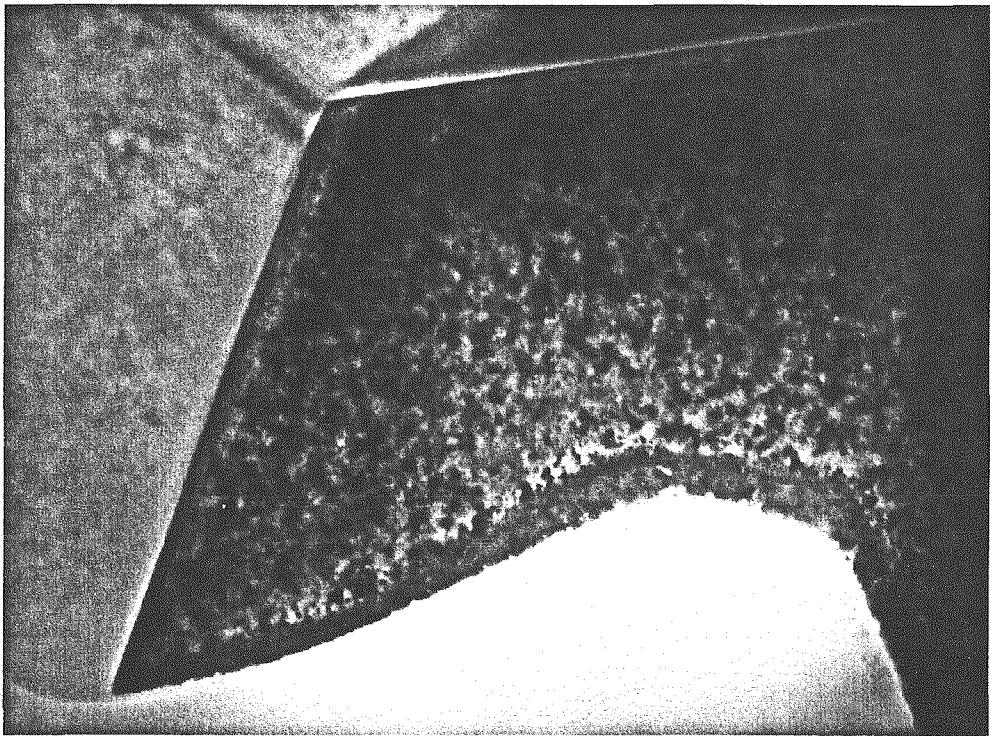
観察結果から明らかになった欠陥挙動を Fig. 6.1-2 に示す。また、熱拡散率の測定結果と観察された転位ループ量の比較を Table 6.1-1 に示す。ループの生成量とアニール後に回復せずに残る熱拡散率の未照射試料に対する低下率 ($\alpha_0 - \alpha_{irr}$) / $\alpha_0 \times 100\%$ は良い一致を示していることが分かる。なお、照射温度が高くなるに従って格子間原子-空孔の再結合半径が大きくなるため、As-irradiated で試料に残っている点欠陥の量は低温で照射した試料ほど多く、熱拡散率は低い。この点についても試験結果は一致している。

Table 6.1-1 T7x β -Si₃N₄ の熱拡散率測定結果と TEM により観察された転位ループ導入状態

キャプセル	照射温度 (°C)	照射量 (10 ²⁶ n/m ²)	点欠陥量	転位ループ	熱拡散率低下率	
					(アニール前)	(アニール後)
T71	377	0.5	多い	できない	84%	10%
T72	394	1.4	多い	できる (多い)	81%	52%
T73	542	0.4	少ない	できる (少ない)	71%	28%

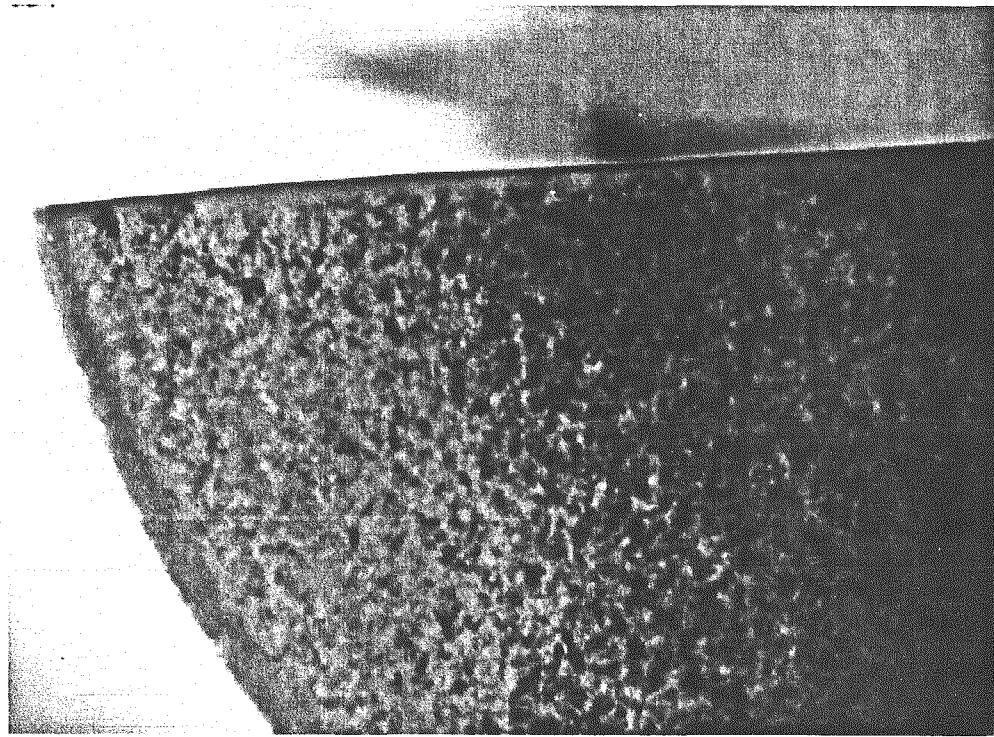
Fig. 6.1-1 中性子照射した β -Si₃N₄ の熱拡散率回復挙動の解析結果と欠陥挙動予測Fig. 6.1-2 アニール前後の T7x β -Si₃N₄ 観察結果から判明した点欠陥・転位ループの挙動

— T71 As-irradiated —



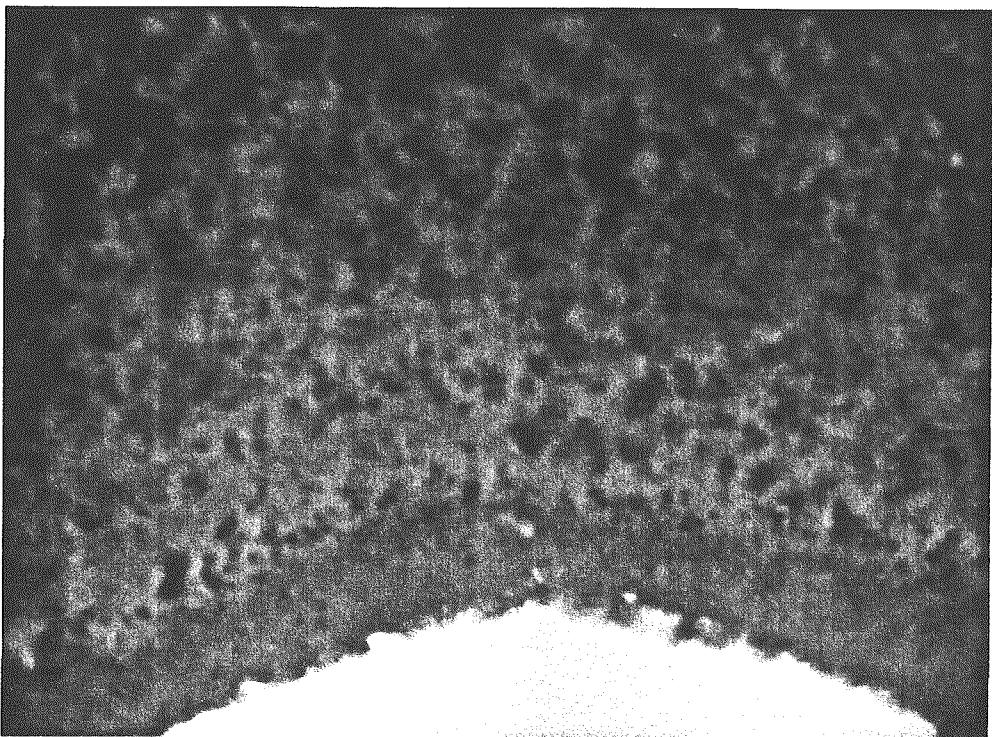
0.1 μm (MAG = 0.233 × 10⁶, 撮影倍率 120 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-3 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (1)



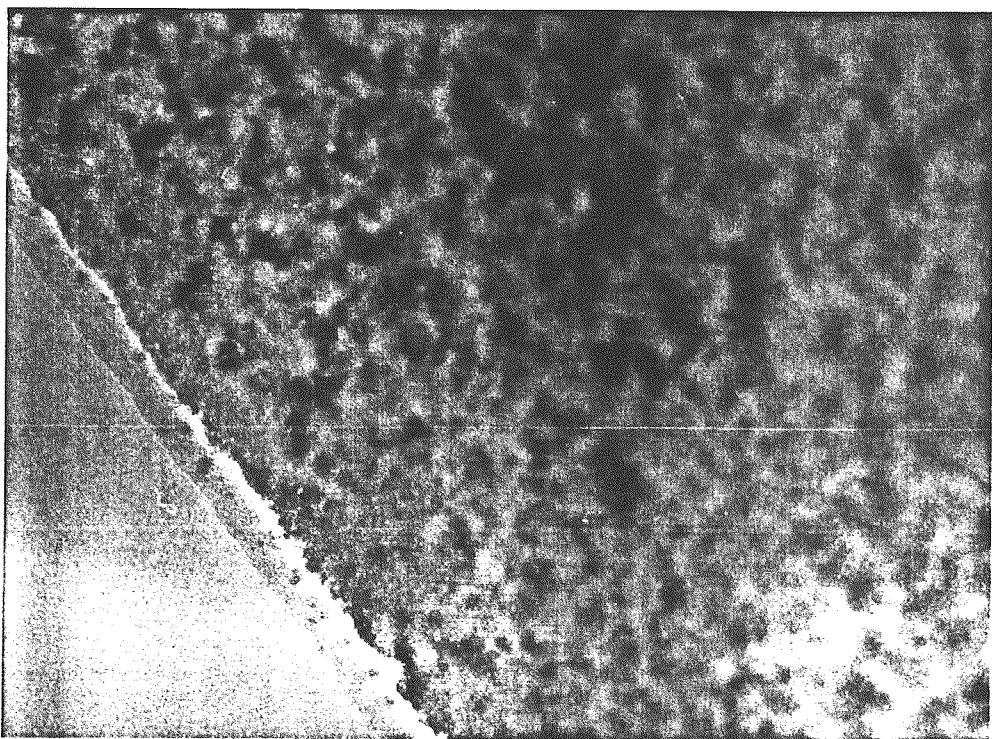
0.1 μm (MAG = 0.233 × 10⁶, 撮影倍率 120 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-4 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (2)



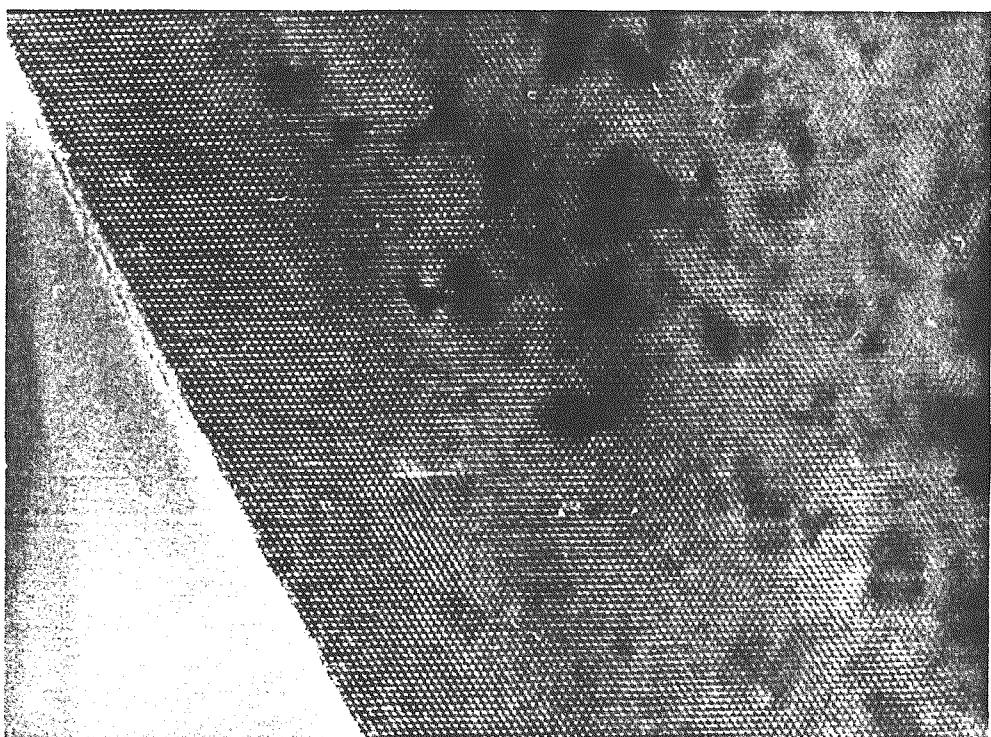
— 20 nm (MAG = 0.582×10^6 , 撮影倍率 300 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-5 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (3)



— 20 nm (MAG = 0.582×10^6 , 撮影倍率 300 k, MB, 4000EX)

Fig. 6.1-6 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (4)



— 10 nm (MAG = 1.358×10^6 , 撮影倍率 700 k, HREM, 4000EX)

Fig. 6.1-7 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (5)



— 10 nm (MAG = 1.358×10^6 , 撮影倍率 700 k, HREM, 4000EX)

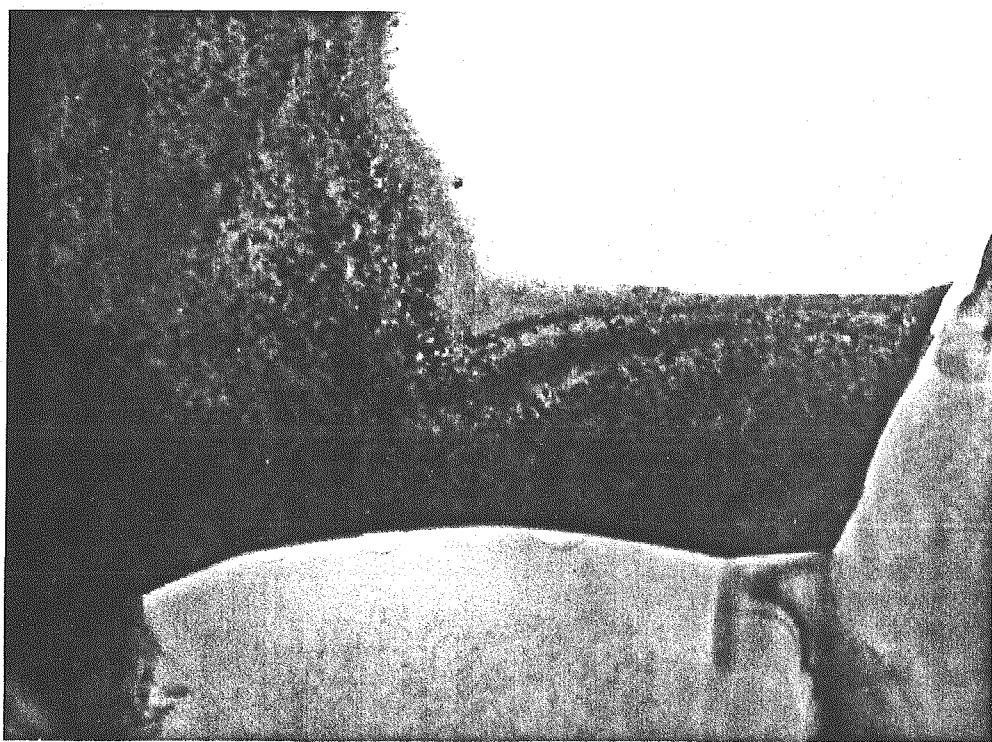
Fig. 6.1-8 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 As-Irradiated) (6)

— T71 Annealed —



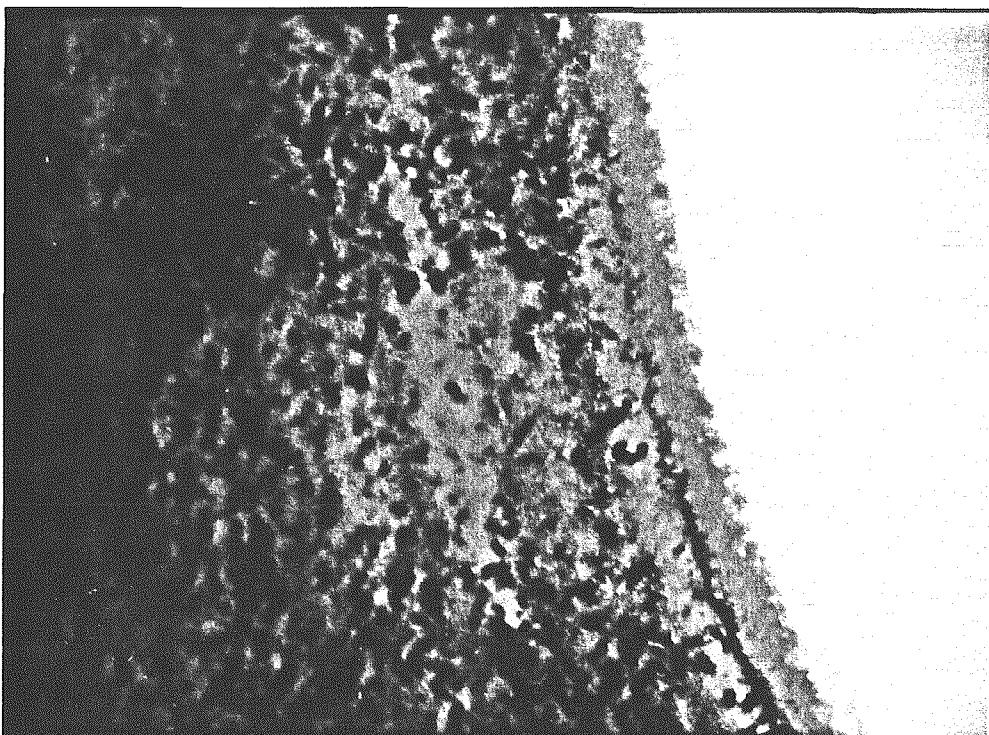
——— 1 μm (MAG = 0.02 × 10⁶, 撮影倍率 10 k, BF #2, 4000EX)

Fig. 6.1-9 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (1)



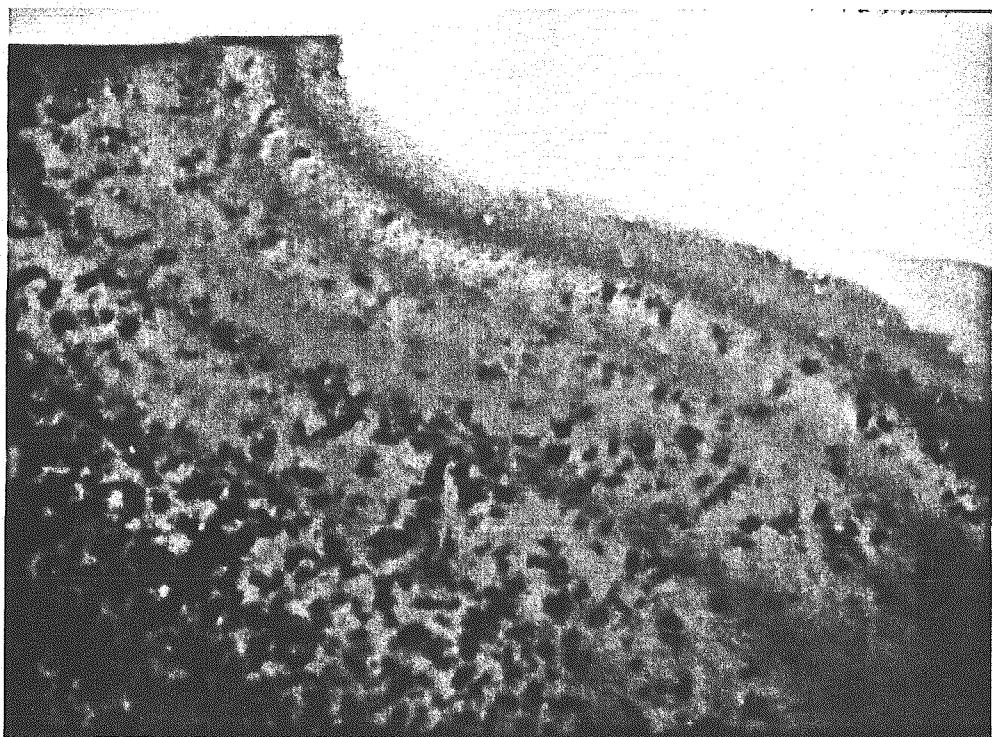
——— 0.2 μm (MAG = 0.078 × 10⁶, 撮影倍率 40 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-10 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (2)



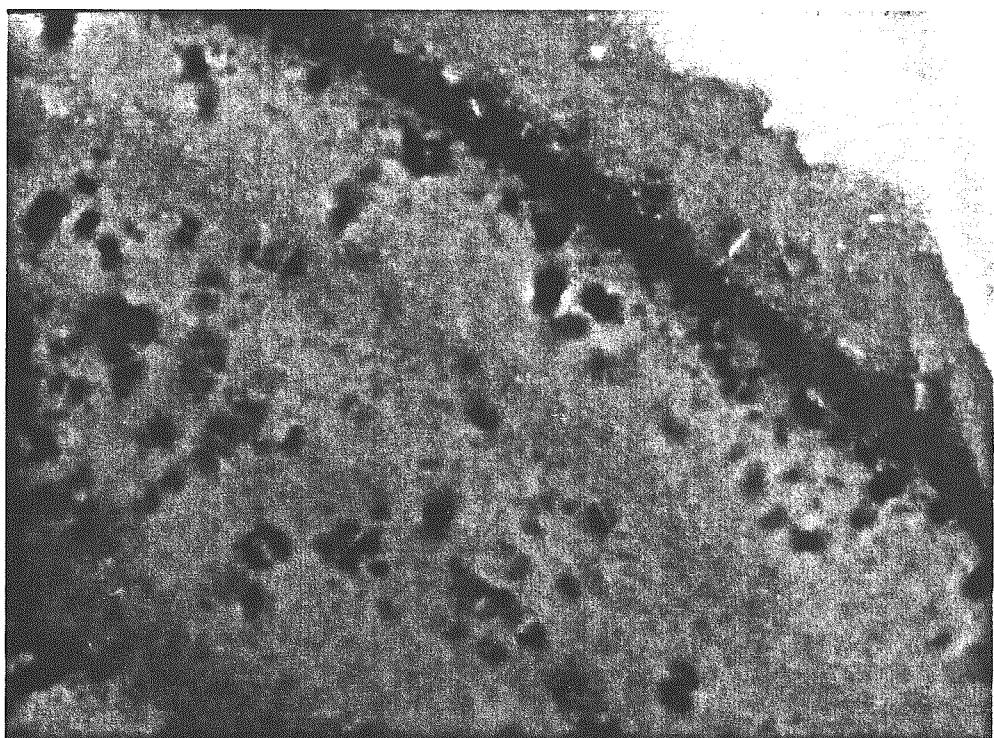
— 0.1 μm (MAG = 0.23 × 10⁶, 撮影倍率 120 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-11 β-Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (3)



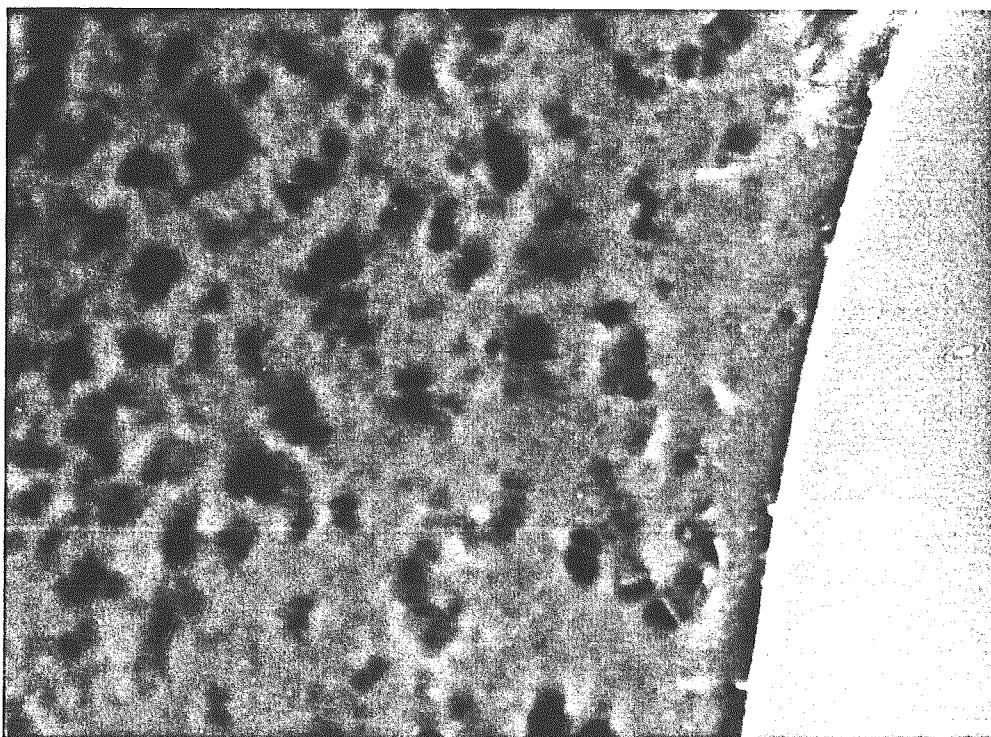
— 0.1 μm (MAG = 0.23 × 10⁶, 撮影倍率 120 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-12 β-Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (4)



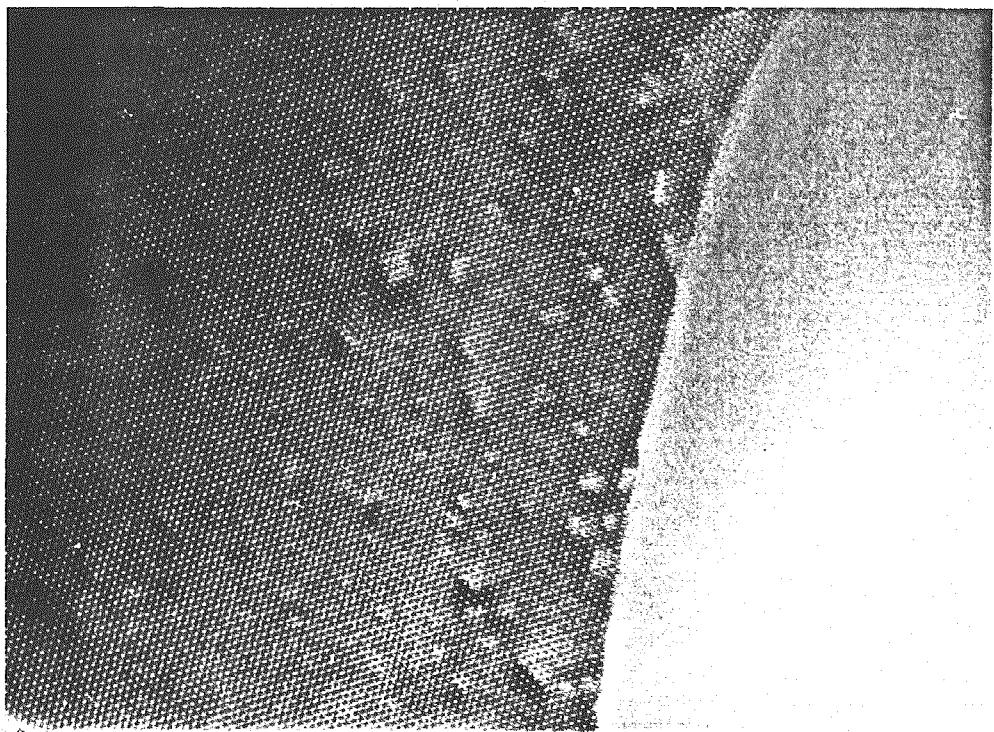
— 20 nm (MAG = 0.58 × 10⁶, 撮影倍率 300 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-13 β-Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (5)



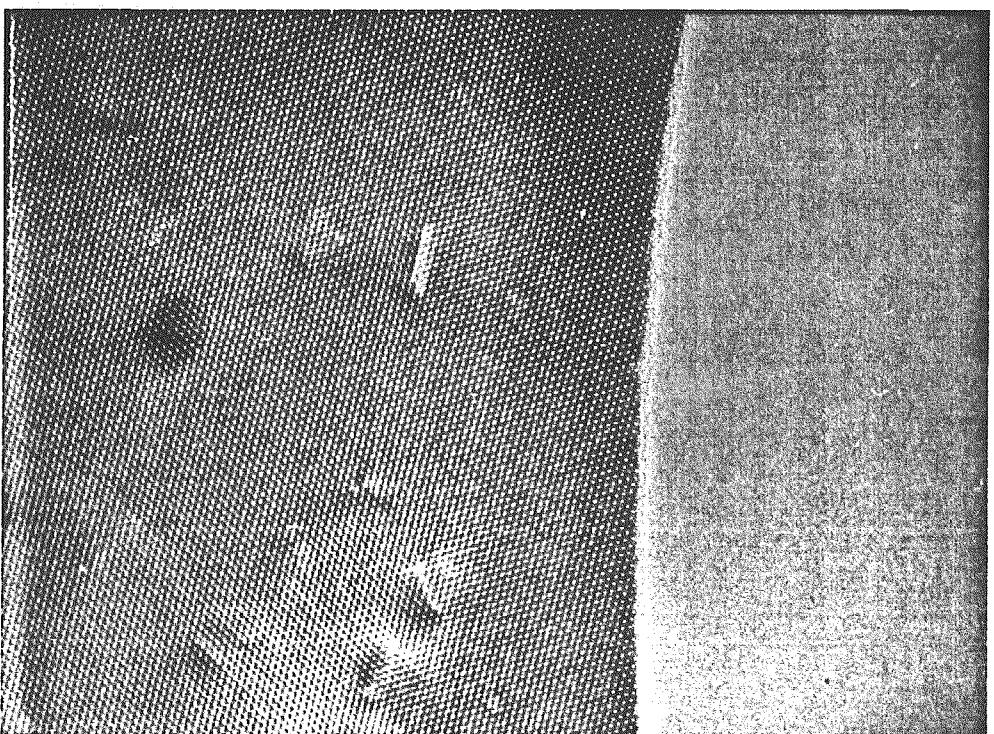
— 20 nm (MAG = 0.582 × 10⁶, 撮影倍率 300 k, MB, 4000EX)

Fig. 6.1-14 β-Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (6)



— 10 nm (MAG = 1.358×10^6 , 撮影倍率 700 k, HREM, 4000EX)

Fig. 6.1-15 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (7)



— 10 nm (MAG = 1.358×10^6 , 撮影倍率 700 k, HREM, 4000EX)

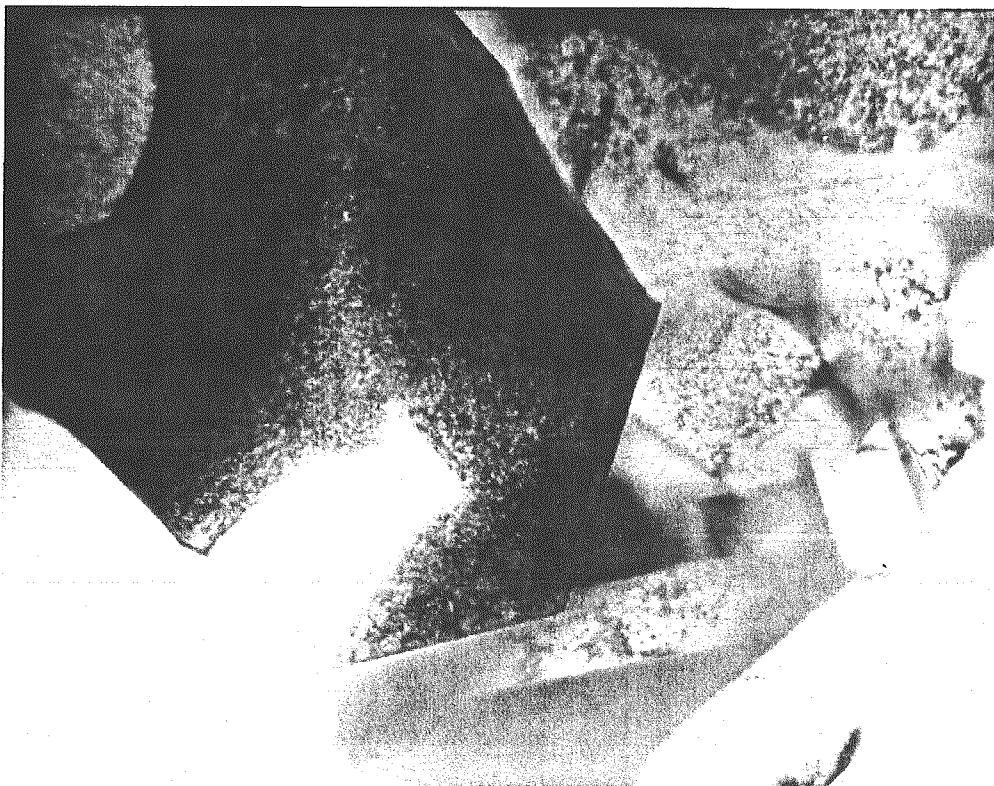
Fig. 6.1-16 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T71 Annealed) (8)

— T72 As-irradiated —



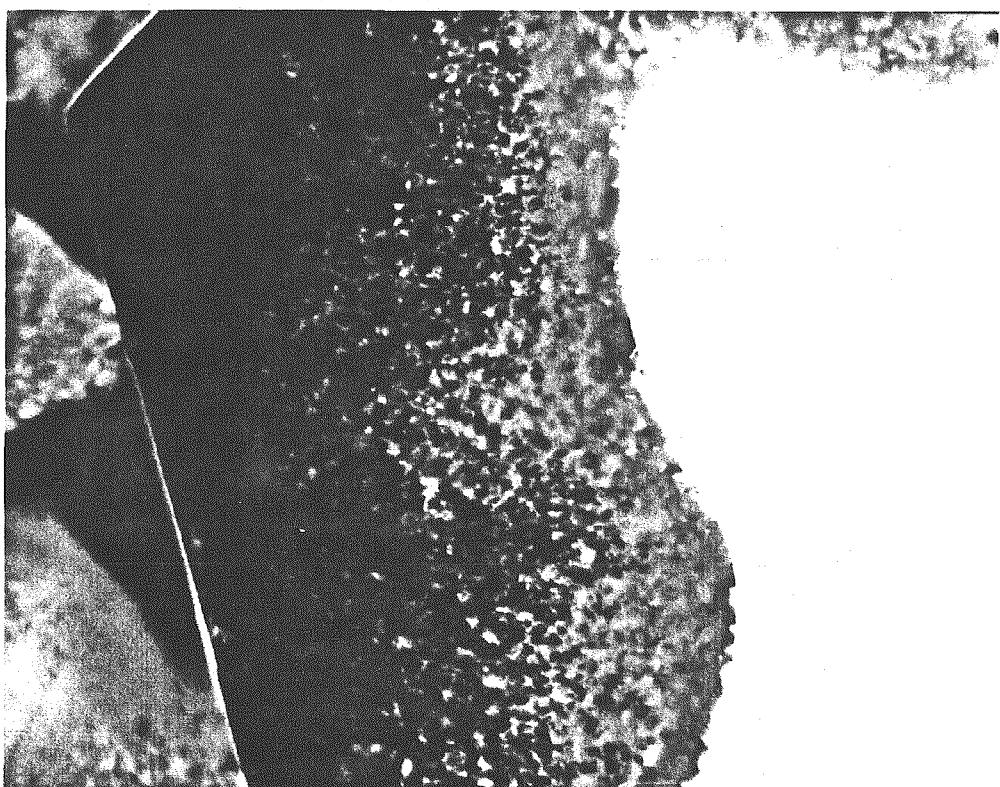
— $0.2 \mu\text{m}$ (MAG = 0.060×10^6 , 撮影倍率 40 k, BF #2, 2010F)

Fig. 6.1-17 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (1)



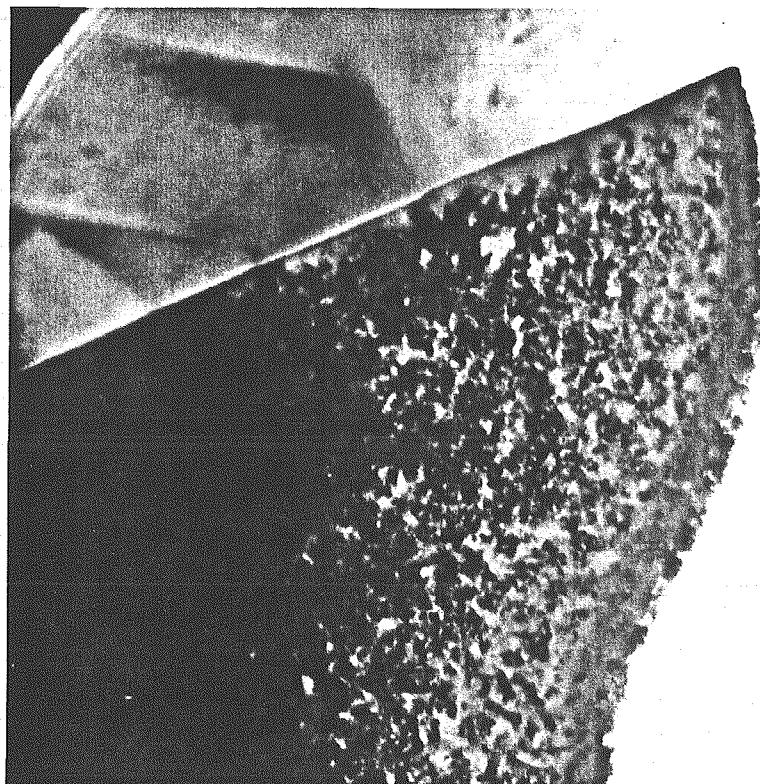
— $0.2 \mu\text{m}$ (MAG = 0.060×10^6 , 撮影倍率 40 k, BF #2, 2010F)

Fig. 6.1-18 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (2)



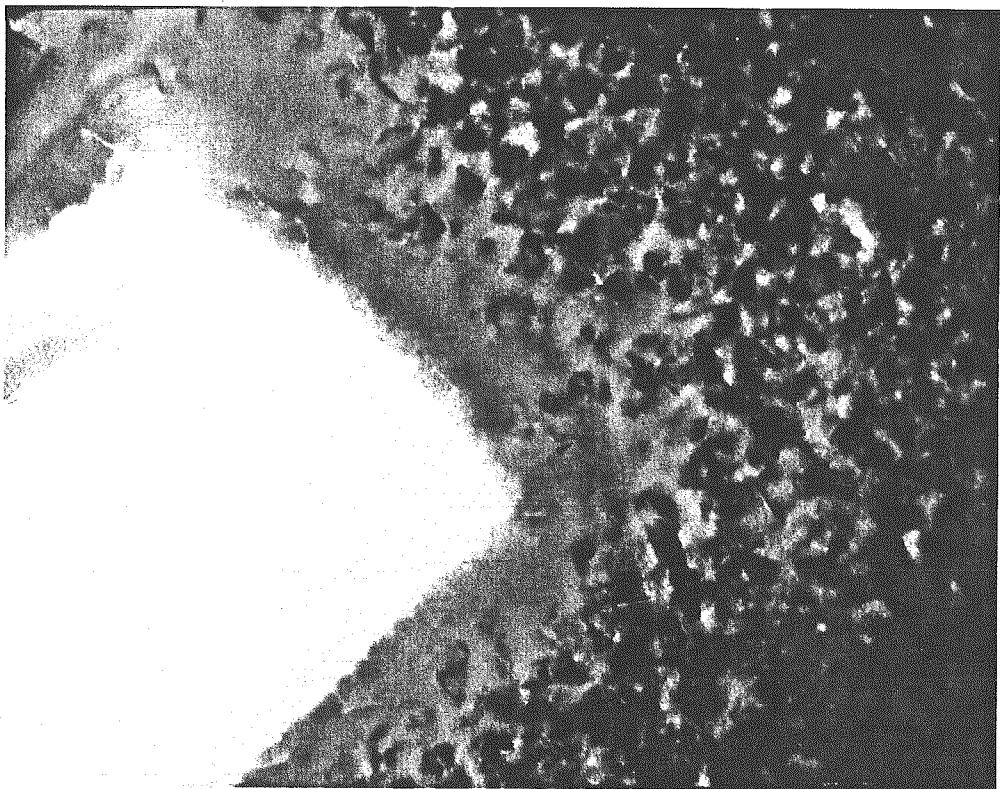
— 0.1 μm (MAG = 0.180×10^6 , 撮影倍率 120 k, BF #2, 2010F)

Fig. 6.1-19 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (3)



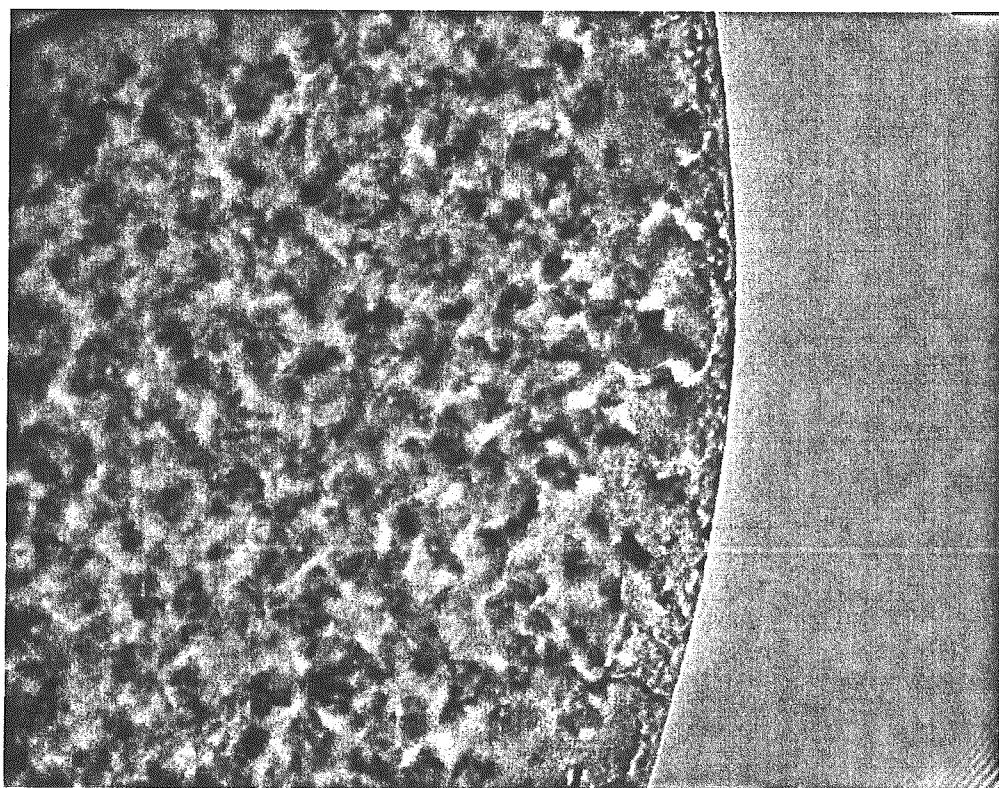
— 0.1 μm (MAG = 0.180×10^6 , 撮影倍率 120 k, BF #2, 2010F)

Fig. 6.1-20 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (4)



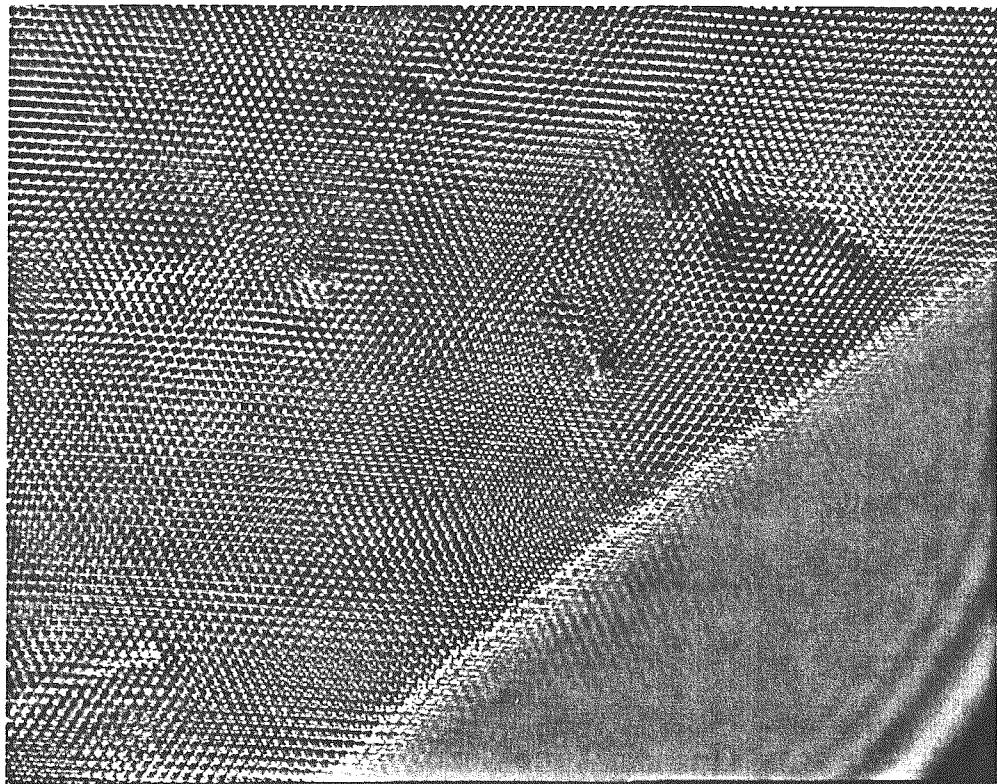
— 50 nm (MAG = 0.450×10^6 , 撮影倍率 300 k, BF #2, 2010F)

Fig. 6.1-21 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (5)



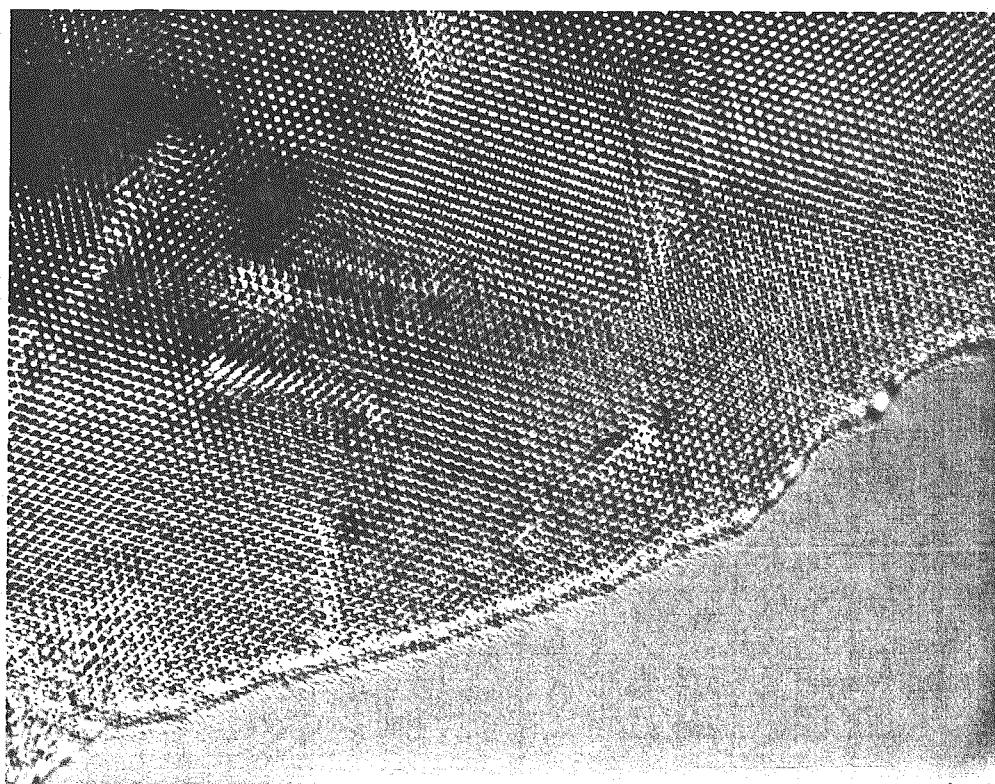
— 50 nm (MAG = 0.450×10^6 , 撮影倍率 300 k, HREM, 2010F)

Fig. 6.1-22 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (6)



10 nm (MAG = 2.250×10^6 , 撮影倍率 1500 k, HREM, 2010F)

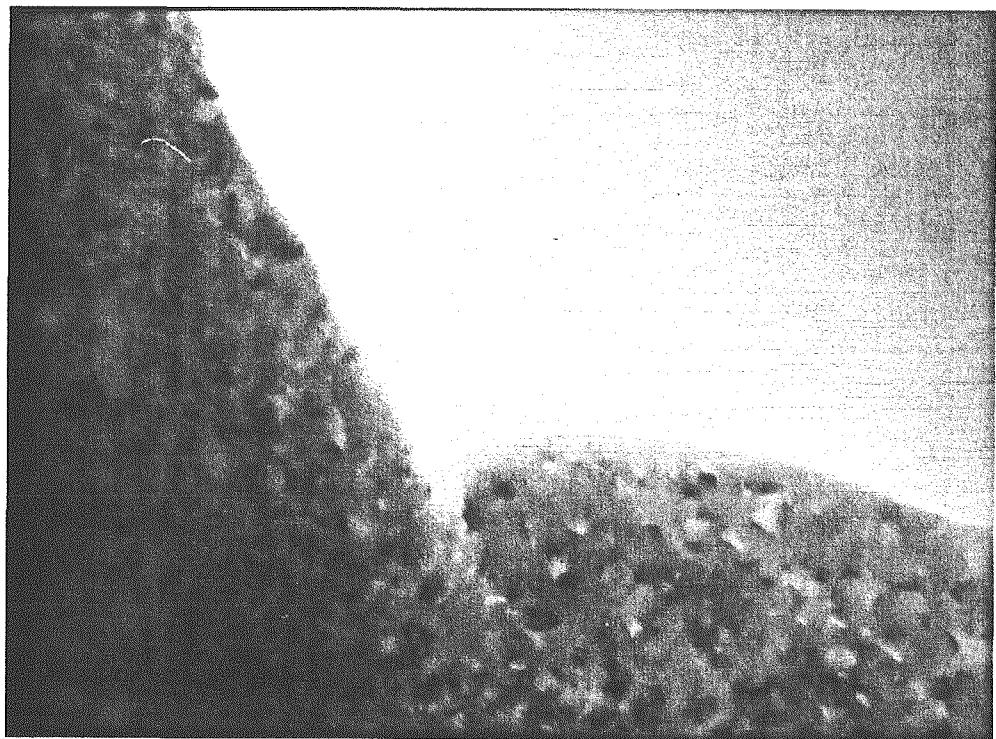
Fig. 6.1-23 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (7)



10 nm (MAG = 2.250×10^6 , 撮影倍率 1500 k, HREM, 2010F)

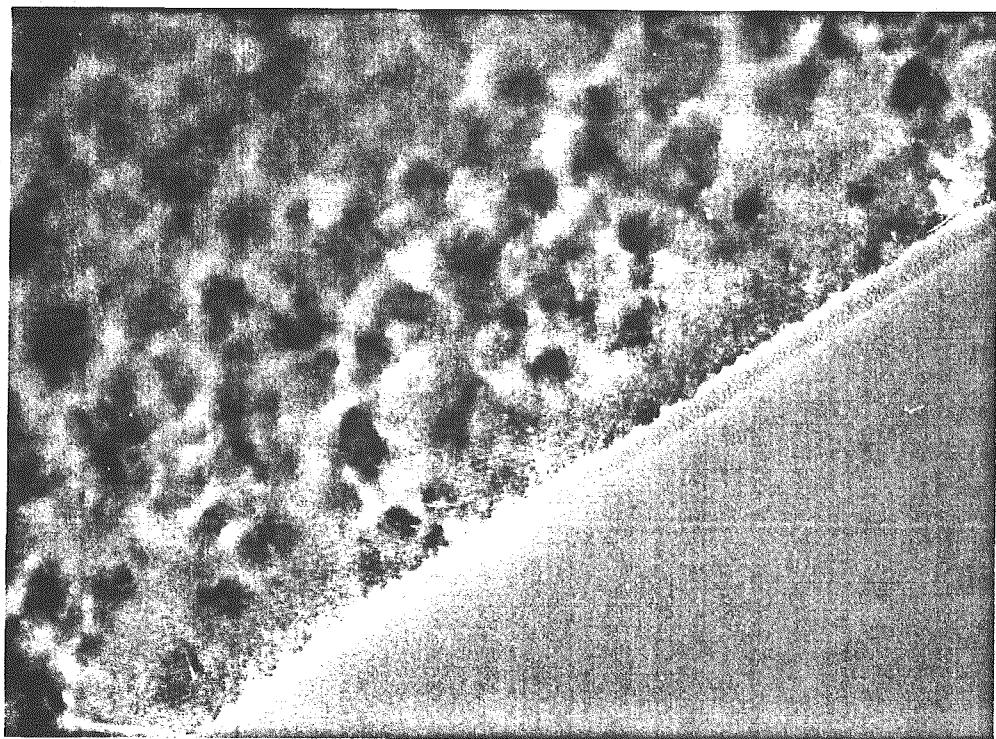
Fig. 6.1-24 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 As-Irradiated) (8)

— T72 Annealed —



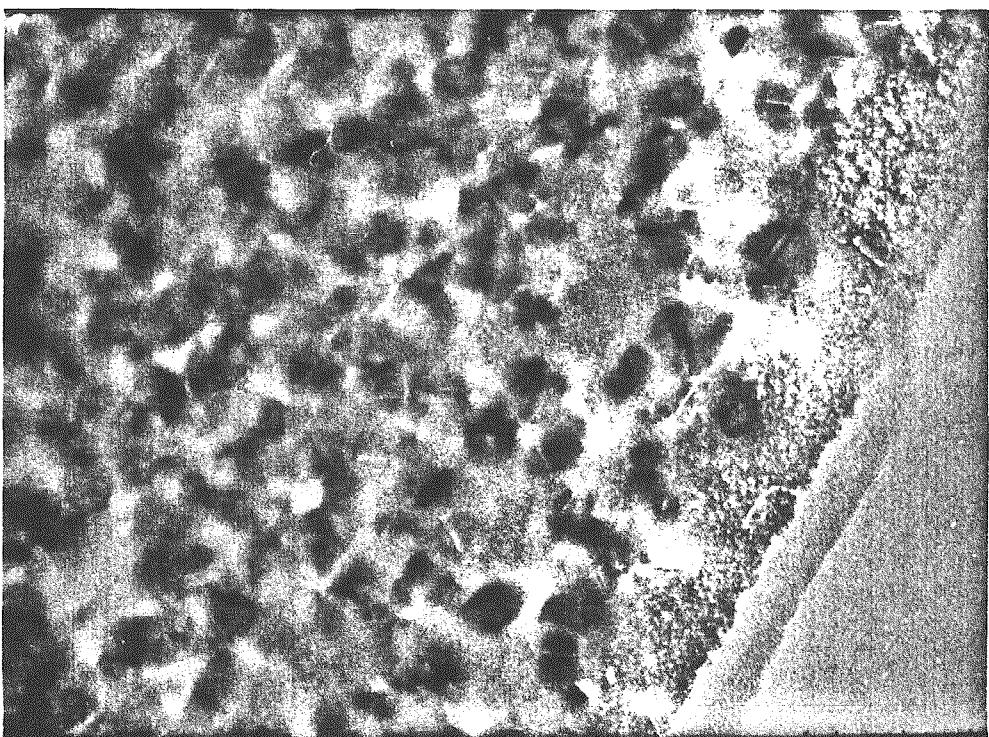
_____ $0.1 \mu\text{m}$ (MAG = 0.233×10^6 , 撮影倍率 120 k, BF #3, H-9000)

Fig. 6.1-25 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (1)



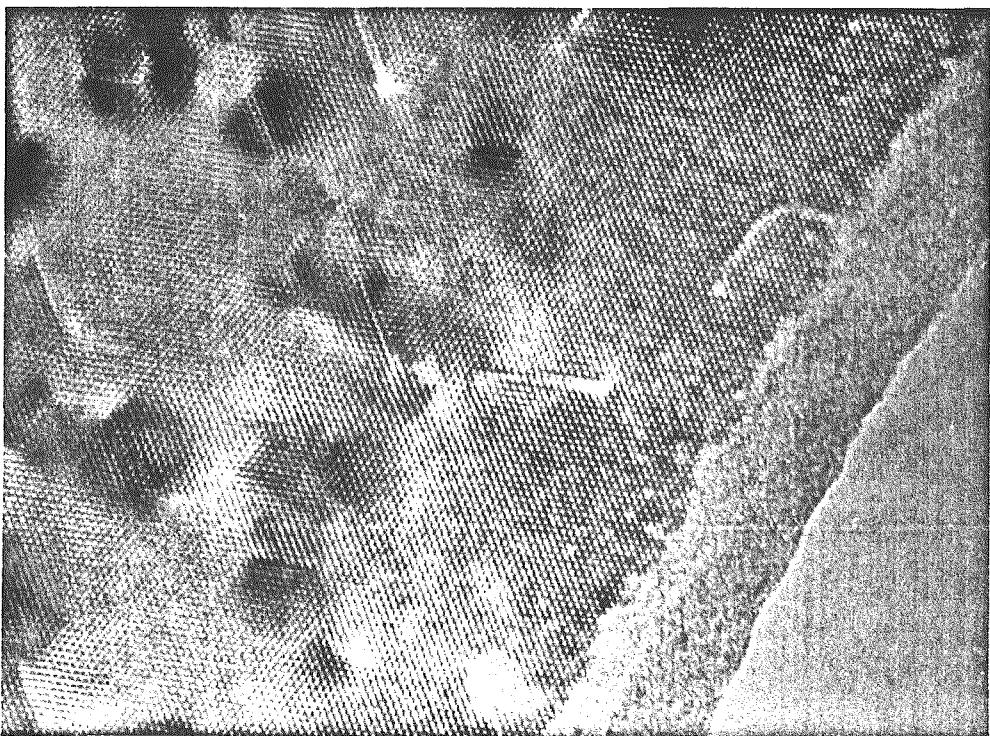
_____ 20 nm (MAG = 0.582×10^6 , 撮影倍率 300 k, HREM, H-9000)

Fig. 6.1-26 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (2)



— 20 nm (MAG = 0.582×10^6 , 撮影倍率 300 k, HREM, H-9000)

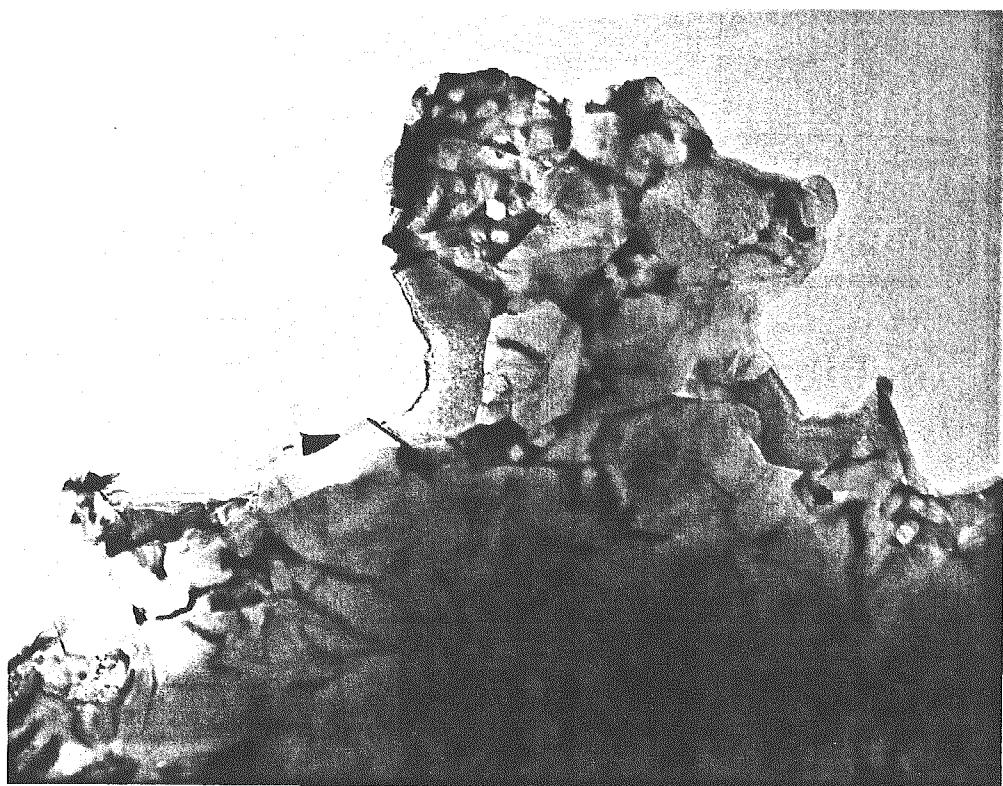
Fig. 6.1-27 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (3)



— 10 nm (MAG = 1.358×10^6 , 撮影倍率 700 k, HREM, H-9000)

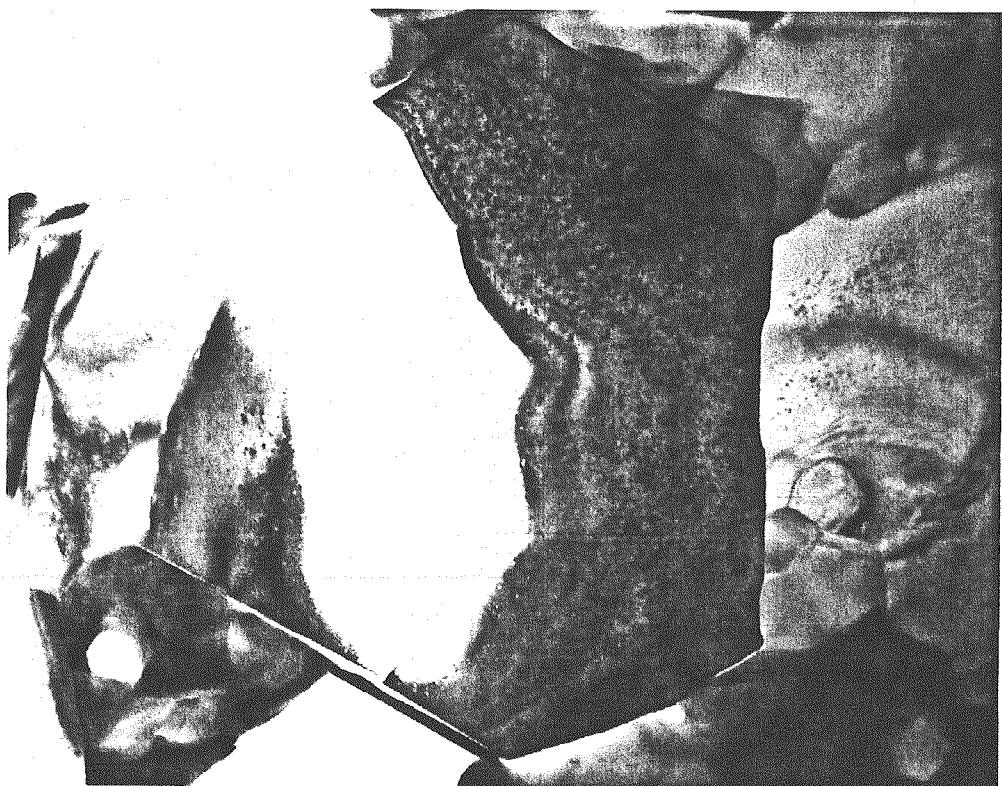
Fig. 6.1-28 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T72 Annealed) (4)

— T73 Annealed —



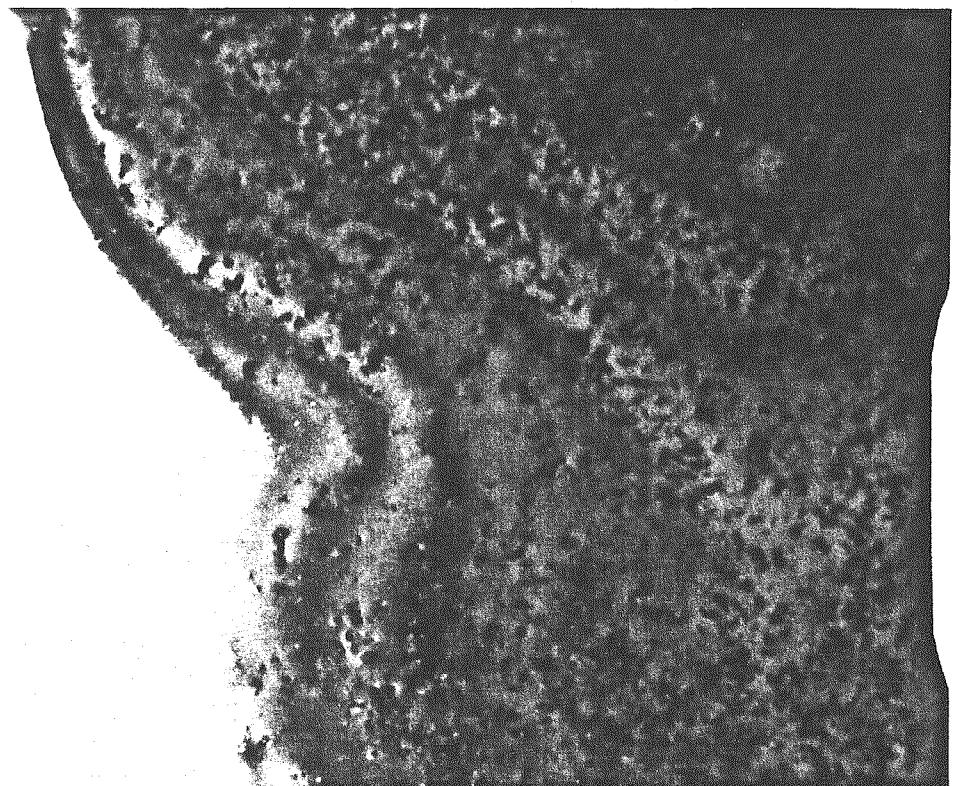
— 1 μm (MAG = 0.015×10^6 , 撮影倍率 10 k, BF #1, 4000EX)

Fig. 6.1-29 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (1)



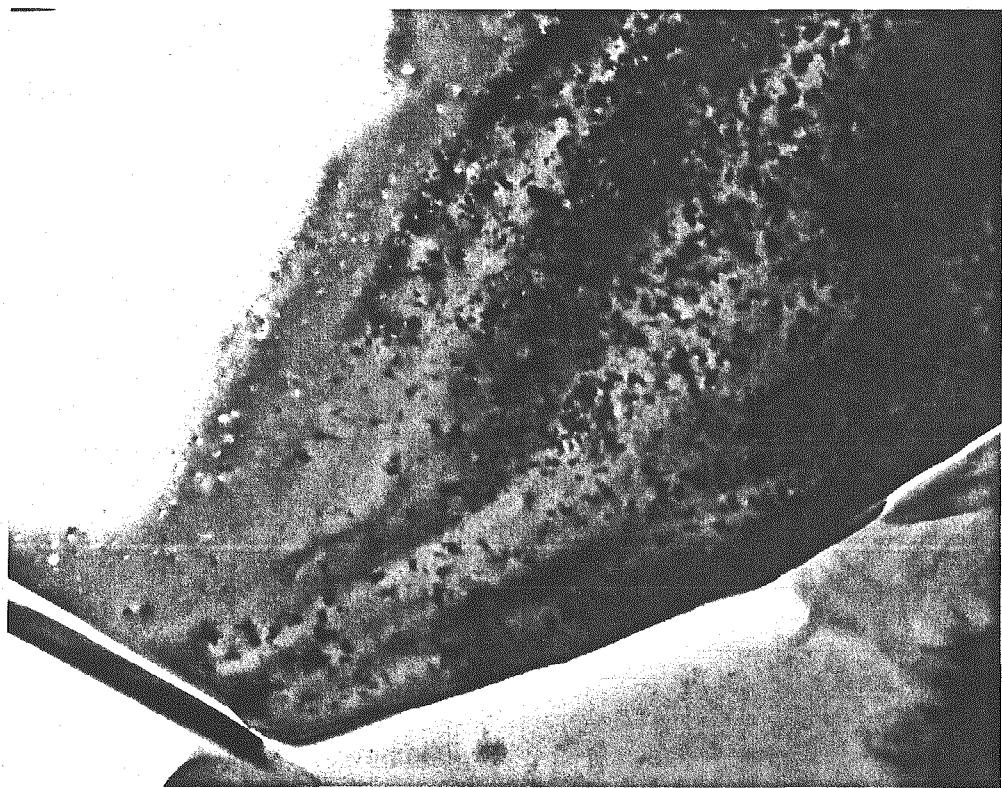
— 0.2 μm (MAG = 0.060×10^6 , 撮影倍率 40 k, BF #3, 4000EX)

Fig. 6.1-30 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (2)



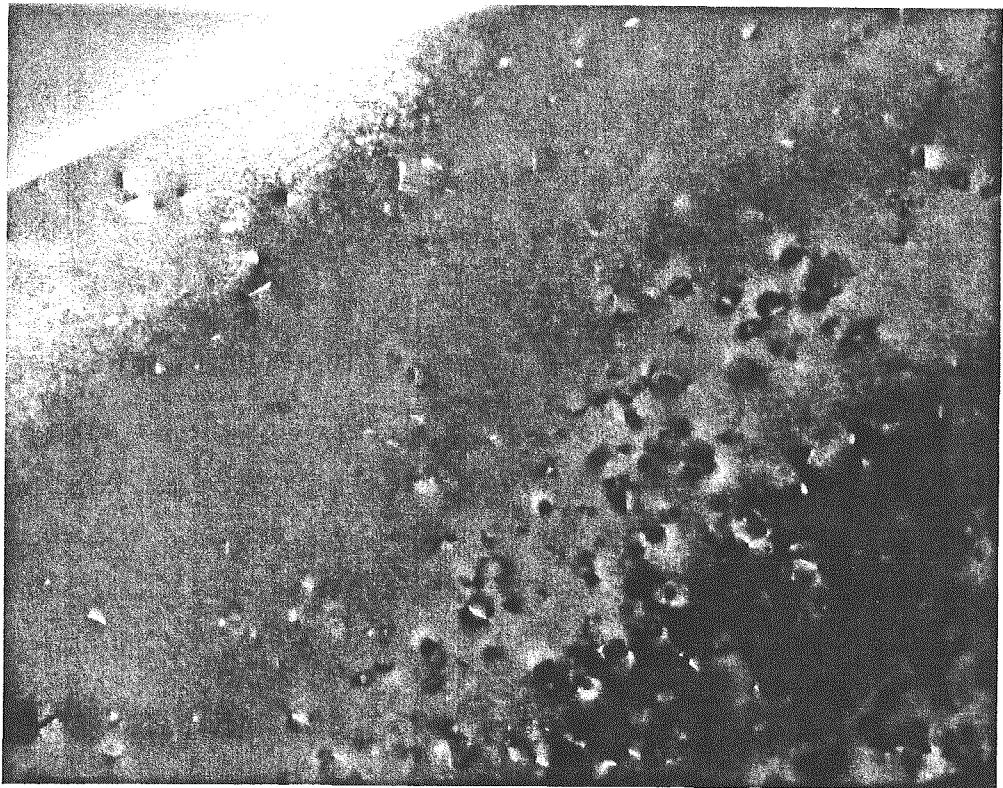
——— 0.1 μm (MAG = 0.180 × 10⁶, 撮影倍率 120 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-31 β-Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (3)



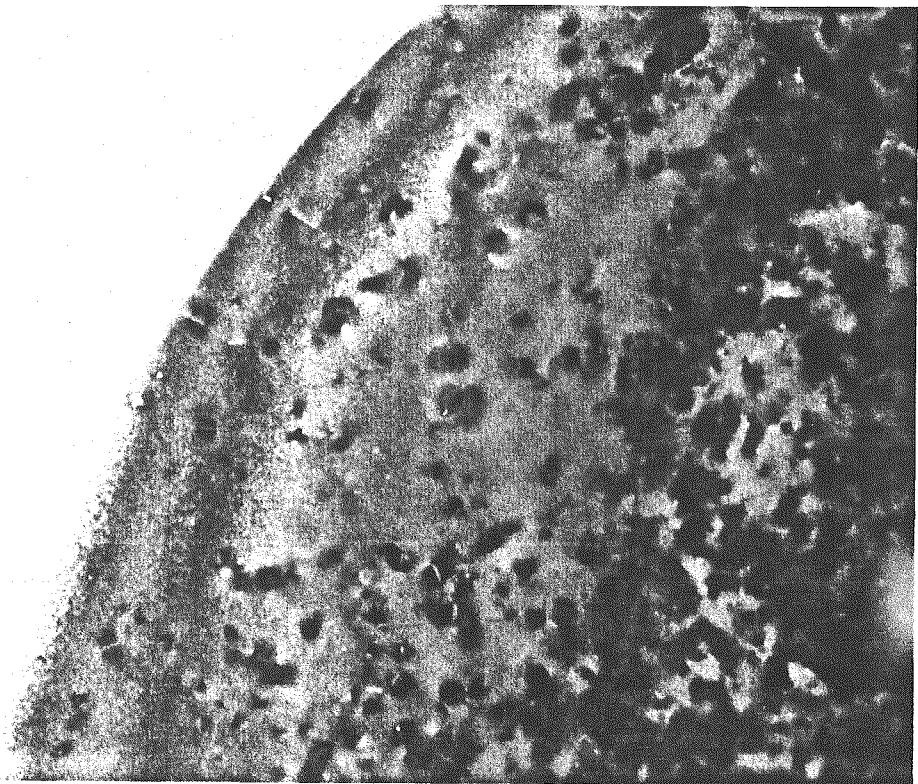
——— 0.1 μm (MAG = 0.180 × 10⁶, 撮影倍率 120 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-32 β-Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (4)



— 50 nm (MAG = 0.450×10^6 , 撮影倍率 300 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-33 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (5)



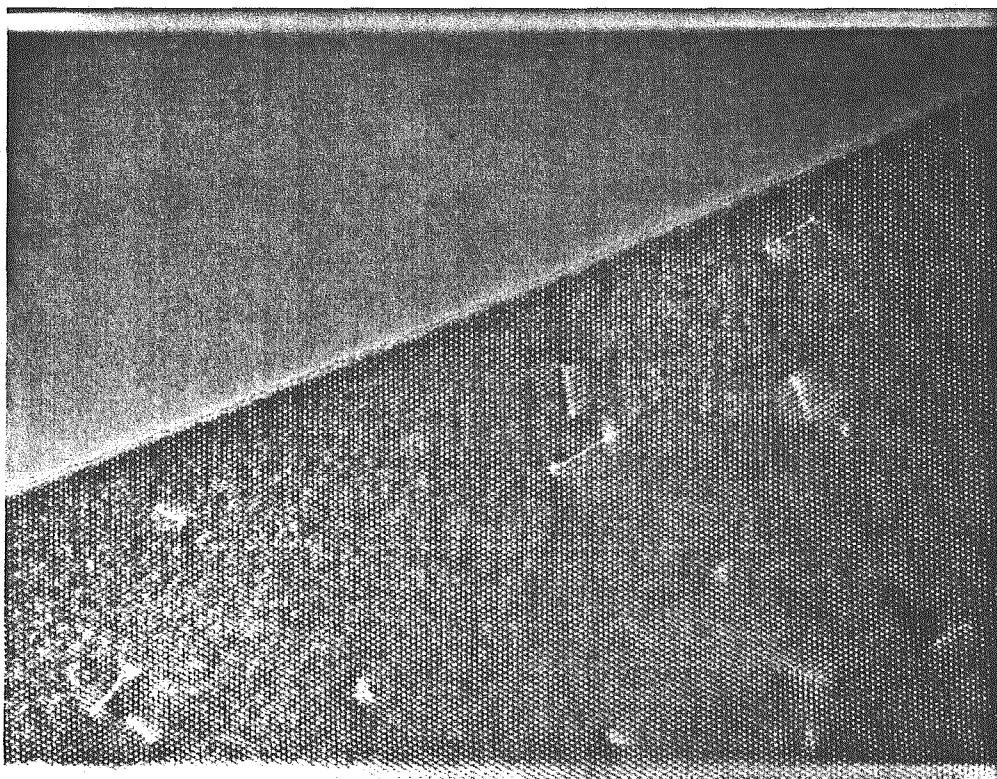
— 50 nm (MAG = 0.450×10^6 , 撮影倍率 300 k, BF #4, 4000EX)

Fig. 6.1-34 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (6)



— 10 nm (MAG = 1.200×10^6 , 撮影倍率 800 k, HREM, 4000EX)

Fig. 6.1-35 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (7)



— 10 nm (MAG = 1.200×10^6 , 撮影倍率 800 k, HREM, 4000EX)

Fig. 6.1-36 β -Si₃N₄ の透過電子顕微鏡観察結果 (T73 Annealed) (8)

6.1.3 考察

As-irradiated での T72 と T71 を比較すると、T71 中では観察されなかつた大きな転位ループが T72 中では多数確認されたことから、373 °C で $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで照射した T71 と 395 °C で $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで照射した T72 との間で欠陥導入形態を変化させるような照射条件の違いが存在すると考えられる。

アニール後の T71 と T73 の比較では、T73 よりも若干 T71 の方が照射量が多いにもかかわらず、T73 の方がより多くの転位ループが導入されていた。低温で照射を行った T71 では照射中に転位ループは導入されないが、多くの点欠陥が導入されたため、照射後のアニールにより多くの点欠陥は再結合により消滅するが、一部の格子間原子が移動してわずかに転位ループを形成したと考えられる。一方、T73 は 580 °C と十分高温で照射を行っていることから残存する点欠陥の量は少ないと考えられ、形成された転位ループは照射中に導入されていると考えられる。

ここで、格子間型転位ループの生成に必要な条件を考えてみると、(1) まず温度が高く格子間原子が十分な移動度を持ち、(2) ループを生成するだけの十分な量の格子間原子が存在する、という二つの条件を満たす必要があり、この二つの条件はループ生成のための必要条件であるといえる (Fig. 6.1-37)。前者がイニシエーター、後者がプロモーターであるが、いずれにしてもこの両者がそろわなければ転位ループは生成されず (Fig. 6.1-38)，点欠陥中心の欠陥導入形態となる。このため、点欠陥中心の欠陥導入形態であった場合でも、温度が低かつたためループが生成し得なかつたのか、照射量が低いためループが生成し得なかつたのか、一条件だけでは判別することができない (Fig. 6.1-39)。逆に、転位ループが生成しているということは、この二つの条件を満たしているということであり、転位ループが存在しているということは、格子間原子が十分な移動度を持っていたということの十分条件である (Fig. 6.1-40)。

上記の考察を今回得られた結果に当てはめてみると、T72, T73 では転位ループの生成が見られたことから、これらの照射温度では格子間原子が十分な移動度を持っているといえ、T72 の照射温度である 395 °C で格子間原子は十分な移動度を持っている。ただし、照射量に対する閾値については、低温では移動度が低いためより多くの照射量が必要であるなど、照射温度により必要な照射量は変わってくると考えられる。このため、T73 の照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ で十分な照射量というのは、T73 の照射温度である 580 °C では成立するが、より低温では成立しない可能性がある。次に、T71 では転位ループが導入されていなかつたが、照射温度が低いためであるのか照射量がこの温度では十分でなかつたのかは、今回の結果だけからは結論づけることができない。しかし、照射温度的に非常に近い T72 と、照射量的に非常に近い T73 (むしろこちらの方が低い) でループが生成して、T71 では生成していないことから、かなり境界条件に近いと考えられる (Fig. 6.1-41)。同程度の照射温度でより高照射量の試料か、同程度の照射量でやや高温で照射した試料が望まれるが、文献等にもこのような条件での観察例を見つけることはできなかつた。

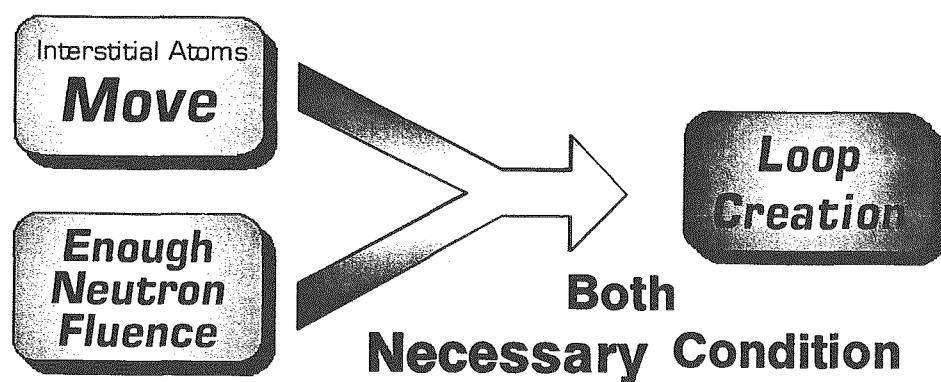


Fig. 6.1-37 転位ループ生成の必要条件

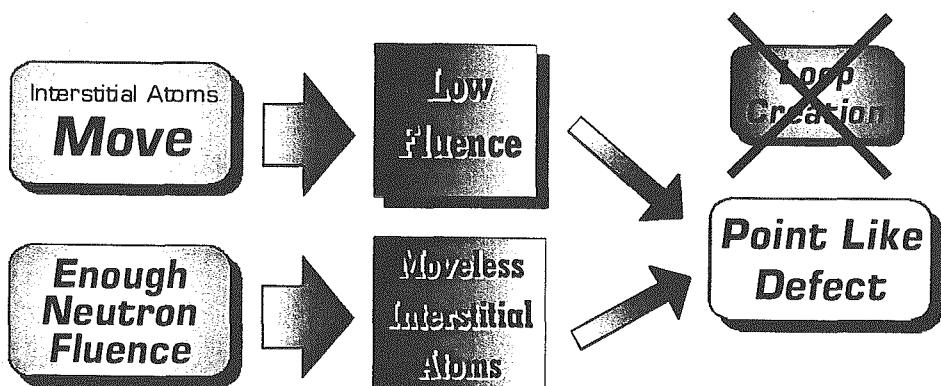


Fig. 6.1-38 転位ループ生成の必要条件が片方しか満たされない場合

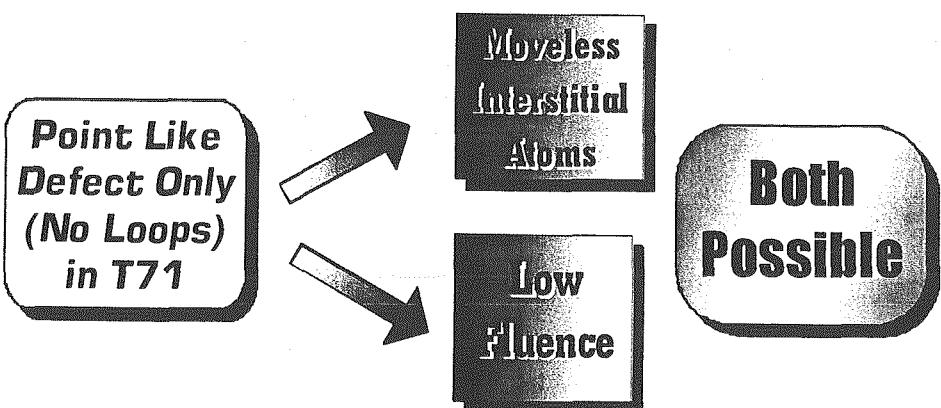


Fig. 6.1-39 点欠陥しかできていない場合考えられる複数の可能性

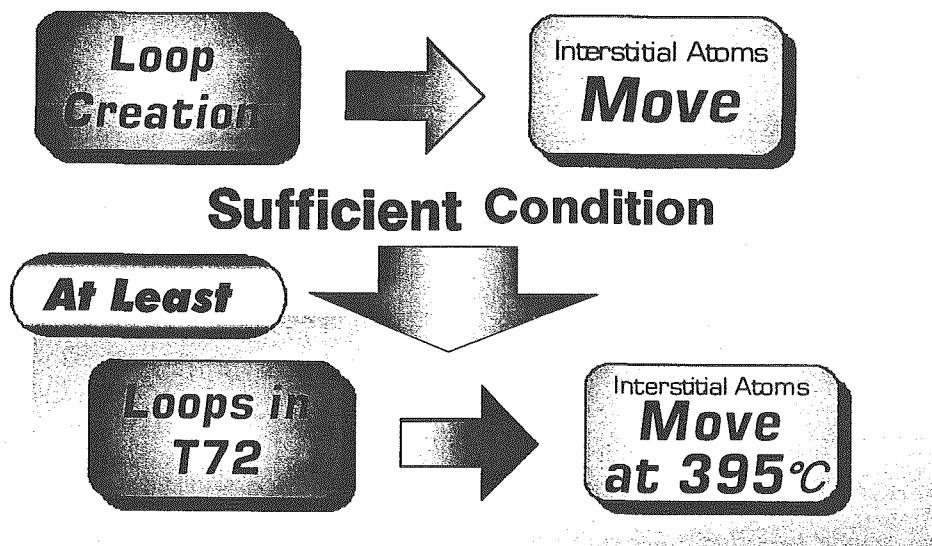


Fig. 6.1-40 転位ループの生成から即ちいえる十分条件

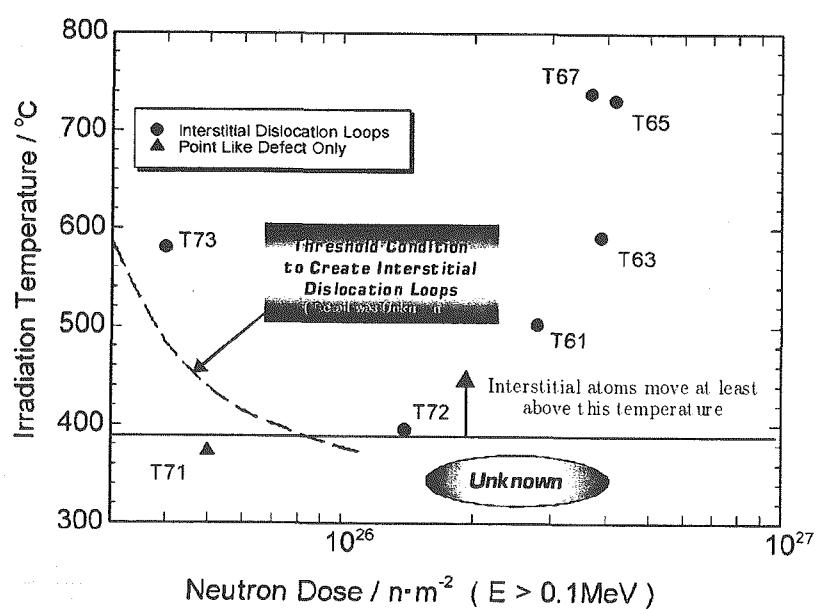


Fig. 6.1-41 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の転位ループ生成条件

6.2 微構造と照射挙動の相関

セラミックス試料の照射後試験より得られた結果から、微構造と物性変化の相関について考察を行う。なお、この章の内容の一部は核融合炉材料国際会議 ICFRM-11において発表され (ID: 04B.PO.06), 論文としてまとめられている [31]。

6.2.1 材料間の巨視的寸法変化の違い

第3.1節では照射後セラミックスの巨視的寸法変化について述べた。いずれの照射条件についても、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN が 2~3% 程度の大きなスエリングを示し、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ は 0.2~0.5% 程度と一桁程度小さなスエリングを示した。また、照射条件に対する依存性を見ると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN は照射量の増加に伴いスエリングが増加し続けたが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ では照射量に対して飽和する傾向が見られた。この様な挙動の違いを、結晶構造の違いに立脚して解釈を行う。

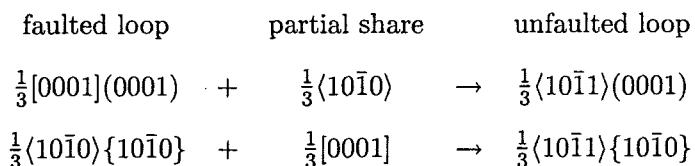
6.2.2 各材料の結晶構造と導入される欠陥構造

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ の各材料の結晶構造と、導入される欠陥構造を Fig. 6.2-1 ~ 6.2-22 に示す。

まず、基本構造として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は酸素イオンの六方最密充填構造を基本としているのに対して、AlN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-SiC}$ では四面体構造を基本としており、稜、面を共有しない、すべての頂点が共有される、という四面体の連結ルールによって結合が制限されている点が大きく異なる。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中には二つのタイプの不完全格子間型転位ループが核生成し、成長する。一つは (0001) 基底面上の、Burgers vector $b = \frac{1}{3}[0001]$ を持つ転位ループであり、もう一つは $\{10\bar{1}0\}$ プリズム面上の $b = \frac{1}{3}\langle10\bar{1}0\rangle$ を持つ転位ループであった。照射量が増加すると、以下のような形で完全転位となる [32]。



$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の転位網は複雑で様々な報告があるが [32, 6, 33, 34, 35, 7, 5, 36, 37], どの報告においても、照射によって Burgers vector $b = \frac{1}{3}\langle10\bar{1}1\rangle$ を持つ $\{10\bar{1}0\}$ 面及び、(0001) 面上の格子間型転位ループの形成が見出されていた。基底面とプリズム面のどちらにループが入るかは照射条件によって異なるが (例えば核融合炉材料国際会議 ICFRM-11 では He 導入後の 1000~1200 °C のアニールにより $\{10\bar{1}0\}$ 面に格子間型転位ループが導入されることが報告されている (ICFRM-11, 04BPO18)), 一般に、基底面上の転位ループ密度の方が $\{10\bar{1}0\}$ 面上の転位ループ密度よりも高い。たとえば、~0.3 dpa

(転位網が形成し始める以前の状態)まで800°Cで照射したHeドープをした試料では、基底面上の転位ループ密度は $12.5 \times 10^{20}/\text{m}^3$ であったが、 $\{10\bar{1}0\}$ 面上の転位ループ密度は $0.6 \times 10^{20}/\text{m}^3$ にとどまった[36]。

AlN

AlNは[0001]方向ヘジグザグに AlN_4 四面体が積み重なる2Hの積層構造であるため、(0001)基底面以外に新たな四面体の層を入れることができないという特徴がある。より対称性の高い構造、例えば $\beta\text{-SiC}$ では、 SiC_4 四面体がすべて同じ方向を向いて結合している3C構造となっており、四面体の各面に相当する $\{111\}$ 面のどの面にも転位ループを挿入することができる。

Fig. 6.2-4, 6.2-5図中、四面体中心の小さい点がAl、四面体頂点の大きい点がNをそれぞれ表す。 AlN_4 四面体投影図の $\{10\bar{1}0\}$ 面に平行な辺はグラデーションの濃くなる側、面に垂直な辺は白いコーナーとして表されている。AlN中の欠陥構造については、矢野らの1990年の論文[38]で、Burgers vector $b = \frac{1}{2}[0001]$ を持つ、(0001)面上の格子間型転位ループをHREMにより[11\bar{2}0]方向から直接解析しており、シミュレーションによる解析と併せてその積層欠陥構造が明らかにされている(参考:Ref.[2])。

オリジナルの構造では[0001]方向に...AB'AB'AB'...と2Hの積層構造で配列していた AlN_4 四面体が、一層の AlN_4 四面体が(0001)面に挿入され、...AB'AB'C'A'B'AB'...という配列となる。配列中のABCという文字は[1\bar{1}00]方向への AlN_4 四面体の位置を、A'等のダッシュは[0001]方向を軸とした180°回転を表す。

2Hの、[0001]方向ヘジグザグに AlN_4 四面体が積み重なる構造のため、(0001)基底面以外に新たな四面体の層を入れることができない点に注目。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は非常に特殊な構造となっており、 SiN_4 四面体6つがリング状に繋がった構造を基本にしている。このリングを(0001)面に敷き詰めて[0001]方向にズレがないように積み重ねた構造を取っており、リングの中心の大きな空間が[0001]方向に結晶を貫いている。Fig. 6.2-8の投影図ではすべての原子位置をa軸の単位格子長の $\frac{1}{12}$ 倍に近似しており、 SiN_4 四面体は正三角形で近似されている[18]。z = $\frac{1}{4}$ のレイヤーに載った原子は小さな黒い点を中心付けて示し、z = $\frac{3}{4}$ のレイヤーに載った原子には点を付けていない。大きい灰色の円は窒素原子を表し、中ぐらいの黒い円はシリコン原子を表す。同じz座標を持つ二つの窒素原子に繋がる、四面体の(0001)面に平行な辺側をグラデーションの濃くなる側として表している。

未照射の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の(0001)基底面に導入される積層欠陥は α 型の Si_3N_4 の構造と同じであり、存在が確認されているが、その密度は低く余り観察されておらず[39, 40, 41, 42]、基底面に垂直に $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ プリズム面や $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 面へ欠陥構造が導入された。

中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中の欠陥構造はYoungmanらによって1983年に初めて報告されているが、その構造モデルにはいくつかの問題があり、複数考えられるモデルについての検討もなされてお

らず、さらに高分解能の構造像が得られていなかった [43, 44]。筆者らの 2001 年の論文 [18] により、まず $\{10\bar{1}0\}$ プリズム面に導入される、Type-I の欠陥を、高分解能像観察と、それを元に構築した構造モデルを用いたシミュレーションにより複数考えられる構造から最適な構造を検討した。また、同じ年の別の論文 [20] では $\{11\bar{2}0\}$ 面に導入された、Type-II の欠陥構造を解明した。さらに、これらの構造が接合した構造の観察、モデル作成も行われている [23]。

観察結果から分かるとおりこの欠陥構造は SiN_4 四面体の再配列による非常に整った構造である。ただし、バーガースベクトルより分かるように観察面 ((0001) 面) に垂直に $\frac{1}{2}c$ のズレがあるため、その部分による歪みは生じる。

β -SiC

Fig. 6.2-19, 6.2-20 図中、四面体中心の小さい点が Si、四面体頂点の大きい点が C をそれぞれ表す。 SiC_4 四面体投影図の $\{110\}$ 面に平行な辺はグラデーションの濃くなる側、面に垂直な辺は白いコーナーとして表されている。 β - Si_3N_4 は未照射試料中にもある程度の量の積層不正を含むが、中性子照射により導入された欠陥構造は $b = \frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ を持つ、 $\{111\}$ 型面上の格子間型転位ループであり、 SiC_4 の四面体の積層不正であることが解析されている [45]。 β -SiC は立方晶であり、 $\{111\}$ は SiC_4 四面体の各面に相当し、非常に対称性が高い。

オリジナルの 3C の構造では $[001]$ 方向に … ABCABC … と配列していた SiC_4 四面体が、一層の SiC_4 四面体が (111) 面に挿入され、… ABCAC'B'CABC … (Fig. 6.2-20 左の図) もしくは … ABCAC'A'BC … (Fig. 6.2-20 右の図) という配列となる。(配列中の ABC という文字は $[1\bar{1}0]$ 方向への SiC_4 四面体の位置を、A' 等のダッシュは $[001]$ 方向を軸とした 180° 回転を表す)

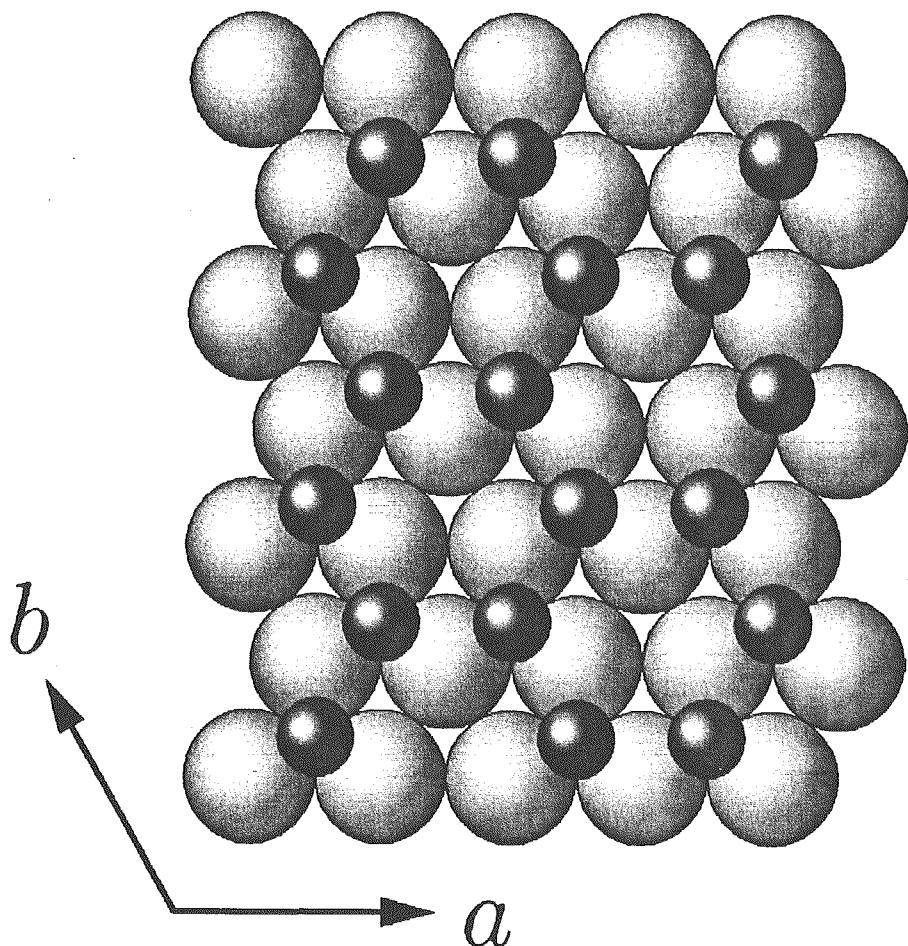


Fig. 6.2-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶構造の (0001) 面投影図。大きな灰色の球が酸素イオンを表し、小さな黒い球がアルミニウムイオンを表す。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
結晶系：	六方晶
空間群：	$D_{3D}^6 - R\bar{3}c$
格子定数	$a = b : 0.4758 \text{ (nm)}$
	$c : 1.299 \text{ (nm)}$
最密面：	(001)
基本構造：	O^{2-} の六方最密充填構造の八面体
六配位位置の $\frac{2}{3}$ に	Al^{+3}
結合様式：	イオン結合
格子間型転位ループ：	主に (0001) (一部 $\{10\bar{1}0\}$)
バーガースベクトル：	$\frac{1}{3}\langle10\bar{1}1\rangle$ (一部 $\frac{1}{3}\langle10\bar{1}0\rangle$)

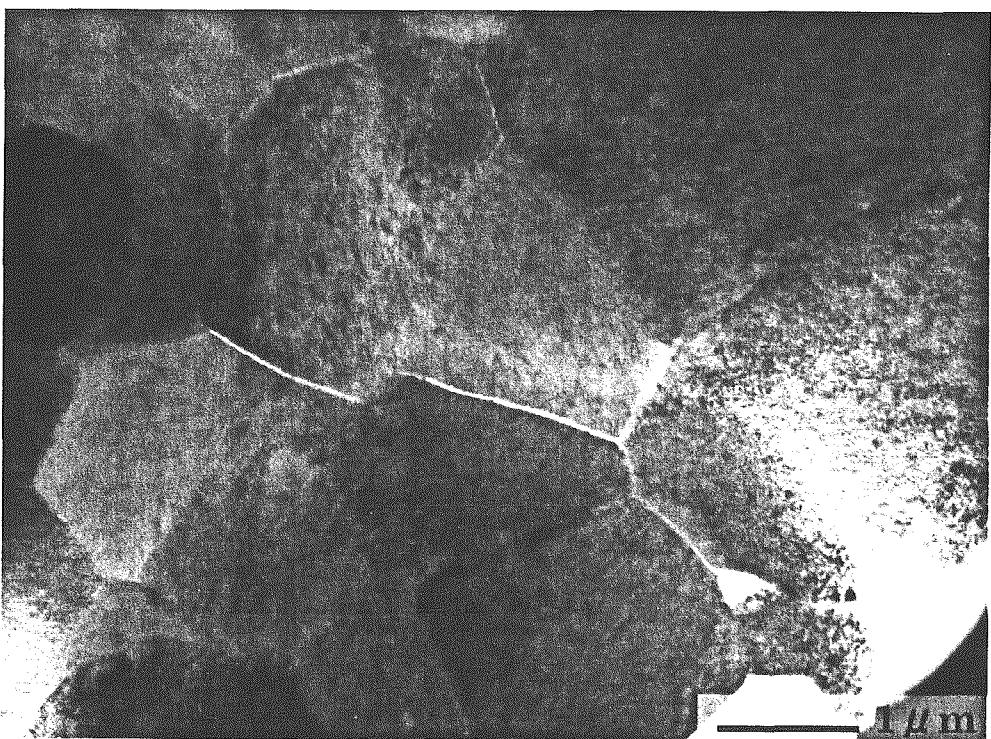


Fig. 6.2-2 T53 で中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に導入された結晶粒界のマイクロクラックの透過電子顕微鏡像。

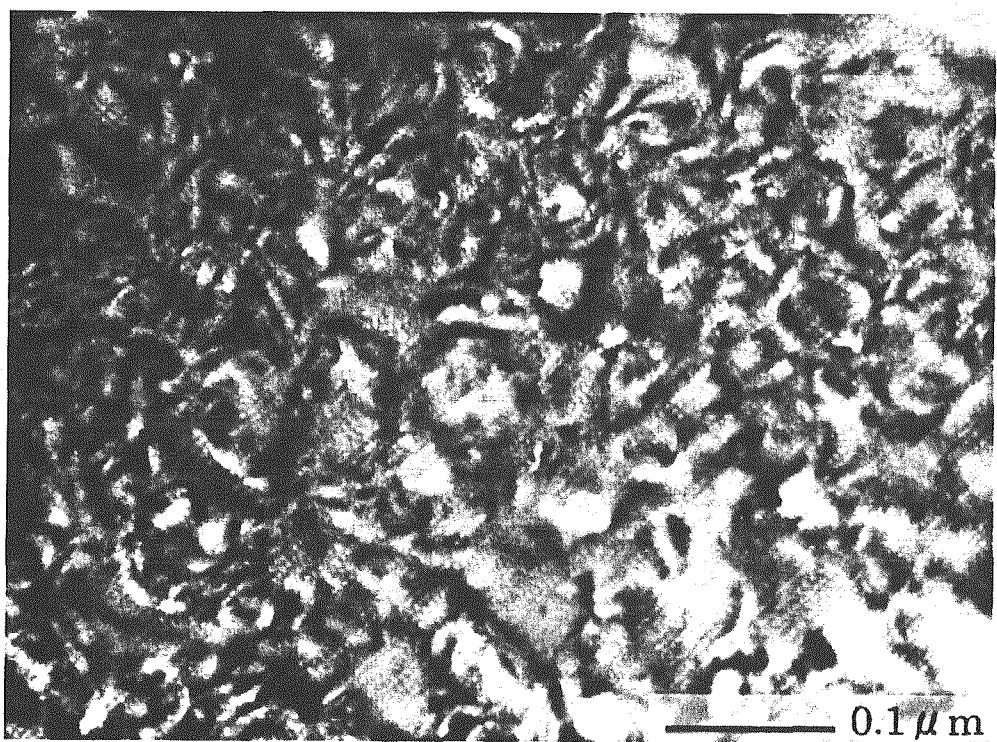


Fig. 6.2-3 T53 で中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に観察された転位ループ網の明視野像。画面右上から左下方向へ、ボイドの列も確認できる。

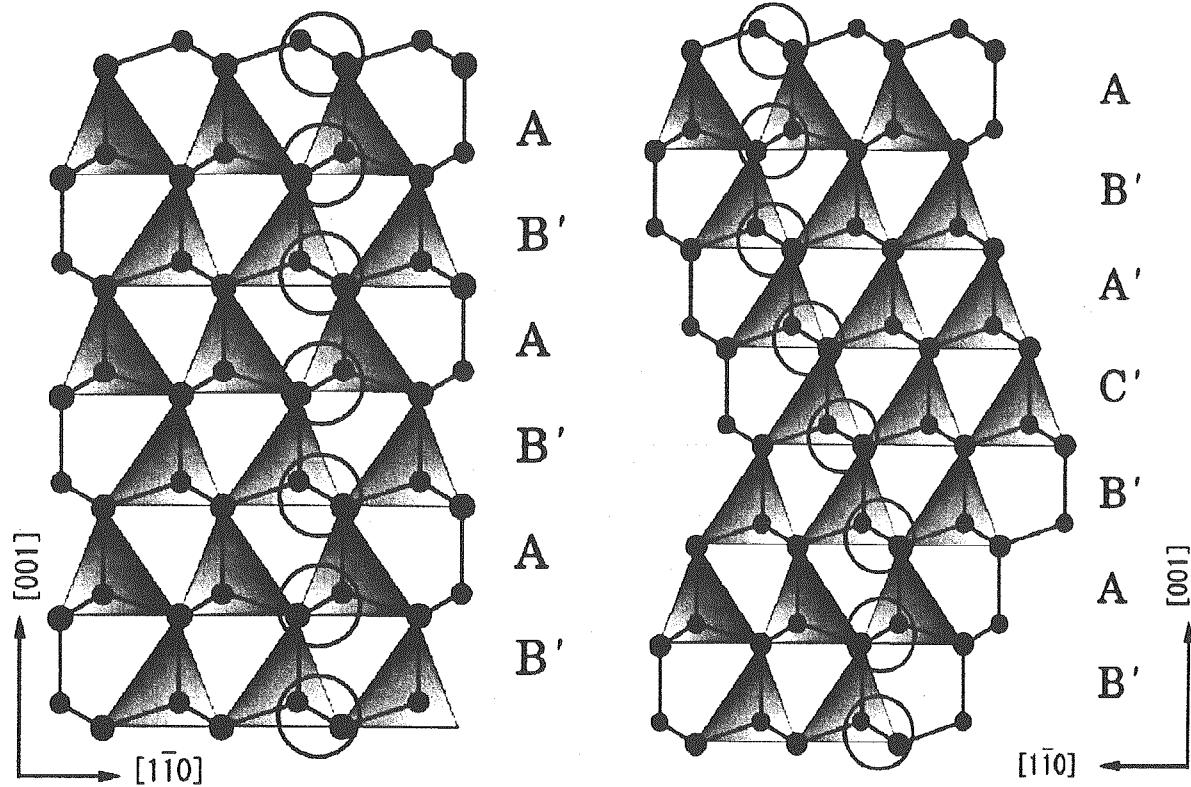


Fig. 6.2-4 AlN の結晶構造モデルの $\{10\bar{1}0\}$ 面
投影図

Fig. 6.2-5 AlN の欠陥構造モデルの $\{10\bar{1}0\}$ 面
投影図

— AlN —	
結晶系:	六方晶
空間群:	P6 ₃ mc
格子定数	$a = b : 0.3114 \text{ (nm)}$
	$c : 0.4979 \text{ (nm)}$
最密面:	(001)
基本構造:	AlN ₄ 四面体
結合様式:	イオン結合/共有結合
格子間型転位ループ:	(0001)
バーガースベクトル:	$\frac{1}{2}(0001)$

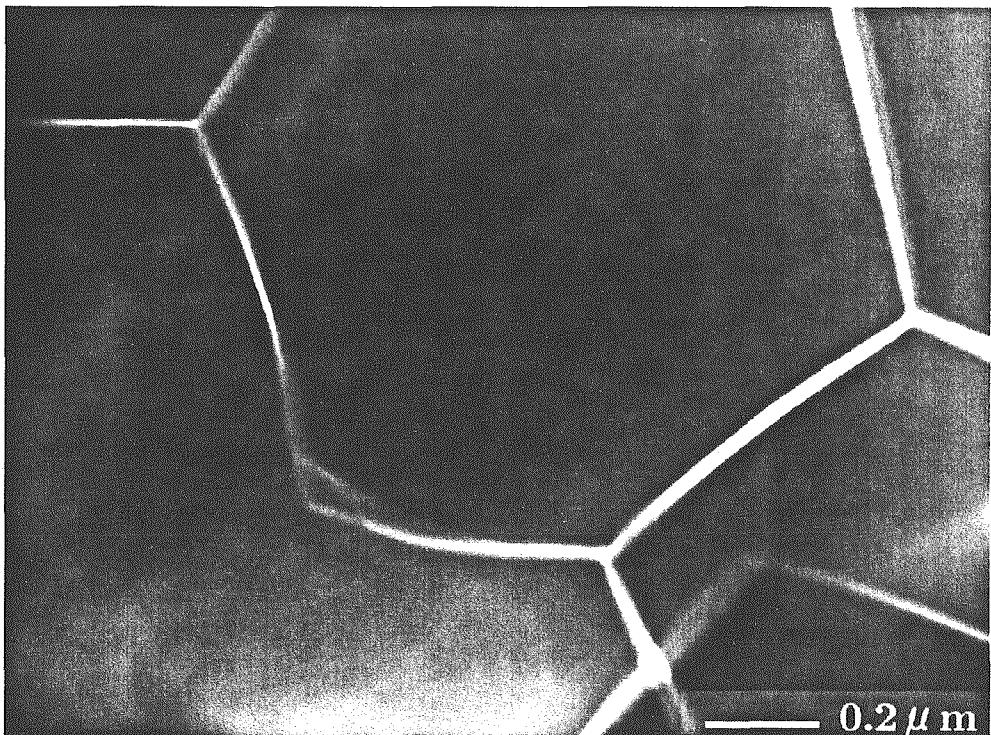


Fig. 6.2-6 T53 で中性子照射した AlN 中に観察された結晶粒界のマイクロクラックの透過電子顕微鏡像。

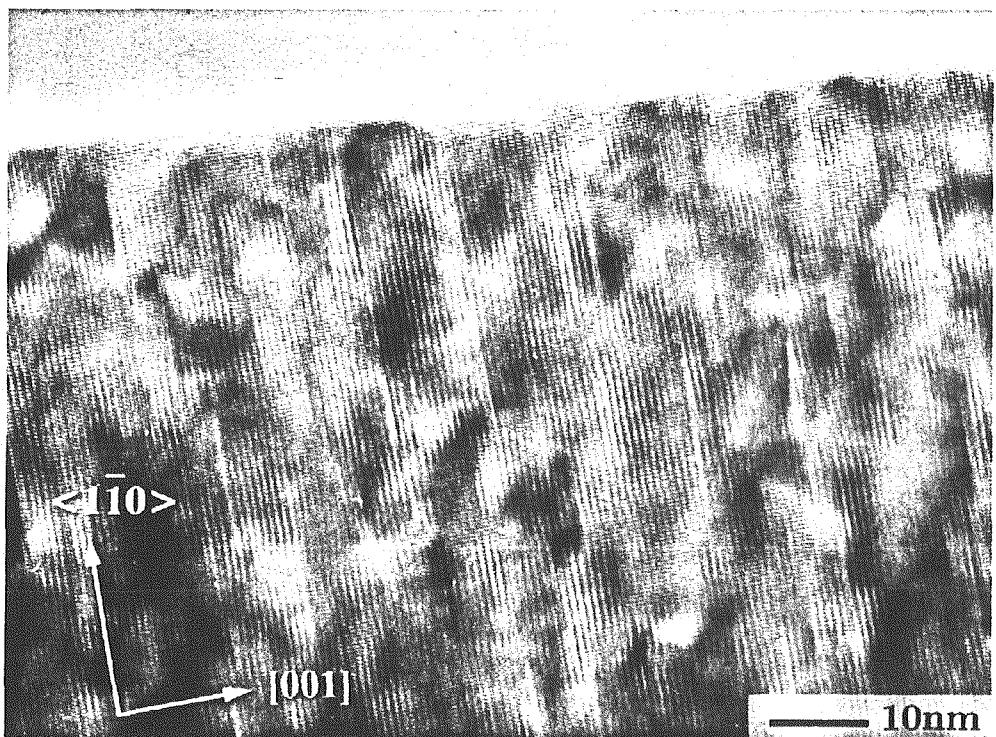


Fig. 6.2-7 T51 で中性子照射した AlN 中に導入された転位ループの高分解能像。観察面は $(10\bar{1}0)$ 面。ループは (0001) 面に平行に導入されている。

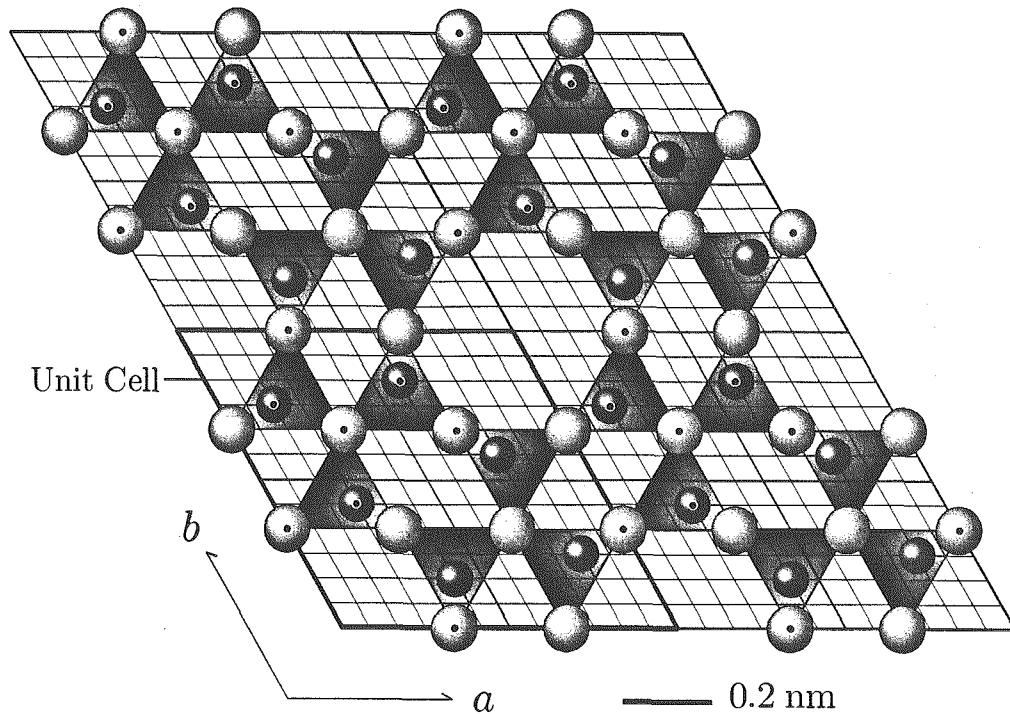


Fig. 6.2-8 簡略化した β -Si₃N₄ のモデルの (0001) 面への投影図

— β -Si₃N₄ —

結晶系：六方晶

空間群：P6₃/m

格子定数 $a = b$: 0.7604 (nm)

c : 0.2908 (nm)

最密面：{1010}

基本構造：SiN₄ 四面体

結合様式：共有結合

格子間型転位ループ： $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (Type-I), $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (Type-II)

バーガースベクトル： $\frac{1}{18}\langle\bar{2}4\bar{2}9\rangle$ (Type-I), $\frac{1}{18}\langle22\bar{4}9\rangle$ (Type-II)

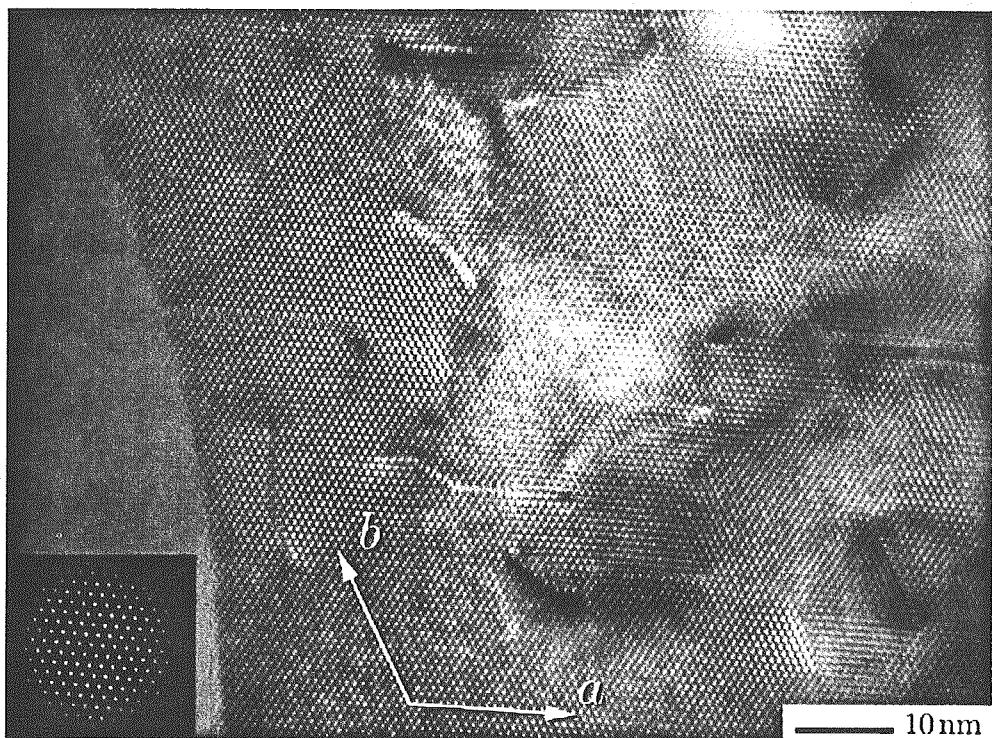


Fig. 6.2-9 T51 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に観察された転位ループ。観察面は (0001) 面。ループは $\{10\bar{1}0\}$ 面及び $\{11\bar{2}0\}$ 面に導入されている。

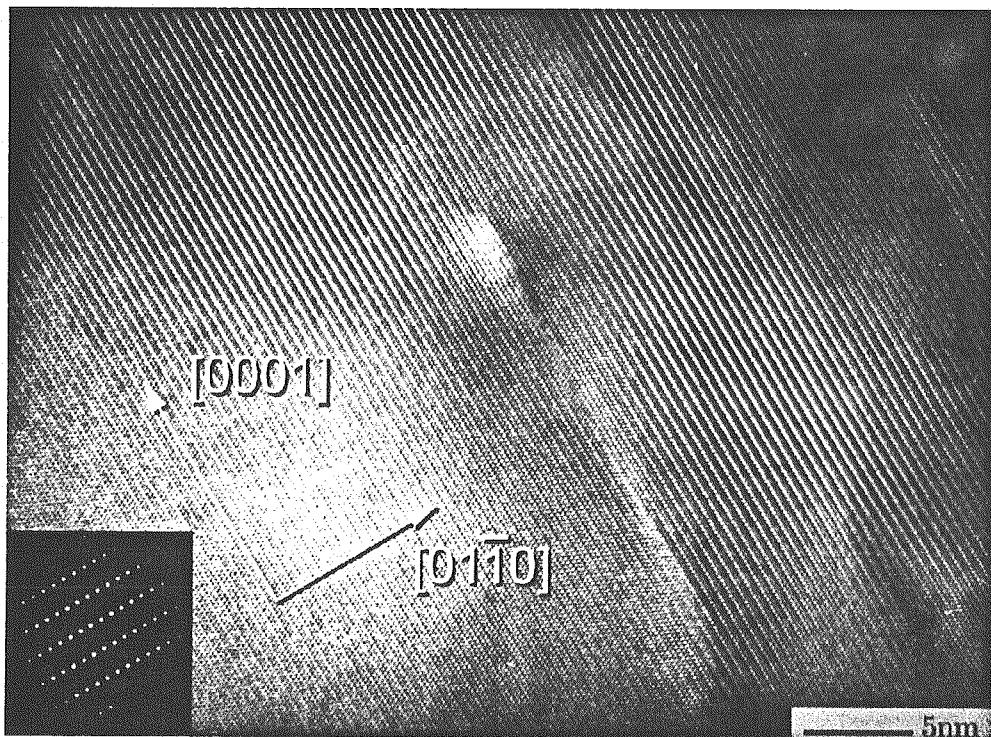
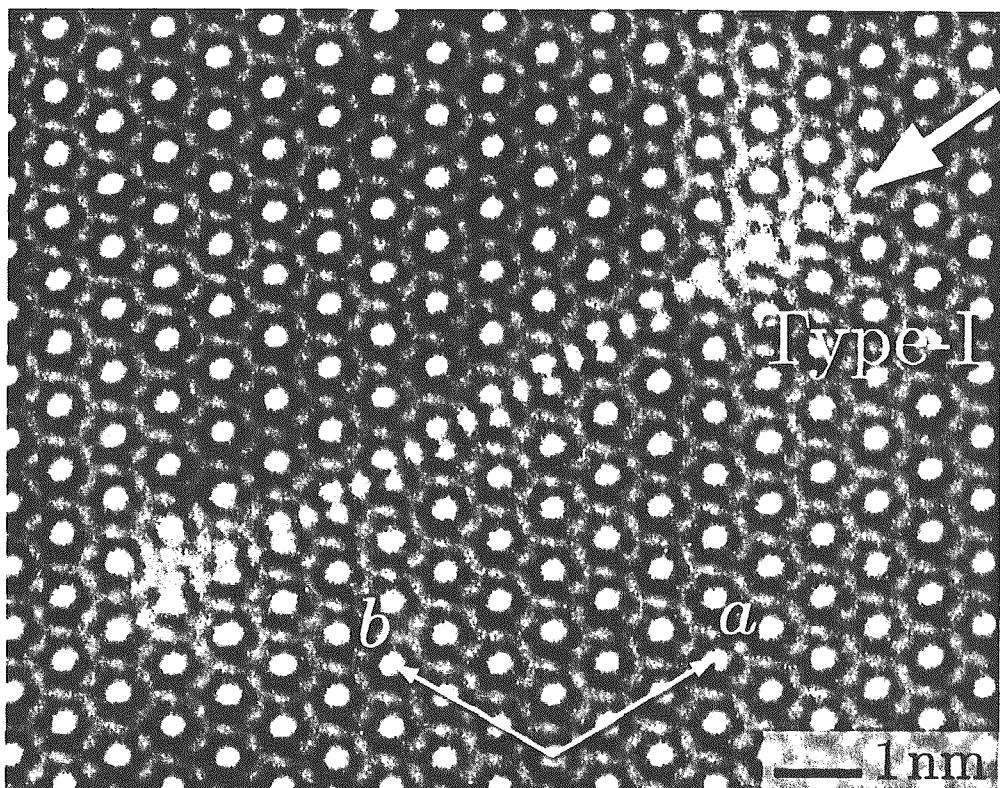
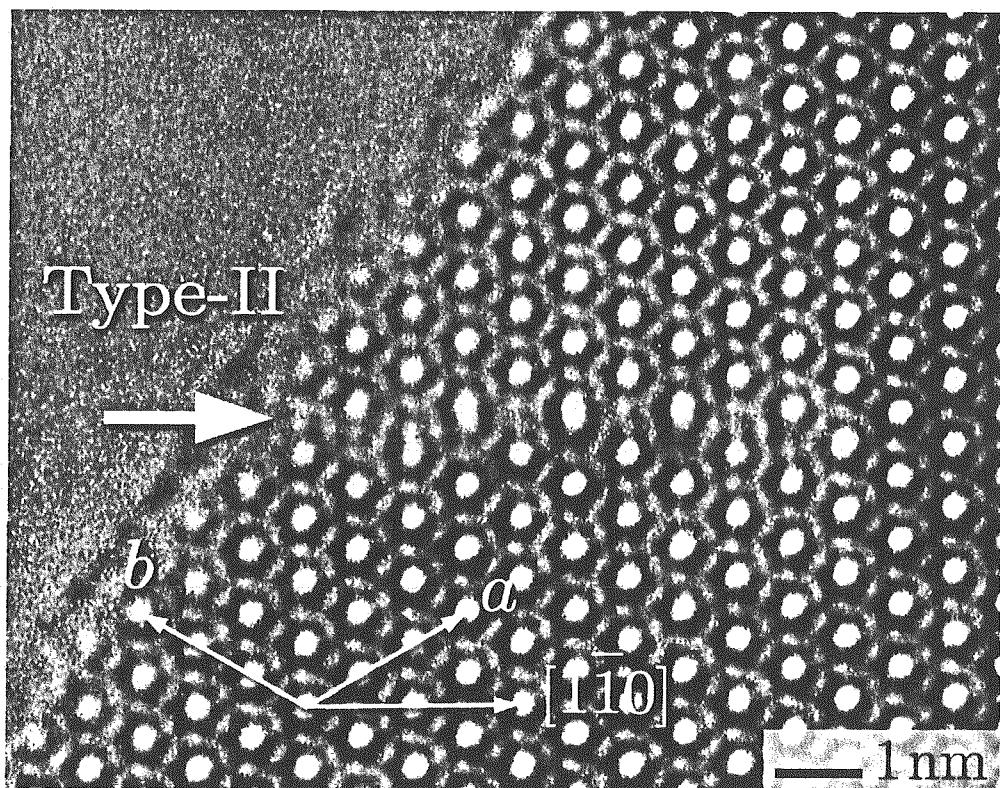


Fig. 6.2-10 T51 中性子照射後 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に観察された転位ループ。観察面は $(\bar{2}110)$ 面。ループが六方晶の基底面である (0001) 面ではなく、 $\{10\bar{1}0\}$ などの [0001] 方向に平行な面に導入されて居ることが分かる。ループの両側で $\frac{1}{2}[0001]$ のズレが存在する。



— 1 nm (MAG = 12.80×10^6 , 撮影倍率 800 k, 4000EX)

Fig. 6.2-11 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (T73 Annealed) 中に観察された Type-I 欠陥の例



— 1 nm (MAG = 12.80×10^6 , 撮影倍率 800 k, 4000EX)

Fig. 6.2-12 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (T73 Annealed) 中に観察された Type-II 欠陥の例

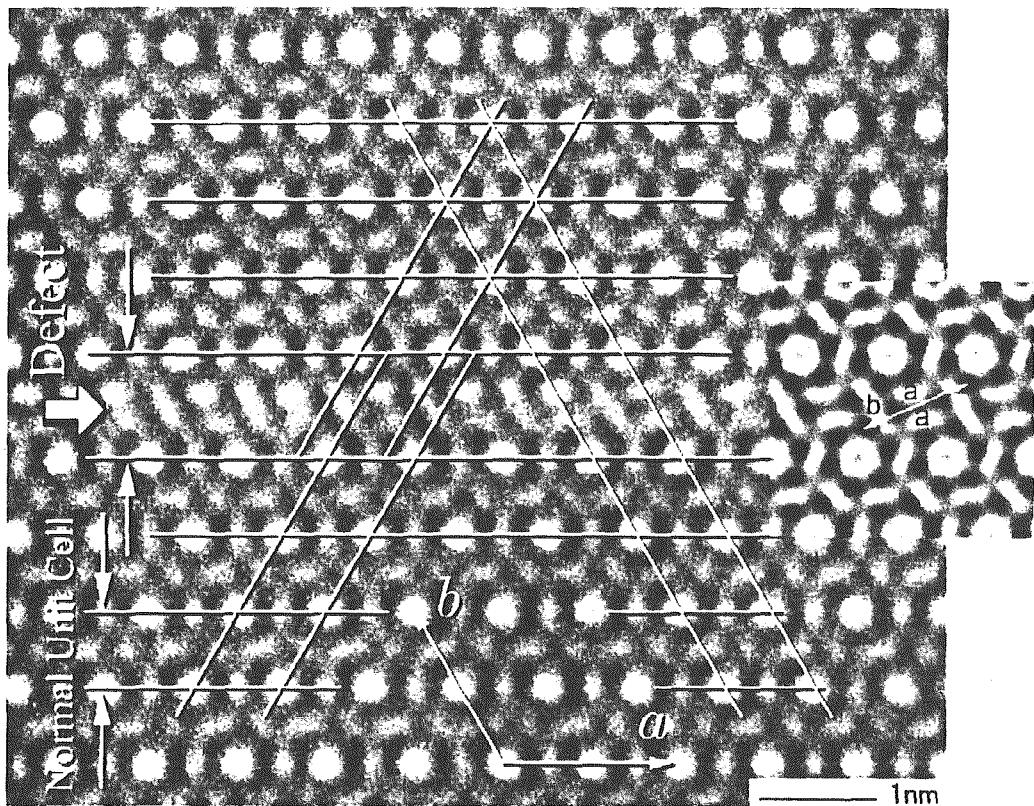


Fig. 6.2-13 T51 中性子照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された Type-I の高分解能像とシミュレーション像。観察面は (0001) 面。

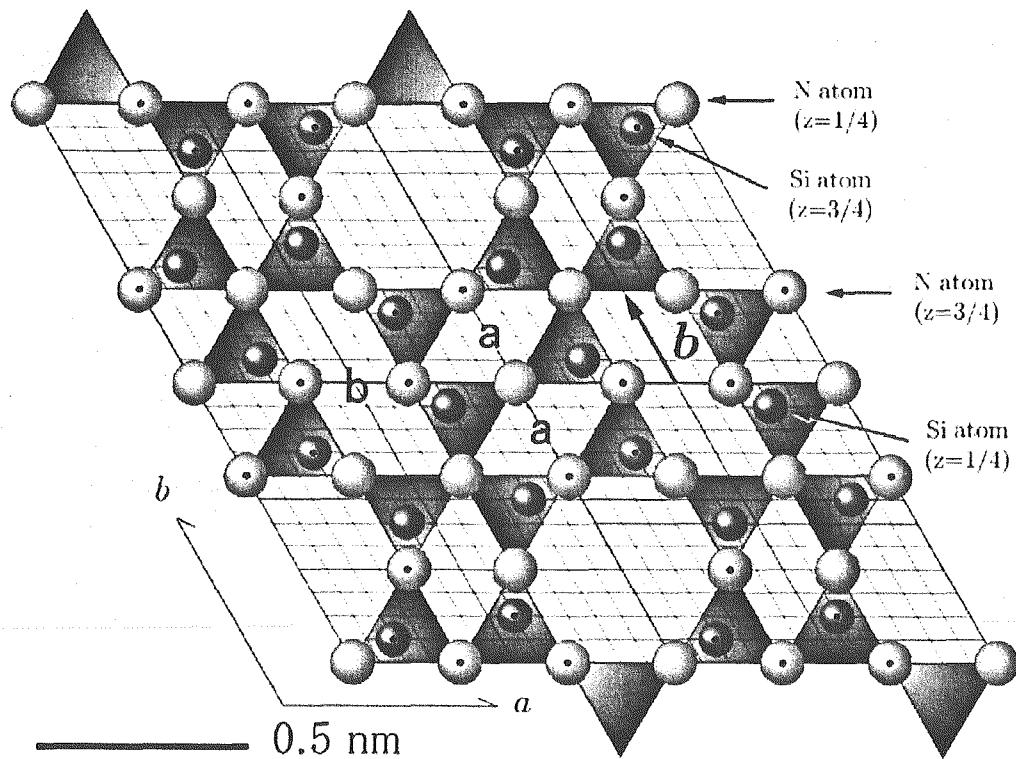


Fig. 6.2-14 Type-I の欠陥モデルの (0001) 面への投影図。

すべての原子位置を a 軸の単位格子長の $\frac{1}{12}$ 倍に近似している。上の範囲の原子配置は通常の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と比較して左側にずれている。この欠陥の Burgers vector は欠陥が (01 $\bar{1}0$) 面に挿入された場合、矢印 B で示される $\frac{1}{18}[24\bar{2}9]$ である [18]。

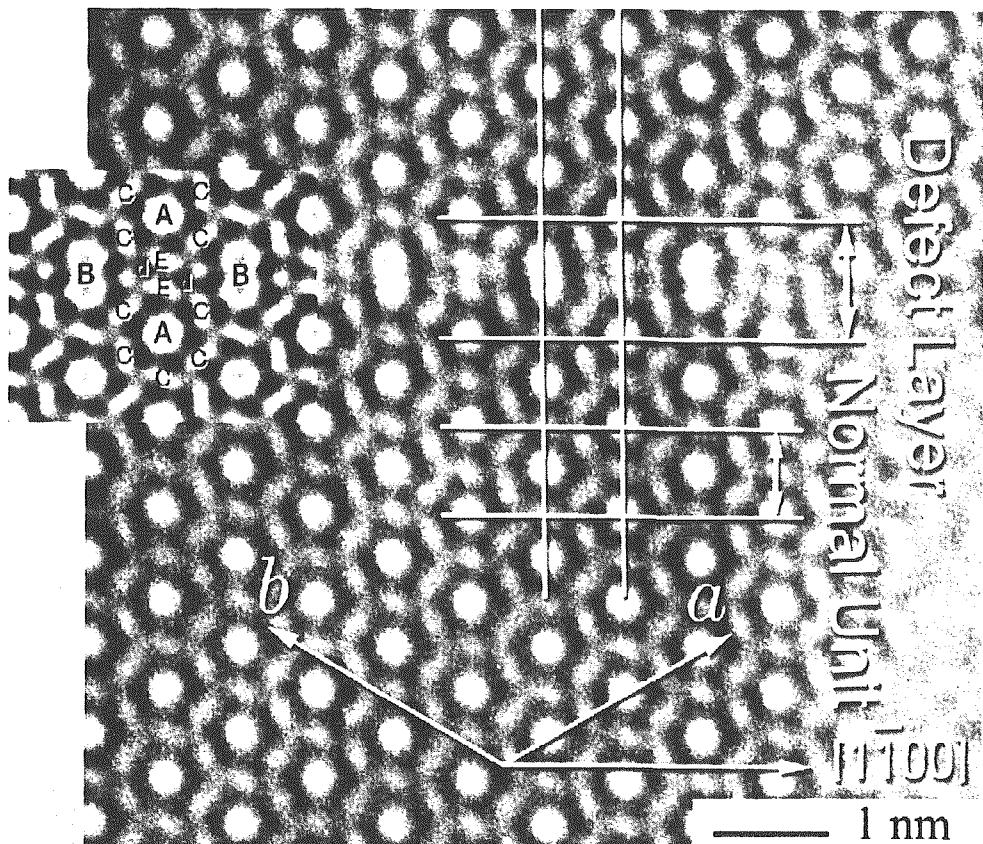


Fig. 6.2-15 T53 中性子照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された Type-II の高分解能像とシミュレーション像。観察面は (0001) 面。

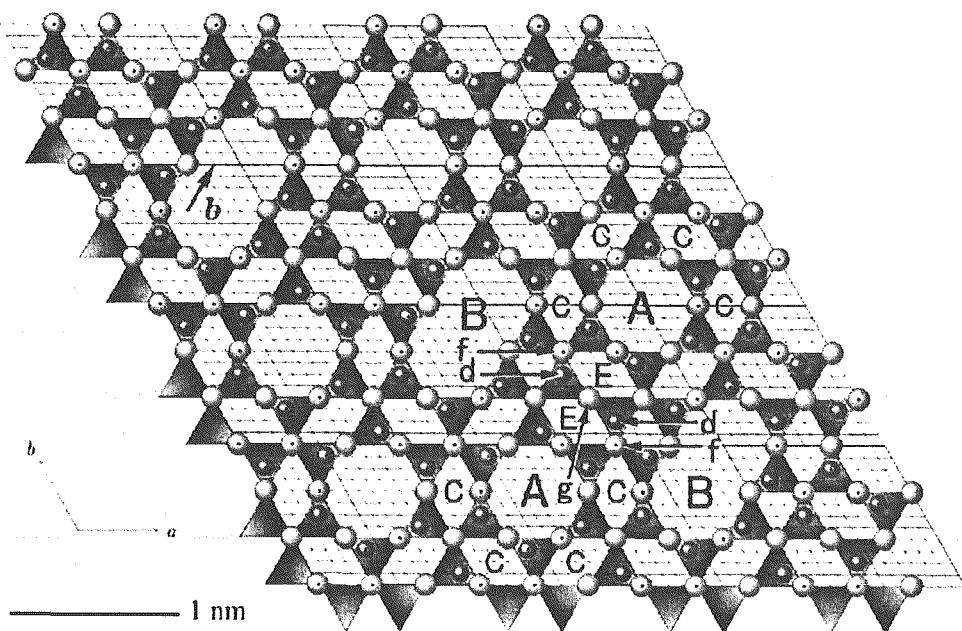


Fig. 6.2-16 Type-II 欠陥モデルの (0001) 面への投影図。

すべての原子位置を a 軸の単位格子長の $\frac{1}{12}$ 倍に近似している。転位ループが $(11\bar{2}0)$ 面の間に挿入されたとすると、Burgers vector $b = \frac{1}{18}[22\bar{4}9]$ である [20]。

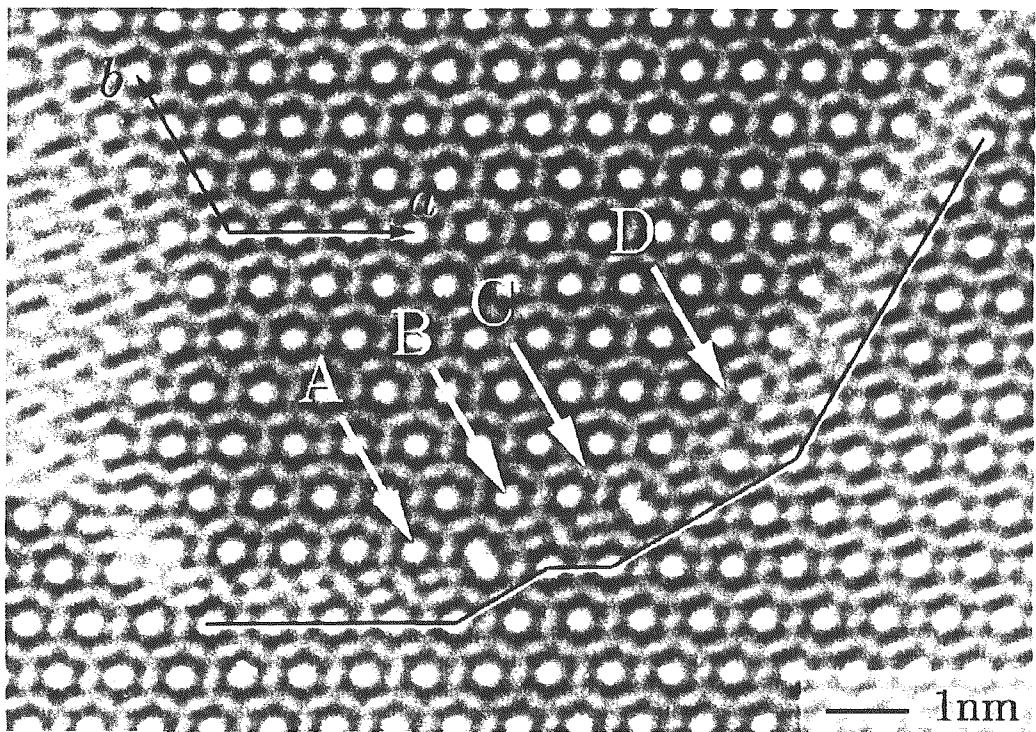


Fig. 6.2-17 T51 中性子照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に導入された転位ループ結合構造の高分解能像。
観察面は (0001) 面。

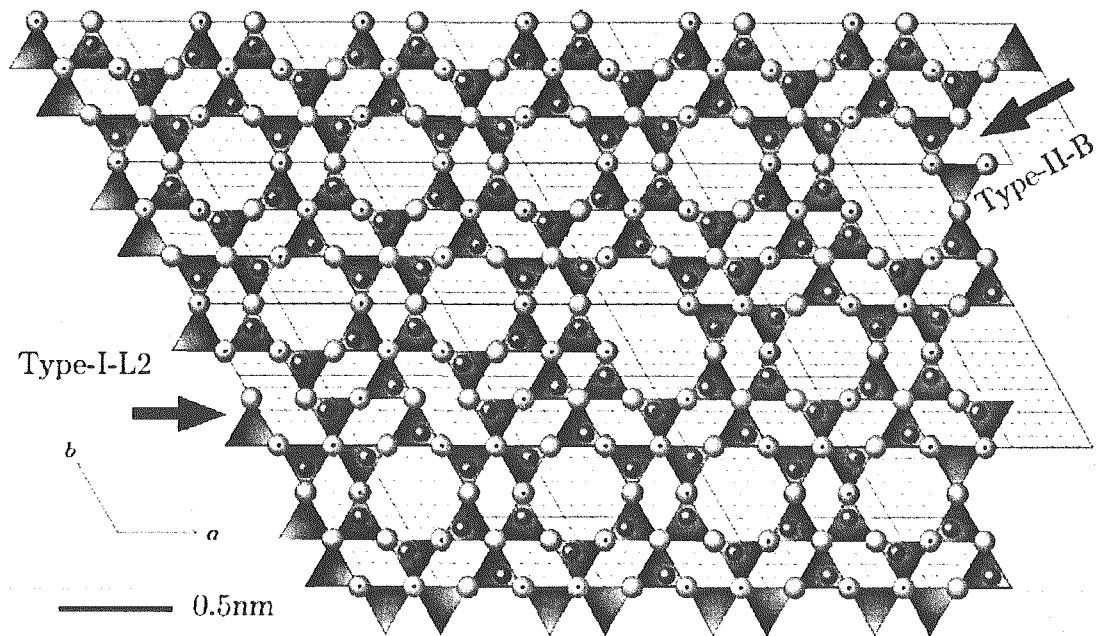


Fig. 6.2-18 欠陥構造の接合モデルの (0001) 面への投影図。

Type-I-L2 → Type-II-B すべての原子位置を a 軸の単位格子長の $\frac{1}{12}$ 倍に近似している。これ以外にもいくつか欠陥の種類と幾何学的配置の異なる接合構造のモデルが構築されている [23]。この構造は Fig. 6.2-17 中の A, C の部分に相当する。

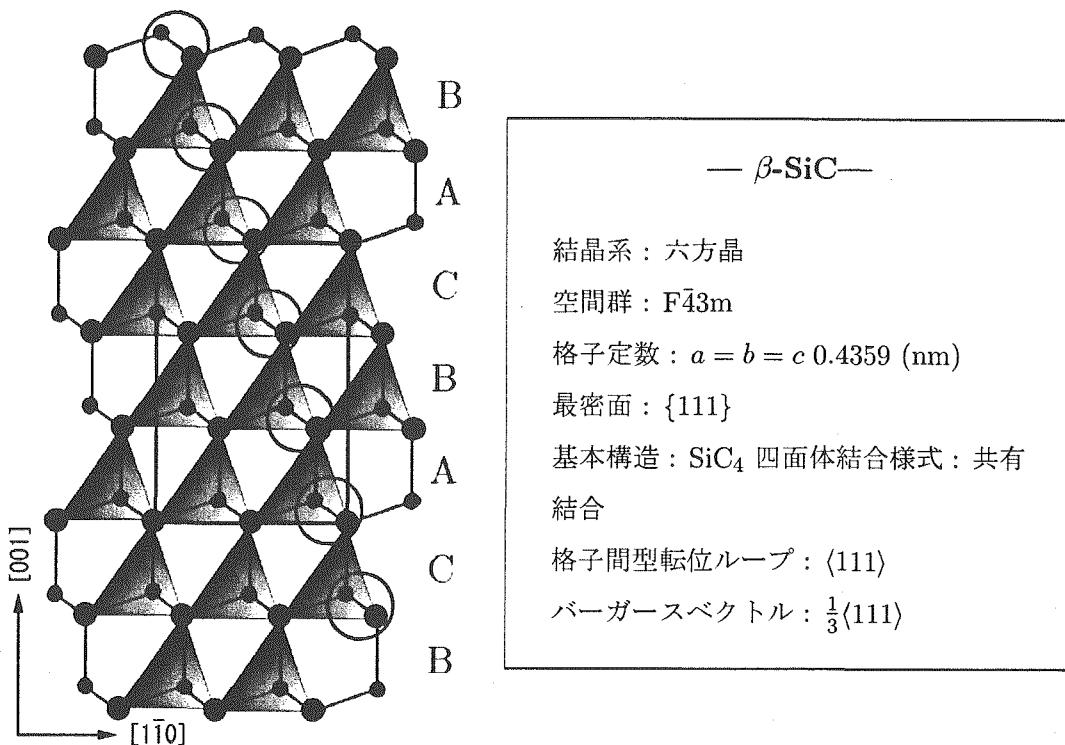


Fig. 6.2-19 SiC の結晶構造モデルの {110} 面投影図

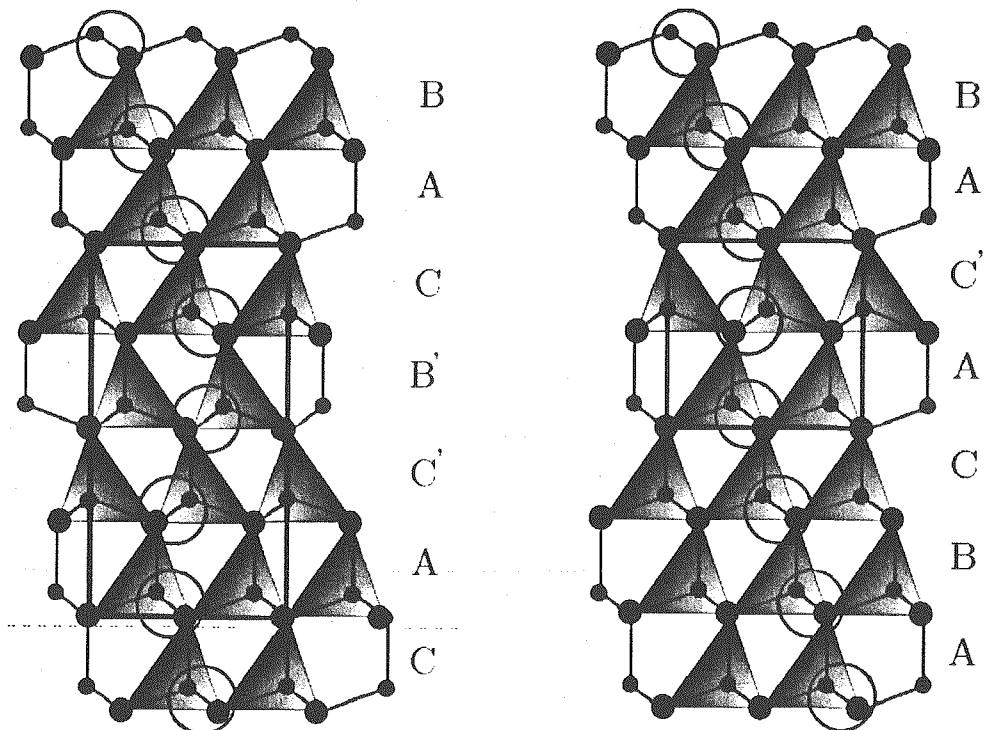


Fig. 6.2-20 β -SiC に導入された欠陥構造モデルの {110} 面投影図。

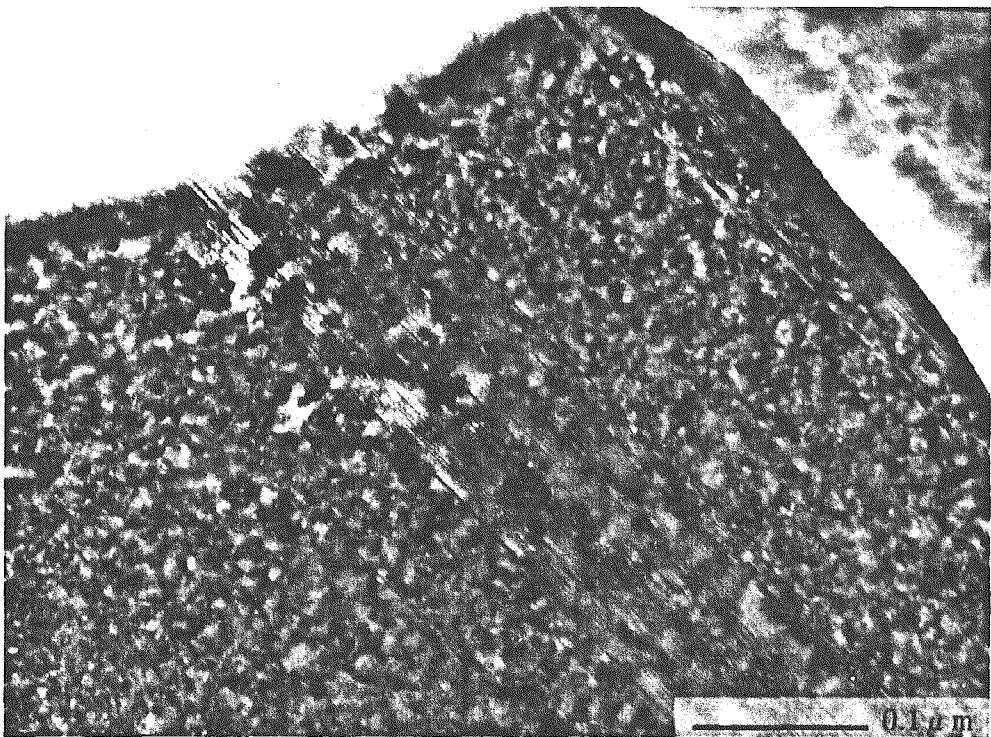


Fig. 6.2-21 T57 で中性子照射した β -SiC 中に導入された転位ループの明視野像。観察面は {110} 面。

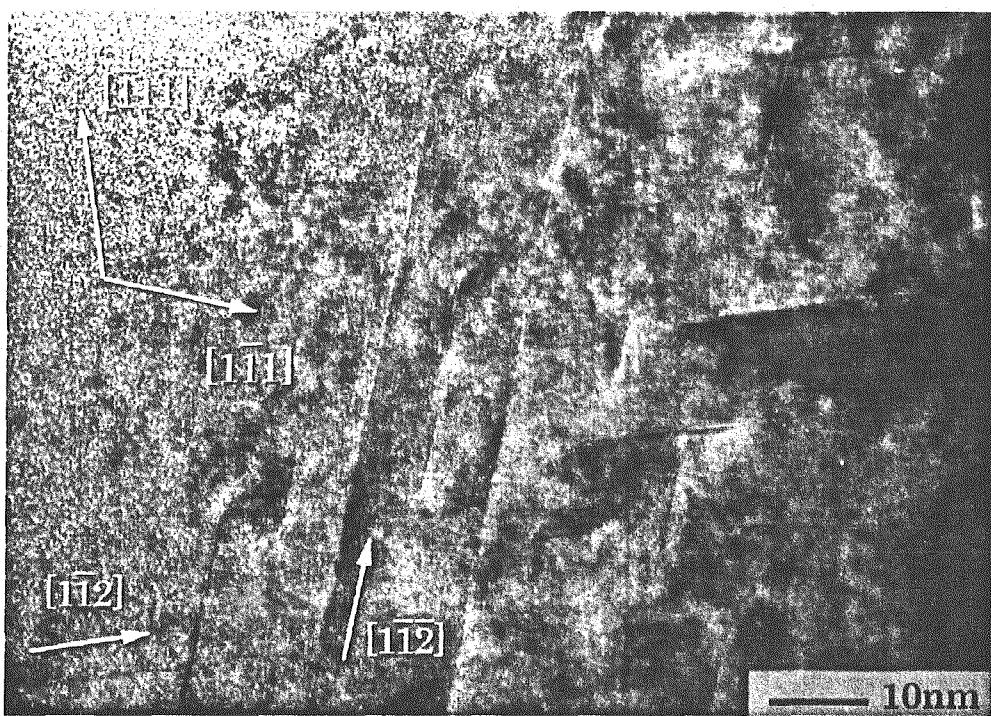


Fig. 6.2-22 T51 中性子照射 β -SiC 中に導入された転位ループの高分解能像。観察面は {110} 面。ループは {111} 面に導入されている。

6.2.3 ナノパーティション構造

AlN は基本的に (0001) 基底面にのみ格子間型転位ループが導入されるため、平行な面に導入されたループはお互いに干渉せず、次々に新しい面に導入されていき、ループの導入を抑制する要因はない。さらにこの結果、 c 軸方向に異方性スエリングを起こす (c 軸方向に伸びるほか、弾き出しが平均的に起こると全体として c 軸に垂直な方向にはシュリンクし、大きな異方性を生ずる)。多結晶の焼結体の場合、異方性がある程度大きくなると粒界クラックが発生し、大きなスエリングの原因となるほか、著しい強度低下を招く。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は照射条件によりループが導入される面が異なるが、今回照射した温度範囲では基本的に (0001) 基底面にループが導入され、AlN と同様の話となる。また、転位網を形成していることから、転位の交差や分岐などもあると考えられ、転位ループ同士の干渉による成長・導入の抑制は考えにくい。このため結果的に大量の転位ループが (0001) 面もしくはそれに近い面に導入された結果、 c 軸方向の異方性スエリングを生じ、AlN 同様に粒界クラックを生じる。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中では格子間原子と同様の比較的低い温度 ($\sim 500^\circ\text{C}$) で空孔が動き出し、ボイドを形成する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はイオン結晶のため空孔も電気的な反発により正のスエリング寄与を持つため、集合して単位空孔あたりの寄与が低くなるとスエリングは小さくなるが、空孔と再結合して消滅するはずの格子間原子が単体で残るか転位ループに成長するため、結果的に大きなスエリングを生ずる。また、照射温度に対する依存性も、温度が高いほど格子間原子が移動しやすくなり、ループを形成しやすくなるため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、AlN ともにスエリングは正の照射温度依存性を示したと考えられる。

これに対して、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-SiC}$ ではいくつかの等価な面を持つ型面 (planes of a form) に転位ループが導入される。さらにこれらの転位ループは交差することが許されないため、平行でない面に導入された転位ループは成長していくとお互いに干渉し合い、それ以上の成長を抑制される。さらに、多数のループが成長してお互いに抑制し合うようになると、それ以上の新しいループの導入を行う余地が無くなり、もはや転位ループが格子間原子のシンクとして機能しなくなると考えられる。この転位ループが飽和した状態では新たに形成された格子間原子と空孔のフレンケル対は、格子間原子が結晶内を動き回ったあげくお互いに再結合し、対消滅する。(一部の格子間原子が粒界に到達して新たな格子点を形成する可能性はある)。このため、ある一定のレベルで $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-SiC}$ のスエリングは飽和し、しかもその飽和値はかなり低いレベルであることが予想される。さらに、飽和した時点での転位ループによる寄与は幾何学的な配置で決定されるため、照射条件によらず同程度になると考えられる。このため、点欠陥の寄与分が飽和量を左右し、高温で照射した試料ほどスエリングの飽和値は低いと考えられる。実験結果はすべてこれらの説を支持している。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-SiC}$ における、転位ループがお互いに抑制し合い、それ以上ループが導入されずに格子間原子が行き場を失っている状態を「ナノ・パーティション」と命名し、概念づけた。

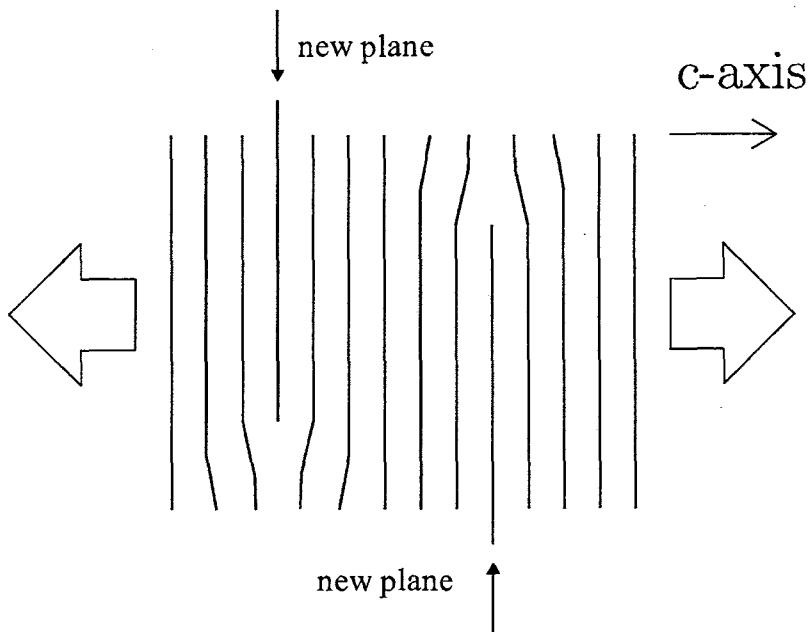


Fig. 6.2-23 AlN 及び (0001) 基底面中心にループが導入される場合の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ での格子間型転位ループ導入状態のモデル図。ループがお互いに干渉せず、次々に平行な面に導入されていく結果、ある方向（この場合 c 軸方向）に異方性スエリングを起こす。

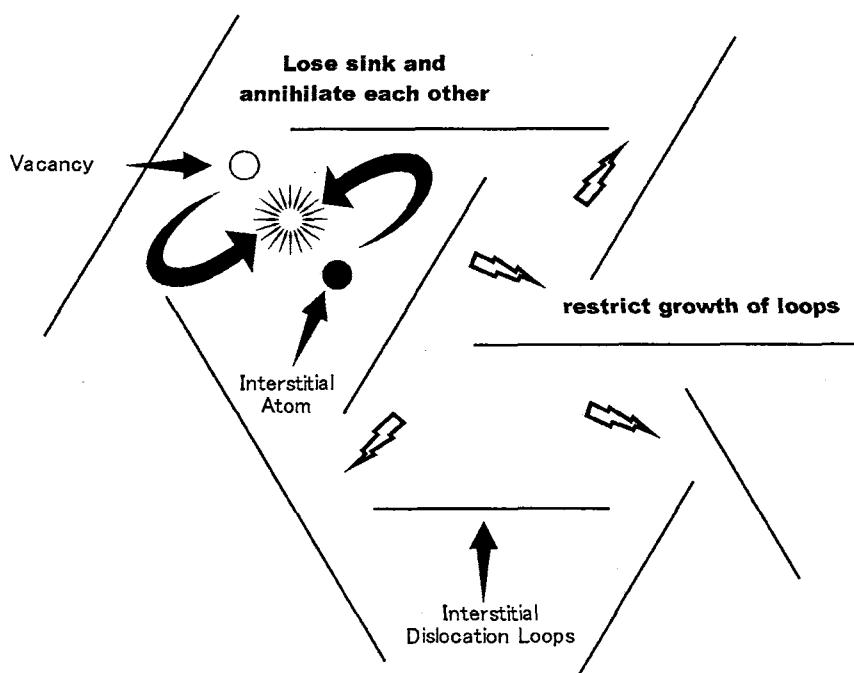


Fig. 6.2-24 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\beta\text{-SiC}$ における格子間型転位ループ導入状態のモデル図。等価な複数の面にループが導入されると、お互いに干渉し合うが交差する事が許されないため成長が制限される。ある程度密にループが導入されるとそれ以上ループの生成する余地もなくなり、行き場を無くした格子間原子は結晶中をさまよう間に空孔と再結合して対消滅する。このような構造をナノ・パーティションと命名した。

第7章 総括

7.1 各材料ごとの照射挙動のまとめ

7.1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はセラミックスの中では最も古くから照射挙動について研究されており、これまでに多くの論文が発表されている。しかし未だにその挙動には解明されていない点が多い。

Pells らの報告 [1] によると、中性子照射量とスエリングの関係は照射温度により 2 系列に分かれている (Fig. 7.1-1)。それによると、照射温度が $70 \sim 410^\circ\text{C}$ と $580 \sim 780^\circ\text{C}$ の 2 つに分けられ、前者では点欠陥、後者ではボイドがスエリングの原因とされている。点欠陥中心の損傷形態では低温照射の方が再結合半径が小さく、点欠陥濃度が高くなるためスエリングが大きくなる。一方、集合欠陥中心の損傷形態では、空孔・格子間原子の移動度が高い方がボイドや転位ループなどが生成され易いため、高温照射の方がスエリングが大きくなると考えられる。T5x の試料の TEM 観察ではいずれも転位ループ、ボイドが確認されているため、高温の方がスエリングが大きいと考えられる。これは同条件で照射を行った T6x 試料のスエリング測定結果と一致する。

熱拡散率に対する影響は照射量に対しては $2 \sim 3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度で飽和し、それ以降余り変化しなかった。照射温度については高温で照射した試料ほど熱拡散率は高く、照射量による影響は小さかった。これはスエリングは格子間型転位ループ、ボイド、粒界クラックなどの量も反映しているのに対して、熱拡散率は主に空孔の量を反映していることに起因する。照射量の増加とともに、粒界クラックなどのマクロな欠陥は増加しても熱拡散率は影響を受けないためであると考えられる。

単結晶と多結晶の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の照射後熱拡散率の報告 [2, 44] によると、 925°K での $\sim 2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ での照射による飽和量は単結晶試料、多結晶試料ともに差が見られない (Fig. 7.1-2)。 925°K での $\sim 2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ という照射条件では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に十分に多量の転位ループが導入され、異方性も示すことが過去の研究から明らかにされている [6]。粒界クラックの量は定量化されていないが、この照射条件に近い CMIR-4 で照射した試料の微構造観察により粒界クラックが存在することは確認されている。一方単結晶試料は異方性スエリングは示すが、単結晶であるため粒界クラックは発生しない（異方性については Fig. 7.1-4, 7.1-5, 7.1-3 を参照）。理論的にも、熱拡散率が高いうちはこれらのマクロな欠陥の存在により影響を受けるが、ある程度以下に低下するとフォノンの平均自由行程はこれらの欠陥サイズよりも小さくなるため（第 4.3 節の計算によると T51 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ でフォノンの平均自由行程は 0.55 nm ），熱拡散率は影響を受けないといえる。以上から粒界クラックなどのマクロな欠陥は本研究で測定した試料の照射後熱拡散率に余り影響を与えていないということができる。

なお、Fig. 7.1-2 中では、 $1 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度での飽和が見られるが、照射温度が本試験で取り扱った試料よりも高いため、低い照射量で飽和している可能性がある（高温で照射した試料ほど飽和した時点での熱拡散率は高く、点欠陥濃度は低い）。

照射温度とスエリング量の関係では、20 dpa ($\sim 10^{26} \text{ n/m}^2$) まで各温度で照射したデータが報告されており、1200 K 程度までは照射温度の温度上昇に従ってスエリングが増加するが、ピークより高温側では欠陥の回復挙動が強くなるためスエリングが小さくなる傾向が分かる（Fig. 7.1-6）。また、照射温度により転位ループが導入される面が異なることが報告されており、高温では $\{10\bar{1}0\}$ 面にループが導入された場合、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同じようなナノパーティションとなりスエリングを抑制する可能性がある（ループが交差を許すかなど不明であるためより詳細な検討が必要）。

アニールに伴う回復挙動では、非常によいスエリングと熱拡散率の回復挙動の一一致を見た。両者ともに 700~800 °C から二次関数的に回復し、1050~1200 °C 以降直線的に回復した。T51 と T61 とで二次から一次への転移点がずれておりスエリングの方が低温で転移している以外は、ほぼ完全に両者の挙動は一致している。第一転移温度が照射温度順に高くなる傾向も一致している。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中では格子間原子とともに空孔が格子間原子と同程度の温度で動くことが分かっている。T5x の試料すべてで転位ループの形成とともに、バブルが確認されたことは、502 °C よりも低い温度で空孔の移動が始まっていることを示している。さらに転位ループの生成も T5x すべての試料において見られたことから、格子間原子の移動も少なくとも 502 °C では起こっていたといえる。この極めて低い温度における空孔の移動は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造に深く関係していると考えられる。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は酸素イオンが六方最密パッキングした構造の六配位位置の $\frac{2}{3}$ にアルミニウムイオンが配置された構造となっているが、残りの $\frac{1}{3}$ の六配位位置は元々空孔となっており（構造空孔），陽イオン空孔が本来ある空孔と入れ替わりやすく、非常に低い温度で移動できると考えられる。

しかし、アニールによるスエリング、熱拡散率の変化は、この 500 °C 程度（もしくは照射温度）からの回復を示しておらず、どちらも、800 °C までほとんど回復を示さない。照射温度により照射後の熱拡散率が変化することから、空孔濃度は照射温度により決まる飽和濃度まで導入されていると考えられ、これらの空孔が ~400 °C 程度の低温から動き出すはずであるが、これによる回復が熱拡散率の回復挙動においても全く見られない。照射による着色の回復が 800 °C でのアニールから始まっており、イオン結晶である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の F 中心などの何らかの点欠陥の回復が影響していると考えられるが、現時点では、格子間原子がほとんど存在せず転位ループとなっていることが考えられる。格子間型転位ループが存在している以上大幅に空孔過剰なはずであり、かつこの空孔に高い移動度があるため、単体で存在する空孔は非常に少ないと考えられる。

なお、373 °C で $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで照射した T71 の試料は試料全体が非常に激しい損傷を受けており、熱拡散率を測定することができなかつたが、第 6.1 節で $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ について論じたように、この照射条件については欠陥導入形態が異なることが考えられ、格子間原子及び空孔の移動がこの温度付近で起こっていることが予想される。

スエリング、熱拡散率の回復が始まる温度は、照射温度により 600~850 °C 程度まで変化しているが、これは、照射温度により転位ループのサイズなどの分布が変化し、空孔との再結合に必要なエネ

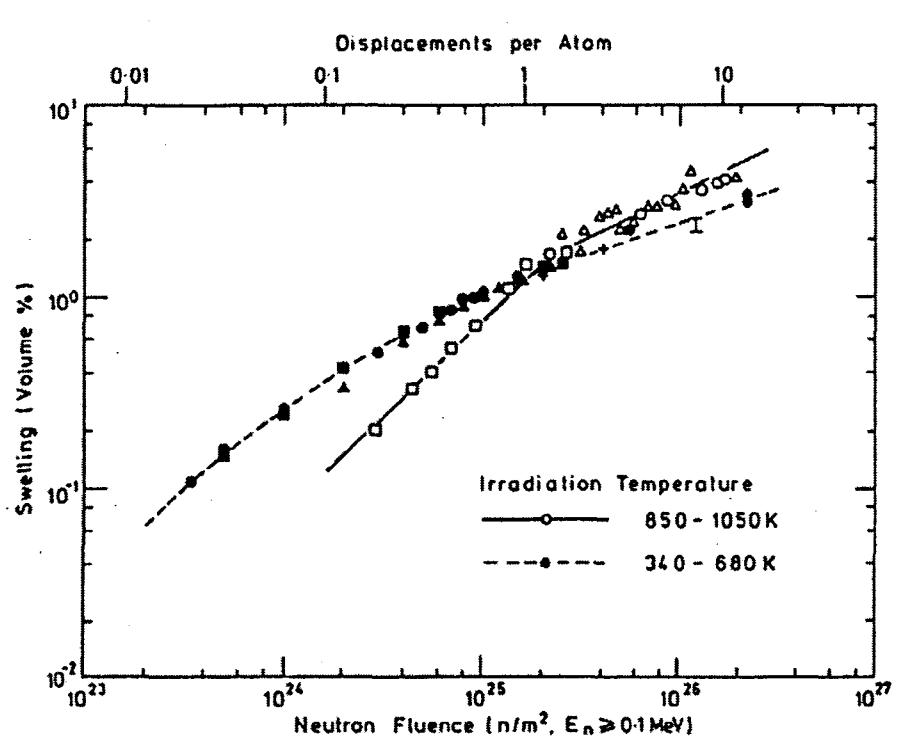


Fig. 7.1-1 850~1000 K 及び 340~680 K における照射量の違いによるスエリングの変化 [1, Fig. 6]

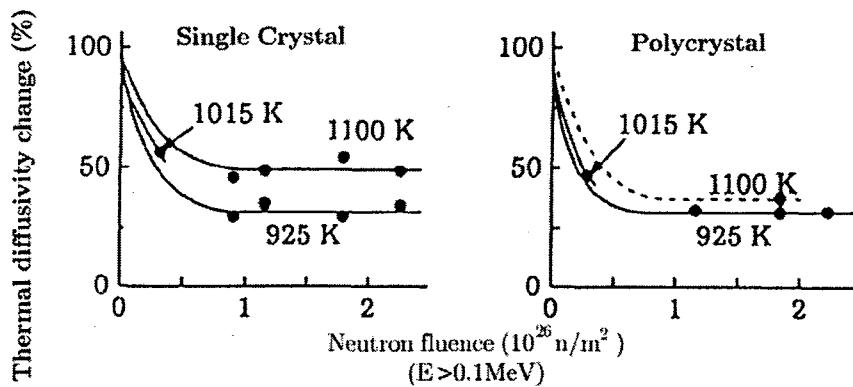


Fig. 7.1-2 中性子照射量の増加に伴う単結晶及び多結晶アルミナの照射後熱拡散率変化 [2, Fig. 12][3]

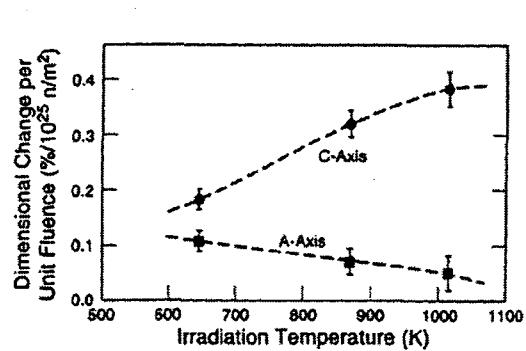


Fig. 7.1-3 照射温度の違いによる、単結晶 Al_2O_3 の a 軸方向と c 軸方向スエリングの異方性。縦軸は単位照射量 ($10^{25}\text{n}/\text{m}^2$) ごとのスエリング [4, Fig. 1][5]

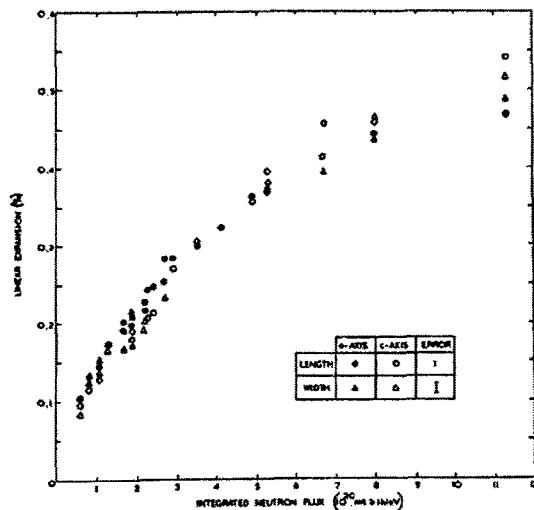


Fig. 7.1-4 単結晶 Al_2O_3 の a 軸方向と c 軸方向の中性子照射量の増加に伴う巨視的寸法変化。照射温度は 150 °C。高い照射量まで異方性を示していない [6, Fig. 19][7]

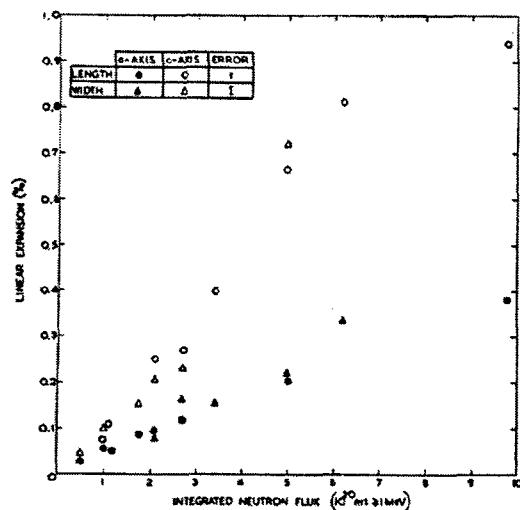


Fig. 7.1-5 単結晶 Al_2O_3 の a 軸方向と c 軸方向の中性子照射量の増加に伴う巨視的寸法変化。照射温度は 650 °C。低い照射量から異方性を示す [6, Fig. 20][7]

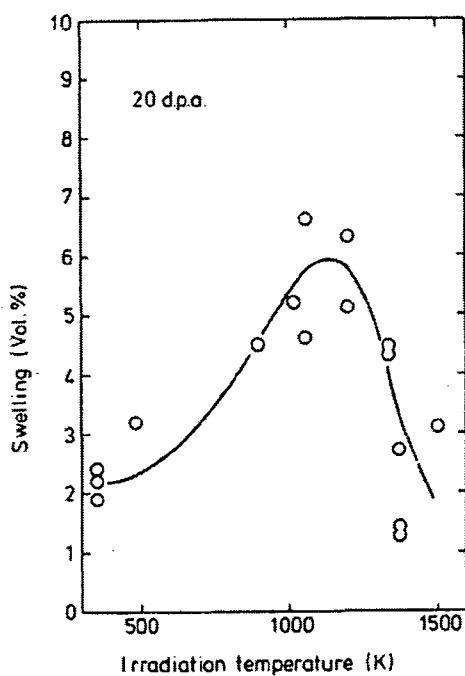


Fig. 7.1-6 多結晶アルミナの巨視的スエリン
グの照射温度による変化 [8, Fig. 3][9]

ルギーが変化するためであると考えられる [1]。

1050～1200 °C からの直線的回復は、焼結に近いプロセスによりボイドや粒界クラックが回復する過程であると考えられる [46]。これは Fig. 7.1-6 の照射温度が 1300 K 以上になるとスエリングが小さくなる過程と同一のプロセスであると考えられる。粒界クラックは非常にマクロな構造であるため熱拡散率にはほとんど寄与しないが、ボイドは 3 nm 程度の大きさであり、直線的回復に移る時点での熱拡散率はどの条件でも概ね $0.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 前後で、これに相当するフォノンの平均自由行程 ℓ_I と照射により導入された欠陥による寄与分 ℓ_d は、 $\ell_I = 1.5 \text{ nm}$, $\ell_d = 4.3 \text{ nm}$ となり、十分熱拡散率への寄与があると考えられる。また、微小硬度はあまり低下しておらず、微構造観察でも粒界クラックの量は (AlN と比較して) それほど多くなく、全体的に粒界クラックによる影響は小さいのではないかと考えられる。

それぞれの回復ステージにおいてどのようなメカニズムにより回復が起こっているかを確認するためには、1000 °C までアニールした試料と 1500 °C までアニールした試料の微構造観察を行い、アニール前の試料と比較する必要がある。観察のポイントとして、低倍率での粒界クラック、中倍率での転位ループ、高倍率でのボイドの導入状態の的確な把握が挙げられる。

7.1.2 AlN

AlN と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回復挙動はかなり似通っているが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はイオン結晶であり空孔の移動が 400 °C 程度の非常に低温から始まるという特徴がある。それに対して AlN は共有性が強い結晶であり、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ や $\beta\text{-SiC}$ 等と同様に空孔の移動には高いエネルギーを要し、1000 °C 程度の高温が必要であるという違いがある。T65, T67, T68 の試料について、1000 °C までほとんどスエリングは回復せず、1000 °C から放物線的に T^2 に従って回復した。矢野らの報告によると 800 °Cまでのアニールではほとんど微構造観察の結果に変化が見られなかつたが、1200 °C までアニールした試料では大幅に転位ループ密度が低下した [47]。このため、この回復は 1000 °C 程度から空孔の移動に伴う空孔と格子間型転位ループの再結合/消滅によるものであると考えられる。

T5x の試料の熱拡散率は、600～900 °C から二次的に緩やかに回復し、1050～1200 °C で別の傾きの大きい二次曲線に従って急速に回復した。T72, T73 は低温ではほぼフラットで回復を示さないが、1000 °C 程度から二次曲線に従って急速に回復した。回復の始まる温度については、T5x の試料の熱拡散率の第一転移温度について見ると、照射温度の高い試料の方がむしろ低い温度から回復が始まっている。第二転移温度については特に傾向は見られなかつた。熱拡散率はスエリングよりもより空孔濃度に敏感であり、空孔の移動は 600～900 °C で起こっているが、ループとの再結合は 1000 °C で初めて起こりうると考えられる。移動開始温度が照射条件によって異なり、むしろ高温で照射した試料の方が低い温度から回復が始まり、さらに T51, T53 では急速な回復が始まる第二転移温度が 1200 °C まで高温側にシフトしている結果を説明できていない。

1300 °C 前後からスエリングは直線的な回復に変化し、ほとんどの試料がほぼ完全に回復した 1300 °C 前後からの直線的回復は転位ループが回復した後に残った粒界クラックが焼結と同じプロセスにより緻密化する過程ではないかと考えており、低倍率、高倍率での両面から照射後、1300 °C までアニール

後、1500 °Cまでアニール後の各条件での微構造観察が望まれる。観察のポイントとして、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 同様、低倍率での粒界クラック、中倍率での転位ループ、高倍率でのボイドの導入状態の的確な把握が挙げられる。なお、これにより $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 同様、この 1300 °C 以上の照射ではスエリングの照射温度增加に伴う増加が無く、減少に転ずると考えられる。逆にいって、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と比べて高い温度まで照射温度上昇に伴いスエリングの増大が見られると考えられる。

より詳しく検討すると、比較的低温（502 °C 及び 562 °C）で照射を行った T61 と T64 は 500 °C 前後から若干（～0.25%）の回復を示した。低温照射の試料のみ見られることから点欠陥が関係しているのではないかと考えられるが、熱拡散率の回復挙動にはこの温度からの変化は見られない。このため、空孔が関与せず、低温で起こりうる挙動ということになり、考えられる挙動として格子間原子同士の結合によるクラスター/転位ループの形成が挙げられる。高温照射した試料中では格子間原子は濃度が低いためこの回復挙動が見られないと考えられる。

T72 については 1050 °C からの二次的な回復の前に、若干照射直後よりも熱拡散率の低下が見られる。T71 は他の試料と大きく挙動が異なっており、1100 °C で二次曲線から直線に変化しており、回復の傾きが転移前よりも小さくなっている。このため同じ低温・低照射量での照射の T72, T73 よりも 1500 °C までアニール後の熱拡散率の回復は小さい。このため、T71 の試料は欠陥導入形態が他の照射条件と異なっていると考えられる。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ では T71 の試料は微構造観察により点欠陥中心であり、明確な転位ループの導入が認められなかったが、AIN についても同様のことが予想される。しかし、点欠陥中心の欠陥導入形態でありながらアニールによる回復量は小さく、何らかのマクロな欠陥が生成している可能性がある。1000 °C 付近で熱拡散率の回復挙動が変化しており、例えば空孔同士の結合によりボイドが生成し、それが高温まで回復しない、ということが考えられる。T71 の試料を 1500 °C までアニールした時点での熱拡散率から求めたフォノンの平均自由行程 ℓ_I と照射により導入された欠陥による寄与分 ℓ_d は、 $\ell_I = 3.9 \text{ nm}$, $\ell_d = 4.9 \text{ nm}$ であり、一般的なボイドのサイズに相当すると考えられ、アニール後の微構造観察が望まれる。また、スエリングに関してはほとんどの試料で 1500 °C までのアニールによりほぼ完全に回復したが、T68 の試料については 0.5% 以上スエリングが残る結果となった。アニールにより空孔が移動し始めた後にボイドが生成する可能性等があるが、詳細は不明である。完全に回復した T67 などの試料と T68 の試料とを電顕観察し比較することが望まれる。

7.1.3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

これまで $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のスエリングの挙動は 1200 °C まで回復せずにバブルの生成のためと考えられる 1300 °C での若干の膨張の後熱分解による長さ変化のみが着目されていたが [19, 21]、熱拡散率の挙動と対比すると、450 °C 前後から 1100 °C 程度までスエリングも直線的に回復している傾向が明らかとなった。T5x 試料の熱拡散率は 450 °C 前後から直線的に回復するが、700～800 °C で別のやや傾きの大きい直線に従い、1000 °C で非常にはっきりとした変化を示し、その後二次曲線に従って回復した。スエリングの回復も 700 °C 付近で若干ブレが見られるが、誤差範囲の限界に近い測定であるため明確には捉えられなかった。

熱拡散率の回復曲線は 1000 °C で明確な変化を示したが、スエリングの、バブルの生成によるものと思われる膨張は 1300 °C 前後がピークで、やや温度差が存在する。しかし直線的回復からの転移点自体は 1100 °C 前後から始まっており、照射条件による変化はなく、両者には直接的な相関があると考えられる。空孔の移動がこの温度付近で始まり、空孔にトラップされていた気体原子の集合によりバブルの生成が起こったと考えられる。生成する気体としては、 $\frac{1}{7}^1\text{N}(\frac{1}{0}\text{n}, \frac{1}{1}\text{p})\frac{1}{6}^1\text{C}$ で発生する水素が考えられる [21]。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が他の材料と最も異なるのは転位ループが 1500 °C までのアニールでは空孔と再結合せず、ほとんど大きさ、密度に変化がなかったことである。このため熱拡散率の回復は転位ループの消滅によるものではなく、転位ループとなりきれない格子間原子や小さなクラスターとの空孔の再結合による回復と上記のバブルの生成に伴う変化などが考えられる。しかし、空孔同士が結合することによりボイドが生成した例は観察されておらず、転位ループが残っている分存在しているはずの空孔の挙動については不明な点が残る。アニールにより転位ループの若干の回復が起こっている可能性はあり、転位ループの導入密度について定量的な測定が望まれる。なお、T51 の試料を 1400 °C までアニールした後のフォノンの平均自由行程 $\ell_I = 2.6 \text{ nm}$, $\ell_d = 3.9 \text{ nm}$ であった。

格子間原子の移動については、第 6.1 節で詳しく論じているが、照射温度 373 °C 照射量 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の T71 のみ特異な欠陥導入形態となっており、この付近で転位ループの導入が始まっていると考えられる。

点欠陥中心の T71 とそれ以外の挙動を比較すると、1000 °C 付近での転移挙動が大きく異なり、一旦熱拡散率の回復が停止する挙動が T71 ではほとんど見られず、連続的に急速な回復を示している。T71 の試料とそれ以外の試料で最も大きな差は、照射後の転位ループの存在の有無であるが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ では転位ループのアニールによる変化はこれまで確認されていないため、直接的に転位ループとの相互作用が起こったとは考えにくい。それ以外では、スエリング挙動で見られるようなバブルの生成と関連する可能性がある。核変換生成物である気体原子発生量は照射量に比例するが、T71 よりも照射量の少ない T73 の回復挙動においても 1000 °C での回復停止ははっきりと見られる。しかし発生した気体原子が材料内部に留まる量は格子間原子が動き出す温度以上で異なってくる可能性はある。ここで、Fig. 7.1-7 に T71 の熱拡散測定用試料の厚さ測定の結果を示す。10φ × 2 mm の試料のアニールに伴う厚さの測定値であるため、精度的には T6x のスエリング測定に劣るが、傾向をつかむことはできる。この厚さの回復挙動は T6x の試料とは全く異なっており、1100 °C まで直線的に、ごくわずかずつ回復し、1200 °C からアニール温度 T の二乗以上の次数に従って急速に回復した。また、1500 °C までアニールすると、表面が損傷しており正確な値でない可能性はあるが、アニール前と比べて 3.4 % と、かなり大きいスエリングの回復を示した。さらに、1300 °C 付近での膨張は見られなかった。

すべての試料で照射温度よりも低い温度 (400 ~ 500 °C) で熱拡散率の回復が見られた。照射中は継続的にフレンケル対が形成されていたため、次々に再結合により格子間原子が消滅しても、生成-再結合のバランスである程度の格子間原子が存在するわけだが、それらが自由に動ける状態で存在しなおかつ空孔と再結合しうるとすると炉外でのアニールでは消滅する一方であるので、炉内でバラン

スの取れていた濃度よりも空孔濃度が低くなり回復が起こりうると考えられる。また、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は照射後の状態でも比較的フォノンの平均自由行程が長く、少量の空孔の挙動も敏感に反映していると考えられる。

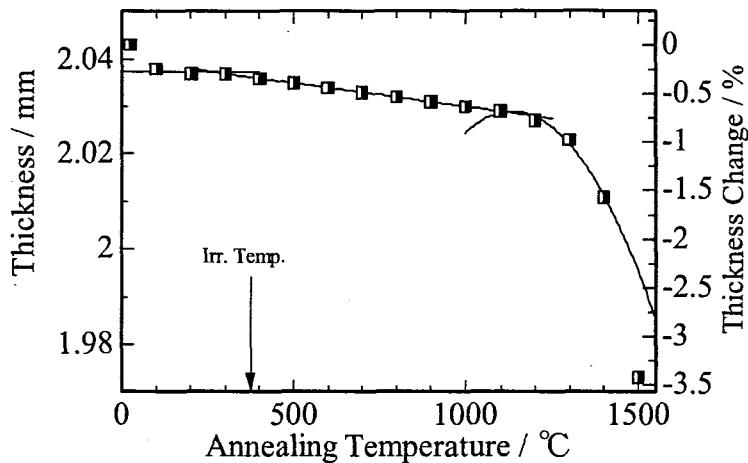


Fig. 7.1-7 T71 ($0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 377°C) で中性子照射した熱拡散用 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 試料の厚さ測定によるアニールに伴うスエリングの回復挙動

7.1.4 $\beta\text{-SiC}$

T5x の試料の熱拡散率は 1000°C で比較的はっきりとした転移を示し、それ以降二次的に回復する。スエリングについては二回目の転移の温度は $700 \sim 1150^\circ\text{C}$ と大きな幅が存在するが、熱拡散率の 1000°C での大きな転移点から、 1000°C 程度で空孔の移動に伴う転位ループの消滅が始まっていると考えられる。

TEM によるアニール後の試料の観察（本研究で取り扱った試料とは別試料）では、 1000°C までは変化が見られないが、それ以後格子間型転位ループのサイズが大きくなり、転位の数が減少していた [10, 48] (Fig. 7.1-8)。XRD による結晶子サイズの測定でも 1000°C を境に急激に結晶子サイズの低下が見られる (Fig. 7.1-9)。これは転位ループの成長により、一つの結晶が複数の領域に分割され、結果として結晶子が小さく測定される事による [10]。

スエリングも熱拡散率も回復の第一ステージは照射温度に関わりなく 450°C 前後で始まっており、多くの試料でこの温度は照射温度よりも低い。この回復開始温度が照射温度よりも低いという結果は、アニール前のスエリング量がこれまで知られていた照射温度に対するスエリング飽和量の関係から外れているという結果と一致する [2, 26]。過去のデータから求めた照射温度に対するスエリング飽和量曲線と本研究で得られた照射後のスエリング量の関係を Fig. 7.1-10 に示す。さらに、照射後の TED から求めた照射温度 ($^\circ\text{C}$) の公称値と、照射後のスエリング量 (linear %) から飽和曲線 (スエリング量 = $3.269 - 0.4569 \times \ln(\text{照射温度})$) を用いて推定した温度と、アニールによる回復曲線の回復開始

温度から推定した温度をそれぞれの試料について Table 7.1-1 にまとめる。図中の小さい × 印で示したのは Fig. 7.1-11 で示す、Thorne らの報告 [11], Price らの報告 [12] をもとに矢野らが作成したグラフ [2] から求めた点である。ほぼ完全に直線的に回復した T61 を除いて照射温度の +100 °C 前後において回復挙動の変化 (T63 については照射温度付近で若干の直線からの乖離が見られる) が見られており、照射温度の公称値付近で何らかの変化が生じていると考えられ、完全に照射温度自体が設定値からずれていたわけでは無いと考えられる。また、照射温度が高い試料ほど上記の推定値との乖離は大きく、照射時の炉の運転履歴、特に降温時の影響が関与している可能性が高い。

β -SiC では $0.5 \sim 1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 程度でスエリング量が飽和してしまうため、照射時間に比べて非常に短時間で飽和量に対して十分な量の欠陥が導入されてしまう。炉心付近での全中性子束が $5 \times 10^{19} \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ であり、炉停止に要する時間 12h とすると約 $2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 程度が降温過程での低温で照射されている。炉停止時は当然中性子束が減少するためより小さい値であると考えられるが、Table 7.1-1 で推定した値よりもさらに低温でも照射されるため、有意に効いてくるものと思われる。通常は自由に動ける格子間原子は転位ループとなってしまい、それと対で生成した空孔が過剰に存在するため、格子間原子濃度は非常に低いと考えられる。しかし、格子間原子が移動できない程度の低温で短時間でも照射を受けた場合、単独で存在する格子間原子がいくらか存在する可能性がある。これらが格子間原子が移動し始める温度までアニールされるといくらかの空孔が再結合により消滅すると考えられる。それに対して α -Al₂O₃ では照射の全期間をかけて飽和せずにスエリングしており、さらに高温でスエリングが大きく低温では小さいため、降温時の影響は無視できると考えられる。

これまで一般に β -SiC は照射温度付近から直線的に回復し、1500 °Cまでのアニールでほぼ完全に回復していたが [49, 25]、本研究で測定を行った試料は完全に回復しなかった。まず、転位ループの回復が完全には起こらずに、一部のループはそのまま残るか、結晶粒全体を貫いて積層欠陥となっている場合が考えられる。また、空孔が高温で結合してボイドを生成することが考えられる。Fig. 7.1-12 に 4 及び $8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ まで中性子照射した β -SiC のスエリング挙動を示すが、1200 ~ 1300 °C でバブルスエリングによる極大を示している [13]。この温度付近で照射後の試料中に残された空孔同士の結合により、量は少ないながらもバブル生成が起こっていると可能性がある。

しかし、T71 の試料の熱拡散率はほぼ完全に回復しており、照射温度が低いため照射後に残された点欠陥量は他の照射条件の試料よりも多く、上記のスエリングの回復挙動がバブルの生成によるものである可能性はこの点から否定される。また、第 3.1 節で示した照射後スエリングの照射温度との関係 (Fig. 7.1-10) で大きく照射温度に対する飽和曲線から外れていた T65, T67, T68 は、1500 °C のアニール後に大きな回復しきらないスエリングを残しており、降温過程での点欠陥導入以外に何らかの要因がある可能性がある。このためアニール後の試料の微構造観察が強く望まれる。

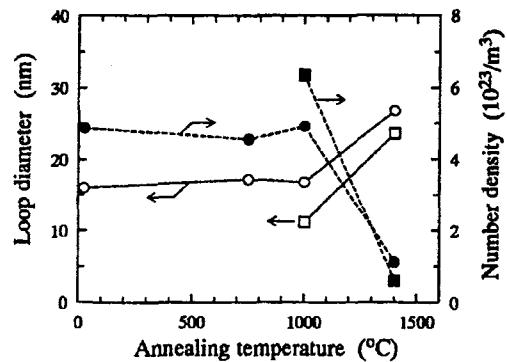


Fig. 7.1-8 中性子照射した反応焼結 SiC 中の転位ループの大きさと密度のアニールによる変化 [10, Fig. 12]

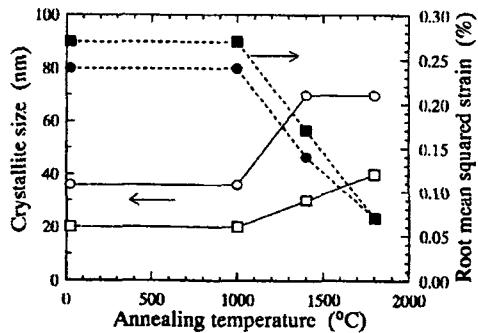


Fig. 7.1-9 中性子照射した反応焼結 SiC のアニールに伴う結晶子サイズの変化 [10, Fig. 10]

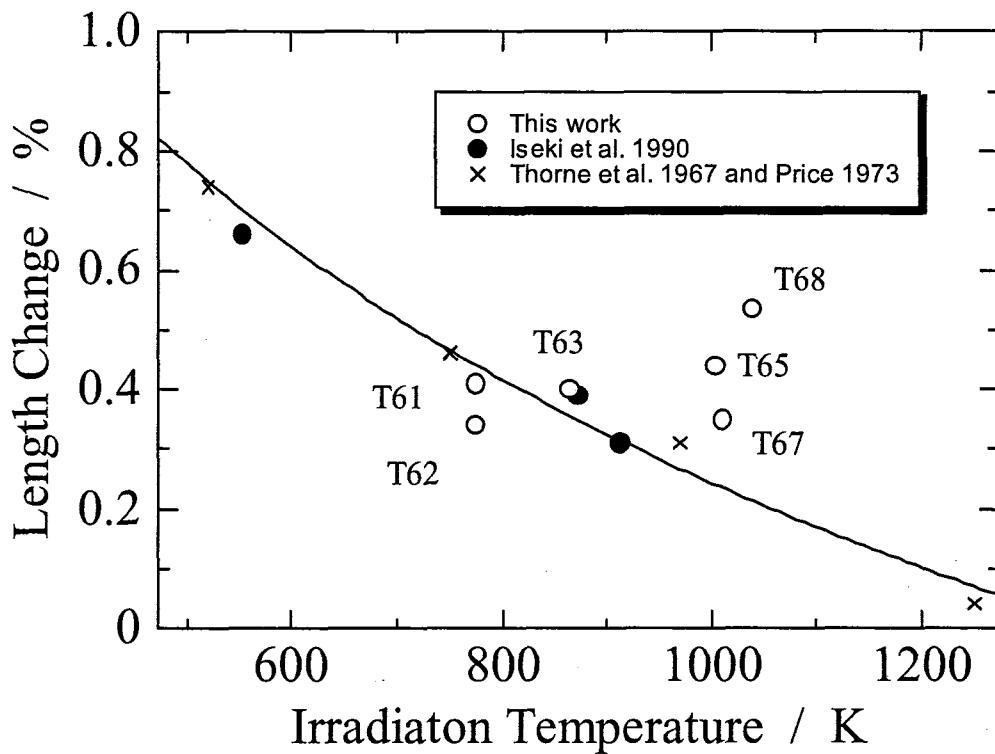


Fig. 7.1-10 β -SiC のスエリング飽和量の温度による変化。曲線は Thorne らの報告 [11], Price らの報告 [12] を元に対数関数による最小自乗法で求めた。

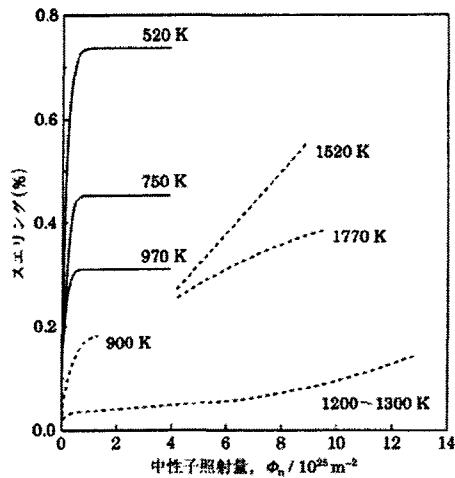


Fig. 7.1-11 β -SiC の照射量に伴うスエリングの増加の照射温度による飽和特性の差 [2, Fig. 4]

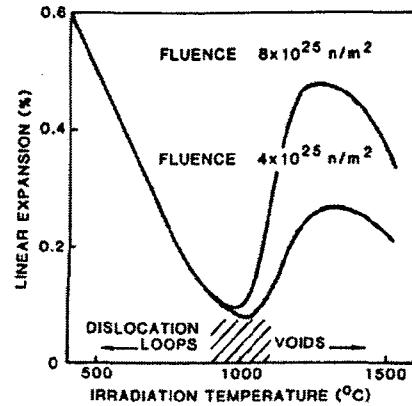


Fig. 7.1-12 β -SiC の高照射量での照射温度とスエリングの変化。低温側では格子間転位ループが、高温側ではボイドがスエリングの主な原因となる。[13, Fig. 2]

Table 7.1-1 β -SiC の照射後のスエリング量と回復挙動から推定した照射温度

照射キャップセル	TED 実測照射温度 (°C)	照射後スエリング量から推定した照射温度 (°C)	回復開始温度から推定した照射温度 (°C)
T61	502	535	450
T63	591	558	500
T64	562	682	400
T65	731	502	500
T67	738	618	500
T68	766	411	400

7.2 全体のまとめ

本研究を通じて、セラミックスに対する照射挙動一般の概要をある程度把握することができた。

まず、結晶構造による最密面がどのような面であるかにより、高照射量でのスエリングが異なってくる知見があげられる。これはナノ・パーティション構造に代表される、自己組織性により照射欠陥のある程度以上の導入を抑制する機構である。どのような面に転位ループが導入されるかは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等について照射温度により異なることが報告されているが、中性子照射以外でも各種のイオン照射などによりどの面にループが導入されやすいかを把握することが可能であると考えられる。ナノ・パーティションによる欠陥導入抑制は転位ループが交差せずに成長が抑制される必要があるが、少なくともすべての転位ループが同一の面に導入される AlN の様な結晶構造では非常に大きなスエリングを生じることが予想できる。例えば、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は非常に小さいスエリングを示したが、結晶構造の異なる $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ では $\{10\bar{1}0\}$ 面に転位ループを導入することができないため、(0001) 面に $\alpha - \beta$ 構造の積層欠陥状の転位ループが入るのではないかと考えられ、大きなスエリングを示すことが予想される。

熱拡散率についてはどの材料についても $2 \sim 3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度でほぼ飽和する傾向が明らかとなつた。飽和した時点での熱拡散率は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : 0.016$, AlN : 0.013, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 : 0.032$, $\beta\text{-SiC} : 0.028 \text{ } 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、いずれも非常に低い値となつたが、その時点でのフォノンの平均自由行程に与える照射により導入された欠陥の寄与はそれぞれ 0.60, 0.41, 1.15, 0.82 nm となり、格子定数との相関が考えられ、より深い探求が望まれる。

また、複数の条件で照射された照射後試料の高温での熱拡散率測定の結果から、炉内熱拡散率の推定を行うことができた。高温で熱振動が増すことにより（未照射試料でも）熱拡散率が低下する寄与分と、再結合半径が大きくなり点欠陥濃度が低下する事による寄与分が相殺して、500～770 °C 程度の範囲ではほぼ一定の熱拡散率及び熱伝導率となることが分かった。細かく見ると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と AlN は温度上昇とともに若干の熱拡散率低下が見られたが、高温で比熱が若干上昇するため、熱伝導率はどの材料においてもわずかに温度とともに上昇した。ただし、スエリングに伴う密度低下は含んでいないため熱伝導率に関してはスエリングの傾向を加味する必要性があるが、それほど大きな差はないと考えられる。

微小硬度試験の結果からは残念ながら当初目的としてた詳細な回復挙動を得ることはできなかつた。セラミックスは非常に硬度が高く、測定によるばらつきの影響を排除できないためである。しかし、重照射を行つた試料でも AlN を除きそれほど大きな硬度の変化は起こらないという知見を得ることはできた。

格子間原子の移動とそれに伴う転位ループの生成は、セラミックスの照射損傷挙動を考えるうえで非常に重要な要素であるが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に対する詳細な観察と考察から少なくとも 395 °C で格子間原子は転位ループを生成するのに十分な移動度を持つが、 $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の照射量で 373 °C では転位ループは生成できず、点欠陥及び点状のクラスター欠陥が生成されるのみであった。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 以外の材料についても 373 °C で $0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の照射を行つた試料はそれ以外の条件で照射した試料と比べて明らかに異なる回復挙動を示した。このため、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 同様に格子間原子の移動と転位ルー

の生成がどの材料においてもこの条件周辺で始まっていると考えられる。

空孔の移動については格子間原子とほぼ同じ温度で動き始める $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を除いて、概ね 1000 °C 前後で動き出すと考えられる。しかし、高温での転位ループとの再結合や、ボイドの生成などの挙動はそれぞれ異なっており、さらに詳細な研究が必要である。

このように多くの点について明らかにすることができたが、しかしながらセラミックスの照射損傷挙動には十分解明できていない点が多く残る。また、材料間の違いがどのような点から来るかについて結晶構造による違いからの解釈を行ったが、結合エネルギーなどの違いを説明することができなかつた。今後今回得られたデータと、過去の様々な文献のデータ、また今後行われる様々な研究者のデータを統合して、セラミックスにおける照射欠陥挙動の完全で統括的な解明を目指し研究を続けていく予定である。そのうえで今回得られたデータが非常に重要な役割を果たすことは疑いの余地がなく、短い期間ではあったが非常に有意義な研究が行えたといえる。

付録 A ダイナミック硬度について

A.1 試験方法

島津製作所の DUH-W201 ダイナミック超微小硬度計 (Fig. A.1-1, A.1-2) を用いたダイナミック硬度測定を行った。

試料の表面を鏡面研磨して測定を行う必要があるため、研磨は GATAN 製 Model 623 精密ディスクグラインダーを使用して、 $30\text{ }\mu\text{m}$, $6\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドディスクと水を用いて行い、さらにガラス板と $1\text{ }\mu\text{m}$ のアクアダイヤ、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナパウダーを用いて仕上げた。試料研磨に当たっては非密封 RI 試料を取り扱うことからグローブボックス内で行った。

$3\text{ mm}\phi$ 試料固定用の治具は標準品で存在しないためステンレスステープより作製した。測定は 115° Berkovich 三角錐圧子を用いて行い、Mode-2 の負荷-除荷試験を行うことにより、ダイナミック硬度と弾性率を同時に取得する (Mode1 は負荷試験のみ)。荷重依存性のデータを取得する場合などを除き、押し込み加重は 1961 mN (200 gf)、負荷速度は 70.61 mN/sec とした。

測定時には光学部にステージを移動して圧子打ち込みに適した領域に試料位置を調整した後、圧子打ち込み部にステージを移動して測定を行う。測定後再度光学部にステージを移動し、圧痕サイズの 5 倍以上離れた適切な場所に試料移動をした後測定を行う操作を繰り返した。試験力-深さ曲線から、装置付属のデータ処理ソフトにより HUT115-1, HUT115-2、弾性率を求め、さらに測定データを csv 形式で保存して独自のデータ解析を行った (詳細は後述)。

A.2 ダイナミック硬度とユニバーサル硬度

ダイナミック硬度とは現在 JIS 化されようとしている新たな定義の硬さである。ビッカース硬度やヌープ硬度が圧子打ち込み後の圧痕の長さ測定から、塑性変形のみの評価を行うのに対して、差動トランスによる試験力-深さ曲線から塑性変形に加えて弾性変形による寄与も加えた、従来とは別の材料強度特性を測定する。ダイナミック硬さ (DH) は MKS 単位系で求められるのに対し、同じ内容を SI 単位系で求めたものをユニバーサル硬さ (HUT) と呼ぶが、従来のビッカース硬度に対して塑性変形分を含めた硬さということでダイナミック硬度とひとくくりに呼ぶことも多い。本研究では概念的に分かりやすい呼称である「ダイナミック硬度」を用いるが、単位系は SI を用いるため、正確にはユニバーサル硬度である。略称は HUT を用いる。なお、ユニバーサル硬度は DIN, Deutsche Industrie-Norm ドイツ工業規格 (DIN 50359, Universal hardness testing, 1997) 及び ISO で規格

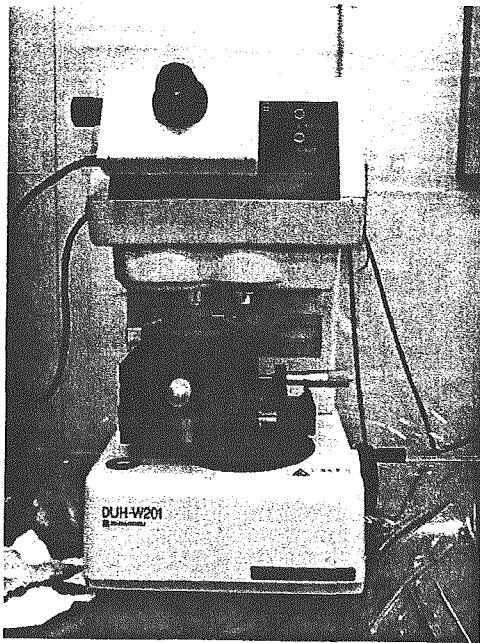


Fig. A.1-1 DUH-W201 本体

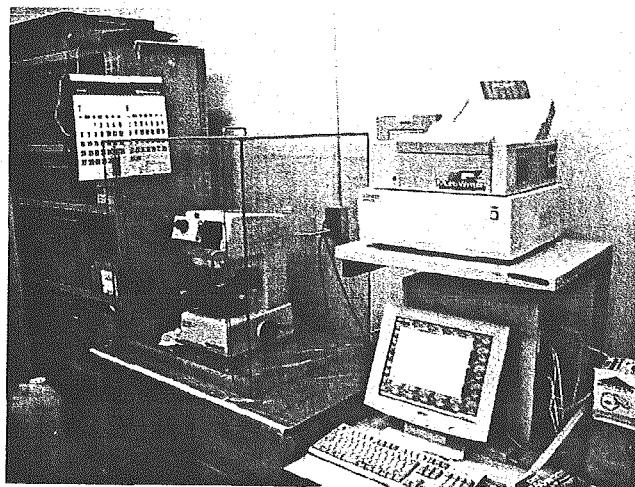


Fig. A.1-2 DUH-W201 測定システム

Table A.1-1 DUH-W201 装置仕様

負荷装置	負荷方式 試験力範囲 試験力精度 測定最小単位	電磁コイル式 0.1~1961 mN (0.01~200 gf) $\pm 19.6 \mu\text{N}$ ($\pm 2 \text{ mgf}$) または表示試験力の $\pm 1\%$ の大きい方以内 0.196 μN (1.96 mN以下の試験時))
押し込み深さ測定器	測定方法 測定範囲 測定最小単位	差動トランス式 0~10 μm 0.001 μm
圧子	三角すい圧子 先端曲率半径	稜間角 115° ベルコビッチタイプ 0.1 μm 以下
光学モニタ	顕微鏡総合倍率 対物レンズ 接眼レンズ	500 倍 50 倍 10 倍
試験の種類	圧子押し込み試験 負荷-除荷試験 繰り返し試験	

化されている (ISO 14577)。

硬さは圧子が試験片に侵入した際の接触面積で押し込み荷重を割った圧力として算出され、試験力を $P(\text{mN})$ 、押し込み深さ $D(\mu\text{m})$ とした時、ユニバーサル硬さ HUT(MPa) は

$$\text{HUT} = \alpha \frac{P}{D^2}$$

で与えられる。 α は圧子形状による定数で、115° 三角錐圧子、一般的なビックカース圧子では 37.838 である。(115° 三角錐圧子は深さ D だけ侵入した際の接触面積がビックカース圧子と同じになるようになっている) ここで、Fig. A.2-1 の押し込み試験力 – 押し込み深さ曲線中の、最大荷重 P_{max} の時の押し込み深さ D_1 から、115° 三角錐圧子使用時のユニバーサル硬さ

$$\text{HUT115-1} = 37.838 \frac{P_{max}}{D_1^2}$$

が定義され、また除荷していき荷重がゼロになった時点の押し込み深さから、塑性変形のみを評価した際の硬さ

$$\text{HUT115-2} = 37.838 \frac{P_{max}}{D_2^2}$$

が定義される。

また、通常のビックカース硬さ測定と同様に、圧痕の正三角形の高さ $L(\mu\text{m})$ を光学的に測定することにより、三角錐硬さ HT115 を求めることができる。 $HT115 = 160.07P/L^2 (\text{kg/mm}^2)$ で与えられ、SI 単位系では HT115 に 9.8067 m/s^2 を乗じて $HT115_{SI} = 1569.8P/L^2 (\text{MPa})$ として得られる。 L と D との間には 115° 圧子の形状の幾何学的計算から $D^2 = 0.024175L^2$ という関係が成り立っており、圧子の侵入深さから三角錐硬さを求めることも可能である。

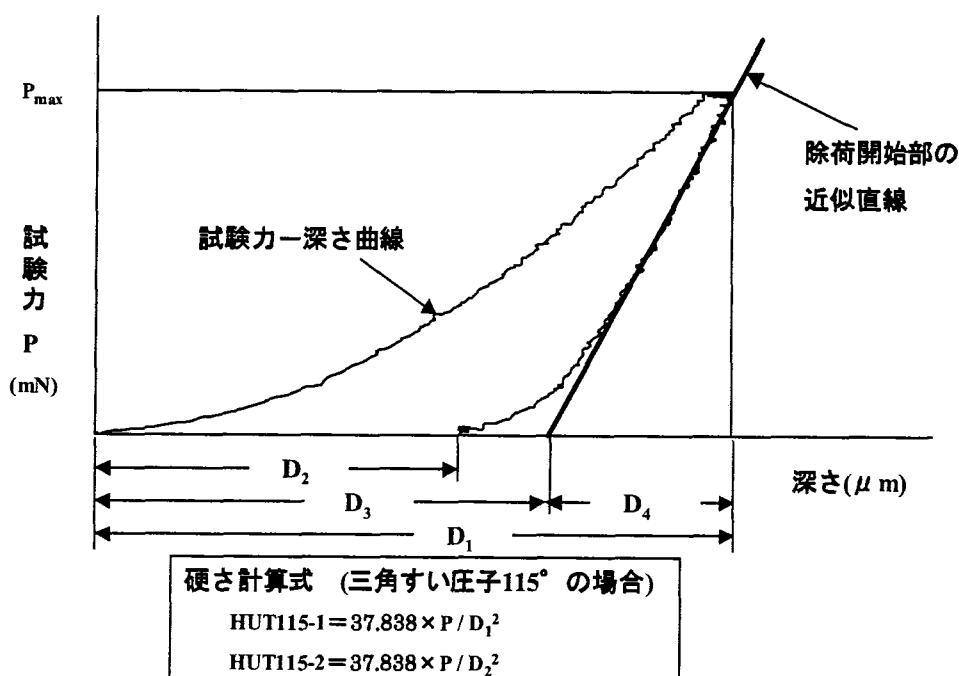


Fig. A.2-1 押し込み試験力 – 押し込み深さ曲線の模式図

A.3 弹性率

弹性率は、W.C.Oliver の文献より以下のようにして求める。

試料のヤング率を E (Pa), ポアソン比を V とし, 圧子のヤング率は E_i (Pa), ポアソン比を V_i とすると, 系の見かけの実行ヤング率 E_r (Pa) は

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - V^2}{E} + \frac{1 - V_i^2}{E_i}$$

となる。ここで E_r は実験的に変位 D に対する加重 P の傾き S と, 最大荷重時の弾性接触面積 A から以下のようにして求まる。

$$S = \frac{dP}{dD} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}}$$

傾き S は最大荷重から除荷していく, 最大荷重 ~ 最大荷重の 70% の間の値を用いて一次の最小二乗法により求める。 $(E_i = 1141 \text{ GPa}, V_i = 0.07$ とする) 弾性接触面積 A は最大荷重時の深さ D_1 から以下のようにして求まる。

$$A = \frac{0.102 \times D_1 \times 10^{-12}}{3.858 \times 10^{-3}}$$

最後に弾性率 Y (Pa) は

$$Y = \frac{E}{1 - V^2}$$

と表され,

$$Y = \frac{E}{1 - V^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - V_i^2}{E_i}}$$

$$= \frac{1}{\frac{0.5802 \times 10^{-5} D_1}{S} - 8.721 \times 10^{-13}}$$

として求まる。

A.4 荷重-変位曲線のフィッティングによる拡張硬度指数 AMH

HUT115-1 は最大試験荷重 P_{max} に対して最大の押し込み深さ D_1 のみを用いて $HUT115-1 = 37.838P/D_1^2$ と表せたが, 試料表面層の影響なども含んでしまうため, 必ずしも測定に最適な表面状態にすることができない照射後セラミックスなどの場合適切な評価を行うことができない。

ある試験荷重 P における拡張微小硬度指数 AMH を縦軸に D^2 , 横軸に P を取ったグラフの傾き $\frac{dD^2}{dP}$ の逆数を用いて以下のように独自に定義する。

$$AMH = \alpha \times 1 / \frac{dD^2}{dP}$$

ここで島津の技術資料 [50] によると縦軸に D^2 , 横軸に P を取ったグラフは概ね直線となる, とあるが, より詳しい解析によると D^2 は P の二次関数となることが実験的に明らかとなり, $D^2 =$

$aP^2 + bP + c$ となる。これにより、縦軸に D^2 、横軸に P を取ったグラフの最小二乗法により求めたフィッティングパラメーター a, b を用いて

$$\text{AMH} = \alpha \frac{1}{2aP + b}$$

と表すことができる。ここで AMH は P にのみ依存する関数であるため、ある荷重における AMH を $\text{AMH}(P)$ として表す。

表面状態が十分平滑な金属試料やセラミックス試料を用いた試験結果によると、最大荷重 P で試験を行った際の $\text{HUT115-1} \simeq \text{AMH}(P/2)$ となった。本研究では最大荷重 1961 mN (200 gf) で試験を行ったため、 $\text{AMH}(980.7)$ を表面状態などを差し引いた試料内部の硬さとして評価に用いる。(100 gf での値を特に AMH-100 と記すことにする。) なお、表面の影響を排除するために、曲線のフィッティングには最大荷重の 1/5 までの値は含めなかった。

Fig. A.4-1 に試験荷重 1961 mN, Mode 1 で試験を行った未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の試験力 P - 深さ D 曲線の例を示す。またこの試験のデータを処理して縦軸に深さ D^2 、横軸に荷重 P を取ったグラフの例を Fig. A.4-2 に示す。直線に近いが、下に凸になっていることが分かる。

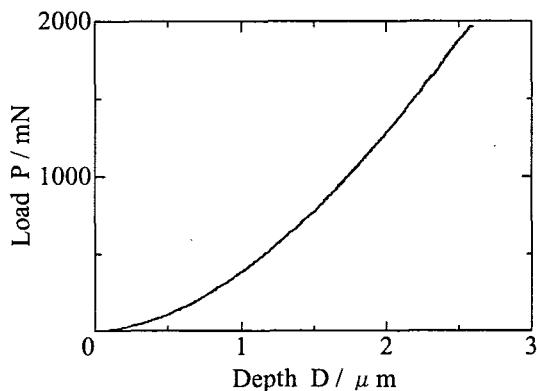


Fig. A.4-1 試験力 P - 深さ D 曲線の例(未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 試験荷重 1961 mN)

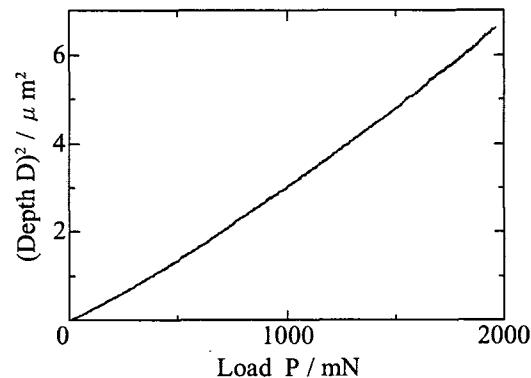


Fig. A.4-2 縦軸に深さ D^2 、横軸に荷重 P を取ったグラフの例(未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 試験荷重 1961 mN)

A.5 セラミックスの測定の際の統計的分布

未照射の $3\text{ mm}\phi \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を鏡面研磨し、40点の微小硬度試験を試験荷重 1961 mN で行い、その結果から HUT115-1 を求めた。平均値は 9348 MPa, 標準偏差 302 MPa, 変動係数 3.23 % であり、上下 2 点を除いた平均値は 9334 MPa, 標準偏差 220 MPa, 変動係数 2.3589 となり確度が向上した。得られた HUT115-1 の値の分布を Fig. A.5-1 に示す。概ね正規分布に沿っており、一般的な統計処理を行って構わないと考えられる。

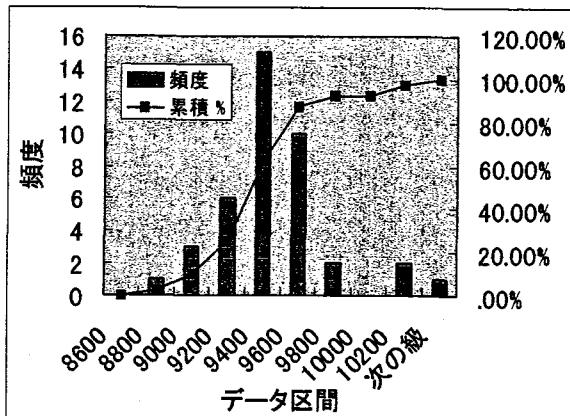


Fig. A.5-1 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の微小硬度試験結果の分布 (3mm ϕ , 試験荷重 1961 mN)

A.6 荷重依存性

未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を用いて、測定荷重と HUT115-1, HUT115-2, 弹性率の依存性を調べた。Table A.6-1, A.6-2 に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の測定結果を示した。試験荷重が小さくなるほど硬さ、弾性率が大きく測定され、誤差も大きくなっていることが分かる。圧痕サイズが小さいほど新たな界面を形成する界面エネルギーの割合が大きくなり、また試料表面は内部に比べて表面エネルギーにより硬く出るためであると考えられる。ある程度荷重が大きくなり圧子の押し込み量が大きくなると表面の効果は相対的に小さくなり、1000mN 以降の試験荷重依存性は小さい。試験荷重が小さいと誤差も大きくなるため、特に理由がない場合は最大荷重である 1961 mN の一定の条件で試験を行うことが望ましい。

また $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ については 1961, 980.7, 490.3, 196.1, 98.07 mN の各試験荷重での測定について AMH(1961), AMH(980.7), AMH(490.3), AMH(196.1), AMH(98.07) を求めた。Table A.6-3 に各試験荷重での AMH(P) と変動係数を示す。また Fig. A.6-7 に各試験荷重での AMH(P) - P 曲線を示す。いずれの測定荷重においても HUT115-1 \simeq AMH($P/2$) となっていることが分かる。なお、それぞれの測定荷重において 20 点以上測定をしており、各測定点ごとにフィッティングパラメーターを求め、AMH(P) の計算を行い、得られた 20 点についての値を平均している。このため、各点での AMH(P) vs P をプロットすると直線となるが、直線の傾きがそれぞれ異なるため外挿すると発散して Fig. A.6-7 の様になる。

Table A.6-1 未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の測定荷重に対する HUT115-1, HUT115-2, 弹性率の依存性

測定荷重 (mN)	HUT115-1			HUT115-2			弾性率		
	平均 (MPa)	標準偏差 (MPa)	変動係数 (%)	平均 (MPa)	標準偏差 (MPa)	変動係数 (%)	平均 (GPa)	標準偏差 (GPa)	変動係数 (%)
1961	10353	227.9	2.20	36881	1563	4.24	222.1	5.298	2.38
1471	11200	232.1	2.07	38286	1271	3.32	245.0	6.692	2.73
981	12390	291.9	2.36	39767	1757	4.42	282.5	5.496	1.95
490	13695	453.7	3.31	42263	2317	5.48	323.5	15.92	4.92
196	16203	632.4	3.90	54549	4566	8.37	405.4	16.92	4.17
98	18265	1588	8.69	64360	10782	16.8	470.2	51.92	11.0
49	21408	1820	8.50	82751	13387	16.2	561.9	81.67	14.5

Table A.6-2 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の測定荷重に対する HUT115-1, HUT115-2, 弹性率の依存性

測定荷重 (mN)	HUT115-1			HUT115-2			弾性率		
	平均 (MPa)	標準偏差 (MPa)	変動係数 (%)	平均 (MPa)	標準偏差 (MPa)	変動係数 (%)	平均 (GPa)	標準偏差 (GPa)	変動係数 (%)
1961	9798	363.7	3.71	34463	2017	5.85	221.8	9.490	4.28
981	10618	248.2	2.34	35641	2204	6.18	249.1	10.96	4.40
490	11896	592.7	4.98	36417	3272	8.99	288.3	19.19	6.65
196	12693	721.6	5.69	49836	9026	18.1	327.0	18.92	5.78
98	13944	918.9	6.59	52648	7134	13.6	350.9	29.13	8.30

Table A.6-3 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の試験荷重に対する AMH の依存性。下段は変動係数(%)

試験荷重 (mN)	AMH(1961) (MPa)	AMH(980.7) (MPa)	AMH(490.3) (MPa)	AMH(196.1) (MPa)	AMH(98.07) (MPa)
1961	8172	9396	10172	10709	10902
	6.91	5.18	5.22	5.81	6.10
980.7	7541	9241	10515	11520	11912
	15.25	6.63	4.39	7.32	8.88
490.3	6770	8802	10534	11968	12788
	24.88	16.99	6.99	9.38	11.70
196.1	4876	6839	8955	11430	12578
	56.14	35.76	20.77	8.47	6.95
98.07	2436	4159	6523	10225	12470
	41.84	32.53	23.11	13.50	7.54

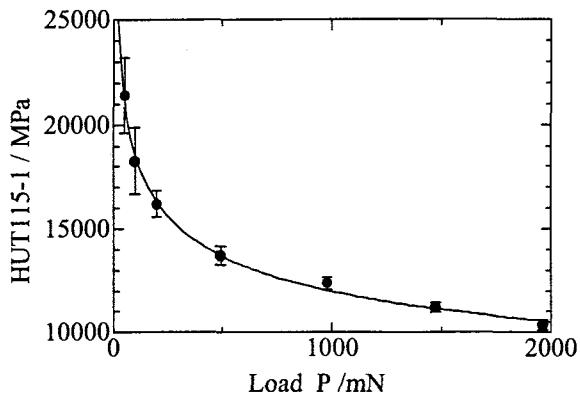


Fig. A.6-1 未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の HUT115-1 - 試験荷重依存性

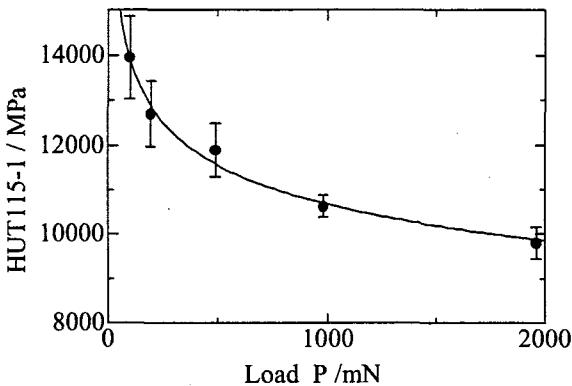


Fig. A.6-2 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の HUT115-1 - 試験荷重依存性

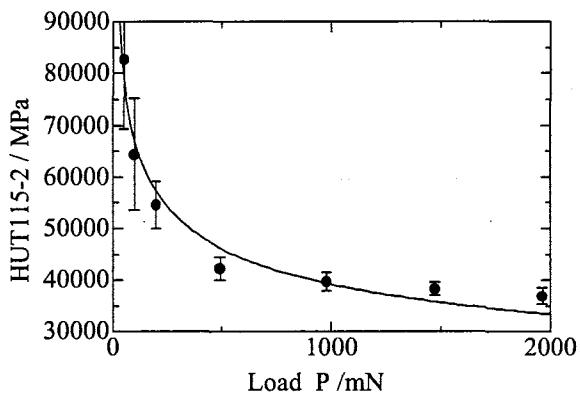


Fig. A.6-3 未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の HUT115-2 - 試験荷重依存性

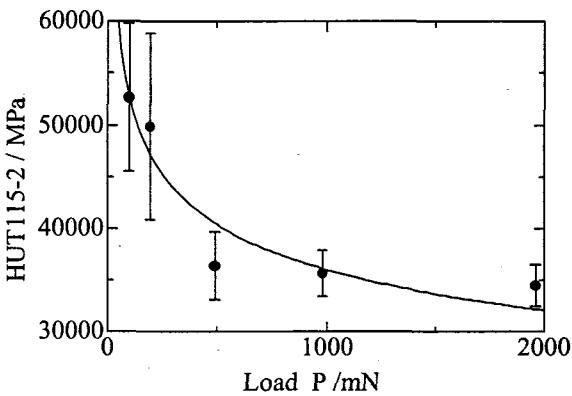


Fig. A.6-4 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の HUT115-2 - 試験荷重依存性

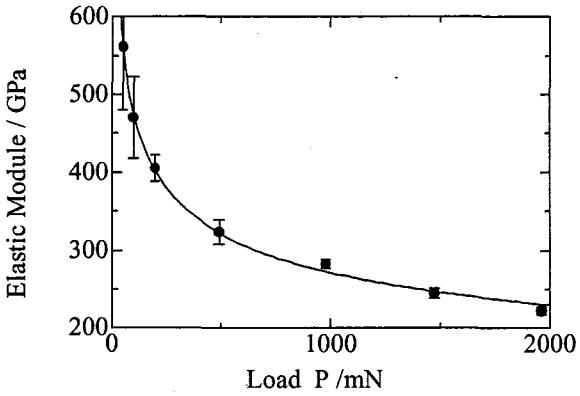


Fig. A.6-5 未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 弹性率 - 試験荷重依存性

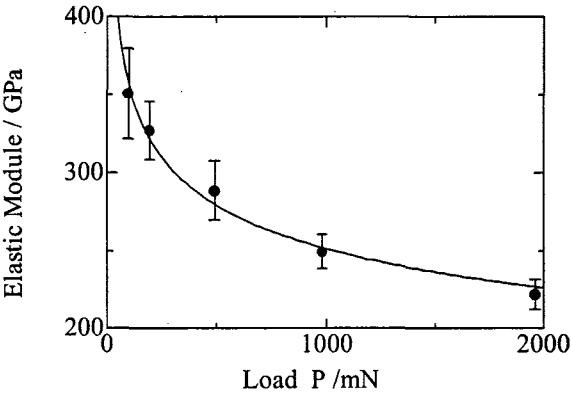


Fig. A.6-6 未照射 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の 弹性率 - 試験荷重依存性

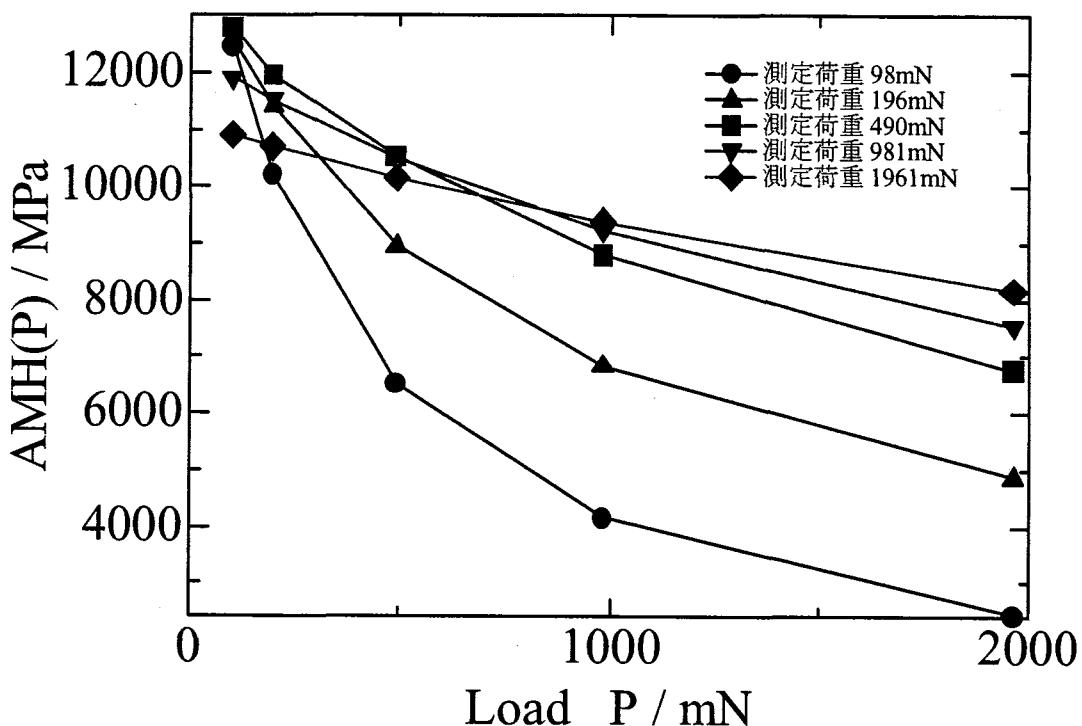


Fig. A.6-7 AMH(P) 曲線の測定荷重による違い

A.7 治具による締め付けの影響

ダイナミック微小硬度試験は圧子の加重と圧子が試料中に侵入した距離から硬さを求めるが、少しでも浮きがあるとその分の弾性変形が測定結果に影響する。そのため、試料を交換するごとに測定を確実に行うために固定バンドを用いて試料を試料台に密着させる必要がある。

圧子が試料表面に接触した直後と離れる直前の試験力-深さ曲線の形状から、試料の遊びによる弾性変形分が認められた場合は試料固定治具を一旦緩め、ステージ上の試料位置合わせを再度行った後に確実に試料を固定するよう固定治具の締め付けを行った。Fig. A.7-1, A.7-2 に未照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対して Mode2 の負荷-除荷試験を行った際の結果を示す（試験荷重は 1471 mN）。Fig. A.7-1 は正常に試験を行った際の結果であり、Fig. A.7-2 は固定治具の締め付け不足の場合である。後者の曲線は立ち上がりが鈍く、除荷時の切れが悪く、弾性変形により圧子に試料が追随している様子が分かる。

このように、荷重 - 押し込み深さ曲線から分かる場合はやり直すが、わずかな浮きにより多少測定数値が変動するのは現在の所検証する手段が存在しない。締め付け不足の遊びによる余分な変位の分当然微小硬度、弾性率ともに小さくなる。荷重 - 押し込み深さ曲線の何らかのパラメーターが一定値以上になった場合はやり直すことにしてよいのであるが、これまでの所有効なガイドラインが作成されていない。未照射の試料に対しての複数回の測定では概ね各測定毎の変動係数のレベルの範囲内であったが、多数回の測定に伴い固定バンドが変形してしまい、測定できなくなると交換していたがある程度の影響は否定できない。現在はステンレステープを加工したバンドを使用しているが、

より引っ張り強度の強い、適切な板材での作成の依頼が必要であると考えられる（なお、光学系の焦点距離と圧子の位置の調整の関係から余り厚い板材は使用することができない）。

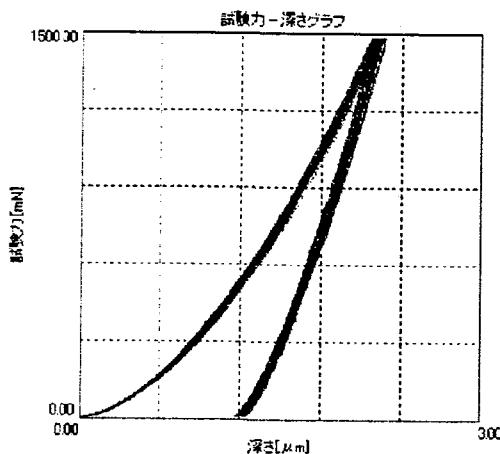


Fig. A.7-1 Mode2 負荷 - 除荷試験線図（正常）
(未照射 α -Al₂O₃, 試験荷重 1471mN)

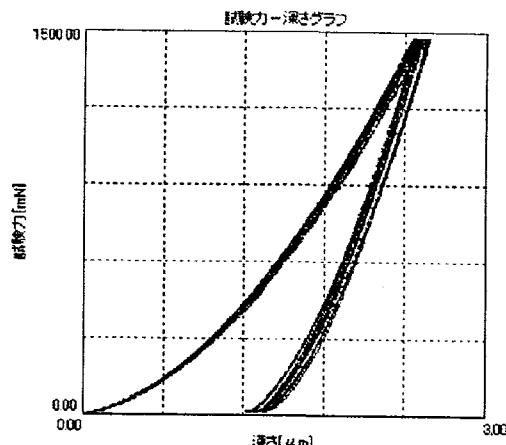


Fig. A.7-2 Mode2 負荷 - 除荷試験線図（締め付け不足）(未照射 α -Al₂O₃, 試験荷重 1471mN)

Table A.7-1 試料固定治具の締め付け不足による測定値の変化

	HUT115-1			HUT115-2			弾性率		
	平均 (MPa)	標準偏差 (MPa)	変動係数 (%)	平均 (MPa)	標準偏差 (MPa)	変動係数 (%)	平均 (GPa)	標準偏差 (GPa)	変動係数 (%)
正常	11200	232	2.07	38286	1271	3.32	245.0	6.69	2.73
締め付け不足	8773	245	2.79	34181	2279	6.67	194.9	5.46	2.81

A.8 ビッカース硬さとの比較

通常のビッカース硬さ測定と同様に、圧痕の正三角形の高さ $L(\mu\text{m})$ を測定することにより、三角錐硬さ HT115 を求めることができる。 $\text{HT115} = 160.07P/L^2 (\text{kg}/\text{mm}^2)$ で与えられ、SI 単位系では HT115 に 9.8067 m/s^2 を乗じて $\text{HT115}_{\text{SI}} = 1569.8P/L^2 (\text{MPa})$ として得られる。 L と D との間には 115° 圧子の形状の幾何学的計算から $D^2 = 0.024175L^2$ という関係が成り立っており、圧子の侵入深さから三角錐硬さを求めることが可能である。HUT115 = $37.838P/D^2$ の式と上記の HT115 の式は実質は同じである。

Table A.8-1 にアカシ製のビッカース硬さ Hv 680 (kg_f/mm^2) 及び 205 (kg_f/mm^2) の標準試験片(金属製)を用いて通常の HUT115-1, HUT115-2, 弹性率測定に加えて、圧痕サイズの測定による三角錐硬さの測定を行った結果を示す。三角錐硬さはビッカース硬さと良い一致を示している。しかし、塑性変形分だけを評価しているはずの HUT115-2 よりも弾性変形分を含んだ HUT115-1 の方が三角錐硬さ HT115 に近い値となった。セラミックスの測定ではその中間に近い値が出ており、HUT115-2 を純粋に塑性変形による分だけとすることはできないようである。各種硬度試験の細かな考察が B. Wolf の 2000 年の論文 [51] で述べられているので参考されたい。

Table A.8-1 標準試験片を用いた硬さ測定

Hv 680 試験片					
試験荷重 mN	HUT115-1		HT115		HUT115-2 GPa
	MPa	(kg/mm ²)	MPa		
1961	5330	684.8	6716	10164	168.7
196.1	6262	667.4	6545		
Hv 205 試験片					
試験荷重 mN	HUT115-1		HT115		HUT115-2 GPa
	MPa	(kg/mm ²)	MPa		
1961	1825	199.7	1958	2507	94.15
196.1	2100	207.4	2034		

付録B アニールに伴う測定値表

B.1 アニールに伴うスエリングの回復挙動

Table B.1-1 T64 照射セラミックスのアニールに伴うスエリングの回復挙動
(照射後の長さ l (mm) と照射前の長さ l_0 (mm) からの伸び $\frac{l-l_0}{l_0} \times 100$ (%))

アニール温度 (°C)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		AlN		$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$		$\beta\text{-SiC}$	
	(mm)	(%)	(mm)	(%)	(mm)	(%)	(mm)	(%)
照射前	15.525	—	14.487	—	15.523	—	14.528	—
照射後	15.918	2.529	14.811	2.239	15.571	0.381	14.568	0.325
100	15.919	2.537	14.812	2.240	15.580	0.366	14.576	0.333
200	15.919	2.538	14.814	2.256	15.583	0.385	14.578	0.344
300	15.920	2.543	14.816	2.268	15.583	0.389	14.579	0.349
400	15.921	2.548	14.816	2.268	15.584	0.392	14.578	0.346
500	15.920	2.544	14.809	2.223	15.582	0.377	14.575	0.323
600	15.920	2.541	14.795	2.123	15.581	0.376	14.572	0.301
700	15.919	2.539	14.790	2.094	15.583	0.387	14.569	0.282
800	15.916	2.519	14.785	2.060	15.579	0.358	14.563	0.243
900	15.850	2.091	14.786	2.062	15.577	0.349	14.558	0.206
1000	15.760	1.511	14.778	2.007	15.577	0.349	14.566	0.264
1100	15.704	1.151	14.754	1.841	15.578	0.351	14.556	0.191
1210	15.668	0.921	14.636	1.027	15.579	0.360	14.552	0.165
1300	15.644	0.763	14.546	0.404	15.580	0.370	14.549	0.143
1400	15.621	0.618	14.507	0.135	15.570	0.300	14.547	0.129
1500	15.566	0.265	14.436	-0.353	—	—	14.547	0.133

Table B.1-2 T68 照射セラミックスのアニールに伴うスエリングの回復挙動
 (照射後の長さ l (mm) と照射前の長さ l_0 (mm) からの伸び $\frac{l-l_0}{l_0} \times 100$ (%))

アニール温度 (°C)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		AlN		$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$		$\beta\text{-SiC}$	
	(mm)	(%)	(mm)	(%)	(mm)	(%)	(mm)	(%)
照射前	15.509	—	14.491	—	15.519	—	14.505	—
照射後	15.867	2.309	14.825	2.304	15.564	0.292	14.581	0.524
100	15.866	2.304	14.824	2.297	15.566	0.300	14.581	0.524
200	15.868	2.316	14.825	2.307	15.565	0.297	14.580	0.514
300	15.869	2.323	14.826	2.309	15.564	0.292	14.579	0.512
400	15.870	2.327	14.827	2.318	15.565	0.298	14.580	0.518
500	15.869	2.324	14.826	2.309	15.563	0.285	14.577	0.494
600	15.869	2.322	14.827	2.315	15.563	0.281	14.573	0.471
700	15.870	2.327	14.829	2.330	15.562	0.274	14.568	0.433
800	15.869	2.319	14.826	2.310	15.561	0.267	14.565	0.410
900	15.865	2.296	14.826	2.313	15.559	0.259	14.563	0.397
1000	15.846	2.170	14.826	2.309	15.558	0.250	14.556	0.353
1100	15.785	1.780	14.816	2.242	15.557	0.242	14.571	0.452
1210	15.694	1.195	14.709	1.503	15.558	0.249	14.549	0.306
1300	15.652	0.920	14.623	0.907	15.558	0.254	14.552	0.321
1400	15.617	0.698	14.599	0.743	15.546	0.176	14.552	0.321
1500	15.601	0.596	14.572	0.556	—	—	14.542	0.257

B.2 アニールに伴う熱拡散率の回復挙動

Table B.2-1 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニール後の熱拡散率測定結果（実測値, $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ）

	T51	T53	T54	T57	T58	T72	T73
Cold	0.0768					0.118	
20	0.0188	0.0203	0.0187	0.0289	0.0235	0.0308	0.0415
100						0.0313	0.0416
200	0.0181	0.0210	0.0191	0.0285	0.0224	0.0313	0.0418
300						0.0311	0.0416
400	0.0173	0.0194	0.0187	0.0281	0.0230	0.0312	0.0415
500	0.0175	0.0194	0.0191	0.0288	0.0230	0.0315	0.0414
600	0.0183	0.0203	0.0195	0.0302	0.0234	0.0321	0.0423
700	0.0186	0.0200	0.0197	0.0303	0.0246	0.0329	0.0425
800	0.0198	0.0203	0.0197	0.0296	0.0242	0.0363	0.0447
900	0.0247	0.0244	0.0220	0.0305	0.0254	0.0450	0.0556
1000	0.0297	0.0326	0.0283	0.0363	0.0287	0.0531	0.0636
1100	0.0372	0.0414	0.0363	0.0474	0.0374	0.0615	0.0699
1200	0.0479	0.0469	0.0445	0.0571	0.0481	0.0771	0.0824
1300	0.0552	0.0513	0.0526	0.0609	0.0617	0.0900	0.0947
1400	0.0624	0.0604	0.0622	0.0675	0.0629	0.1007	0.1031
1500						0.1133	0.1129

Table B.2-2 中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のアニール後の熱拡散率測定結果（未照射の値で正規化, %）

	T51	T53	T54	T57	T58	T72	T73
20	0.2448	0.2643	0.2435	0.3763	0.3060	0.2610	0.3517
100						0.2653	0.3525
200	0.2360	0.2737	0.2482	0.3711	0.2917	0.2653	0.3542
300						0.2636	0.3525
400	0.2258	0.2524	0.2430	0.3664	0.3000	0.2644	0.3517
500	0.2284	0.2521	0.2487	0.3750	0.3000	0.2669	0.3508
600	0.2380	0.2643	0.2534	0.3933	0.3052	0.2720	0.3585
700	0.2422	0.2604	0.2565	0.3946	0.3203	0.2788	0.3602
800	0.2581	0.2641	0.2560	0.3854	0.3151	0.3076	0.3788
900	0.3219	0.3172	0.2867	0.3972	0.3305	0.3814	0.4712
1000	0.3873	0.4240	0.3685	0.4727	0.3742	0.4500	0.5390
1100	0.4849	0.5386	0.4729	0.6177	0.4875	0.5212	0.5924
1200	0.6237	0.6102	0.5797	0.7433	0.6258	0.6534	0.6983
1300	0.7185	0.6681	0.6855	0.7931	0.8036	0.7627	0.8025
1400	0.8120	0.7865	0.8094	0.8792	0.8193	0.8534	0.8737
1500						0.9602	0.9568

Table B.2-3 中性子照射した AlN のアニール後の熱拡散率測定結果 (実測値, $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)

	T51	T53	T54	T57	T58	T71	T72	T73
Cold	0.6161					0.991		
20	0.0209	0.0136	0.0135	0.0174	0.0167	0.0326	0.0256	0.0395
100						0.0328	0.0252	0.0398
200	0.0175	0.0158	0.0146	0.0176	0.0166	0.0326	0.0253	0.0392
300						0.0324	0.0253	0.0375
400	0.0142	0.0125	0.0131	0.0168	0.0157	0.0329	0.0248	0.0343
500	0.0143	0.0127	0.0136	0.0166	0.0168	0.0334	0.0253	0.0321
600	0.0146	0.0129	0.0137	0.0164	0.0169	0.0345	0.0253	0.0311
700	0.0150	0.0132	0.0146	0.0174	0.0172	0.0361	0.0245	0.0304
800	0.0154	0.0138	0.0148	0.0173	0.0178	0.0395	0.0225	0.0302
900	0.0165	0.0150	0.0167	0.0188	0.0198	0.0501	0.0193	0.0308
1000	0.0204	0.0186	0.0207	0.0229	0.0244	0.0618	0.0207	0.0336
1100	0.0273	0.0250	0.0267	0.0289	0.0309	0.0783	0.0272	0.0449
1200	0.0432	0.0380	0.0460	0.0470	0.0545	0.0923	0.0451	0.0863
1300	0.0786	0.0697	0.0789	0.0835	0.0907	0.1024	0.0845	0.1531
1400	0.1402	0.1282	0.1125	0.1366	0.1083	0.1116	0.1418	0.2432
1500						0.1263	0.2578	0.4117

Table B.2-4 中性子照射した AlN のアニール後の熱拡散率測定結果 (未照射の値で正規化, %)

	T51	T53	T54	T57	T58	T71	T72	T73
20	0.0340	0.0221	0.0219	0.0283	0.0271	0.0329	0.0258	0.0399
100						0.0331	0.0254	0.0402
200	0.0285	0.0257	0.0237	0.0286	0.0269	0.0329	0.0255	0.0396
300						0.0327	0.0255	0.0378
400	0.0230	0.0203	0.0213	0.0272	0.0255	0.0332	0.0250	0.0346
500	0.0232	0.0206	0.0220	0.0269	0.0273	0.0337	0.0255	0.0324
600	0.0236	0.0209	0.0223	0.0267	0.0274	0.0348	0.0255	0.0314
700	0.0243	0.0214	0.0237	0.0282	0.0279	0.0364	0.0247	0.0307
800	0.0250	0.0224	0.0241	0.0280	0.0290	0.0399	0.0227	0.0305
900	0.0268	0.0243	0.0271	0.0305	0.0321	0.0506	0.0195	0.0311
1000	0.0330	0.0303	0.0336	0.0371	0.0396	0.0624	0.0209	0.0339
1100	0.0443	0.0406	0.0433	0.0469	0.0501	0.0790	0.0274	0.0453
1200	0.0702	0.0616	0.0746	0.0763	0.0885	0.0931	0.0455	0.0871
1300	0.1276	0.1131	0.1280	0.1355	0.1472	0.1033	0.0853	0.1545
1400	0.2276	0.2081	0.1826	0.2217	0.1758	0.1126	0.1431	0.2454
1500						0.1274	0.2601	0.4154

Table B.2-5 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニール後の熱拡散率測定結果（実測値, $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ）

	T51	T53	T54	T57	T58	T71	T72	T73
Cold	0.2568					0.250		
20	0.0385	0.0394	0.0355	0.0495	0.0365	0.0417	0.0478	0.0719
100	0.0402	0.0393	0.0350	0.0484	0.0366	0.0418	0.0483	0.0721
200	0.0402	0.0393	0.0350	0.0484	0.0366	0.0414	0.0482	0.0723
300						0.0415	0.0477	0.0730
400	0.0390	0.0389	0.0350	0.0487	0.0364	0.0418	0.0487	0.0727
500	0.0402	0.0395	0.0362	0.0495	0.0375	0.0441	0.0500	0.0731
600	0.0420	0.0422	0.0387	0.0507	0.0393	0.0468	0.0523	0.0755
700	0.0443	0.0448	0.0399	0.0523	0.0414	0.0495	0.0555	0.0808
800	0.0458	0.0472	0.0424	0.0566	0.0451	0.0516	0.0592	0.0866
900	0.0510	0.0530	0.0474	0.0633	0.0505	0.0544	0.0645	0.0952
1000	0.0565	0.0591	0.0516	0.0693	0.0535	0.0585	0.0704	0.1037
1100	0.0572	0.0593	0.0527	0.0690	0.0539	0.0677	0.0728	0.1060
1200	0.0601	0.0594	0.0533	0.0707	0.0556	0.0791	0.0794	0.1120
1300	0.0690	0.0682	0.0611	0.0816	0.0614	0.0985	0.0913	0.1277
1400	0.0823	0.0779	0.0705	0.0953	0.0743	0.1416	0.1018	0.1443
1500						0.2238	0.1192	0.1805

Table B.2-6 中性子照射した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のアニール後の熱拡散率測定結果（未照射の値で正規化, %）

	T51	T53	T54	T57	T58	T71	T72	T73
20	0.1499	0.1534	0.1382	0.1927	0.1421	0.1668	0.1912	0.2876
100	0.1565	0.1532	0.1364	0.1885	0.1425	0.1672	0.1932	0.2884
200	0.1565	0.1538	0.1410	0.1927	0.1459	0.1656	0.1928	0.2892
300						0.1660	0.1908	0.2920
400	0.1520	0.1515	0.1362	0.1898	0.1417	0.1672	0.1948	0.2908
500	0.1565	0.1538	0.1410	0.1927	0.1459	0.1764	0.2000	0.2924
600	0.1635	0.1644	0.1508	0.1973	0.1530	0.1872	0.2092	0.3020
700	0.1723	0.1746	0.1554	0.2037	0.1612	0.1980	0.2220	0.3232
800	0.1785	0.1838	0.1652	0.2202	0.1755	0.2064	0.2368	0.3464
900	0.1987	0.2065	0.1844	0.2465	0.1966	0.2176	0.2580	0.3808
1000	0.2200	0.2302	0.2008	0.2700	0.2085	0.2340	0.2816	0.4148
1100	0.2227	0.2309	0.2053	0.2686	0.2098	0.2708	0.2912	0.4240
1200	0.2339	0.2311	0.2075	0.2755	0.2166	0.3164	0.3176	0.4480
1300	0.2685	0.2655	0.2381	0.3178	0.2389	0.3940	0.3652	0.5108
1400	0.3205	0.3034	0.2747	0.3710	0.2892	0.5664	0.4072	0.5772
1500						0.8952	0.4768	0.7220

Table B.2-7 中性子照射した β -SiC のアニール後の熱拡散率測定結果（実測値, $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ）

	T51	T53	T54	T57	T58	T71	T72	T73
Cold	0.3336					0.410		
20	0.0298	0.0317	0.0306	0.0373	0.0309	0.0458	0.0494	0.0549
100						0.0458	0.0494	0.0544
200	0.0296	0.0315	0.0319	0.0374	0.0302	0.0456	0.0498	0.0541
300						0.0457	0.0493	0.0543
400	0.0311	0.0314	0.0309	0.0371	0.0299	0.0457	0.0493	0.0540
500	0.0330	0.0322	0.0315	0.0372	0.0307	0.0482	0.0496	0.0550
600	0.0345	0.0346	0.0335	0.0384	0.0328	0.0520	0.0527	0.0564
700	0.0374	0.0364	0.0363	0.0403	0.0347	0.0569	0.0574	0.0599
800	0.0412	0.0403	0.0394	0.0444	0.0386	0.0631	0.0639	0.0663
900	0.0470	0.0450	0.0443	0.0491	0.0428	0.0715	0.0710	0.0735
1000	0.0525	0.0510	0.0504	0.0554	0.0492	0.0836	0.0808	0.0853
1100	0.0569	0.0539	0.0533	0.0584	0.0518	0.1046	0.0926	0.0990
1200	0.0652	0.0588	0.0585	0.0648	0.0570	0.1423	0.1072	0.1159
1300	0.0808	0.0693	0.0677	0.0768	0.0674	0.2641	0.1396	0.1588
1400	0.0957	0.0814	0.0778	0.0882	0.0793	0.3454	0.1878	0.2354
1500						0.3993	0.2355	0.3128

Table B.2-8 中性子照射した β -SiC のアニール後の熱拡散率測定結果（未照射の値で正規化, %）

	T51	T53	T54	T57	T58	T71	T72	T73
20	0.0893	0.0950	0.0917	0.1118	0.0926	0.1117	0.1205	0.1339
100						0.1117	0.1205	0.1327
200	0.0887	0.0943	0.0956	0.1120	0.0906	0.1112	0.1215	0.1320
300						0.1115	0.1202	0.1324
400	0.0931	0.0940	0.0926	0.1111	0.0896	0.1115	0.1202	0.1317
500	0.0988	0.0965	0.0945	0.1114	0.0919	0.1176	0.1210	0.1341
600	0.1035	0.1037	0.1003	0.1152	0.0982	0.1268	0.1285	0.1376
700	0.1120	0.1091	0.1088	0.1207	0.1041	0.1388	0.1400	0.1461
800	0.1236	0.1207	0.1180	0.1332	0.1156	0.1539	0.1559	0.1617
900	0.1408	0.1348	0.1327	0.1471	0.1282	0.1744	0.1732	0.1793
1000	0.1574	0.1527	0.1511	0.1661	0.1474	0.2039	0.1971	0.2080
1100	0.1706	0.1616	0.1598	0.1752	0.1553	0.2551	0.2259	0.2415
1200	0.1954	0.1761	0.1753	0.1942	0.1709	0.3471	0.2615	0.2827
1300	0.2421	0.2076	0.2030	0.2301	0.2020	0.6441	0.3405	0.3873
1400	0.2869	0.2441	0.2333	0.2644	0.2376	0.8424	0.4580	0.5741
1500	0.3534	0.3012				0.9739	0.5744	0.7629

B.3 アニールに伴う微小硬度の回復挙動

Table B.3-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微小硬度 (HUT115-1
(MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	10538	10538	10538	10538	10538
20	9200	9522	7873	10996	9371
200	9372	9139	7265	10621	9757
400	9427	9624	8698	11288	10655
500	9660	9277	9035	11339	10490
600	9847	9742	8899	11348	10631
700	9410	9761	8756	11630	9932
800	10043	9446	8493	10609	9515
900	9863	9826	8687	11147	10481
1300	10505	10227	9687	11465	8481
1400	11170	11438	10217	11896	10433

Table B.3-2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微小硬度 (HUT115-2
(MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	36195	36195	36195	36195	36195
20	32867	33839	28627	39087	33881
200	35139	34894	25688	37083	33804
400	33795	35562	30108	41094	36964
500	36121	32534	32574	40958	40807
600	37820	36577	31341	38072	35290
700	37186	35644	30821	42334	36970
800	39130	35169	31307	37431	34931
900	33190	33492	31965	39116	37291
1300	31976	32037	30199	36674	35603
1400	35542	37782	33294	38907	34936

Table B.3-3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 弹性率 (GPa) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	231.06	231.06	231.06	231.06	231.06
20	202.86	213.23	178.79	239.84	204.37
200	206.57	193.10	164.19	231.05	211.83
400	208.86	211.09	191.43	243.56	234.00
500	209.87	209.53	202.15	251.75	217.96
600	210.67	208.67	196.51	254.81	238.32
700	198.51	213.30	193.18	247.99	209.71
800	215.80	204.22	182.27	239.31	204.47
900	220.88	220.66	190.06	248.89	227.69
1300	247.36	234.88	220.29	260.21	173.03
1400	257.55	259.82	231.57	267.51	233.23

Table B.3-4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微小硬度 (AMH-100
(MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	10466	10466	10466	10466	10466
20	9012	9559	7831	10883	9122
200	9629	9130	7189	10576	9670
400	9486	9620	8631	11172	10596
500	9493	9209	9172	11295	10346
600	9426	9714	8798	11240	10636
700	9486	9496	9426	11628	9789
800	10053	9483	8601	10484	9499
900	9669	9655	8555	11058	10461
1300	10530	10121	9584	11430	8333
1400	11560	11296	9992	11790	10333

Table B.3-5 AlN 微小硬度(HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	6502	6502	6502	6502	6502
20	2440	3108	2581	3493	3210
200	2652	3133	3073	2911	2516
400	3704	2974	3580	3553	3503
500	3424	3026	2956	4081	3106
700	3171	2842		3500	3704
800	2973	3783			
900	3673	2894	3416	3991	3849
1300	4657	3473	3351	4575	
1400	5913	4979	4841	3537	4873

Table B.3-6 AlN 微小硬度(HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	25356	25356	25356	25356	25356
20	13338	15095	12341	20217	19302
200	11251	18176	13062	14591	10572
400	19215	17385	13960	15741	17031
500	17894	14146	12722	23794	26403
700	18295	16405		16807	16473
800	16038	20987			
900	13415	13811	14558	16242	18178
1300	23927	18828	14482	17670	
1400	19962	19586	20969	22690	26368

Table B.3-7 AlN 弾性率 (GPa) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	209.74	209.74	209.74	209.74	209.74
20	65.23	73.19	68.23	93.40	78.39
200	71.81	69.56	82.04	77.53	65.06
400	84.87	74.14	85.33	84.15	79.69
500	81.79	72.53	70.58	94.19	77.01
700	77.03	67.94		82.54	90.50
800	74.08	83.68			
900	87.63	68.18	82.55	98.24	91.06
1300	119.84	102.98	95.78	123.21	
1400	172.20	151.02	133.16	116.17	122.07

Table B.3-8 AlN 微小硬度(AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	7659	7659	7659	7659	7659
20	3138	3288	2834	3883	3581
200	3060	3050	3696	3302	2690
400	4265	3382	3941	3728	3932
500	3919	3309	3210	4410	3467
700	3607	3167		3784	3842
800	3391	4093			
900	4108	3044	3715	4611	4332
1300	5208	4352	3989	4923	
1400	6286	5991	5246	4693	5413

Table B.3-9 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微小硬度 (HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	9503	9503	9503	9503	9503
20	7908	9320	8755	8914	8986
200	9111	9165	9147	8992	8459
400	8630	8845	9577	8864	8998
500	8817	8882	9639	9562	9408
600	9398	8651	8978	8675	9565
700	9095	9732	9987	9402	8985
800	8868	8844	9388	9101	9196
900	9084	9599	9532	9580	9576
1300	7436	8493	7481	3271	4134
1400	5026	6294	6018		

Table B.3-10 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微小硬度 (HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	33068	33068	33068	33068	33068
20	33714	34551	37086	34483	36018
200	34053	35589	34191	34281	34237
400	30647	33853	36253	33793	33033
500	32414	34172	36752	35886	36374
600	34986	32819	34747	33445	36905
700	34573	36446	40666	34640	33202
800	32576	30960	34830	33077	33955
900	32743	34480	36611	36528	37249
1300	28244	29160	27385		
1400	23747	18596	20817	8365	15009

Table B.3-11 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 弹性率 (GPa) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	216.16	216.16	216.16	216.16	216.16
20	156.48	193.86	193.86	193.86	182.00
200	190.59	189.51	172.00	185.00	168.00
400	182.67	185.50	190.00	186.00	188.00
500	181.88	182.57	199.00	200.00	192.00
600	195.05	176.63	182.00	176.00	198.00
700	190.85	204.26	202.00	197.00	186.00
800	184.40	187.33	195.00	192.00	191.00
900	191.78	204.59	199.00	204.00	198.00
1300	167.32	192.26	161.63		
1400	139.16	167.87	163.02	122.77	128.68

Table B.3-12 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微小硬度 (AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	9408	9408	9408	9408	9408
20	7794	9250	8704	8838	8869
200	9025	9142	9216	8837	8268
400	8604	8823	9505	8880	8904
500	8758	8815	9631	9467	9320
600	9462	8576	8889	8624	9544
700	9022	9677	9882	9290	9035
800	8856	8873	9338	9104	9207
900	9016	9520	9431	9540	9601
1300	7531	9036	7550		
1400	5913	7604	7921	4948	5462

Table B.3-13 β -SiC 微小硬度(HUT115-1 (MPa)) のアニールによる変化

Table B.3-14 β -SiC 微小硬度(HUT115-2 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58		T51	T53	T54	T57	T58
Cold	12530	12530	12530	12530	12530	Cold	57288	57288	57288	57288	57288
20	13169	12353	12091	12594	13351	20	70932	77476	76153	70666	68841
200	10085	12618	11522	12699	13535	200	71646	71334	69505	78465	66328
400	12192	13867	9592	14074	13670	400	64445	73629	68399	67167	72663
500	14254	10814	13603	14585	13938	500	76330	74818	70659	77289	78386
600	13714	11250	13812	14274	14458	600	78448	72589	80399	80085	81917
700	14464	14138	14205	14552	14722	700	76959	80409	74843	79271	77060
800	14546	13490	13265	12305	12011	800	74866	73858	73545	76564	76668
900	14618	13157	13791	13456	14281	900	79828	79798	71964	76356	78793
1300	13284	11226				1300	62812	55006			
1400	14424	13678	13414	13165	11972	1400	71301	62044	67026	56499	63694

Table B.3-15 β -SiC 弹性率 (GPa) のアニールによる変化

Table B.3-16 β -SiC 微小硬度(AMH-100 (MPa)) のアニールによる変化

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	265.56	265.56	265.56	265.56	265.56
20	265.86	240.70	232.14	252.92	269.72
200	187.44	245.75	217.85	248.38	280.21
400	239.33	281.44	171.88	294.68	277.33
500	289.11	192.57	279.24	299.72	280.25
600	274.72	209.69	273.65	286.63	292.40
700	294.06	282.80	290.11	296.73	301.60
800	300.58	272.74	265.93	237.97	226.28
900	301.07	256.06	281.06	267.22	289.05
1300	283.08	227.08			
1400	300.69	292.15	287.91	286.35	261.68

	T51	T53	T54	T57	T58
Cold	12474	12474	12474	12474	12474
20	12939	12121	11884	12427	13204
200	10043	12582	11528	12559	13458
400	12038	13769	9365	13879	13449
500	14034	10858	13491	14380	13849
600	13510	11095	13649	14068	14178
700	14309	13937	14137	14318	14471
800	14275	13216	13018	12135	11956
900	14429	12853	13501	13264	14282
1300	13388	11596			
1400	14385	14038	13640	13057	12596

引用文献

- [1] G.P. Pells. Radiation damage effects in alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, No. 2, pp. 368–377, February 1994.
- [2] 矢野豊彦. セラミックスの特殊構造とその中性子照射効果. までりあ, Vol. 33, No. 11, pp. 1369–1376, 1994.
- [3] F.W. Clinard Jr. and L.W. Hobbs. *Physics of Radiation Effects in Crystals*, Vol. 13, p. 387. North Holland, Amsterdam, 1986.
- [4] F.W. Clinard Jr., W. Dienst, and E.H. Farnum. Issues related to mechanical properties of neutron-irradiated ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 212-215, pp. 1075–1080, jul-aug 1994.
- [5] F.W. Clinard Jr., G.F. Hurley, and L.W. Hobbs. Neutron irradiation damage in MgO, Al₂O₃ and MgAl₂O₄ ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 108-109, pp. 655–670, jul-aug 1982.
- [6] R.S. Wilks. Neutron-induced damage in BeO, Al₂O₃ and MgO – A review. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 26, p. 186, 1968.
- [7] R.S. Wilks, J.A. Desport, and J.A.G. Smith. The irradiation-induced macroscopic grpwth of α -Al₂O₃ single crystals. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 24, pp. 80–86, 1967.
- [8] G.P. Pells. Ceramic materials for fusion reactor applications. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 122 & 123, pp. 1338–1351, 1984.
- [9] G.W. Keilholtz, R.E. Moore, and H.E. Robertson, 1971. ORNL-4678.
- [10] 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 $1.9 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 253, pp. 78–86, 1998.
- [11] R.P. Thorne, V.C. Howard, and B. Hope. unknown. *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 7, p. 449, 1967.
- [12] R.J. Price. Neutron irradiation-induced voids in β -silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 48, No. 1, pp. 47–57, August 1973.

- [13] G.R. Hopkins and R.J. Price. Fusion reactors design with ceramics. *Nucl. Engineering and Design / Fusion*, Vol. 2, pp. 111–143, 1985.
- [14] 矢野豊彦. 中性子照射セラミックスの照射後試験研究. 研究委託内容報告書 PNC TJ9607 98-002, 動力炉・核燃料開発事業団, March 1998.
- [15] 矢野豊彦. 中性子照射セラミックスの照射後試験研究 (ii). 研究委託内容報告書 JNC TJ9400 99-012, 核燃料サイクル開発機構, March 1999.
- [16] 秋吉優史. 中性子照射がセラミックスに及ぼす微視的・巨視的影響の研究. 博士論文, 東京工業大学 理工学研究科 原子核工学専攻, March 2001.
- [17] T. Yano, K. Ichikawa, M. Akiyoshi, and Y. Tachi. Neutron irradiation damage in aluminium oxide and nitride ceramics up to a fluence of $4.2 \times 10^{26} \text{n/m}^2$. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, pp. 947–951, 2000.
- [18] M. Akiyoshi, T. Yano, and M. Jenkins. A structural model of defects in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ produced by neutron-irradiation. *Philosophical Magazine A*, Vol. 81, No. 3, pp. 683–697, 2001.
- [19] T. Yano, M. Akiyoshi, K. Ichikawa, Y. Tachi, and Y. Iseki. Physical property change of heavily-neutron-irradiated Si_3N_4 and SiC by thermal annealing. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 289, pp. 102–109, 2001.
- [20] M. Akiyoshi, T. Yano, and M. Jenkins. A new type of defect on $\{11\bar{2}0\}$ planes in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ produced by neutron irradiation. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 81, No. 4, pp. 251–258, 2001.
- [21] M. Akiyoshi, K. Ichikawa, T. Donomae, and T. Yano. Macroscopic properties and microstructure changes of heavily neutron-irradiated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ by annealing. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 307-311, pp. 1305–1309, 2002.
- [22] Y. Pramono, M. Akiyoshi, and T. Yano. Microstructure and helium release behavior of neutron-irradiated SiC containing B_4C . *Journal of Plasma Fusion Research Series*, Vol. 5, pp. 561–564, 2002.
- [23] M. Akiyoshi and T. Yano. Connection structures between type-I and type-II defect in neutron irradiated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. *Journal of Electron Microscopy*, Vol. 52, pp. 267–275, 2003.
- [24] J.C. Corelli, J. Hoole, J. Lazzaro, and C.W. Lee. Mechanical, thermal, and microstructural properties of neutron-irradiated SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, No. 7, pp. 529–538, July 1983.

- [25] H. Miyazaki, T. Suzuki, T. Yano, and T. Iseki. Effect of thermal annealing on the macroscopic dimension and lattice parameter of heavily neutron-irradiated silicon carbide. *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 29, No. 7, pp. 656–663, July 1992.
- [26] T. Iseki, T. Maruyama, T. Yano, T. Suzuki, and T. Mori. Effects of neutron irradiation and subsequent annealing on strength and toughness of SiC ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 170, No. 1, pp. 95–100, January 1990.
- [27] 吉野達治（編）. 照射効果と材料. 先端材料シリーズ. 裳華房, 1994.
- [28] H.M. Rosenberg. 固体の物理 上. オックスフォード物理学シリーズ 9. 丸善株式会社, 1991. 訳者：山下 次郎・福地 充.
- [29] M. Rohde and B. Schulz. The effect of the exposure to different irradiation sources on the thermal conductivity of Al_2O_3 . *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 173, pp. 289–293, 1990.
- [30] M. Akiyoshi, N. Akasaka, Y. Tachi, and T. Yano. Interstitial atom behavior in neutron-irradiated beta-silicon nitride. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. —, p. in printing, 2004.
- [31] M. Akiyoshi, N. Akasaka, Y. Tachi, and T. Yano. Relation between macroscopic length change and the crystal structure in heavily neutron-irradiated ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. —, p. in printing, 2004.
- [32] R.A. Youngman, T.E. Mitchell, F.W. Clinard Jr., and G.F. Hurley. High dose neutron irradiation damage in alpha alumina. *Journal of Materials Research*, Vol. 6, No. 10, pp. 2178–2187, October 1991.
- [33] B.S. Hickman and D.G. Walker. The effect of neutron irradiation on aluminium oxide. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 18, pp. 197–205, 1966.
- [34] J.M. Bunch, J.G. Hoffman, and A.H. Zeltmann. On the nature of features seen by TEM in fast neutron irradiated Al_2O_3 . *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 73, No. 1, pp. 65–69, April 1978.
- [35] L.W. Hobbs. Application of transmission electron microscopy to damage in ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 62, pp. 267–278, 1979.
- [36] W.E. Lee, G.P. Pells, and M.L. Jenkins. A TEM study of heavy-ion irradiation damage in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with and without helium doping. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 122&123, pp. 1393–1397, 1984.
- [37] N.A. Leech. Transmission electron microscopy of neutron-irradiated polycrystalline alumina. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 135, No. 2-3, pp. 277–279, October 1985.

- [38] T. Yano and T. Iseki. A HREM study of neutron-irradiation-induced dislocations in aluminium nitride. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 62, No. 2, pp. 82–87, 1990.
- [39] A.E. Evans and J.V. Sharp. Microstructural studies on silicon nitride. *Journal of Materials Science*, Vol. 6, pp. 1292–1302, 1971.
- [40] William E. Lee and Gregory E. Hilmas. Microstructural changes in β -silicon nitride grains upon crystallizing the grain-boundary glass. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, No. 10, pp. 1931–1937, 1989.
- [41] C.M. Wang, X. Pan, M. Rühle, F.L. Riley, and M. Mitomo. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 5281–5298, 1996.
- [42] X.G. Ning, D.S. Wilkinson, G.C. Weatherly, and H.Q. Ye. High resolution transmission electron microscopy investigation of a stacking fault in β -Si₃N₄. *Journal of Materials Science*, Vol. 32, pp. 1431–1436, 1997.
- [43] R.A. Youngman and T.E. Mitchell. Defect aggregates in neutron-irradiated β -Si₃N₄. *Radiation Effects*, Vol. 74, pp. 267–278, 1983.
- [44] Frank W. Clinard Jr and Linn W. Hobbs. Radiation effects in non-metals. In R.A. Johnson and A.N. Orlov, editors, *Physics of radiation effects in crystals*, chapter 7, p. 425. Elsevier science publishers B.V., 1986.
- [45] T. Yano and T. Iseki. High-resolution electron microscopy of neutron-irradiation-induced dislocations in SiC. *Philosophical Magazine A*, Vol. 62, No. 4, pp. 421–430, October 1990.
- [46] B. Kim, K. Ando, M. Chu, and S. Saito. Crack-healing behavior of monolithic alumina and strength of crack-healed member. *J. Soc. Mat. Sci.*, Vol. 52, No. 6, pp. 667–673, June 2003.
- [47] T. Yano, M. Tezuka, H. Miyazaki, and T. Iseki. Macroscopic length, lattice parameter and microstructural change in neutron-irradiated aluminium nitride due to annealing. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 191-194, pp. 635–639, 1992.
- [48] T. Yano, T. Suzuki, T. Maruyama, and T. Iseki. Microstructure and annealing behaviour of heavily neutron-irradiated β -SiC. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 155-157, pp. 311–14, July 1988.
- [49] T. Yano, K. Sasaki, T. Maruyama, T. Iseki, M. Ito, and S. Onose. A step-heating dilatometry method to measure the change in length due to annealing of a SiC temperature monitor. *Nuclear Technology*, Vol. 93, pp. 412–415, March 1991.
- [50] 山本靖則, 西村司. 島津ダイナミック超微小硬度計 duh-201, 201s について. 島津評論, Vol. 50, No. 3, pp. 321–399, December 1993.

- [51] B. Wolf. Inference of mechanical properties from instrumented depth sensing indentation at tiny loads and indentation depths. *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 35, No. 4, pp. 377–399, 2000.

謝辞

本研究は核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 照射材料試験施設（MMF, MMF-2）において行われました。

本研究を行うにあたりすべての面に対してご指導頂きました中村 保雄 室長、小野瀬 庄二 室代、赤坂 尚昭 TL に心より感謝します。

また、本研究で実験を行うにあたり、館 義昭 SL には終始ご熱心にご指導頂き、多くのご助言、ご協力を頂きました。さらに、検査開発（株）井上 孝行 氏には実際の測定操作を初め本研究を推敲するうえで欠くことのできない協力を頂きました。本当にありがとうございました。

さらに、国際会議に投稿する論文に御多忙の中貴重な意見を頂きました伊藤 正彦 副照射センター長、永井 寛 燃材部主幹に於きましてはここに厚く謝意を表する次第です。

最後に日頃より研究並びに生活全般にわたりアドバイスをいただきました山下 真一郎氏はじめ、MMS 室員の皆様全員に感謝の意を表します。

皆様のおかげで本研究を遂行し、本報告書をまとめあげることができました。本当にありがとうございました。本機構を離れた後も原子力材料に携わって研究を行っていく所存でありますので、何卒今後ともよろしくお願ひいたします。