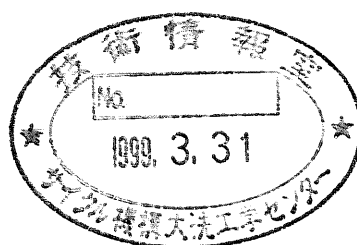


分置

中性子照射セラミックスの照射後試験研究

(動燃事業団 研究委託内容報告書)

1998年3月



東京工業大学 原子炉工学研究所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi,
Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-1393, Japan.

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1998

中性子照射セラミックスの照射後試験研究*

矢野豊彦**

要旨

本研究は、「複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発」の一環として、中性子照射したセラミックスの特性変化と組織変化を明らかにしたものである。すなわち、高速炉環境に構造材料としての適用を目標としている、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 、 Si_3N_4 の4種のセラミックスについて、「常陽」の照射リグCMIR-4により最大 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の重照射した試料について、以下の項目についての測定、観察を行った結果を記載した。

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

*本報告書は東京工業大学が、動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：090D0222

事業団担当部課室：大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

**東京工業大学 原子炉工学研究所

Post-Irradiation Experiments on Physical, Thermal and Microstructural Properties of Neutron-Irradiated Ceramics*

Toyohiko Yano**

Abstract

This is a summary report on the post-irradiation experiments of physical, thermal and microstructural properties of neutron-irradiated various ceramics, which are expected to be applied to the in-core materials of an Advanced Fast Breeder Reactor in near future. Four candidate ceramics, Al_2O_3 , AlN , SiC and Si_3N_4 were fast neutron irradiated up to $4.2 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ in the CMIR-4 rig in the JOYO reactor. The following observations were performed and the obtained results are mentioned.

- (1) Microstructural observation by means of transmission electron microscopy
- (2) Measurement of swelling
- (3) Measurement of thermal diffusivity by a laser-flush method
- (4) Recovery of swelling by isochronal annealing
- (5) Recovery of thermal diffusivity by isochronal annealing

* This work has been performed under the contract between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation and Tokyo Institute of Technology.

** Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

目 次

	ページ
1. はじめに	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 本研究の目的	1
2. 実験方法	2
2. 1 試料及び中性子照射条件	2
2. 1. 1 照射用セラミックス試料	2
2. 1. 2 照射条件等	3
2. 2 スエリングの測定	3
2. 3 透過型電子顕微鏡観察試料の作製と微構造観察	6
2. 3. 1 観察用試料の作製	6
2. 3. 2 観察方法	6
2. 4 熱拡散率測定	6
2. 5 熱処理	6
3. 測定結果及び考察	8
3. 1 照射スエリング及び等時アニールによるその回復挙動	8
3. 1. 1 照射による変化	8
3. 1. 2 スエリングの回復	9
3. 2 微構造観察	19
3. 2. 1 Al_2O_3	19
3. 2. 2 AlN	24
3. 2. 3 SiC	29
3. 2. 4 Si_3N_4	34
3. 3 熱拡散率とその回復挙動	39
3. 3. 1 照射による熱拡散率の変化	39
3. 3. 2 等時アニールによる熱拡散率の変化	40
4. 考察とまとめ	49
4. 1 4種のセラミックスのスエリングの比較	49
4. 2 4種のセラミックスのスエリングの回復の比較	49
4. 4 4種のセラミックスの熱拡散率の比較	54
4. 4 4種のセラミックスの熱拡散率の回復挙動の比較	54
謝辞	58
参考文献	59
付表：試料測定データ一覧	60

表目次

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

図目次

	ページ
図 1 照射温度482℃, 照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる長さ変化	11
図 2 照射温度482℃, 照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の AlN 試料の等時アニールによる長さ変化	12
図 3 照射温度482℃, 照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の SiC 試料の等時アニールによる長さ変化	13
図 4 照射温度482℃, 照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化	14
図 5 照射温度731℃, 照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる長さ変化	15
図 6 照射温度731℃, 照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の AlN 試料の等時アニールによる長さ変化	16
図 7 照射温度731℃, 照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の SiC 試料の等時アニールによる長さ変化	17
図 8 照射温度731℃, 照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化	18
図 9 Al_2O_3 の未照射材の電子顕微鏡写真	20
図10 Al_2O_3 の未照射材の電子顕微鏡写真	20
図11 Al_2O_3 の未照射材の電子顕微鏡写真	21
図12 Al_2O_3 の未照射材の電子顕微鏡写真	21
図13 Al_2O_3 の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	22
図14 Al_2O_3 の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	22
図15 Al_2O_3 の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	23
図16 Al_2O_3 の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	23
図17 AlN の未照射材の電子顕微鏡写真	25
図18 AlN の未照射材の電子顕微鏡写真	25

図19	AlNの未照射材の電子顕微鏡写真	26
図20	AlNの未照射材の電子顕微鏡写真	26
図21	AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	27
図22	AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	27
図23	AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	28
図24	AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	28
図25	SiCの未照射材の電子顕微鏡写真	30
図26	SiCの未照射材の電子顕微鏡写真	30
図27	SiCの未照射材の電子顕微鏡写真	31
図28	SiCの未照射材の電子顕微鏡写真	31
図29	SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	32
図30	SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	32
図31	SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	33
図32	SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	33
図33	Si ₃ N ₄ の未照射材の電子顕微鏡写真	35
図34	Si ₃ N ₄ の未照射材の電子顕微鏡写真	35
図35	Si ₃ N ₄ の未照射材の電子顕微鏡写真	36
図36	Si ₃ N ₄ の未照射材の電子顕微鏡写真	36
図37	Si ₃ N ₄ の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	37
図38	Si ₃ N ₄ の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	37
図39	Si ₃ N ₄ の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	38
図40	Si ₃ N ₄ の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真	38
図41	照射温度394℃, 照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAl ₂ O ₃ 試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	41
図42	照射温度394℃, 照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	42
図43	照射温度394℃, 照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	43
図44	照射温度394℃, 照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSi ₃ N ₄ 試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	44
図45	照射温度542℃, 照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAl ₂ O ₃ 試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	45
図46	照射温度542℃, 照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	46
図47	照射温度542℃, 照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	47
図48	照射温度542℃, 照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSi ₃ N ₄ 試料の 等時アニールによる熱拡散率の変化	48
図49	4種のセラミックスのスエリングの比較	51

図50	中性子を $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (482℃) 照射した試料の 等時アニールによるスエリングの回復の比較	52
図51	中性子を $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (731℃) 照射した試料の 等時アニールによるスエリングの回復の比較	53
図52	$0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542℃) および $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (394℃) の中性子を照射した4種のセラミックスの熱拡散率	55
図53	$0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542℃) の中性子を照射した4種の セラミックスの熱拡散率の等時アニールによる変化	56
図54	$1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (394℃) の中性子を照射した4種の セラミックスの熱拡散率の等時アニールによる変化	57

1. はじめに

1.1 はじめに

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

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

1.2 本研究の目的

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

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

焼結方法 : ホットプレス
相対密度 : 100% (3.33/3.33)
不純物組成 : unknown

2.1.2 照射条件等

(1) TEM観察用試料

対象セラミックス : Al_2O_3 , AlN, SiC, Si_3N_4

照射条件 : 照射温度520℃、照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$

および非照射材比較試料

試料サイズ : 直径3mm、厚さ0.5mm

(2) 熱伝導率測定用試料

対象セラミックス : Al_2O_3 , AlN, SiC, Si_3N_4

照射条件 : 照射温度542℃、照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$

照射温度394℃、照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$

および非照射材比較試料

試料サイズ : 直径10mm、厚さ2mm

(3) スエリングの回復測定用試料

対象セラミックス : Al_2O_3 , AlN, SiC, Si_3N_4

照射条件 : 照射温度482℃、照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$

照射温度731℃、照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$

試料サイズ : 1.2x1.2x15mm (一部の試料に破損あり)

2.2 スエリングの測定

1.2x1.2x15mmの棒状試料を用いて、長さ測定を行った。測定に使用したのは、ポイント型マイクロメーターであり、マイクロメーターを固定して、常に試料端のほぼ同一の場所が測定できるようにして行った。測定は、15.000 mmのセラミックス製標準ゲージを測定し、その点を零点として求めた。測定は常に、18-22℃の室温で行った。測定誤差は、試料の端面の仕上げ精度に大きく依存するが、上記の様な工夫をすることで、 $\pm 1 \mu\text{m}$ に維持できる。

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

表1 評価用支給試料一覧（動燃による）

評価項目	容器番号	材質	試料形状	個数	照射温度 (℃)	照射量 (×E+26 n/m2)	備考
組織観察	T51	Al ₂ O ₃	3φ×0.5	4枚	520	2.8	
		AlN	3φ×0.5	4枚	520	2.8	
		SiC	3φ×0.5	4枚	520	2.8	
		Si ₃ N ₄	3φ×0.5	4枚	520	2.8	
	T55	Al ₂ O ₃	3φ×0.5	4枚	731	4.2	
		AlN	3φ×0.5	4枚	731	4.2	
		SiC	3φ×0.5	4枚	731	4.2	
		Si ₃ N ₄	3φ×0.5	4枚	731	4.2	

評価項目	容器番号	材質	試料形状	個数	照射温度 (℃)	照射量 (×E+26 n/m2)	備考
スエリング	T61	Al ₂ O ₃	1.2×1.2×15	2本	482	2.8	2本破損
		AlN	1.2×1.2×15	2本	482	2.8	
		SiC	1.2×1.2×15	2本	482	2.8	
		Si ₃ N ₄	1.2×1.2×15	2本	482	2.8	
	T65	Al ₂ O ₃	1.2×1.2×15	2本	731	4.2	1本破損
		AlN	1.2×1.2×15	2本	731	4.2	
		SiC	1.2×1.2×15	2本	731	4.2	
		Si ₃ N ₄	1.2×1.2×15	2本	731	4.2	

評価項目	容器番号	材質	試料形状	個数	照射温度 (℃)	照射量 (×E+26 n/m2)	備考
熱伝導率測定	T72	Al ₂ O ₃	10φ×2	2個	394	1.4	
		AlN	10φ×2	2個	394	1.4	
		SiC	10φ×2	2個	394	1.4	
		Si ₃ N ₄	10φ×2	2個	394	1.4	
	T73	Al ₂ O ₃	10φ×2	2個	542	0.4	
		AlN	10φ×2	2個	542	0.4	
		SiC	10φ×2	2個	542	0.4	
		Si ₃ N ₄	10φ×2	2個	542	0.4	

表2 評価用試料の未照射材の物性値（動燃による）

材質	Al ₂ O ₃	SiC	AlN	Si ₃ N ₄	
密度 (g/cm ³)	3.96	3.20	3.25	3.33	アルキメデス法
熱膨張率 (1/K)	8.4x10 ⁶	4.8x10 ⁶	4.4x10 ⁶ (RT～400°C)	4.1x10 ⁶	熱膨張計 (RT～1000°C)
熱伝導率 (W/m・K)	40.2	113.5	260	63.1	レーザーフラッシュ法
比熱 (J/g・K)	0.948	0.849	----	0.817	レーザーフラッシュ法

2.3 透過型電子顕微鏡観察試料の作製と微構造観察

2.3.1 観察用試料の作製

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

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

2.3.2 観察方法

TEM観察に用いた電子顕微鏡は日立製作所製H-9000型高分解能電子顕微鏡である。加速電圧は300kV、点分解能 (サイドエントリーホルダー使用) は0.20nmである。比較的低倍率の観察には、明視野法、暗視野法により、粒子形状、粒界の形状、転位、気孔 (バブル) の存在など、高分解能観察では個々の転位の性質の解明、転位の入っている結晶面の特定、粒界原子構造の解明を行った。電子線回折では、結晶性の確認と積層不整の検出を行った。

2.4 熱拡散率測定

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

以下の2種の測定を、各試料について行った。

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

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

2.5 熱処理

スエリングの回復、及び熱拡散率の回復を測定するために、試料の熱処理を行った。使用した装置は、赤外線加熱電気炉 (真空理工製T65) であり、昇温速度およそ100℃/min、保持時間60min、冷却速度炉冷にて行った。プログラムを調節して、温度のオーバーシュートが起こらない条件でなるべく昇温、冷却を速い速度で行った。さらに、温度の分

布を緩和するために炉の内筒管の内側にメッシュ状ステンレス網をおき、さらに試料全体を白金板で覆った。雰囲気はロータリーポンプを用いた真空 (8×10^{-3} torr) ある。1000℃を超える温度での熱処理は、東京真空製R1-2500EXS型高温真空炉を用いた。この時の真空度は 8×10^{-6} torr程度である。

3 測定結果および考察

3.1 照射スエリングおよび等時アニールによるその回復

3.1.1 照射による変化

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

表3 スエリング測定結果

試料	照射量 (n/m ²)	照射温度 (℃)	照射前長さ*	照射後長さ	スエリング (%)	スエリング*
Al ₂ O ₃	2.8x10 ²⁶	482	15.537	15.707	1.09	1.20
	2.8x10 ²⁶	482	15.530	15.706	1.13	1.20
	4.2x10 ²⁶	731	15.507	15.858	2.26	2.29
	4.2x10 ²⁶	731	15.509	15.858	2.25	2.27
SiC	2.8x10 ²⁶	482	14.526	14.538	0.08**	0.42
	2.8x10 ²⁶	482	14.516	14.576	0.41	0.41
	4.2x10 ²⁶	731	14.503	14.567	0.44	0.46
	4.2x10 ²⁶	731	14.502	14.567	0.45	0.49
Si ₃ N ₄	2.8x10 ²⁶	482	15.529	15.559	0.19	0.23
	2.8x10 ²⁶	482	15.527	15.557	0.19	0.29
	4.2x10 ²⁶	731	15.520	15.553	0.21	0.28
	4.2x10 ²⁶	731	15.514	15.552	0.25	0.38
AlN	2.8x10 ²⁶	482	14.499	- (破損)	-	-
	2.8x10 ²⁶	482	14.516	- (破損)	-	-
	4.2x10 ²⁶	731	14.490	- (破損)	-	-
	4.2x10 ²⁶	731	14.490	14.78	2.00	2.09

*動燃により測定された値, **試料端面の一部が欠けていた。

今回の測定値は全般に動燃の報告値に比べやや小さい。これは測定法の違いによると考えられた。以下の考察においては、材料の全般的な議論をする時は動燃による測定値を、ス

エリングの回復を議論するときは東京工業大学での測定値を使う。

3.1.2 スエリングの回復

(1) 照射温度482℃、照射量 $2.8 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ の試料の回復挙動

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4$ 試料の等時アニールによる長さ変化をそれぞれ図1-4に示す。

Al_2O_3 (図1) は700℃まで、長さの変化はないが、それ以上の温度のアニールにより回復(収縮)を始め、1300℃では収縮が飽和する傾向を示したが、照射前の値までは回復していない。収縮開始温度は、照射温度(482℃)より、明らかに高かった。

AlN (図2) は500℃付近からわずかに収縮を始め、1000℃でその速度がやや落ちるものの、1100℃以上で急速に収縮を示した。1300℃では、照射前の値にまでは回復していない。

SiC (図3) は500℃付近より回復が始まり、アニール温度の上昇と共にほぼ直線的に収縮を続けた。1300℃では、完全には照射前の長さには回復していない。

Si_3N_4 (図4) は、スエリングが他の材料に比べて小さく、それだけ変化もとらえにくいだが、500℃付近より徐々に収縮していることが分かる。しかしながら、1000℃以上でわずかな膨張を示した。

(2) 照射温度731℃、照射量 $4.2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ の試料の回復挙動

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4$ 試料の等時アニールによる長さ変化を図5-8に示す。

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

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

SiC (図7) は、600℃付近より収縮を初め、1200℃まではアニール温度の上昇に伴い直線的に収縮したが、1300℃では若干、膨張する傾向を示した。回復の開始温度は、照射温度に比べ、明らかに低い温度であった。 SiC 試料に関しては、照射量がこの程度でも、照射温度が500℃付近の場合、回復の開始温度が照射温度にほぼ一致する事が知られているが、本試料の照射温度はより高く、欠陥構造が異なることも考えられ、更なる検討が必要である。

Si_3N_4 (図8) は、アニール温度の上昇に伴い、300℃までやや膨張し、その後600℃付近まで変化せず、それ以上の温度で収縮をしたが、1200℃以上では再度膨張する傾向を

示した。現在のところ、これらの変化の原因はまったくわからない。1200℃以上で膨張する傾向は、照射量の少ない試料にも認められた。照射温度との関連も不明確である。

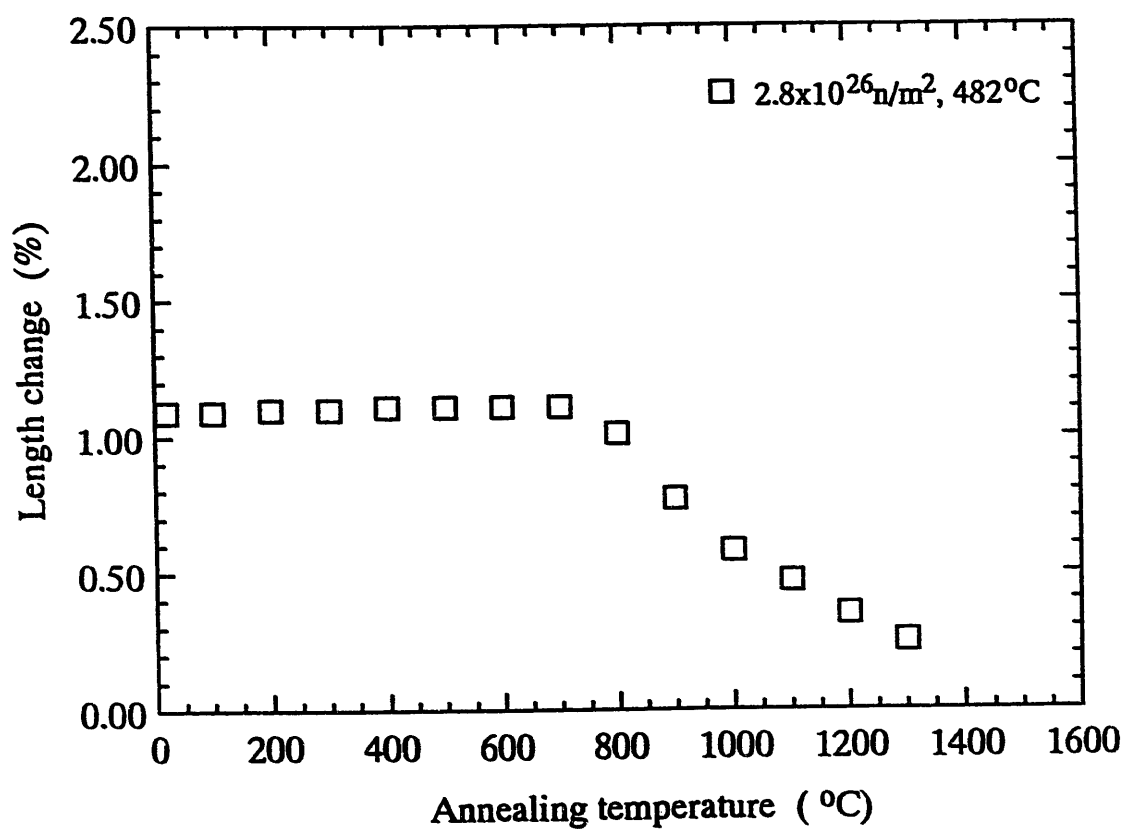


図1 照射温度482℃、照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる長さ変化

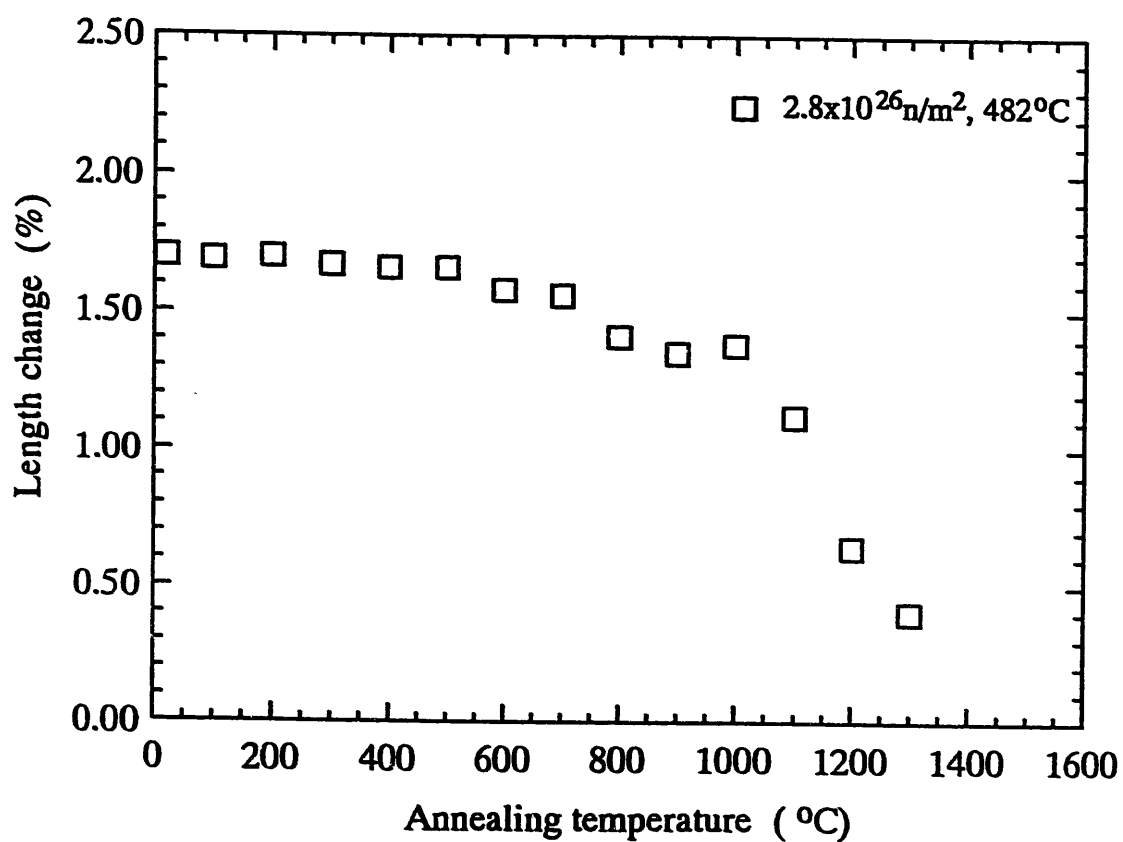


図2 照射温度482℃、照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる長さ変化
(スエリングの値が不明のため1.7%と仮定した)

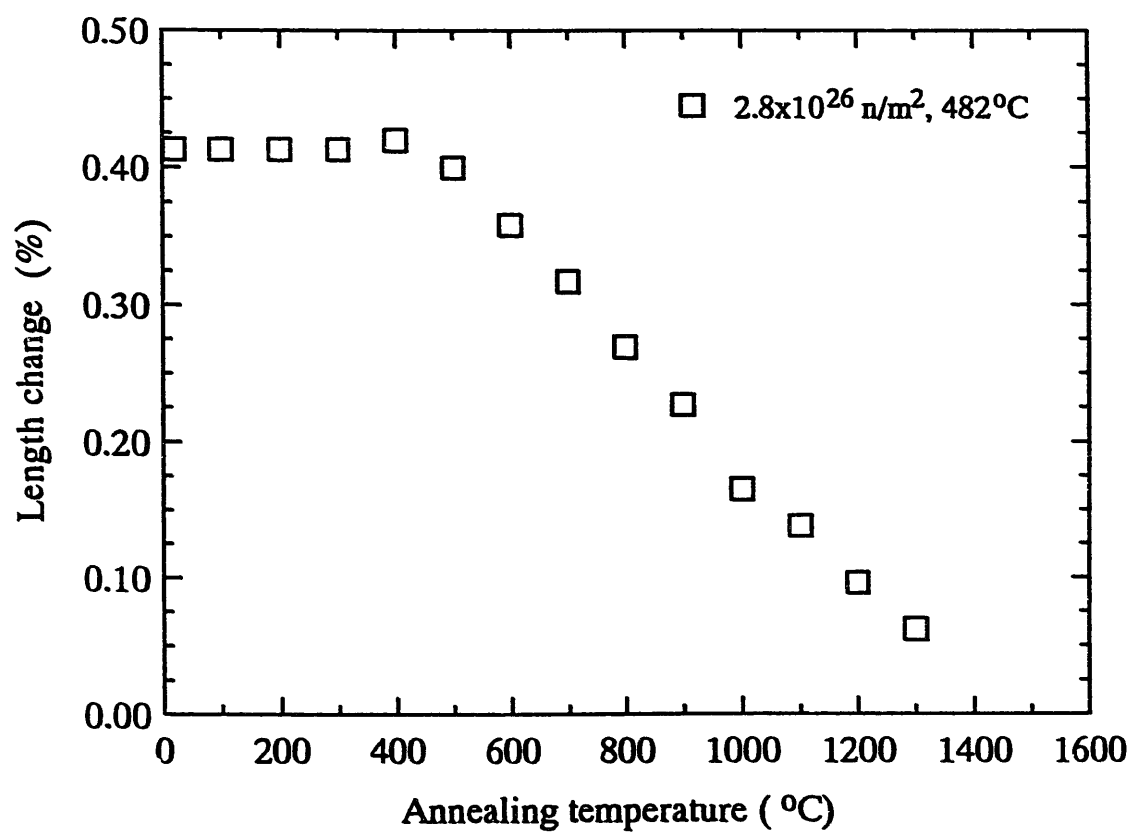


図3 照射温度482℃、照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる長さ変化

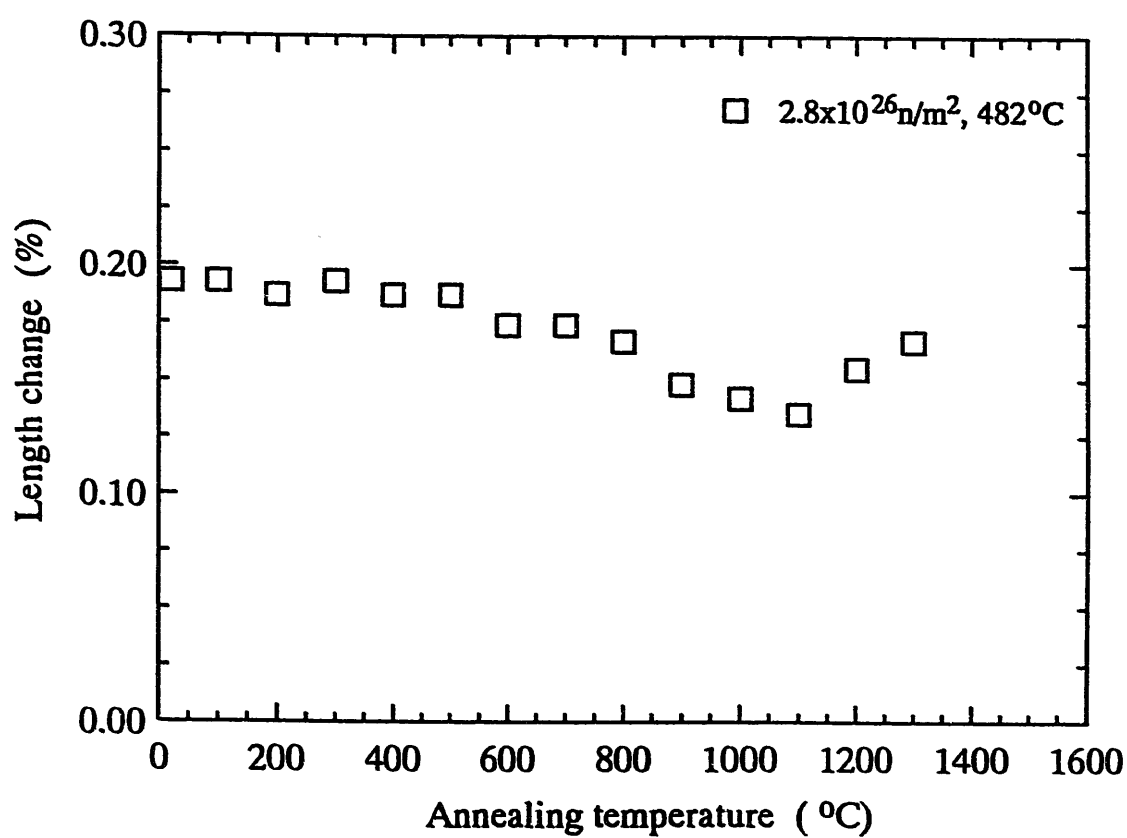


図4 照射温度482℃、照射量 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化

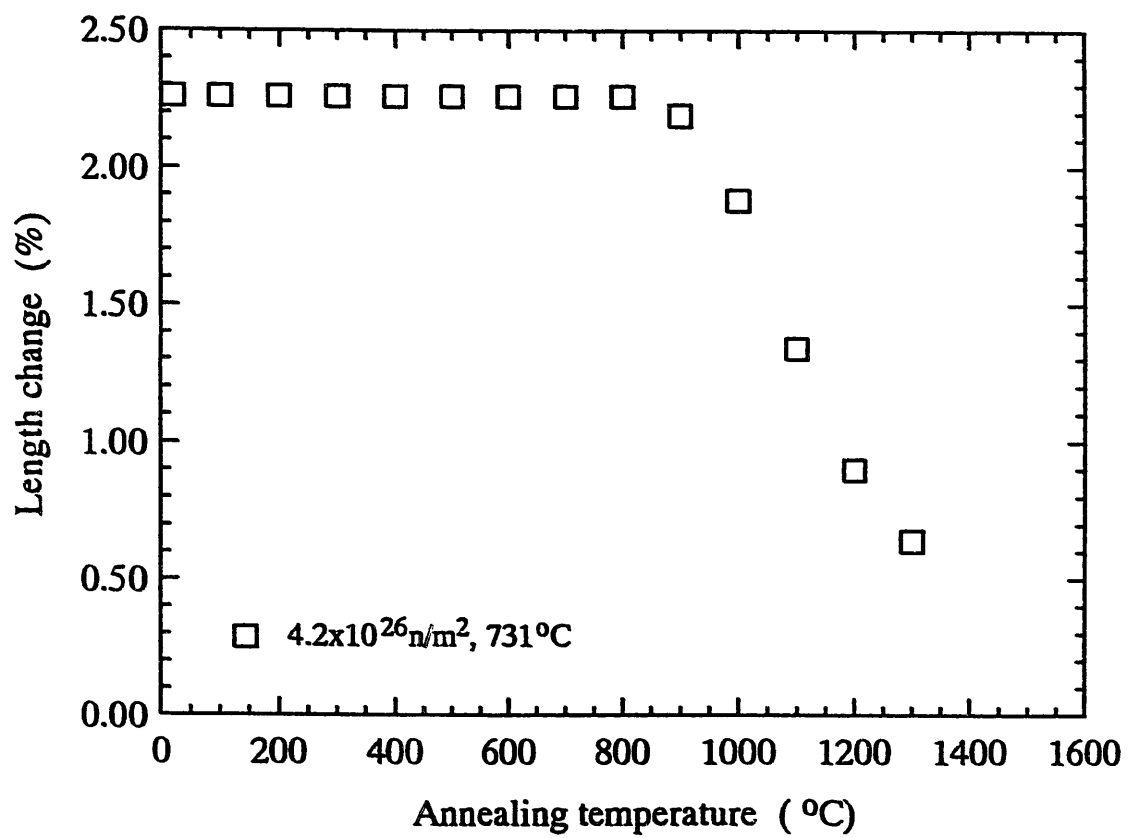


図5 照射温度731℃、照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる長さ変化

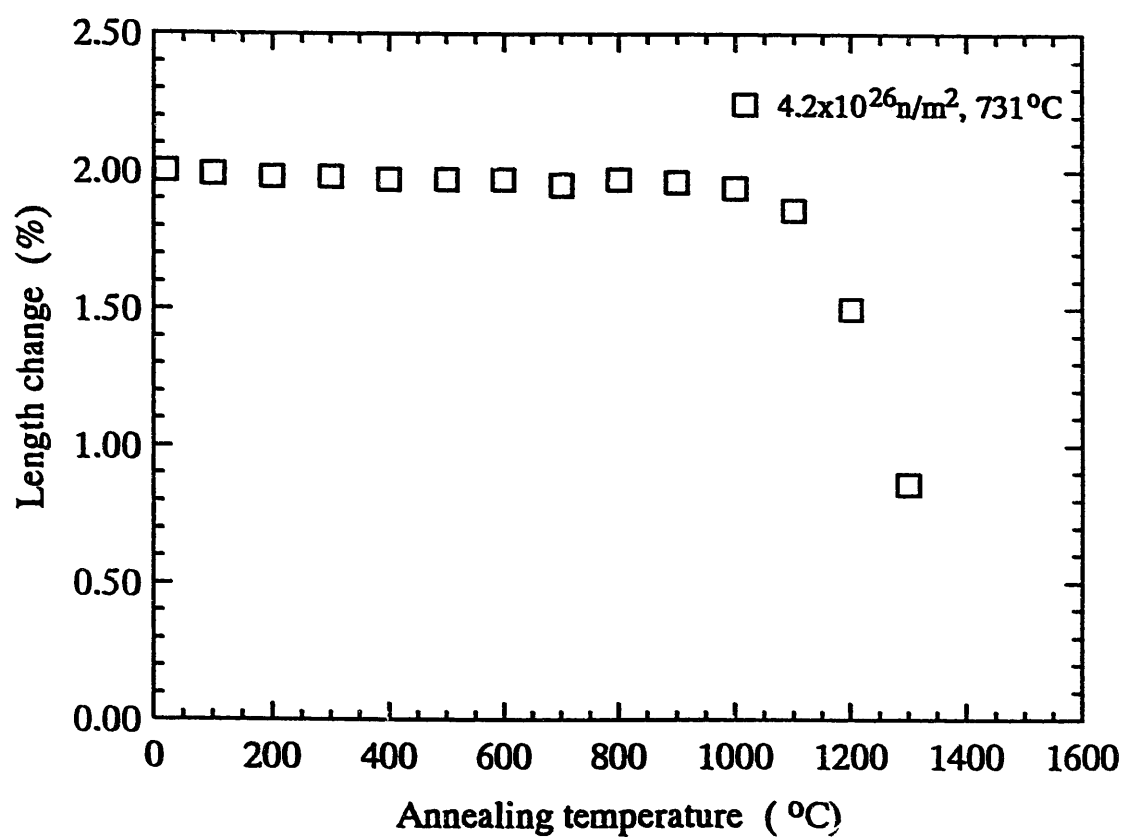


図6 照射温度731℃、照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる長さ変化

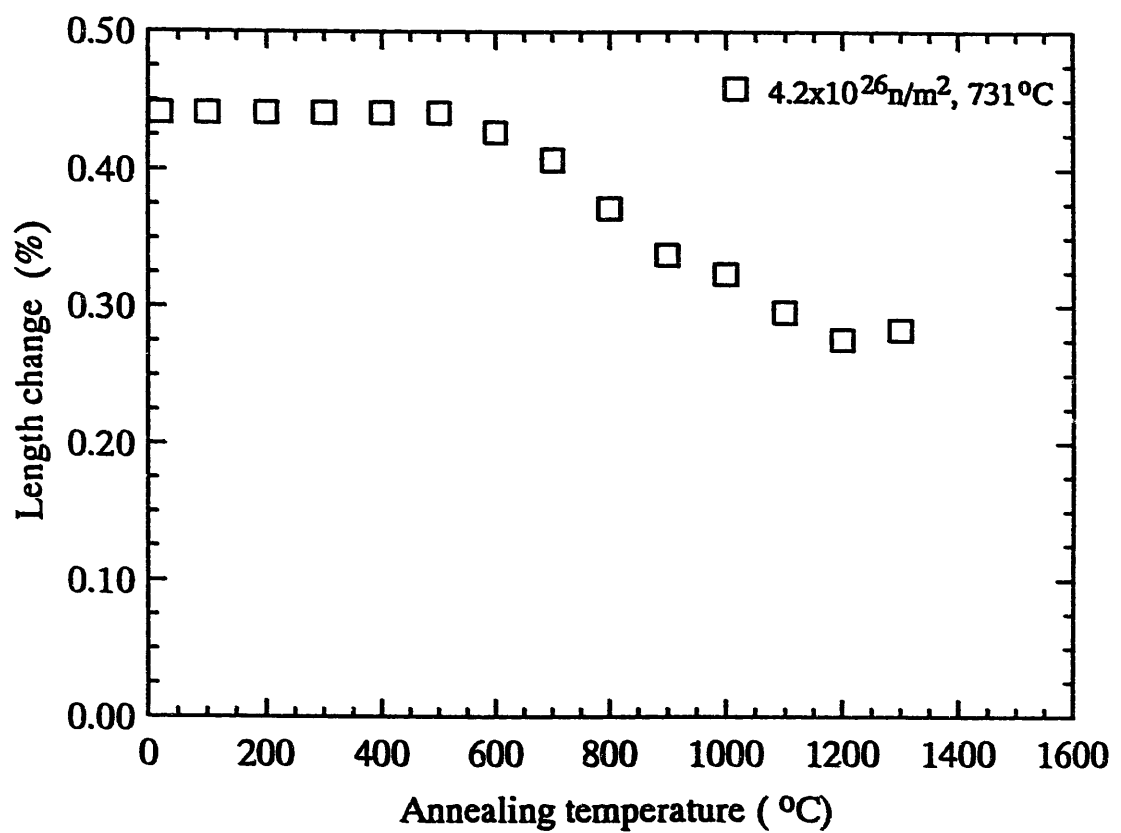


図7 照射温度731℃、照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる長さ変化

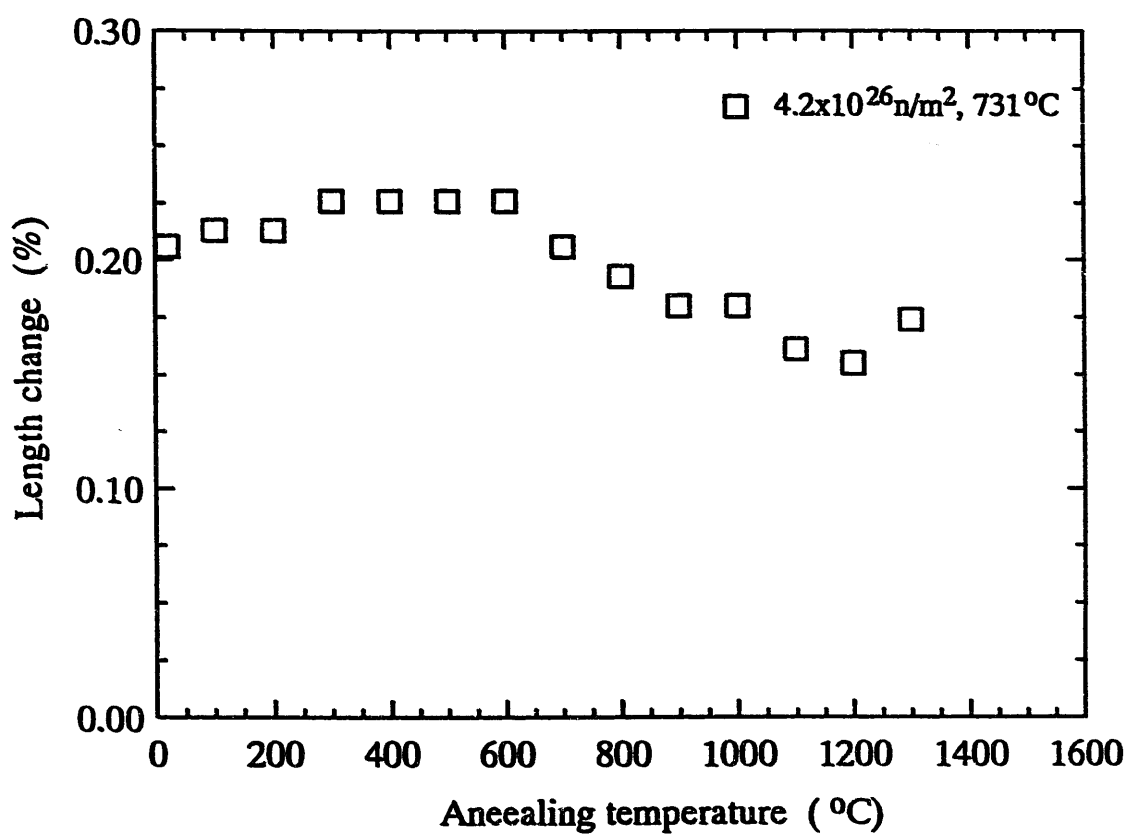


図8 照射温度731℃、照射量 $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる長さ変化

3.2 微構造観察

3.2.1 Al_2O_3

(1) 未照射材の観察結果

図9-12に未照射材の電子顕微鏡写真を示す。

低倍率の観察結果の図9-10から、観察部分全体にやや試料の厚さが大きい、試料辺から離れたところには10nm程度の小さな黒点状のコントラストが観察され、さらに試料周辺部にはそれ以下の微細な点状のコントラストが観察された。倍率を上げた図11には、アルミナの結晶格子縞に重なるように、大きさのそろった丸いコントラストが全面に形成していることがわかる。図12の格子像は、連続していることから、小さい方の点状のコントラストは、試料観察時に、電子線照射を受けるため、試料の表面が分解し、微細なデコボコを生じる為であると考えられた。また、観察中に試料の薄い周辺部が急速に無くなっていく現象も観察された。さらに、これを確かめるために、別種のアルミナ試料（日本化学陶業製99.9%アルミナ）について同様の観察を行ったところ、同様な現象、すなわち、試料表面からの電子線照射による分解が観察された。また、電子線の加速電圧を200kVに低下して観察しても同様の結果が得られた。さらに、試料作製時のイオンミリングの影響も考えられたので、イオンミリングを行わず、試料を粉碎して観察しても、同様の結果が得られた。このことから、アルミナに関しては、電子線照射による試料の分解が起こるため、試料表面がダメージを受け、特に高倍率の観察は注意を要することが分かった。図10に観察されるやや大きい黒点状のコントラストは、微細な転移ループ等の形成が考えられる。これも同様に、電子線照射により導入されたと考えられた。

(2) $2.8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 照射試料の観察結果

図13-16に $2.8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、520℃(T51)照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

比較的低倍率の観察である、図13-15から、試料全体に網目状にからまった転位網と思われるコントラストが観察される。これらの特徴はYoungman et al.[1], Clinard et al.[2]の報告に極めて類似していることから、これらの転位は主に、バーガースベクトル $\mathbf{b} = 1/3 \langle 1011 \rangle$ であり、(0001)面に存在していると考えられる。さらに、図13や15から、微細なボイドがある方位に沿って並んで形成されていることがわかる。これも[1,2]に報告されているように、c軸方向に並んでいると考えられる。ボイドのサイズや密度の解析は今後、行う予定である。[1,2]の報告に比べ、照射温度が低いにも関わらず、ボイドが形成されていることが興味をもたれる。図16の高分解能像には、未照射試料に観察された表面の電子線照射の影響が現れ、詳細な観察は難しい。

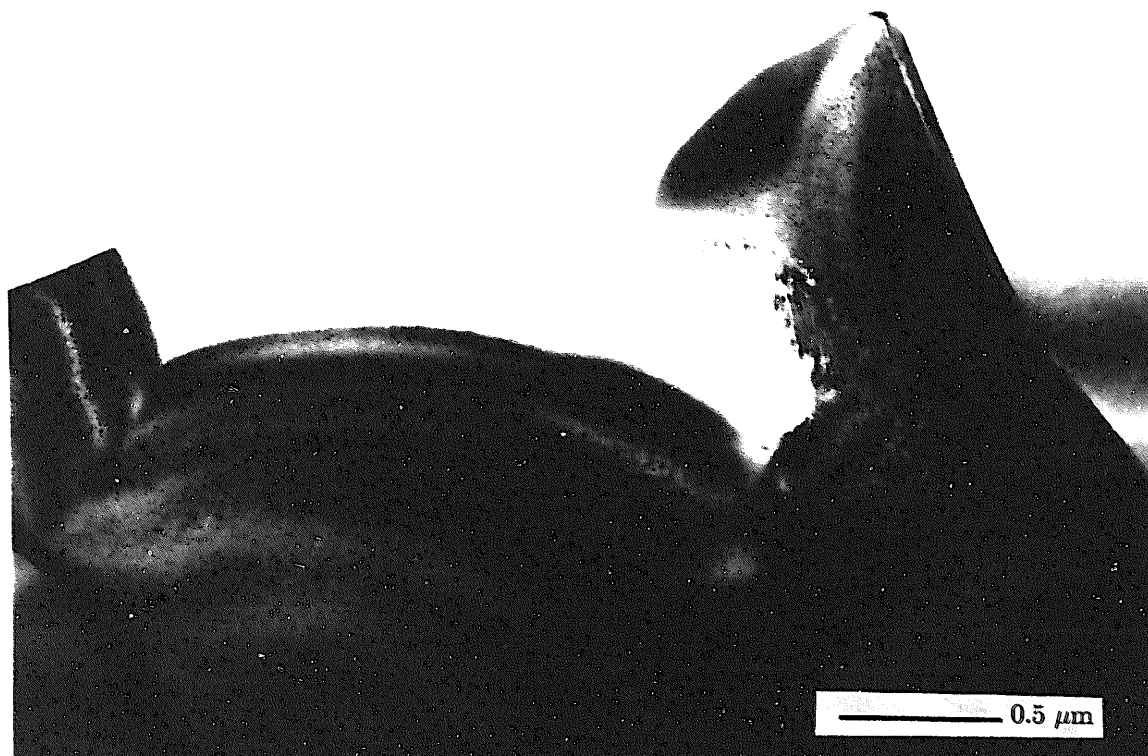


図9 Al₂O₃の未照射材の電子顕微鏡写真

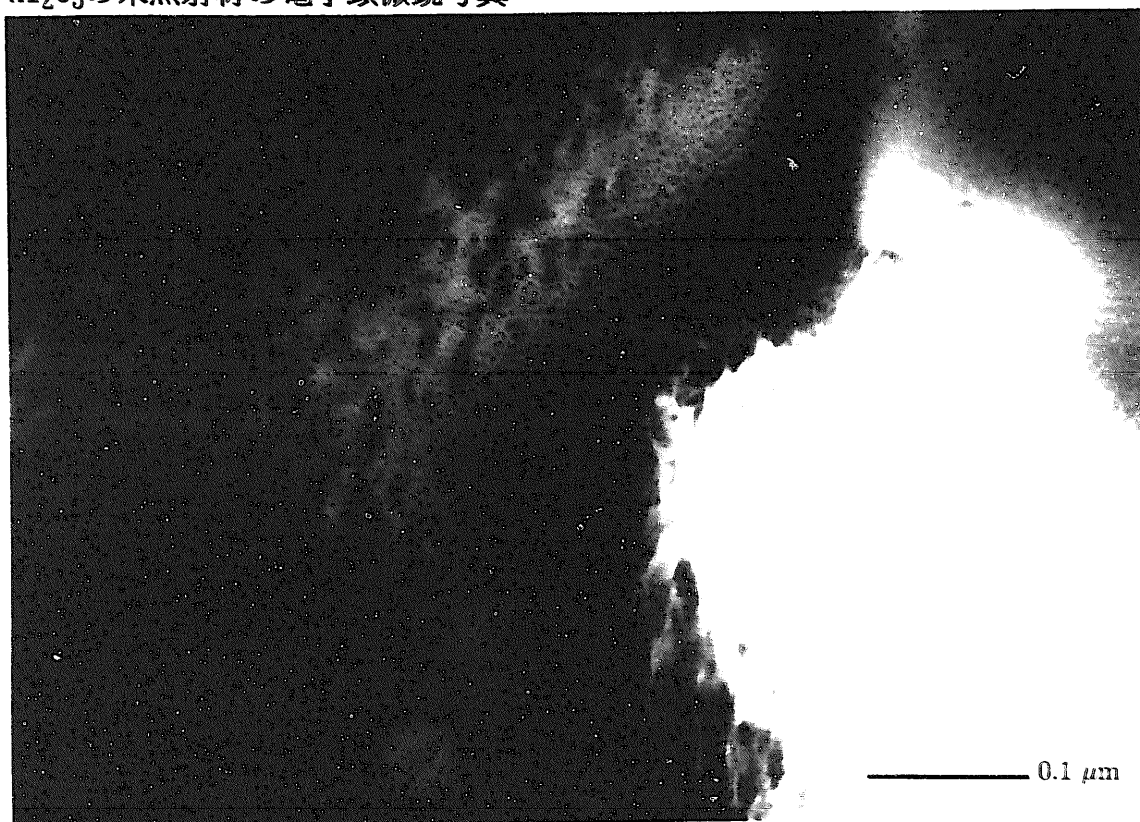


図10 Al₂O₃の未照射材の電子顕微鏡写真

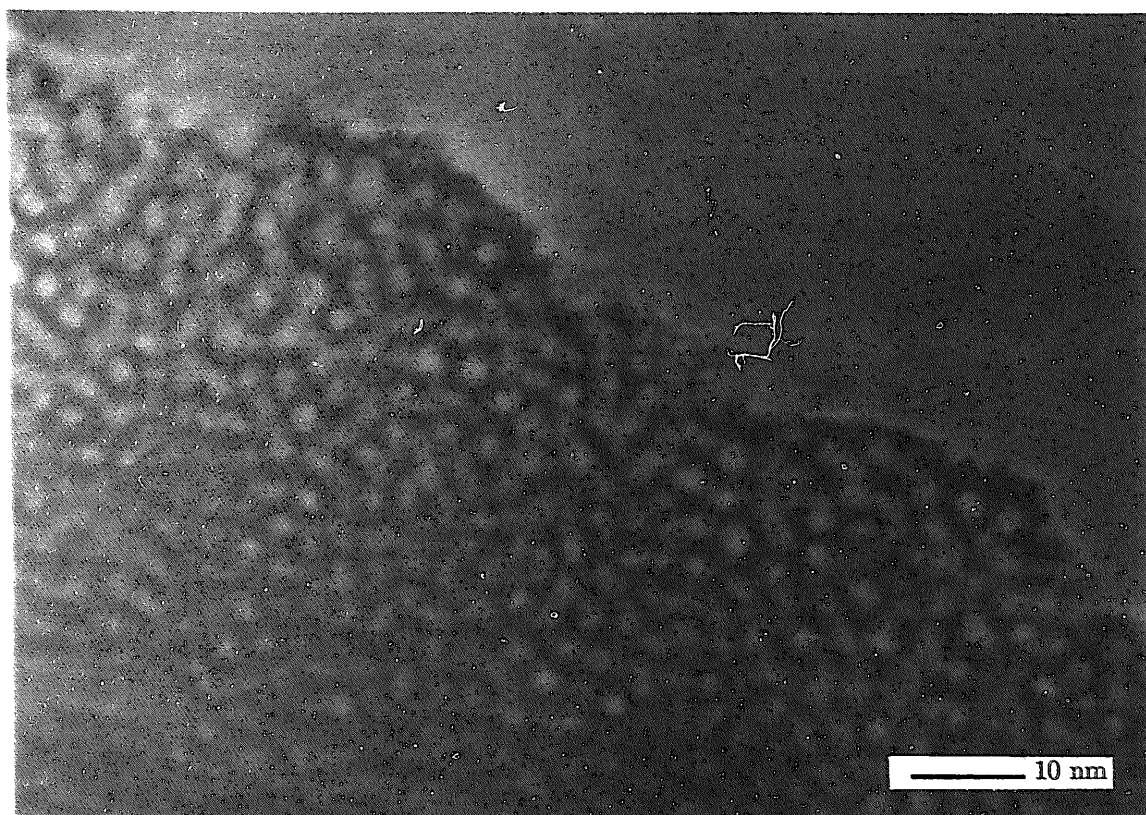


図11 Al₂O₃の未照射材の電子顕微鏡写真

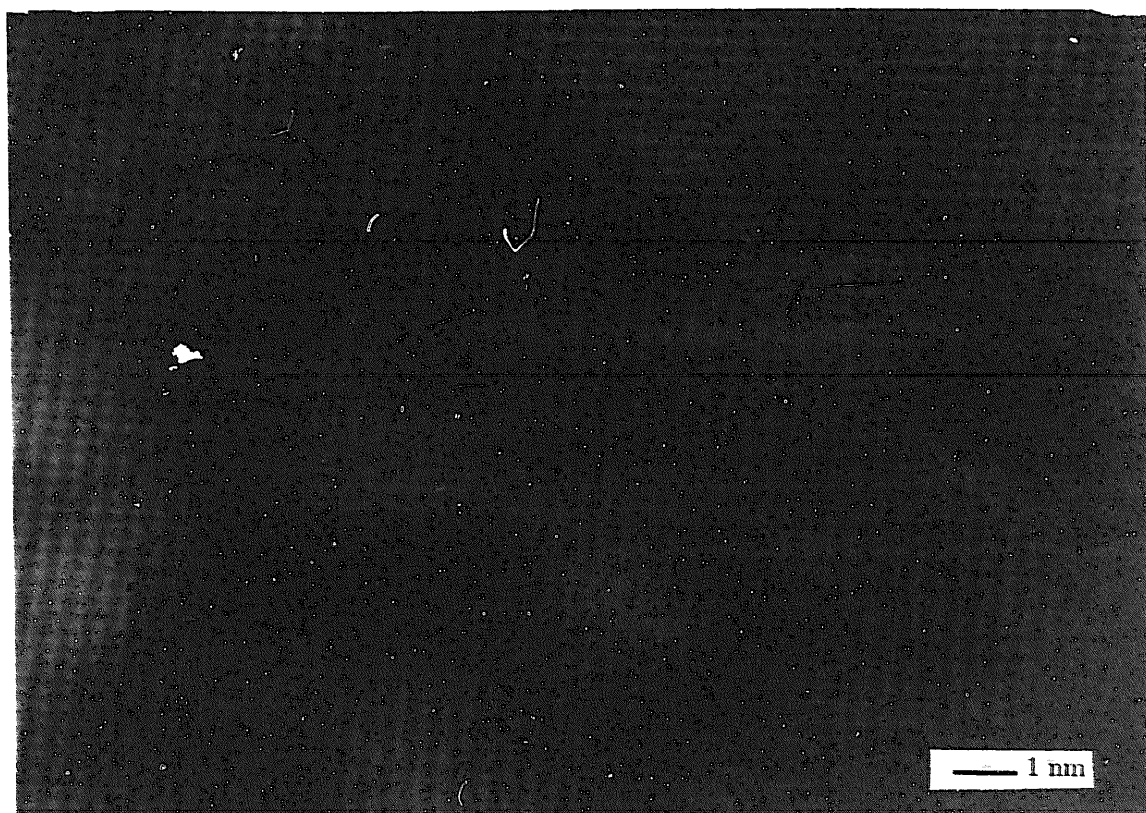


図12 Al₂O₃の未照射材の電子顕微鏡写真

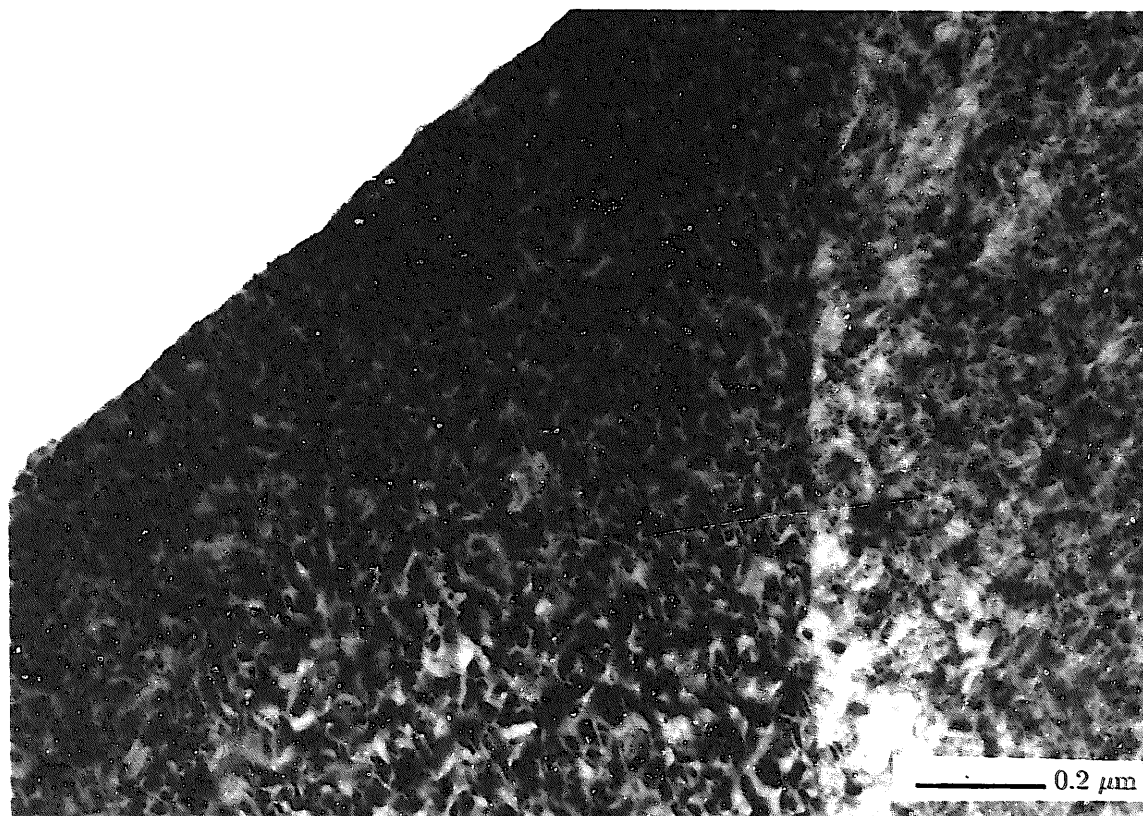


図13 Al₂O₃の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

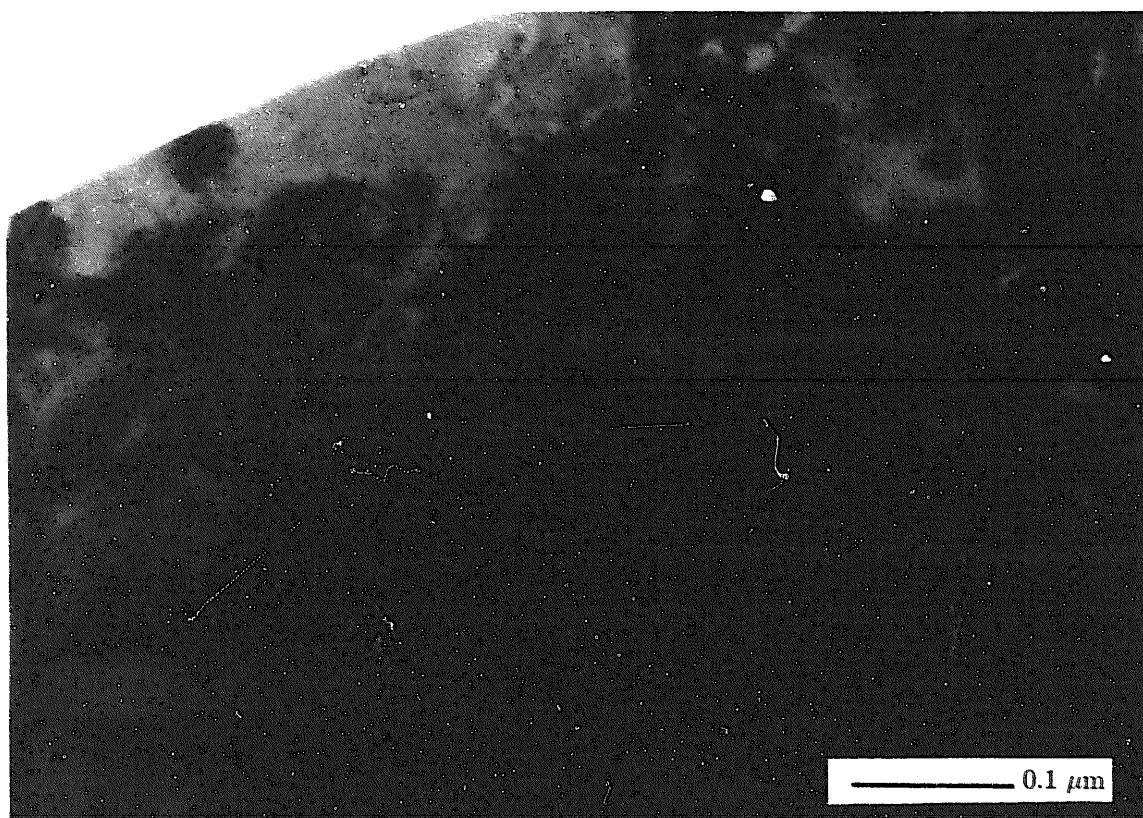


図14 Al₂O₃の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

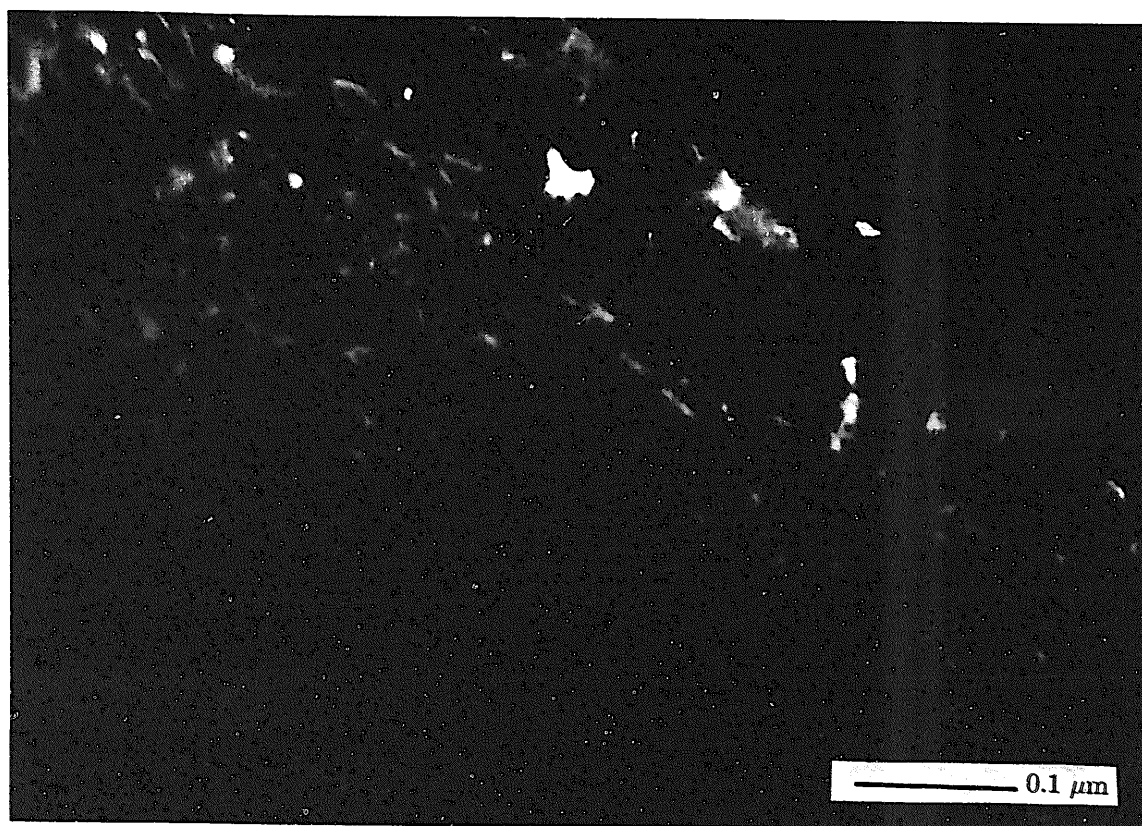


図15 Al₂O₃の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

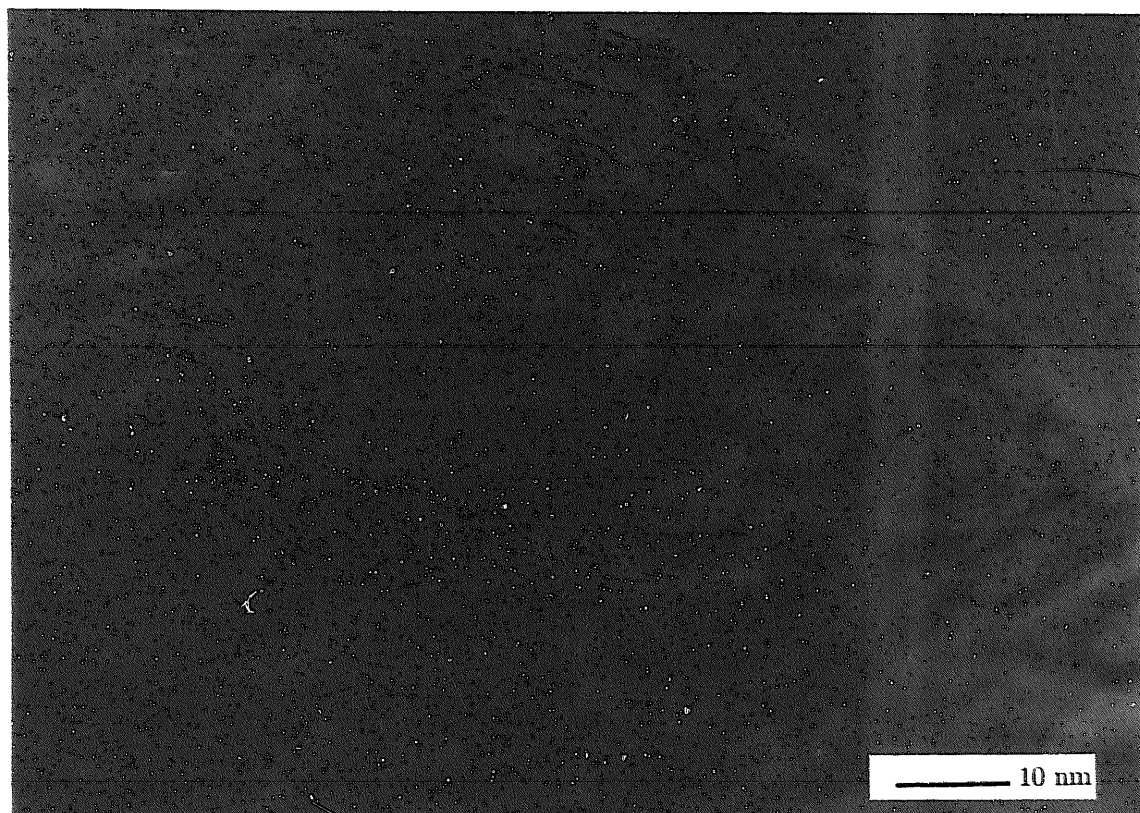


図16 Al₂O₃の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

3.2.2 AlN

(1) 未照射材の観察結果

図17-20にAlNの未照射材の電子顕微鏡写真を示す。

図17-18は、低倍率の写真である。全般に、微細な黒点状のコントラストが見られるが、これは、アルゴンイオンビームにより、試料表面に導入される微細な欠陥であることが分かっている[3]。今回は、行っていないが、ヨウ素を用いたイオンミリングを行えば、この欠陥は回避できる。図20の高分解像は、(0001)面に入った、小傾角粒界である。

(2) $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、520℃照射試料の観察結果

図21-24にAlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

低倍率の観察である図21-22より、照射試料には非常に細かい欠陥が粒子内全域に高密度で形成されていることが分かる。図23-24の高分解能像および、筆者らの以前の研究[3]から、10nm程度の格子間原子型転位ループが(0001)面に形成されていることが分かる。JMTRで $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 、470℃で照射した試料に比べ、転位ループのサイズが大きいことが注目される。この転位ループのバーバースベクトルは $1/2[0001]$ と報告されている[4]。そのほか、ポイドは本照射量の範囲では観察されていない。粒界に関しては、観察中である。試料が全般に機械的に極めて脆くなっているので、「常陽」で500℃、 $9.1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ まで照射されたAlNに観察された粒界クラックの存在が予想される[4]。

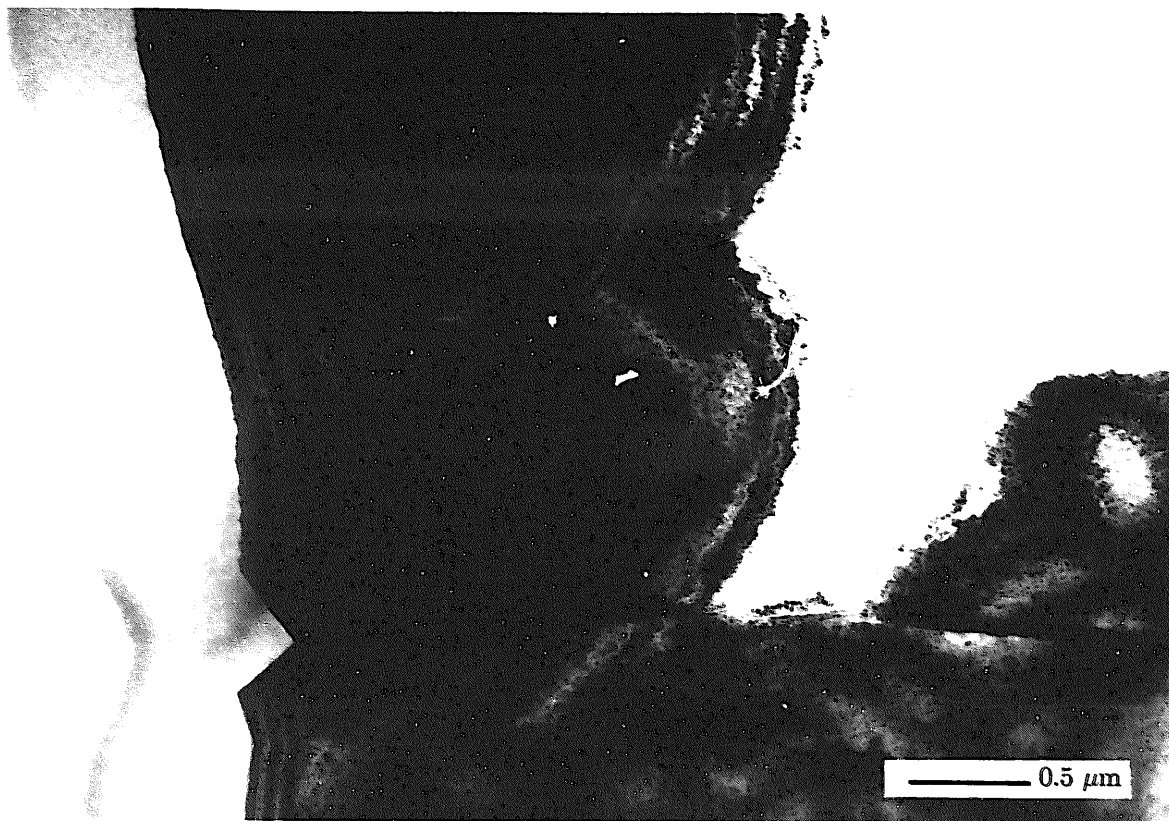


図17 AlNの未照射材の電子顕微鏡写真

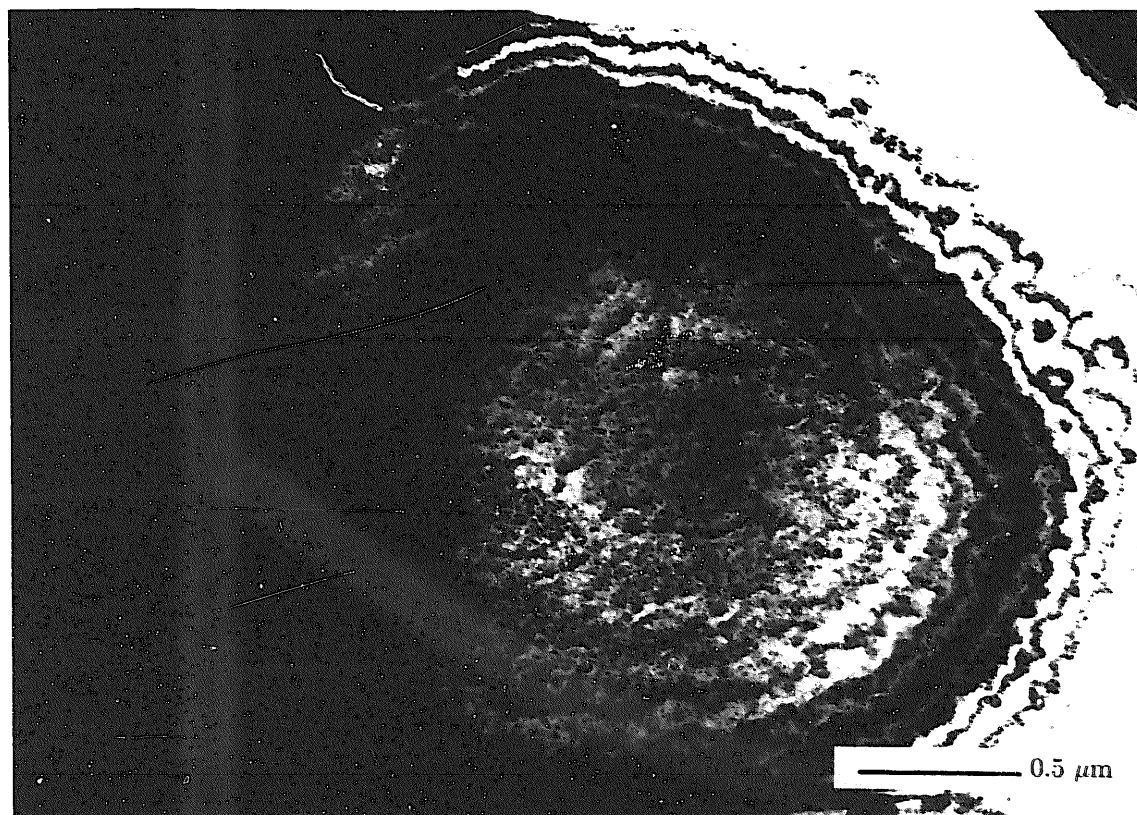


図18 AlNの未照射材の電子顕微鏡写真

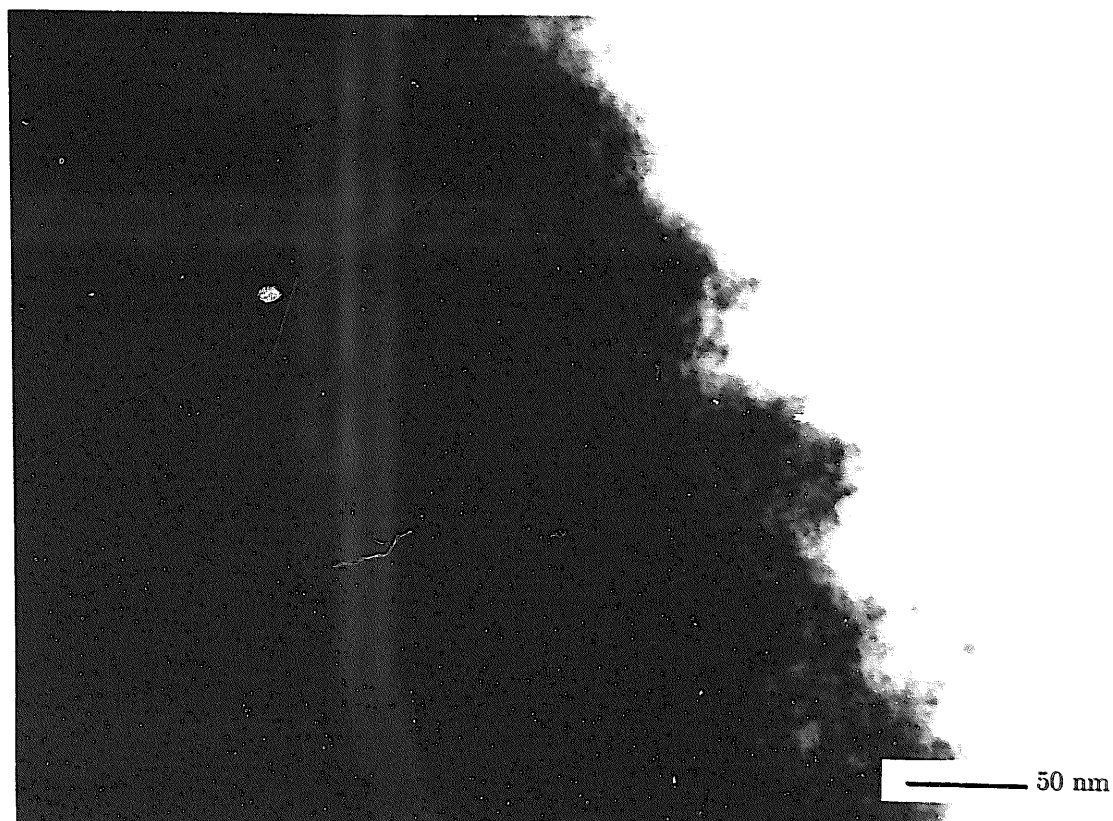


図19 AlNの未照射材の電子顕微鏡写真

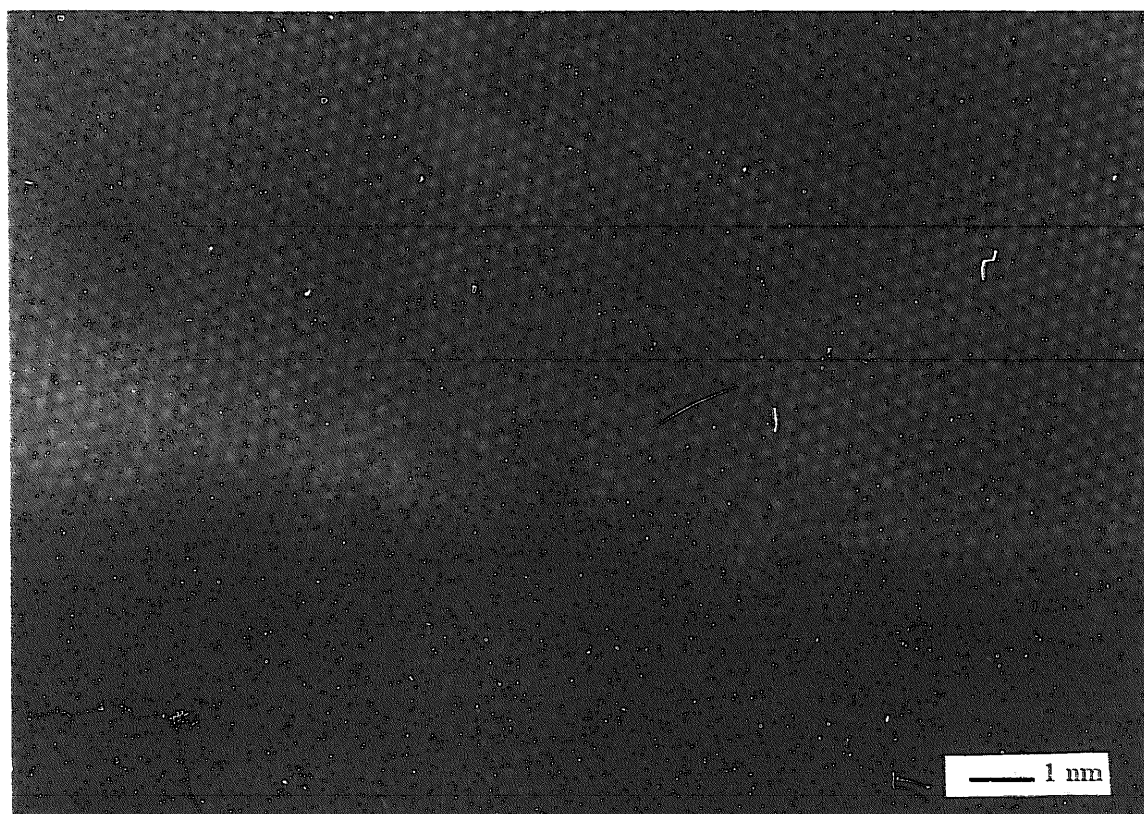


図20 AlNの未照射材の電子顕微鏡写真

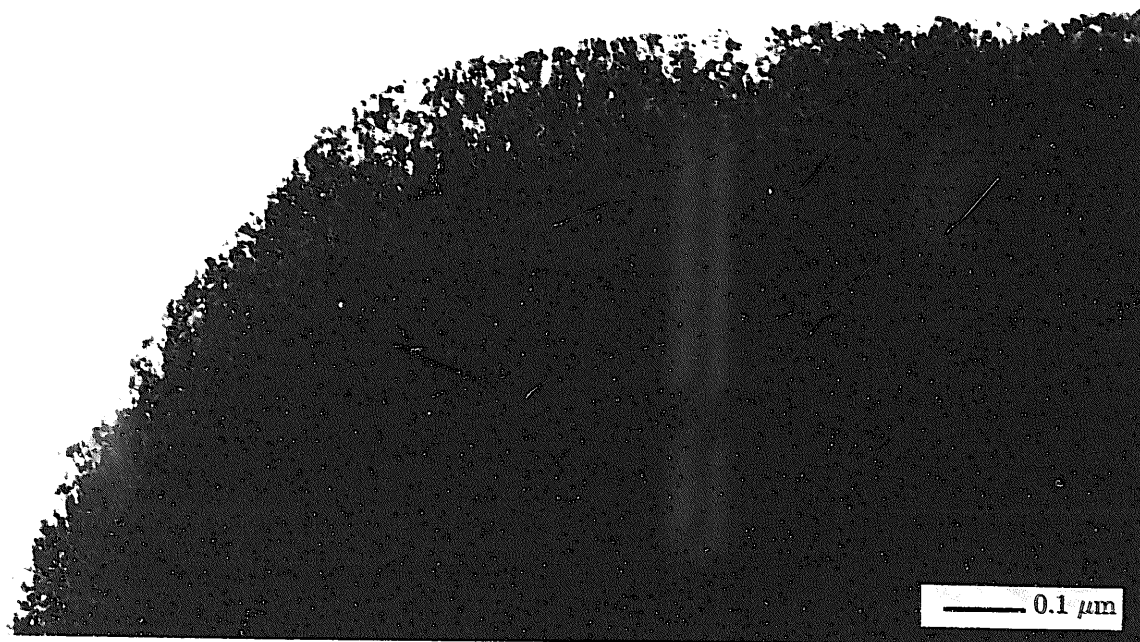


図21 AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

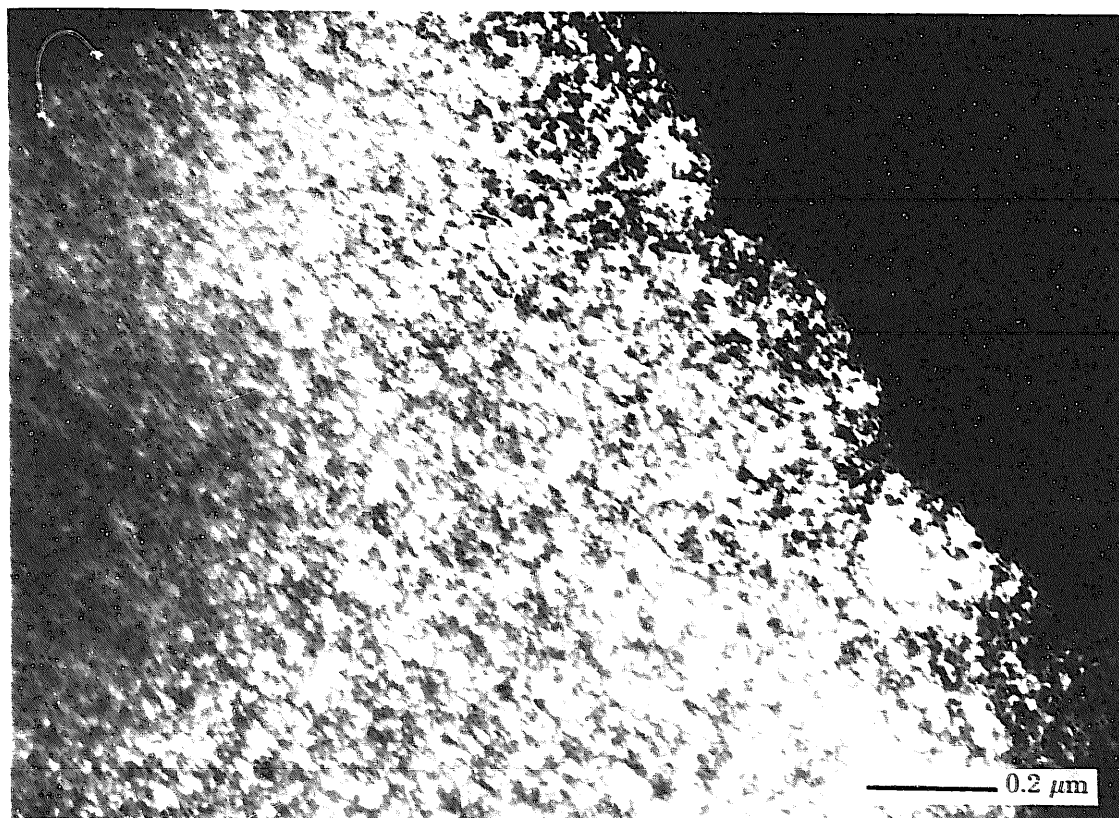


図22 AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

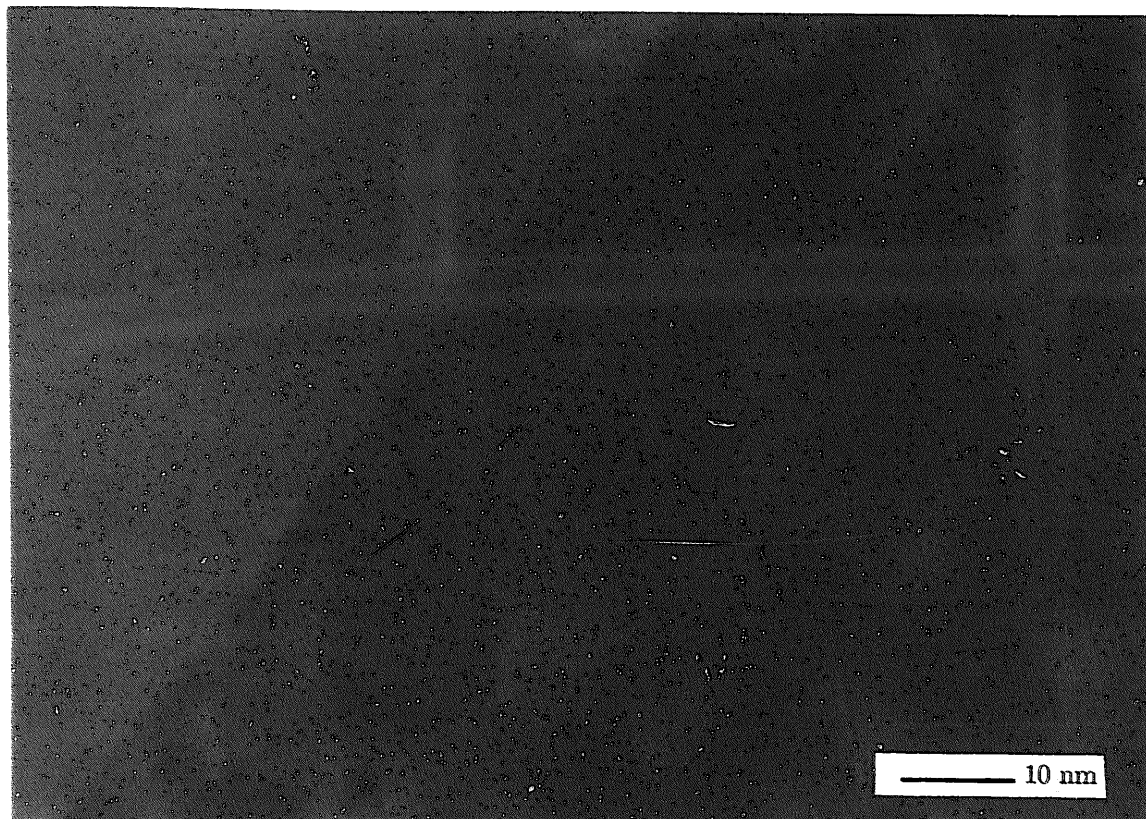


図23 AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

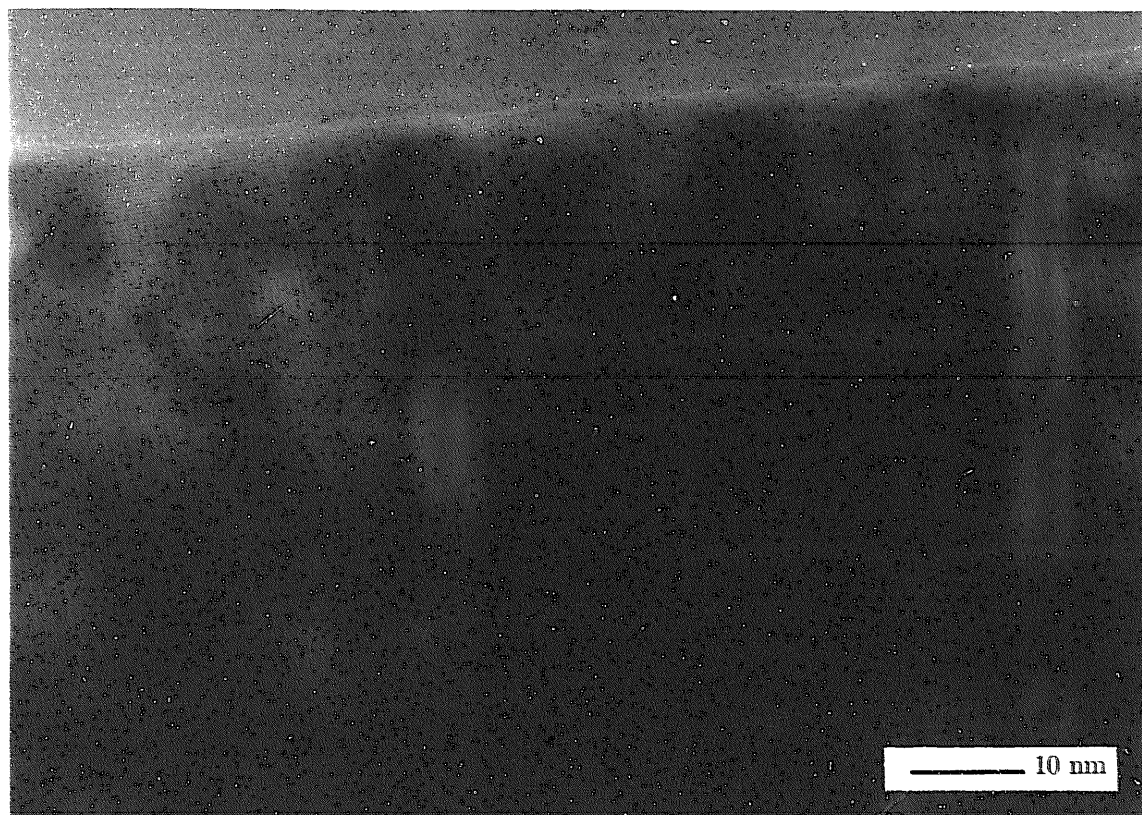


図24 AlNの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

3.2.3 SiC

(1) 未照射材の観察結果

図25-28にSiCの未照射材の電子顕微鏡写真を示す。

図25-28はいずれも比較的低倍率の写真である。SiC粒子内に高密度の積層欠陥が存在することが分かる。 β -SiCの積層欠陥は(111)面に存在する。その他の転位が観察される粒子もある(図25、27)。

(2) $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 520℃照射試料の観察結果

図29-32にSiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

図29-30は比較的低倍率の写真である。(111)面に平行な方向から観察したもので、(111)積層欠陥が直線として観察される。積層欠陥が高密度に存在するが、それと交わる方向にも多数の欠陥によると思われるコントラストが観察される。図31-32は、高分解能の写真である。積層欠陥と交差する方向に、あるいは積層欠陥と平行に、線状のコントラストが観察され、これらは著者らが以前に報告した格子間型転位ループと同様である[5,6]。本試料における転位密度は、より重照射された過去の試料と比較して非常に少ないと考えられる。この転位ループのバーガースベクトルは $1/3[111]$ であり、 $\{111\}$ 面上に存在する。



図25 SiCの未照射材の電子顕微鏡写真



図26 SiCの未照射材の電子顕微鏡写真



図27 SiCの未照射材の電子顕微鏡写真

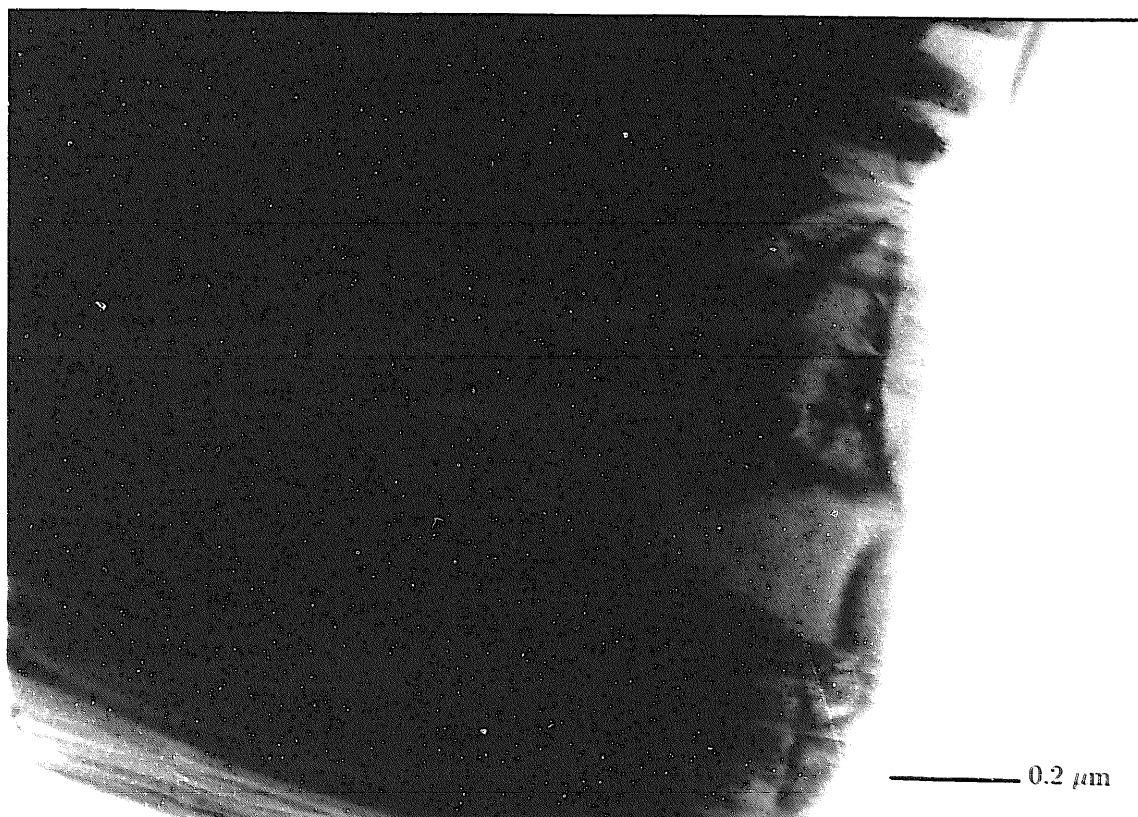


図28 SiCの未照射材の電子顕微鏡写真

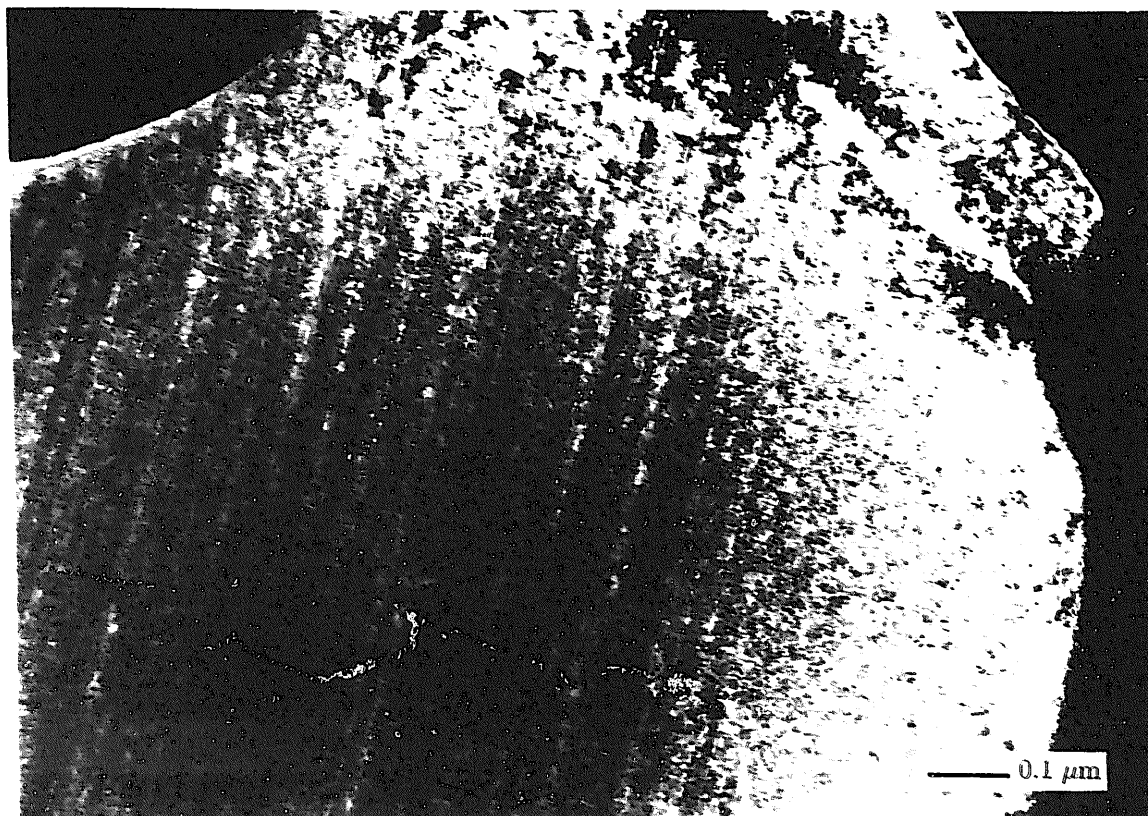


図29 SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

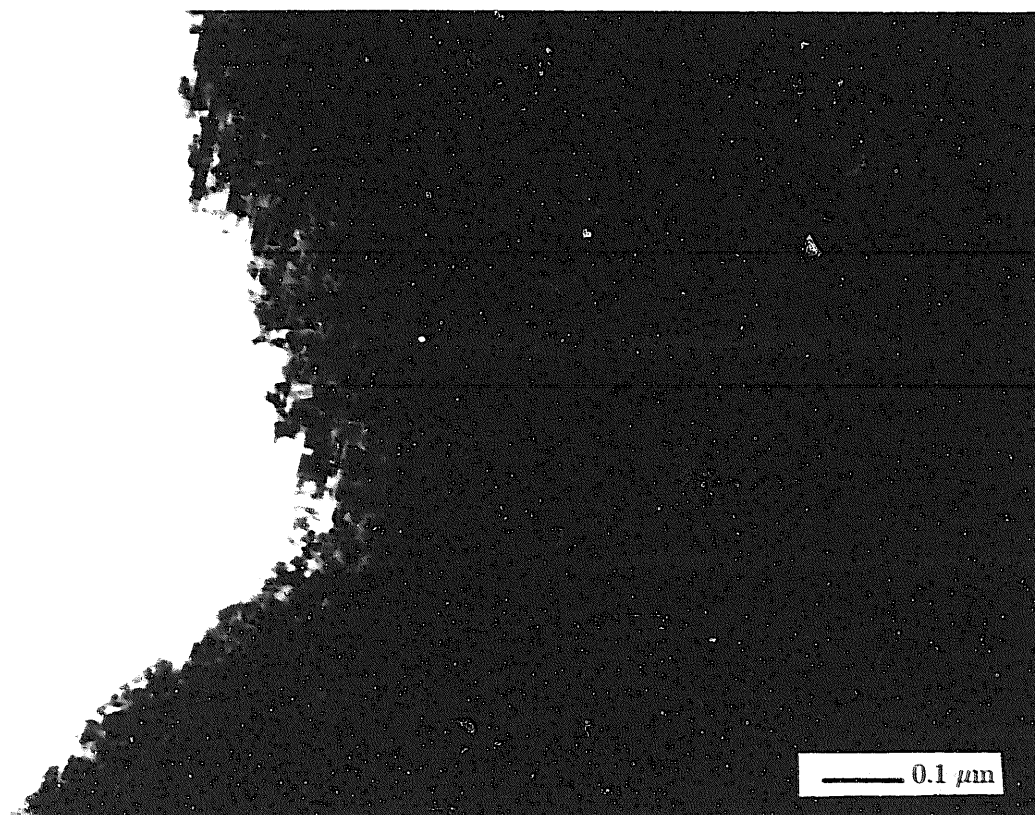


図30 SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

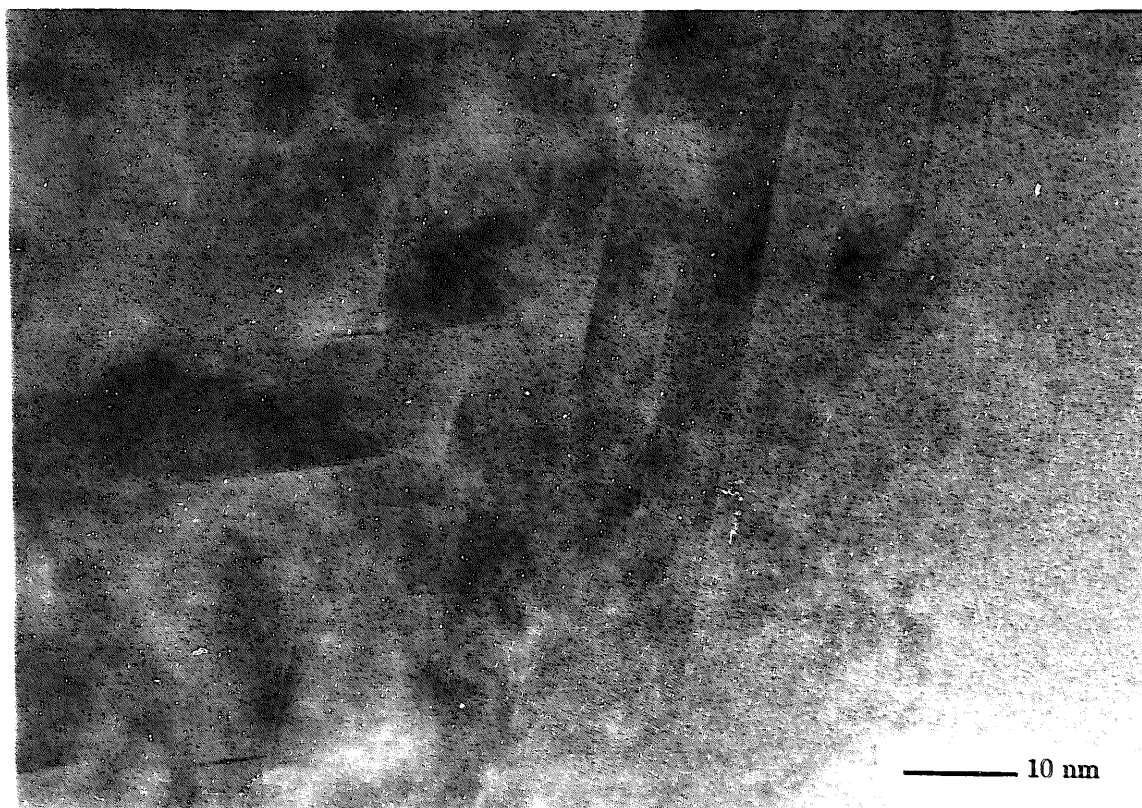


図31 SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

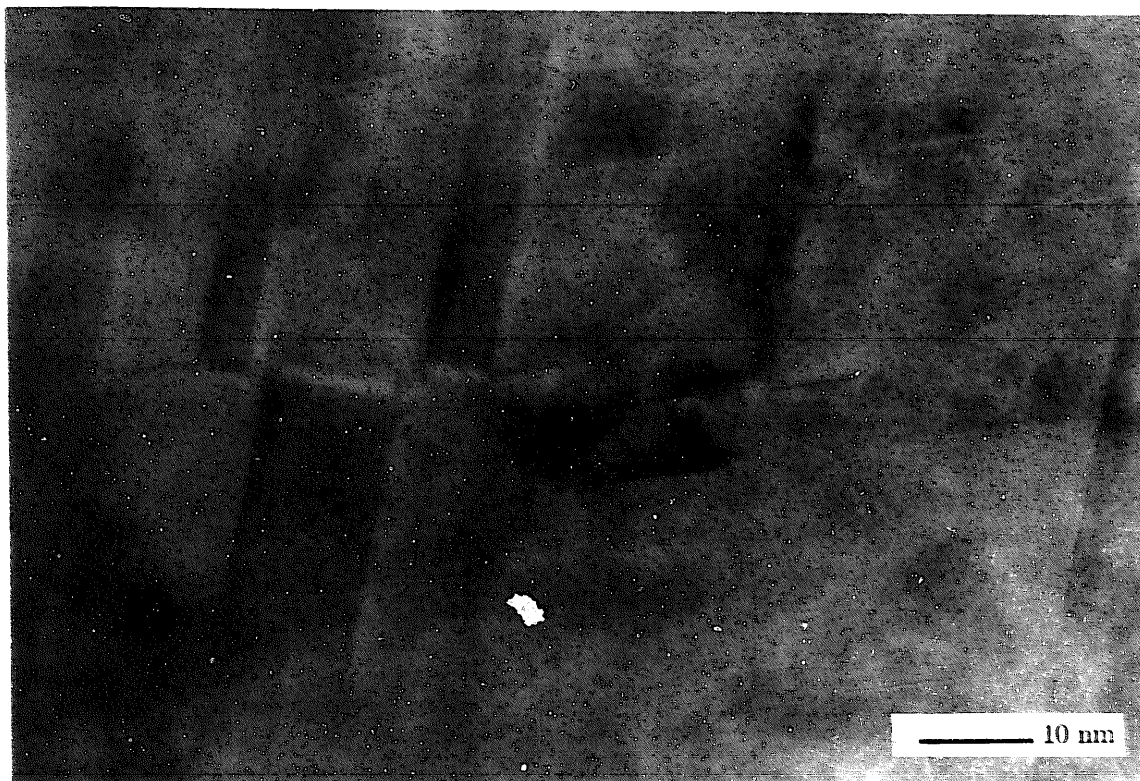


図32 SiCの $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

3.2.4 Si_3N_4

(1) 未照射材の観察結果

図33-36に Si_3N_4 の未照射材の電子顕微鏡写真を示す。

図33-34は、低倍率の写真である。粒子の外形のはっきりした比較的大きな粒子からなること、本研究で用いた他のセラミックスと異なり、かなり多量の粒界相が存在すること、 Si_3N_4 の粒子内には転位はほとんど見られないことが分かる。また、高分解能の観察である図35-36より、方位の異なる2粒子間に極めて薄い粒界相（非晶質と思われる）が存在すること、結晶格子の乱れは無いことがわかる。

(2) $2.8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 、 520°C 照射試料の観察結果

図37-40に Si_3N_4 の $2.8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真を示す。

図37-38は高倍率の像である。これより、ある方向に平行な面に成分と、それから弓状にのびているコントラストが多数観察される。これは照射により導入された欠陥、おそらく転位であると考えられる。現在までに Si_3N_4 の照射欠陥は報告されていないので、現在、解析を進めているところである。図39-40の高分解像は、欠陥と思われる部分の像であるが、像が明瞭ではなく、単純な欠陥ではないようである。ボイドの形成、粒界相の状態についてもさらに検討する必要がある。



図33 Si_3N_4 の未照射材の電子顕微鏡写真

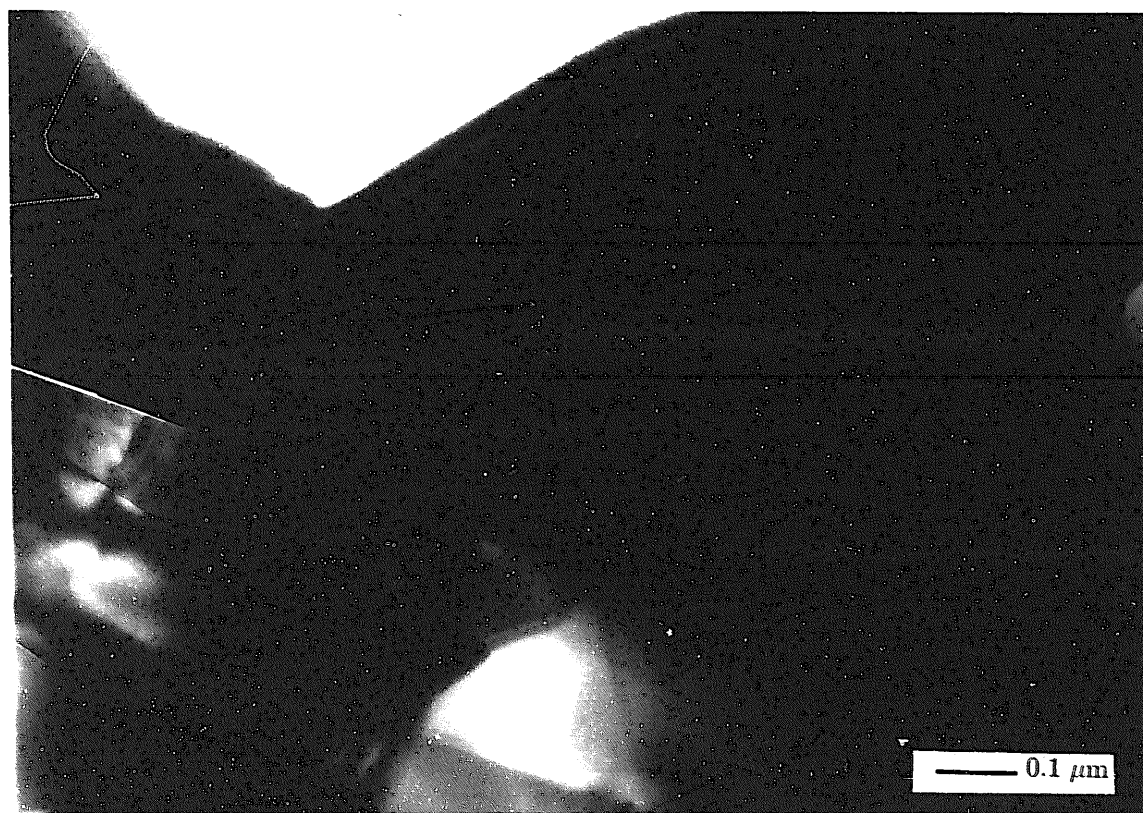


図34 Si_3N_4 の未照射材の電子顕微鏡写真

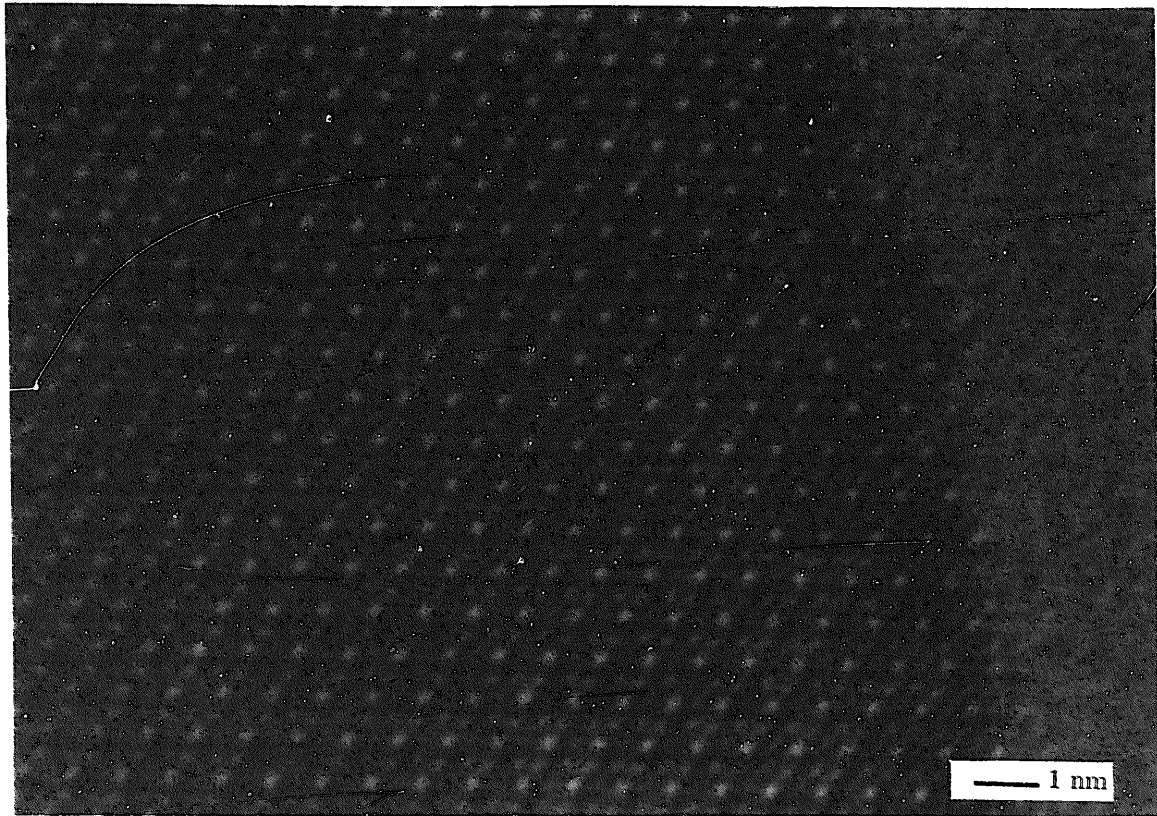


図35 Si₃N₄の未照射材の電子顕微鏡写真

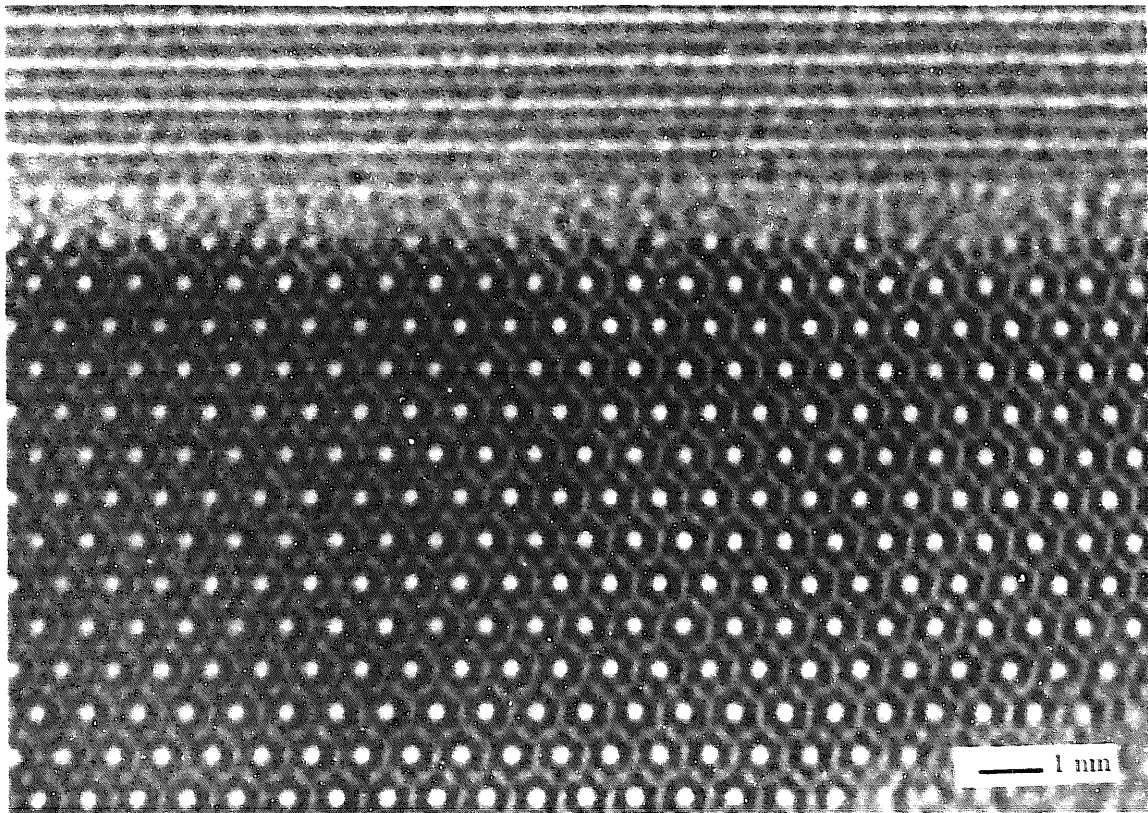


図36 Si₃N₄の未照射材の電子顕微鏡写真

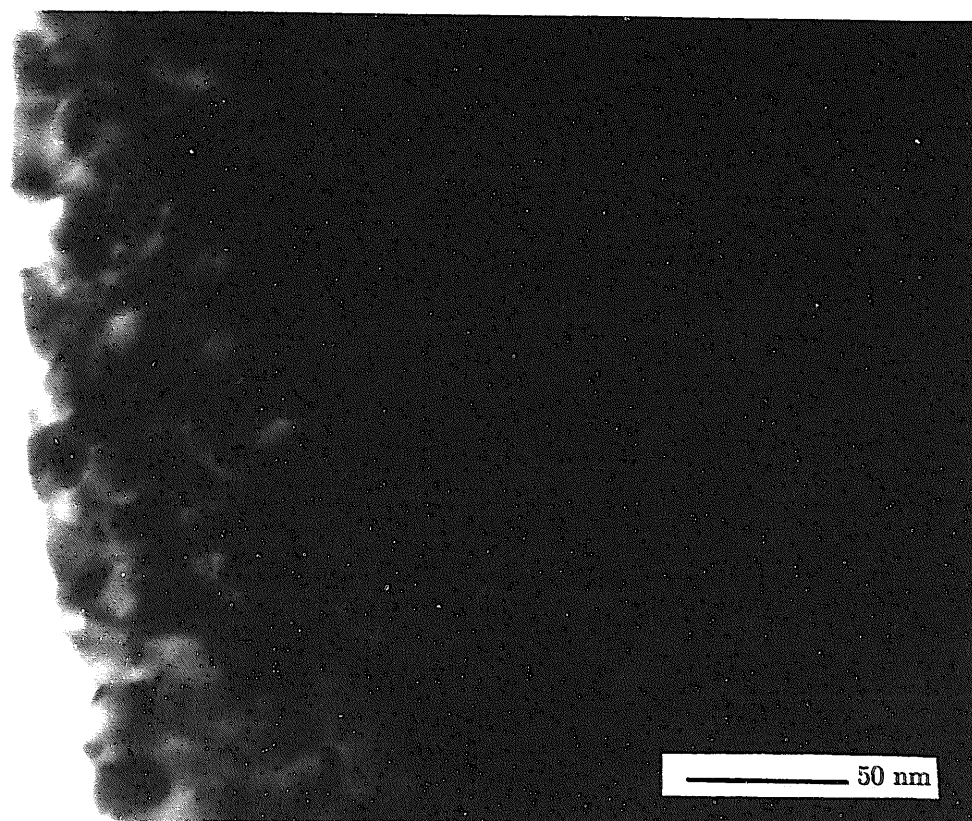


図37 Si_3N_4 の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

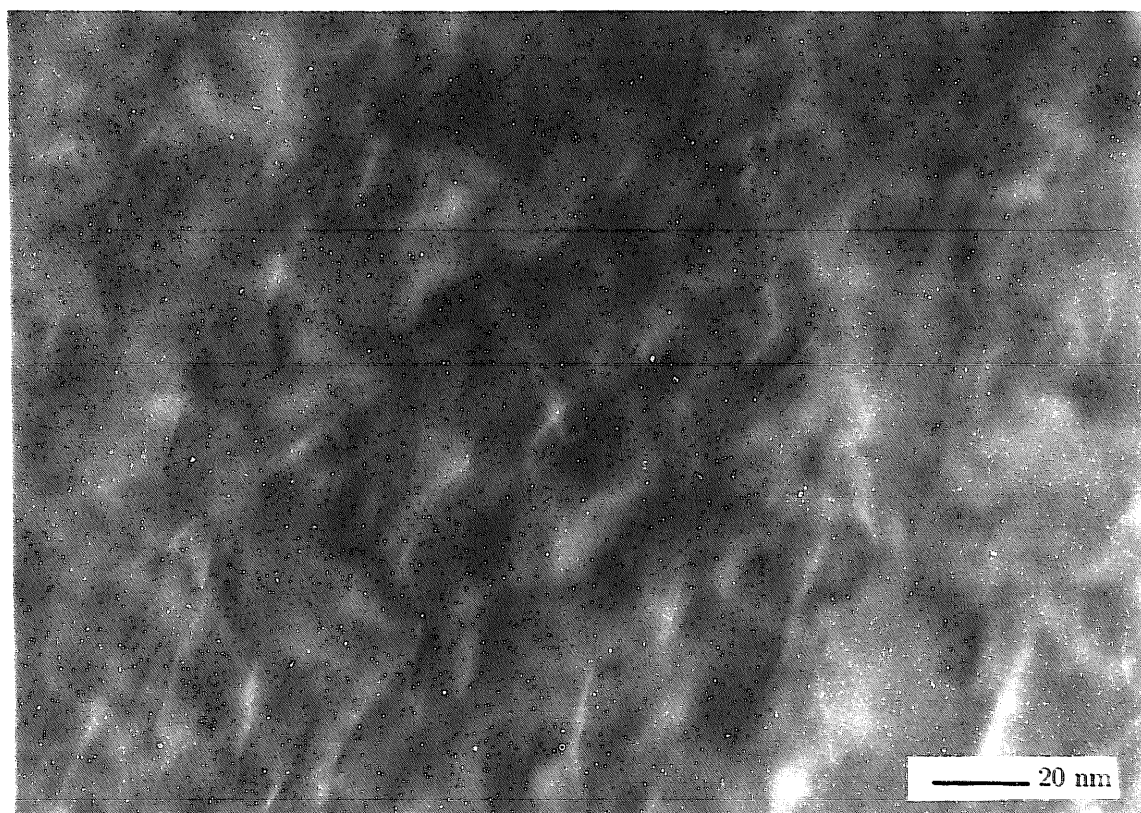


図38 Si_3N_4 の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

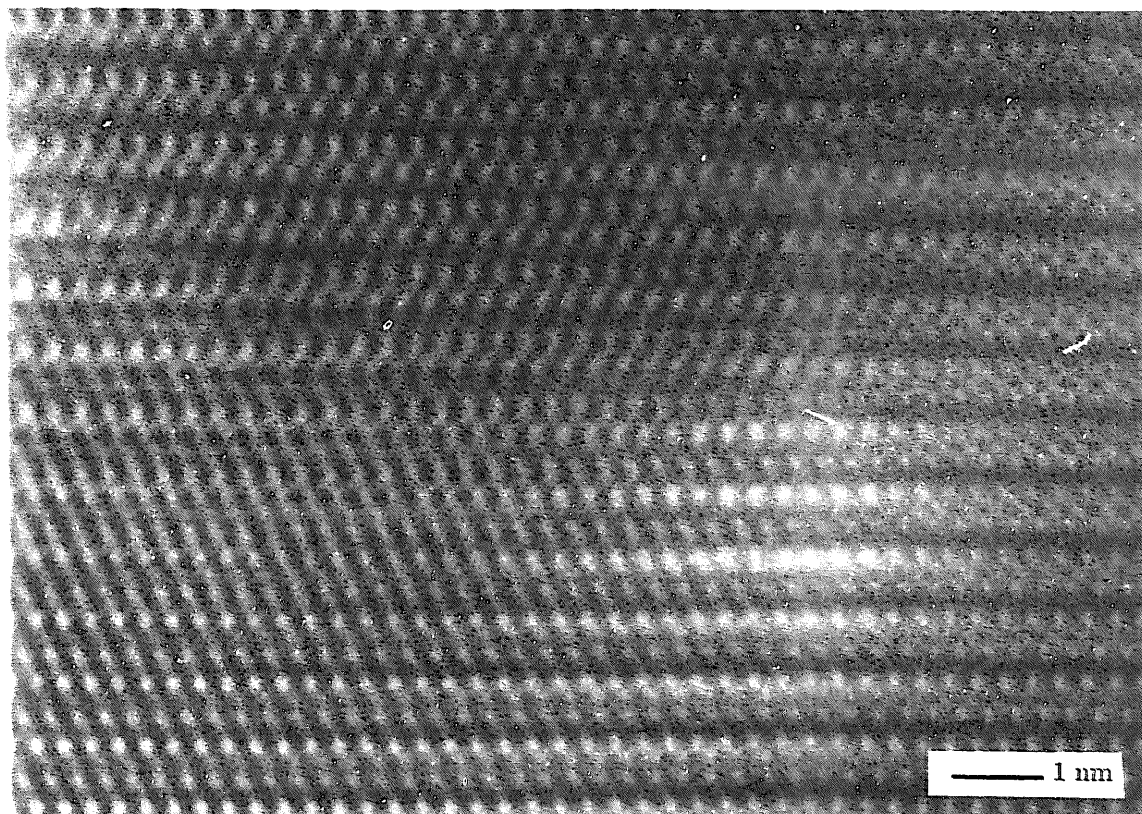


図39 Si₃N₄の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

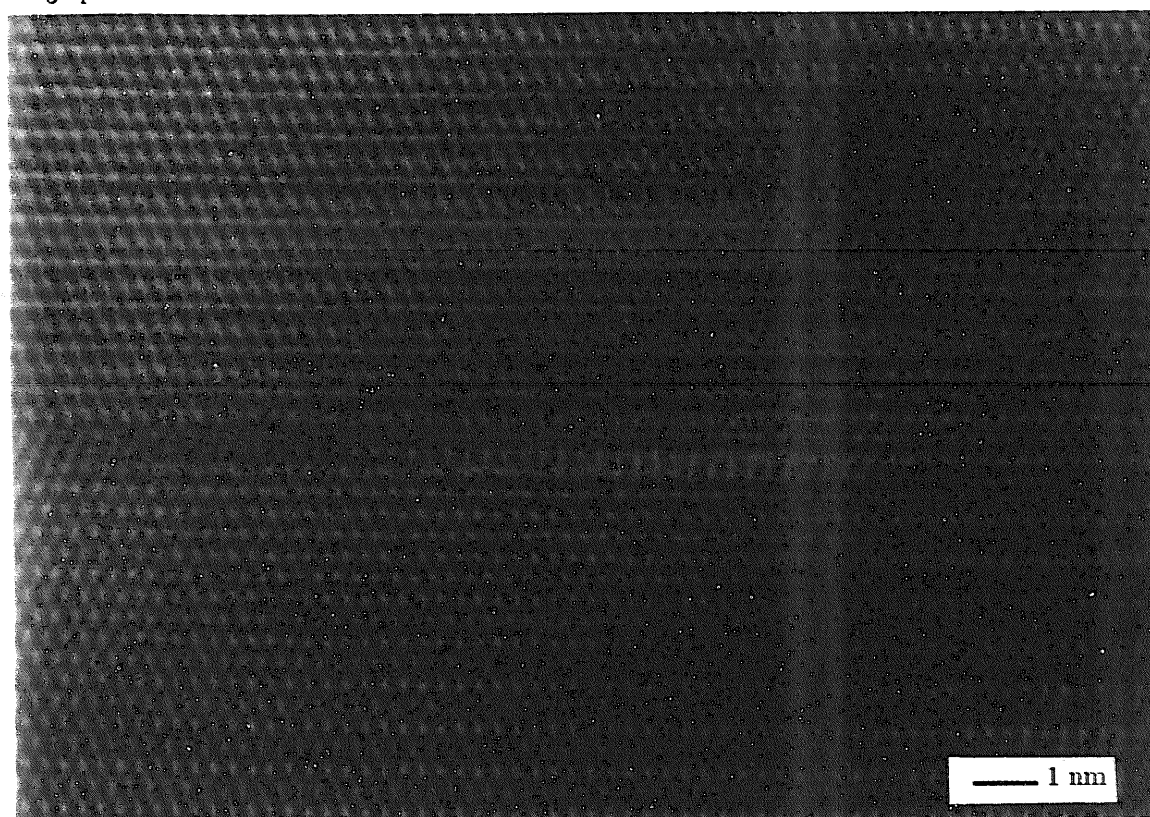


図40 Si₃N₄の $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 照射試料の電子顕微鏡写真

3.3 熱拡散率とその回復挙動

3.3.1 照射による熱拡散率の変化

表4に照射条件と熱拡散率を示す。未照射材を、同一装置で測定した結果も示す。

表4 熱拡散率の測定値

試料	照射量 (n/m ²)	照射温度 (℃)	未照射材の 熱拡散率 (cm ² /s)	照射材の 熱拡散率 (cm ² /s)	変化率 (%)	未照射材の 熱拡散率 (cm ² /s)*
Al ₂ O ₃	1.4x10 ²⁶	394	0.118	0.031	-73.7	0.107
	0.4x10 ²⁶	542	0.118	0.042	-64.4	0.107
SiC	1.4x10 ²⁶	394	0.410	0.049	-88.1	0.418
	0.4x10 ²⁶	542	0.410	0.055	-86.6	0.418
Si ₃ N ₄	1.4x10 ²⁶	394	0.258	0.048	-81.4	0.232
	0.4x10 ²⁶	542	0.258	0.055	-78.7	0.232
AlN	1.4x10 ²⁶	394	0.986	0.026	-97.4	1.198**
	0.4x10 ²⁶	542	0.986	0.040	-95.9	1.198**

*動燃の熱伝導率の報告値から換算 **比熱を0.668(J/g・K)とした。

表4に示すように、中性子照射による熱拡散率の減少は、いずれの材料においても著しい。照射以前に高い値を示したAlNにおいては、特に低下の度合いが大きく、絶対値としてはAl₂O₃に近似した値まで低下していることが注目される。照射後の値は、非酸化物であるSiCおよびSi₃N₄が比較的大きな値であった。また、同一素材で比較すると、照射温度が高い場合の方が、熱拡散率の低下がわずかに少なかった。

未照射材の熱拡散率の測定値は、本実験および動燃での測定によりAlNを除き、よく一致していた。

3.3.2 等時アニールによる熱拡散率の変化

(1) 照射温度394℃、照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の試料の回復挙動

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4$ 試料の等時アニールによる熱拡散率の変化を図41-44に示す。

Al_2O_3 の熱拡散率は700℃付近まで変化せず、それ以上ではアニール温度の上昇に伴い熱拡散率は大きくなって（回復して）いった。1300℃のアニールにより、未照射の値の約75%まで回復した。

AlN の熱拡散率は600℃付近まで変化しなかったが、それ以上でわずかに減少し、さらに、1000℃以上で増加を示した。1300℃のアニールによっても、未照射の値のわずかに9%の値しか示さなかった。

SiC の熱拡散率は、500℃付近まで変化しなかったが、それ以上で徐々に回復を示し、1300℃では、未照射の値の約35%の値を示した。

Si_3N_4 の熱拡散率は、500℃付近まで変化しなかったが、それ以上で徐々に回復を示し、1300℃では、未照射の値の約35%の値を示し、 SiC と類似した変化を示した。

(2) 照射温度542℃、照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の試料の回復挙動

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4$ 試料の等時アニールによる長さ変化を図45-48に示す。

Al_2O_3 の熱拡散率は700℃付近まで変化せず、それ以上ではアニール温度の上昇に伴い熱拡散率は大きくなって（回復して）いった。1300℃のアニールにより、未照射の値の約79%まで回復した。

AlN の熱拡散率は300℃付近まで変化しなかったが、それ以上でわずかに減少し、さらに、1000℃以上で増加を示した。1300℃のアニールによっても、未照射の値のわずかに15%の値しか示さなかった。

SiC の熱拡散率は、600℃付近まで変化しなかったが、それ以上で徐々に回復を示し、1300℃では、未照射の値の約39%の値を示した。

Si_3N_4 の熱拡散率は、500℃付近まで変化しなかったが、それ以上で徐々に回復を示し、1300℃では、未照射の値の約50%の値を示し、 SiC と類似した変化を示した。ただし、1000℃を境に回復速度がやや異なっていた。この温度は、アニールの雰囲気が変わった点であるので、それが何らかの影響をしていることも考えられる。

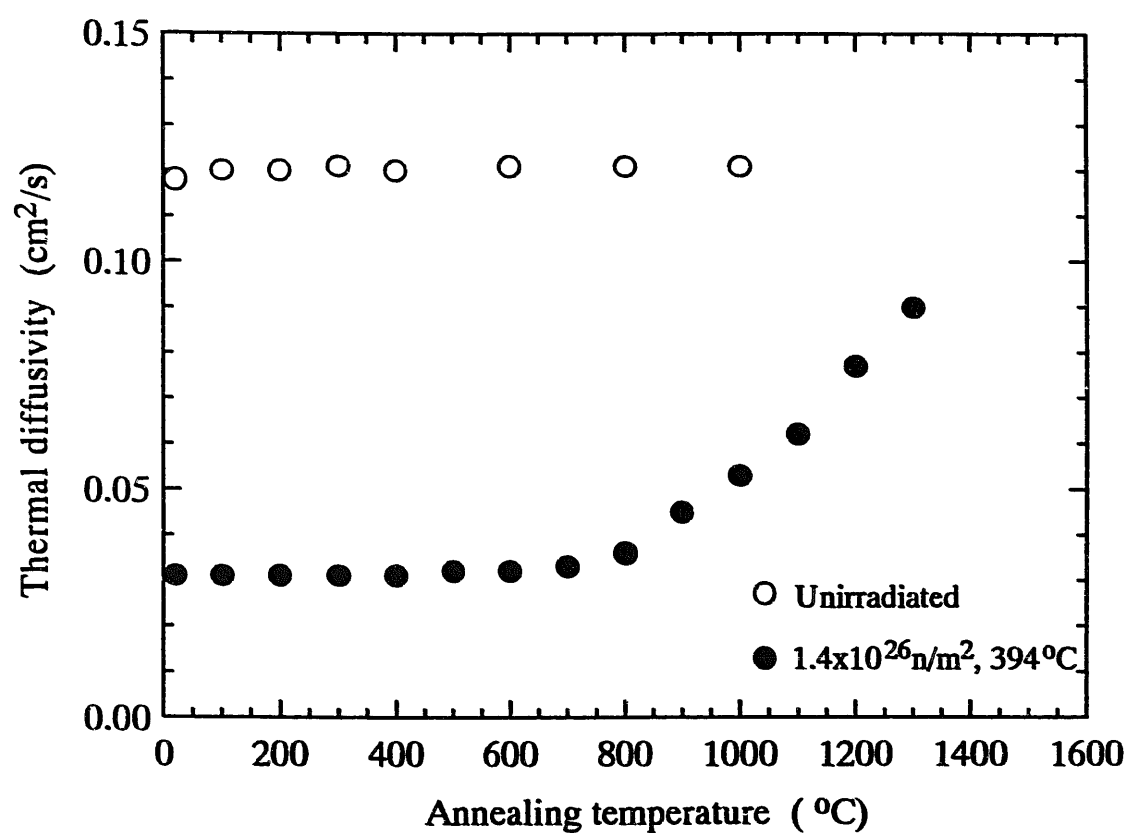


図41 照射温度394°C、照射量 1.4×10^{26} n/m²のAl₂O₃試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

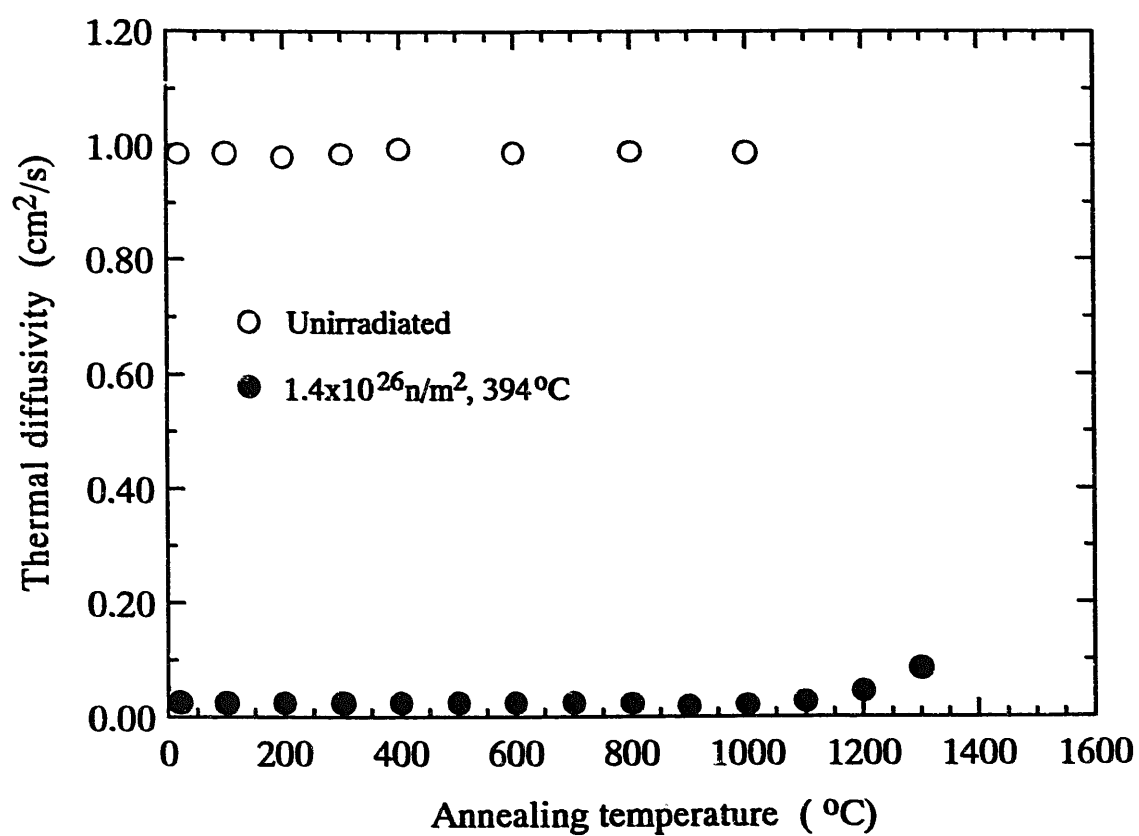


図42 照射温度394°C、照射量 1.4×10^{26} n/m²のAlN試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

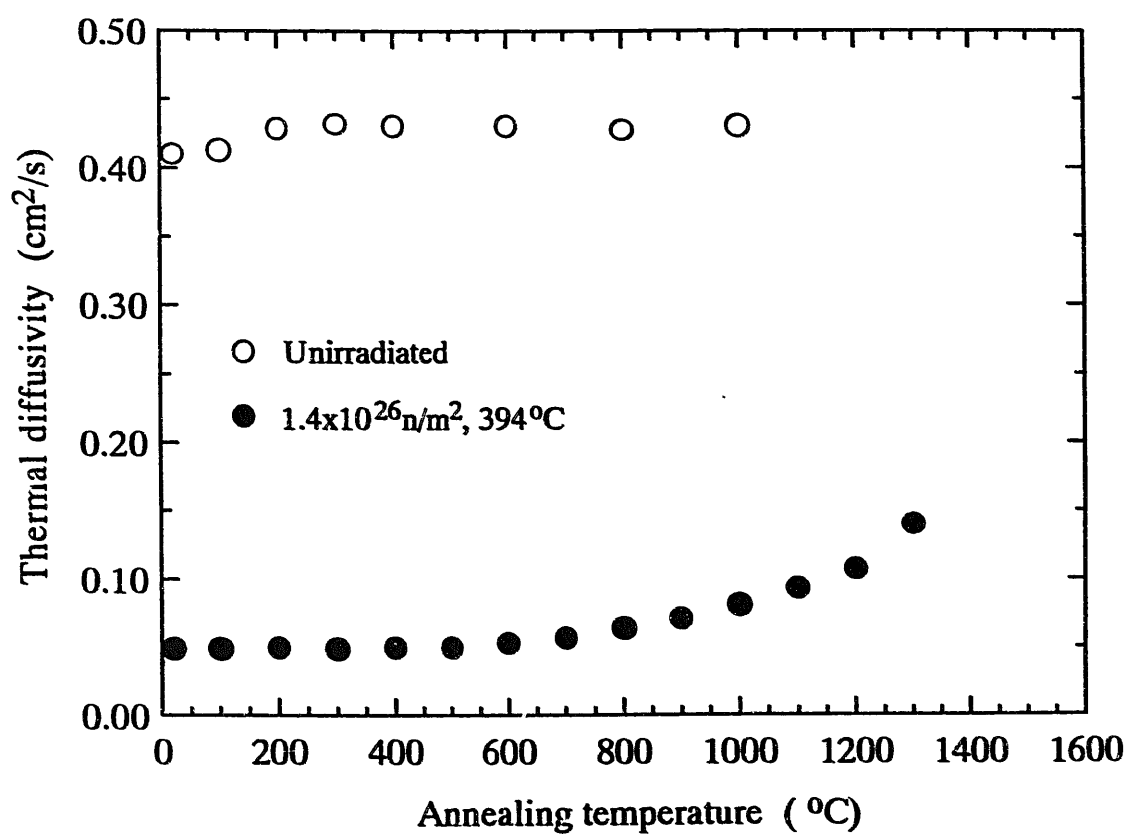


図43 照射温度394°C、照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のSiC試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

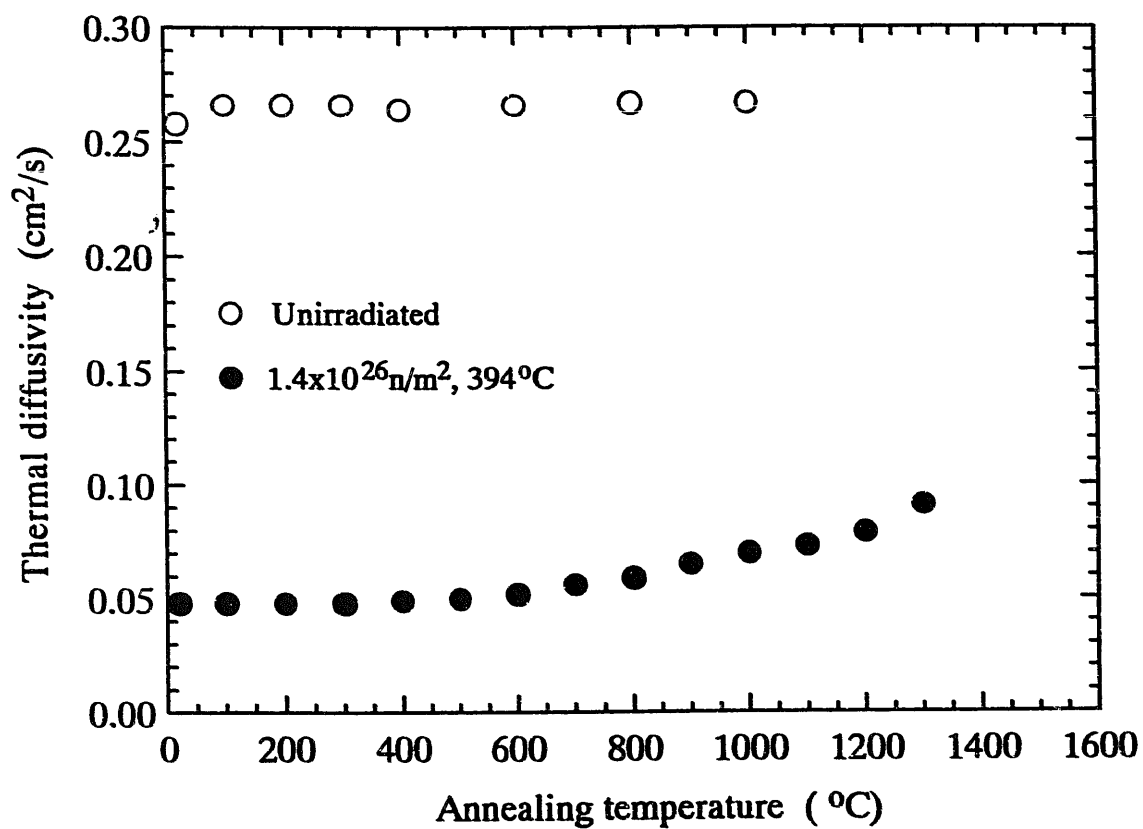


図44 照射温度 394°C 、照射量 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Si_3N_4 試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

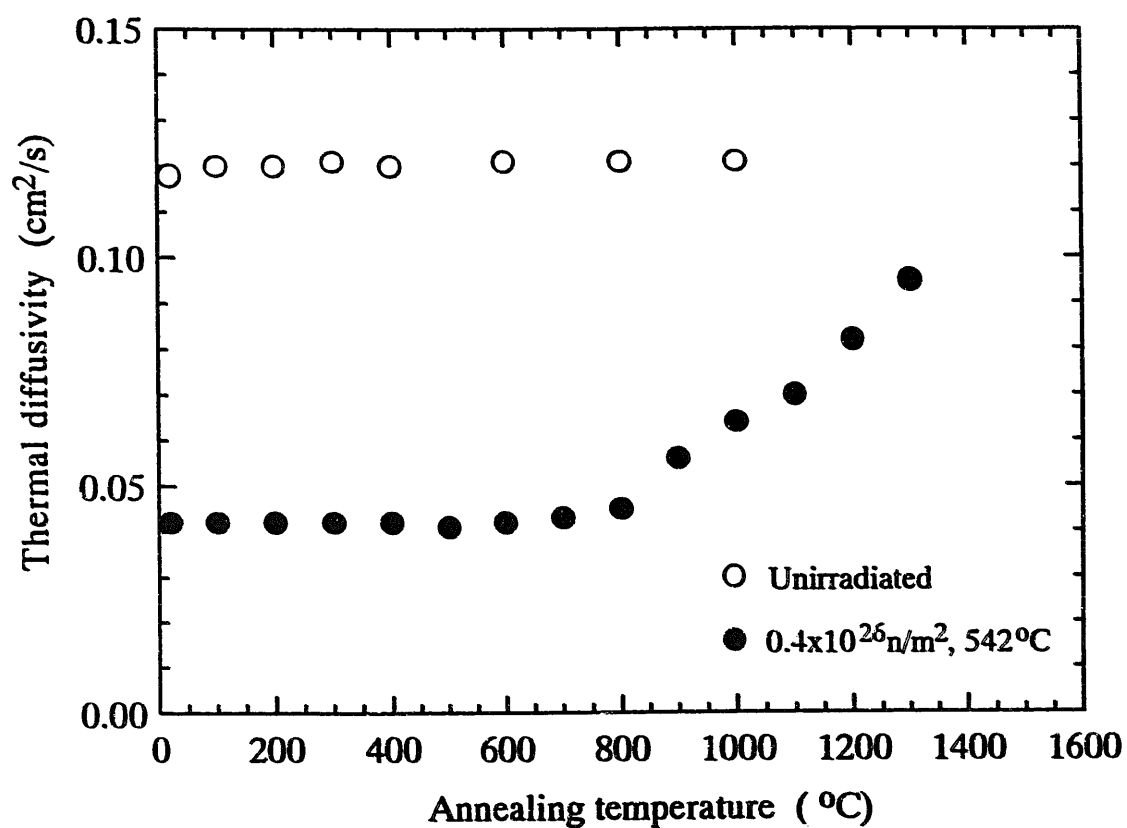


図45 照射温度542°C、照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の Al_2O_3 試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

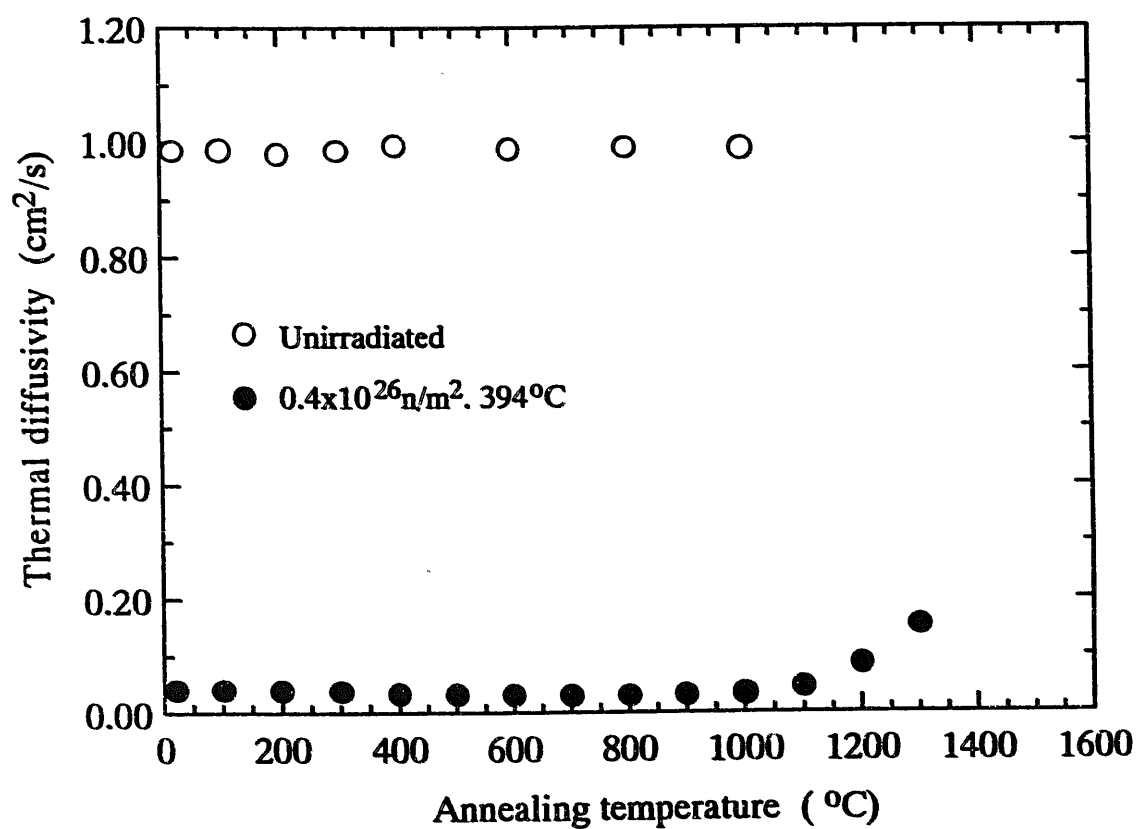


図46 照射温度542 $^{\circ}\text{C}$ 、照射量 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ のAlN試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

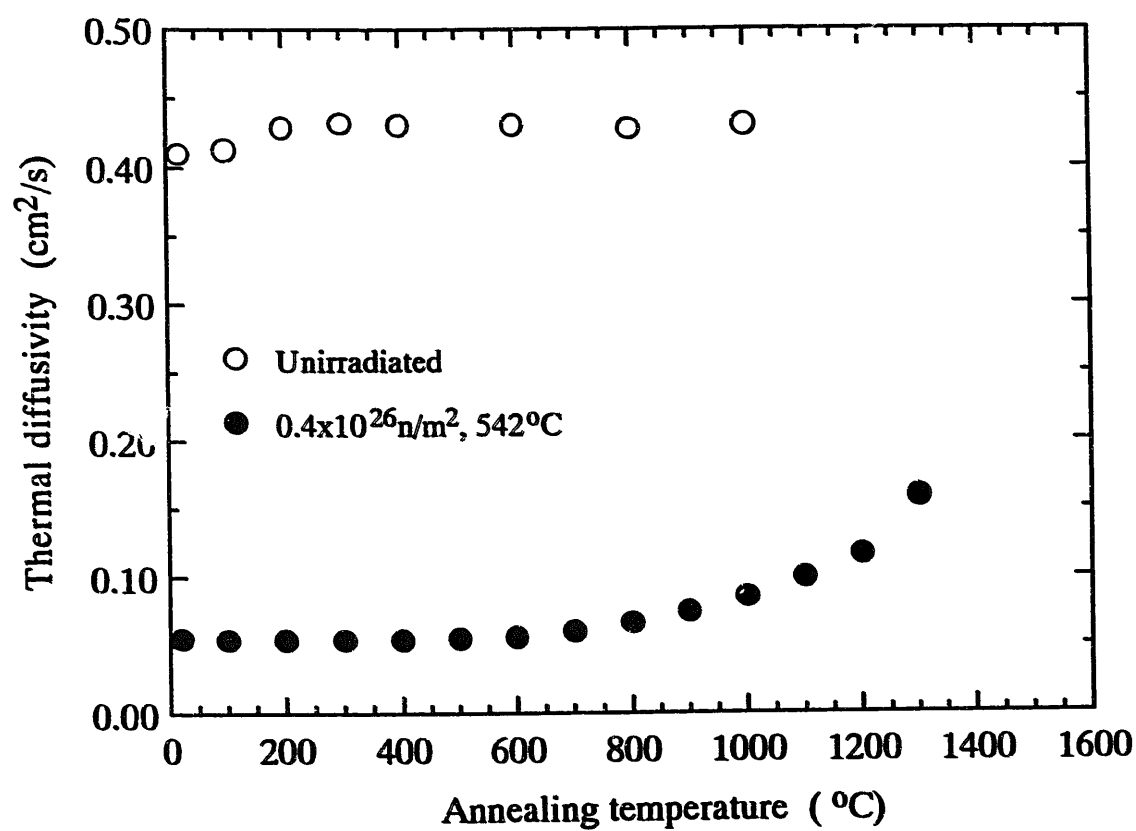


図47 照射温度542℃、照射量0.4 x 10²⁶n/m²のSiC試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

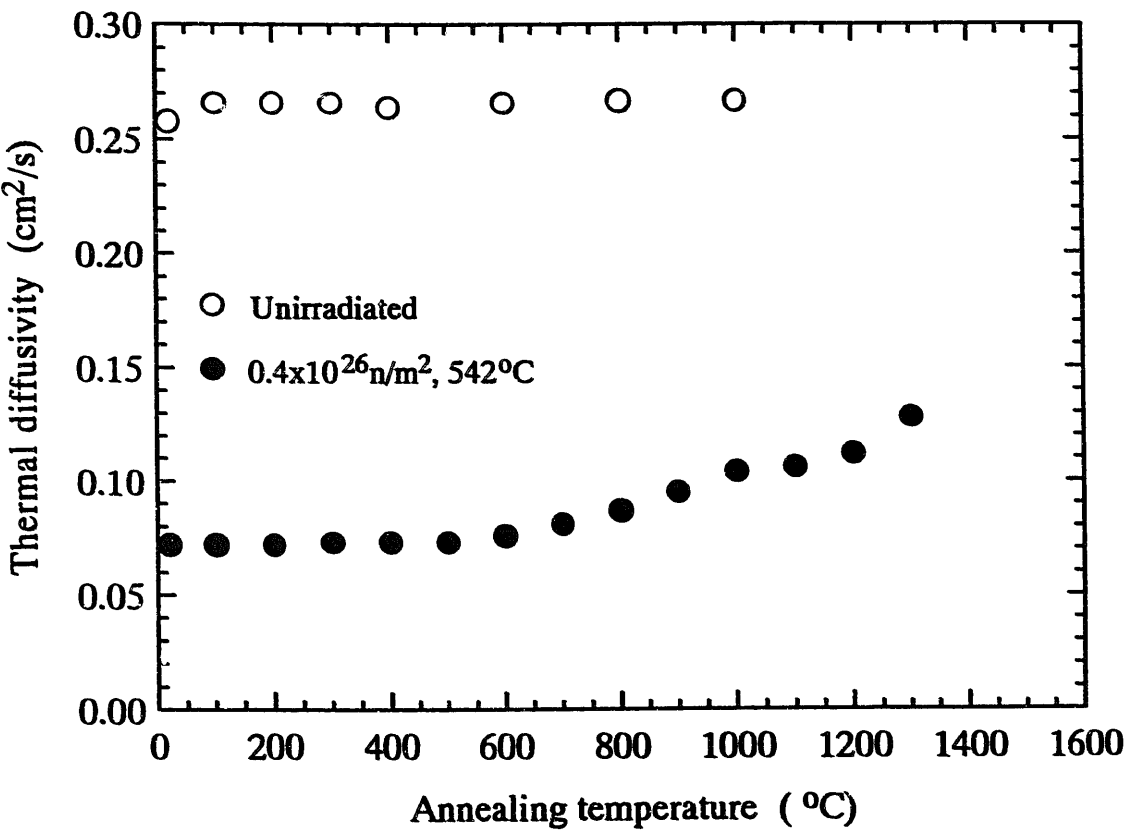


図48 照射温度542℃、照射量0.4 x 10²⁶n/m²のSi₃N₄試料の等時アニールによる熱拡散率の変化

4 考察とまとめ

4.1 4種のセラミックスのスエリングの比較

図49に、 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (482℃) および $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (731℃) の中性子照射をした試料のスエリングの値を比較した。

$2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (482℃) では、アルミナのスエリングが最も大きく1%を越え、ついで炭化ケイ素であり、窒化ケイ素は最も小さかった。窒化アルミニウムは試料が破損していたため、測定値は得られていないが、アルミナと同程度かやや小さいと考えられる。同試料は機械的強度が著しく低下したため、ハンドリングにより破損したと考えられる。

$4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (731℃) でも、各試料間のスエリングの大きさの傾向は $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (482℃) と同様であり、アルミナと窒化アルミニウムが共に大きく、ついで炭化ケイ素、窒化ケイ素の順であった。

両照射条件を比較すると、高温高照射量の試料が全般にスエリングの値が大きく、特にアルミナでそれが顕著だった。通常、セラミックスはボイドスエリングがこれらの温度では起こらないと考えられるので、照射温度が低い方がスエリングが大きいと考えられるが、今回の測定結果はそうにはなっておらず、重照射での特異な挙動があると考えられる。アルミナでは、 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 、500℃照射材に高密度の転位ループと微小なボイドの生成が確認され、AlNでは高密度の転位ループは確認されたものの、ボイドはまだ見つからない。欠陥構造の解析を含め、その原因を海外における報告例も視野に入れて詳細に検討する必要がある。一方、スエリングの比較的小さいSiCとSi₃N₄では、転位ループの形成のみと考えられる。

4.2. 4種のセラミックスのスエリングの回復の比較

図50-51に、等時アニールによる $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (482℃) および $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (731℃) の中性子照射をした試料のスエリングの回復を比較して図示した。

図50より、SiCはほぼ照射温度付近より回復が始まり、1300℃まで単調に減少しているが、Si₃N₄では、回復の開始温度は照射温度付近であるが、1200℃以上でわずかな膨張を示した。Al₂O₃は700℃付近まで変化せずそれ以上では1300℃まで単調に減少した。AlNの挙動は複雑で、300℃付近からわずかに減少を始め、500℃以上で顕著になるが、1000℃付近で一時的な増加を示し、それ以上で急激に収縮した。

図51に、731℃で照射した試料の回復挙動を比較して示す。SiCはほぼ照射温度付近より回復が始まり、1200℃まで単調に減少しているが、1300℃では変化が少なく、回復が飽和しているように観察された。また、図50に示した482℃の照射に比べ、1300℃での回復量は小さかった。Si₃N₄では、回復の開始温度は照射温度付近であるが、482℃の照

射の場合と同様、1200℃以上でわずかな膨張を示した。 Al_2O_3 は800℃付近まで変化せずそれ以上では1300℃まで単調かつ急激に減少した。1300℃での回復量は、482℃の照射の場合に比べ、少なかった。 AlN は900℃付近まで変化がないが、1100℃以上で急激に収縮した。1300℃での回復量は482℃の照射の場合に比べ、少なかった。

4種のセラミックスを比較すると、 Al_2O_3 と AlN の回復には高温を要することが分かる。また、照射温度が高い方が1300℃での回復が相対的に少なかった。これらの変化の原因を明らかにするためには、アニールした試料の微細組織の観察をして欠陥の変化、ボイドの生成の有無、粒界のはく離の有無などを明らかにする必要がある。

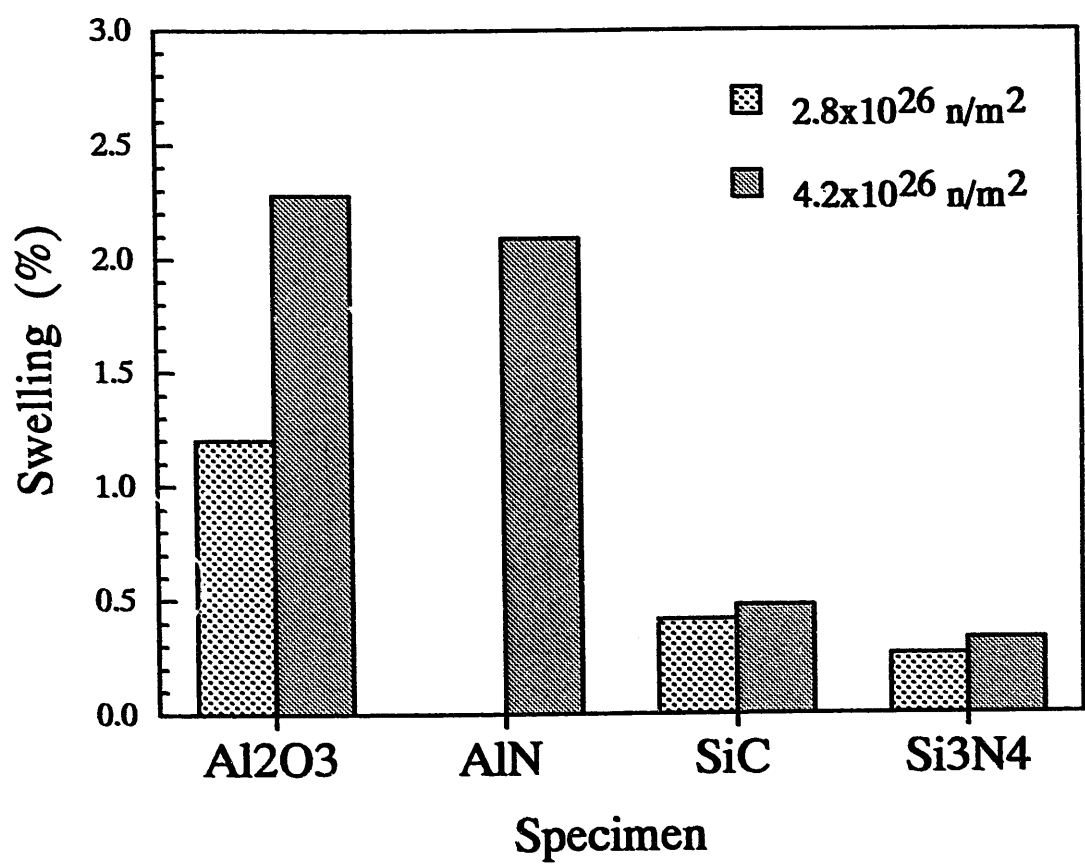


図49 4種のセラミックスのスエリングの比較

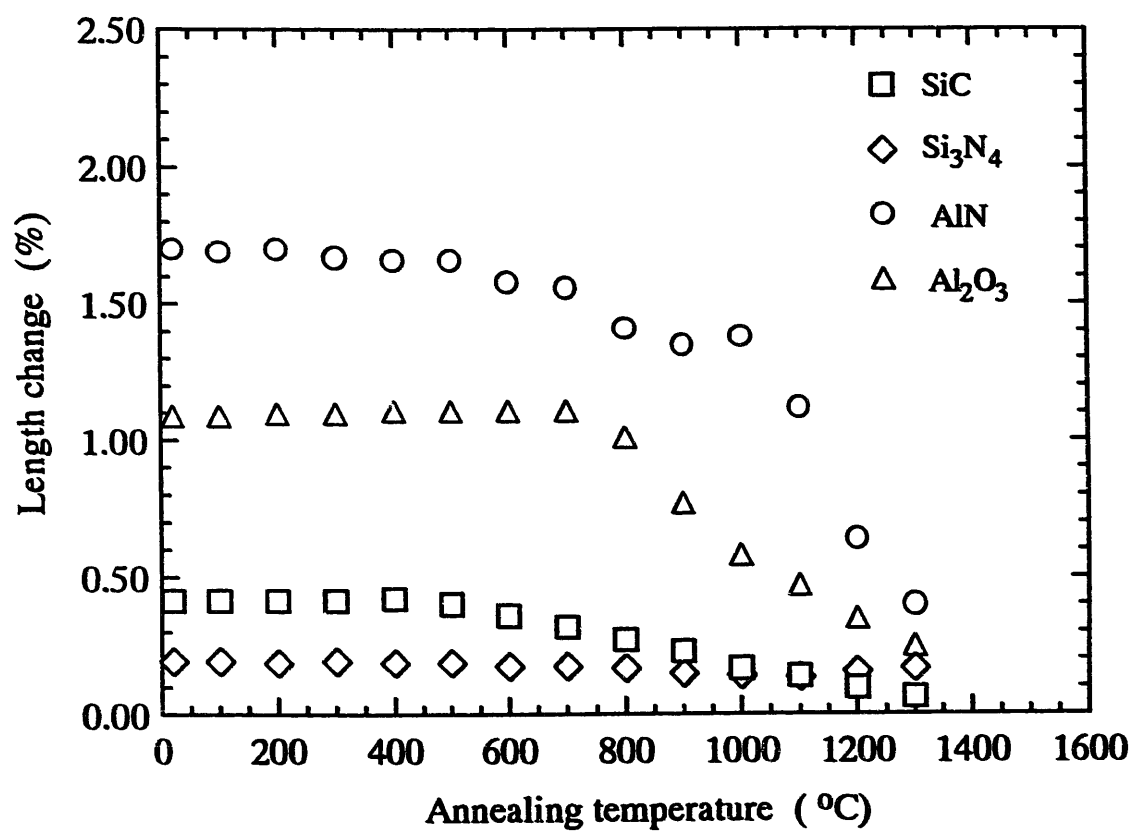


図50 中性子を $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (482°C) 照射した試料の等時アニールによるスエリングの回復の比較 (AlNの照射スエリングは不明のため、1.7と仮定した)

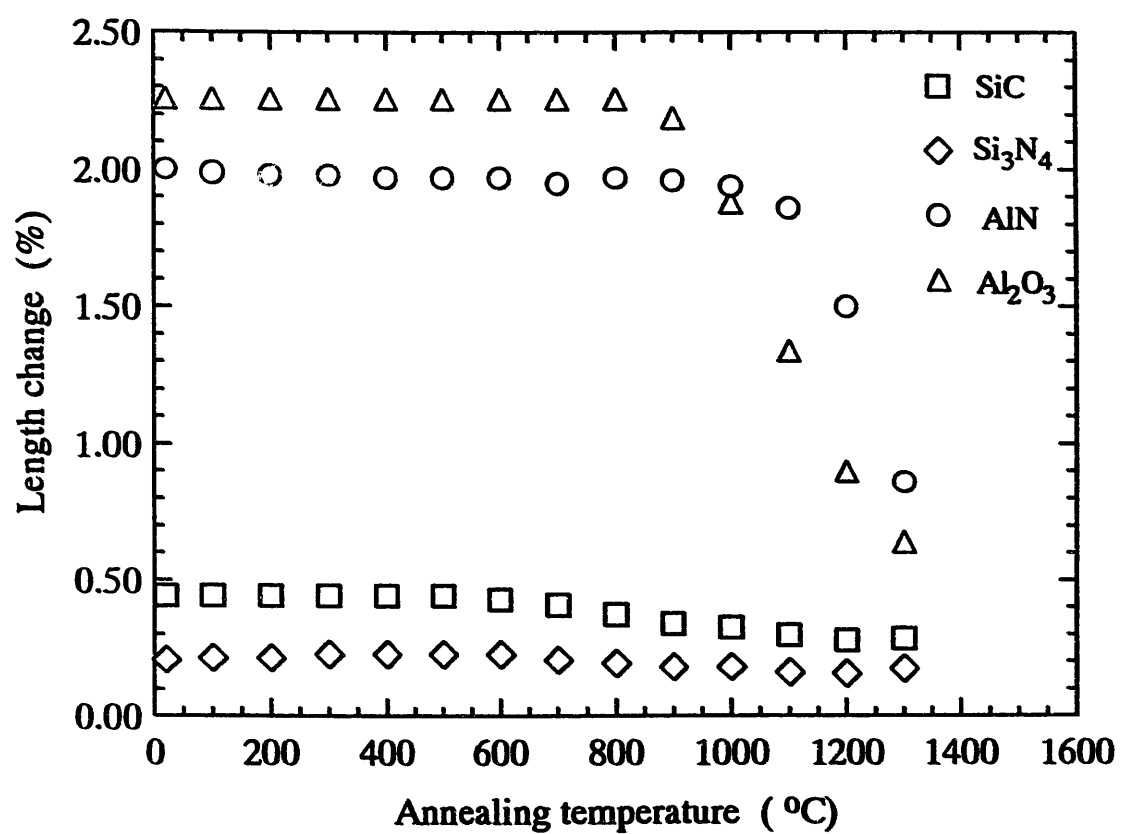


図51 中性子を $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (731°C) 照射した試料の等時アニールによるスエリングの回復の比較

4.3 4種のセラミックスの熱拡散率の比較

図52に $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542℃) および $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (394℃) の中性子を照射した4種のセラミックスの熱拡散率を示す。

いずれの条件においても、熱拡散率の低下の度合いはきわめて大きく、未照射材にみられたセラミックス間の大きな差異が無くなっている。すなわち、未照射材の熱拡散率が高い材料ほど、低下の割合が大きく、結果的には材料の違いがそれほど無くなっており、 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542℃) で $0.04\text{--}0.06 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (394℃) で $0.025\text{--}0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。両照射条件では、照射温度の高い方が照射量も低く、熱拡散率の低下の割合がわずかに少なかった。これは、今のところ温度の効果か照射量の効果かは判断できない。

AlNについてのJMTR照射材では、 $8.3 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ (E>1.0MeV), 100℃及び $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$, 470℃の照射ですでに熱拡散率が $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度に低下することが報告されており[7]、

また $2.8 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, 740℃の高速炉照射で、多結晶アルミナは53%、 Si_3N_4 は53%の減少が報告されている[8]。SiCについては、 $4.3 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ (E>1.0MeV), 650℃の照射で照射前の10%以下まで低下することが報告されている[9]。

4.4 4種のセラミックスの熱拡散率の回復挙動の比較

図53-54に、 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542℃) および $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (394℃) の中性子を照射した4種のセラミックスの等時アニールによる熱拡散率の変化を示す。

図53の、照射温度が542℃の場合、SiCと Si_3N_4 は照射温度付近から熱拡散率は増加を始めるが、 Al_2O_3 は700℃付近まで変化せず、またAlNは逆に300℃付近から減少し始め1000℃以上で増加している。SiCおよびAlNの熱拡散率の増加は1200及び1100℃以上で急激になっている。Al₂O₃の回復は比較的単調である。Si₃N₄は1000℃付近を境に回復が2段になっているように観察される。

図54の照射温度が394℃の場合も、全般には542℃照射と同じ傾向を示したが、絶対値は全般にやや小さかった。照射温度の差異は明確ではなかった。

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

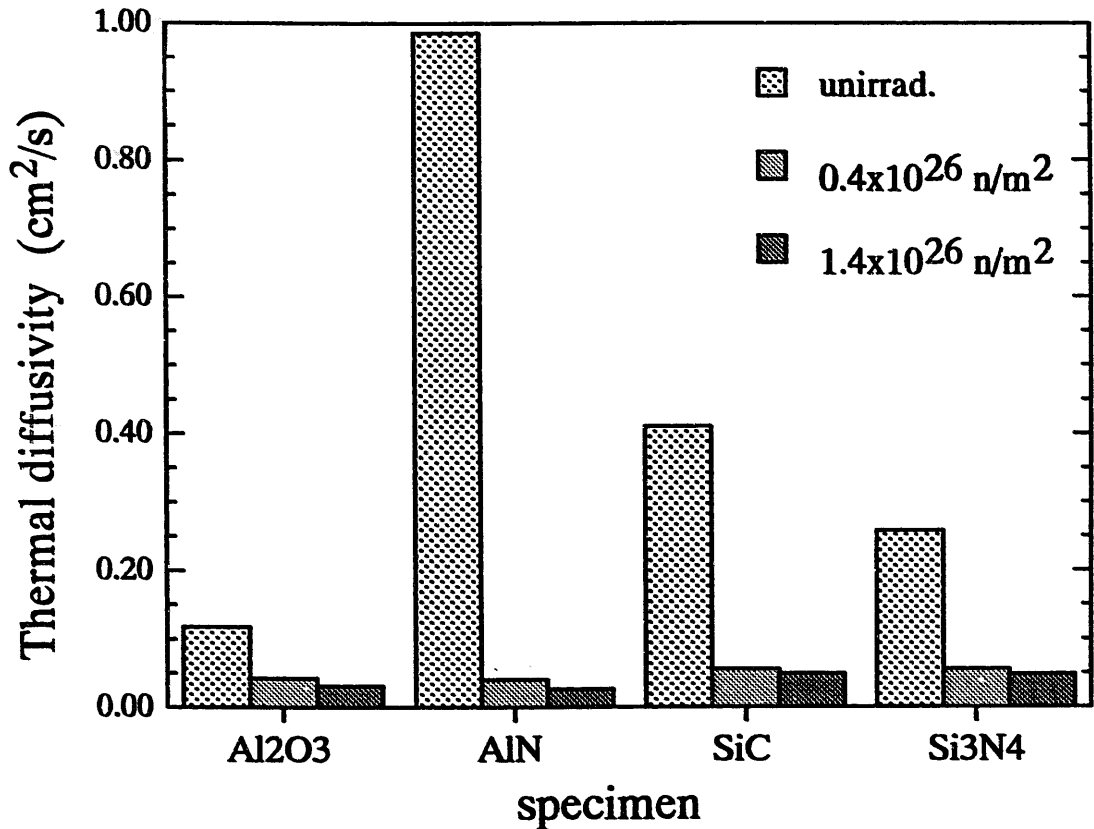


図52 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542℃) および $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (394℃) の中性子を照射した4種のセラミックスの熱拡散率

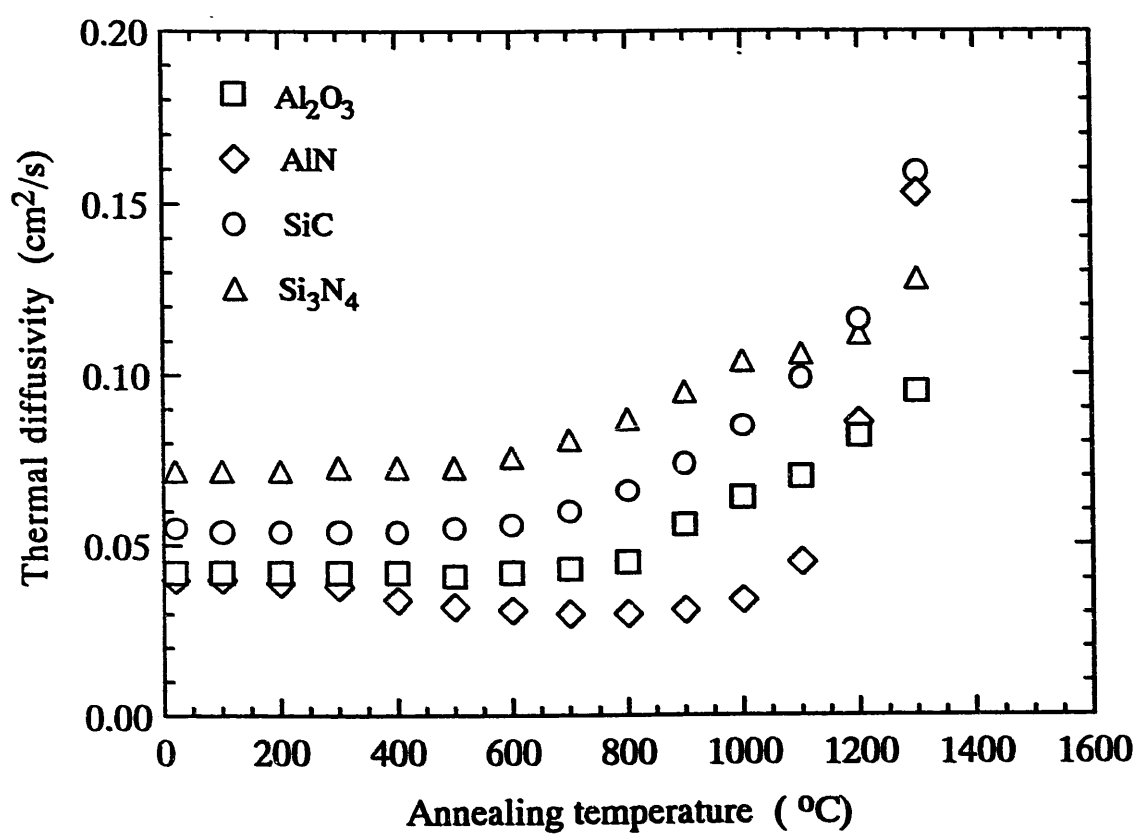


図53 $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ (542°C) の中性子を照射した4種のセラミックスの熱拡散率の等時アニールによる変化

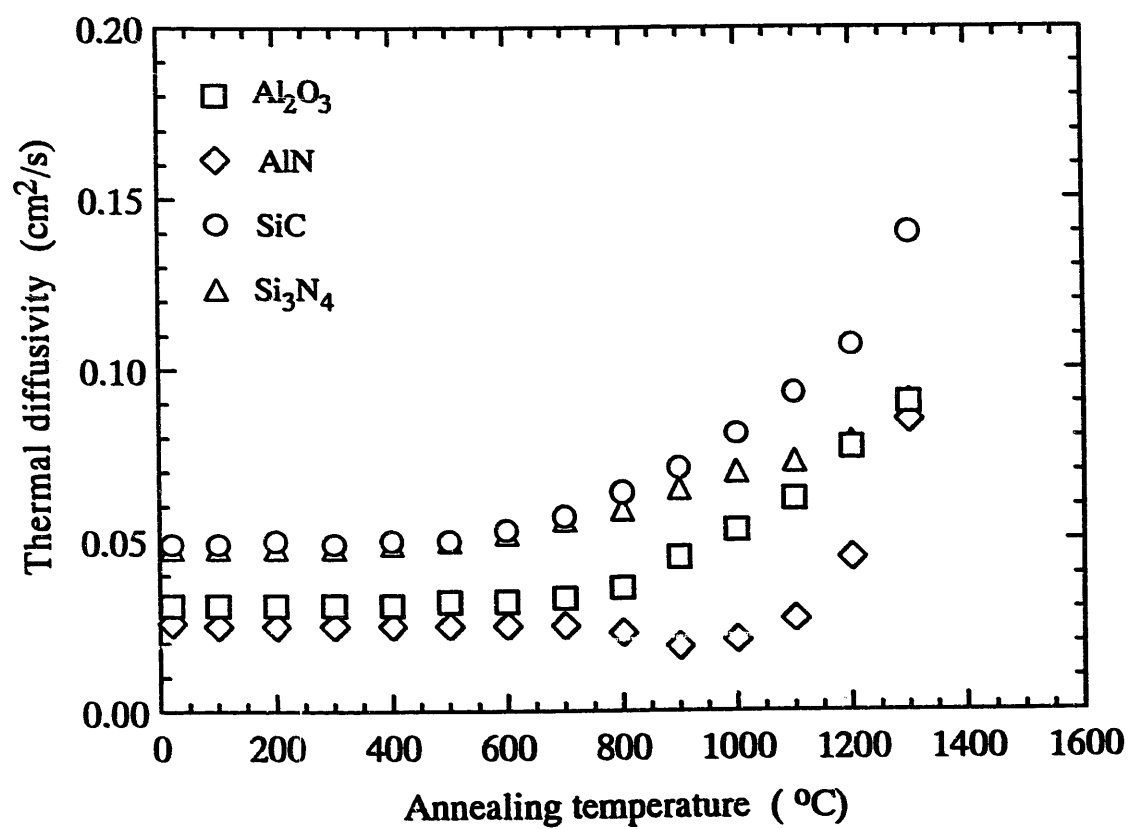


図54 $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2 (394^\circ\text{C})$ の中性子を照射した4種のセラミックスの熱拡散率の等時アニールによる変化

謝辞

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

参考文献

- [1] R. A. Youngman, T. E. Mitchell, F. W. Clinard, Jr., G. F. Hurley, "High dose neutron irradiation damage in alpha alumina", J. Mater. Res., 10, (1991) 2178-2187.
- [2] F. W. Clinard, Jr. And L. W. Hobbs, Physics of Radiation Effects in Crystals, edited by R. A. Johnson and A. N. Orlov, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986), Chap. 7, pp.387-471.
- [3] T. Yano and T. Iseki, "A HREM study of neutron-irradiation-induced dislocations in aluminium nitride", Phil. Mag. Lett., 62, (1990) 83-87.
- [4] T. Yano and T. Iseki, "Swelling and microstructure of AlN irradiated in a fast reactor", J. Nucl. Mater., 203, (1993) 249-254.
- [5] T. Yano and T. Iseki, "High-resolution electron microscopy of neutron-irradiation-induced dislocations in SiC", Phil. Mag. A, 62, (1990) 421-430.
- [6] 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 $1.9 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$ ", J. Nucl. Mater., 253, (1998) 78-86.
- [7] T. Yano and T. Iseki, "Thermal and mechanical properties of neutron-irradiated aluminum nitride", J. Nucl. Mater., 179-181, (1991) 387-390.
- [8] G. F. Hurley and J. M. Bunch, "Swelling and thermal diffusivity changes in neutron-irradiated ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 59, (1980) 456-458.
- [9] 矢野豊彦、"セラミックスの構造特性と其中性子照射効果"、まてりあ、33, (1994) 1369-1376.

付表：試料測定データ一覧

Table 1. Change in thermal diffusivity of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ induced by neutron irradiation.

Table 2. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of SiC irradiated to a fluence of $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 394°C(T72) and $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 542°C(T73).

Table 3. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 394°C(T72) and $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 542°C(T73).

Table 4. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of AlN irradiated to a fluence of $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 394°C(T72) and $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 542°C(T73).

Table 5. Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of Al₂O₃ irradiated to a fluence of $1.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 394°C(T72) and $0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 542°C(T73).

Table 6. Swelling of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ irradiated to a fluence of $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 482°C(T61) and $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 731°C(T65).

Table 7. Change in macroscopic length against isochronal temperature of SiC irradiated to a fluence of $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 482°C(T61) and $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 731°C(T65).

Table 8. Change in macroscopic length against isochronal temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 482°C(T61) and $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 731°C(T65).

Table 9. Change in macroscopic length against isochronal temperature of AlN irradiated to a fluence of $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 482°C(T61) and $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 731°C(T65).

Table 10. Change in macroscopic length against isochronal temperature of Al₂O₃ irradiated to a fluence of $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 482°C(T61) and $4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 731°C(T65).

Table 1 Change in thermal diffusivity of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ induced by neutron irradiation.

Sample	Fluence (10 ²⁶ n/m ²)	Irradiation temperature (°C)	Thermal diffusivity (cm ² /s)	Change (%)
SiC(Unirradiated)	-	-	0.410	-
T72C3	1.4	394	0.049	-88.0
T72C4	1.4	394	0.048	-88.3
T73C5	0.4	542	0.055	-86.6
T73C6	0.4	542	0.056	-86.3
Si ₃ N ₄ (Unirradiated)	-	-	0.250	-
T72N3	1.4	394	0.048	-80.8
T72N4	1.4	394	0.048	-80.8
T73N5	0.4	542	0.072	-71.2
T73N6	0.4	542	0.072	-71.2
AlN(Unirradiated)	-	-	0.991	-
T72AN3	1.4	394	0.026	-97.4
T72AN4	1.4	394	0.019	-98.1
T73AN5	0.4	542	0.040	-96.0
T73AN6	0.4	542	0.044	-95.6
Al ₂ O ₃ (Unirradiated)	-	-	0.118	-
T723	1.4	394	0.031	-73.7
T724	1.4	394	0.031	-73.7
T735	0.4	542	0.042	-64.4
T736	0.4	542	0.041	-65.3

Table 2 Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of SiC irradiated to a fluence of $1.4 \times E+26$ n/m² at 394°C (T72) and $0.4 \times E+26$ n/m² at 542°C (T73).

Annealing Temp. (°C)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)		
	Unirradiate	T72C3	T73C5
no annealing	0.410	0.049	0.055
100	0.413	0.049	0.054
200	0.429	0.050	0.054
300	0.432	0.049	0.054
400	0.431	0.050	0.054
500		0.050	0.055
600	0.431	0.053	0.056
700		0.057	0.060
800	0.428	0.064	0.066
900		0.071	0.074
1000	0.431	0.081	0.085
1100		0.093	0.099
1200		0.107	0.116
1300		0.140	0.159

Table 3 Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of $1.4 \times E+26$ n/m² at 394 °C(T72) and $0.4 \times E+26$ n/m² at 542 °C(T73).

Annealing Temp. (°C)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)		
	Unirradiate	T72N3	T73N5
no annealing	0.258	0.048	0.072
100	0.266	0.048	0.072
200	0.266	0.048	0.072
300	0.266	0.048	0.073
400	0.264	0.049	0.073
500		0.050	0.073
600	0.266	0.052	0.076
700		0.056	0.081
800	0.267	0.059	0.087
900		0.065	0.095
1000	0.267	0.070	0.104
1100		0.073	0.106
1200		0.079	0.112
1300		0.091	0.128

Table 4 Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of AlN irradiated to a fluence of $1.4 \times E+26$ n/m² at 394 °C (T72) and $0.4 \times E+26$ n/m² at 542 °C (T73).

Annealing Temp. (°C)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)		
	Unirradiate	T72AN3	T73AN5
no annealing	0.986	0.026	0.040
100	0.988	0.025	0.040
200	0.981	0.025	0.039
300	0.986	0.025	0.038
400	0.995	0.025	0.034
500		0.025	0.032
600	0.989	0.025	0.031
700		0.025	0.030
800	0.991	0.023	0.030
900		0.019	0.031
1000	0.989	0.021	0.034
1100		0.027	0.045
1200		0.045	0.086
1300		0.085	0.153

Table 5 Thermal diffusivity against isochronal annealing temperature of Al₂O₃ irradiated to a fluence of $1.4 \times E+26$ n/m² at 394 °C(T72) and $0.4 \times E+26$ n/m² at 542 °C(T73).

Annealing Temp. (°C)	Thermal Diffusivity (cm ² /s)		
	Unirradiate	T72 3	T73 5
no annealing	0.118	0.031	0.042
100	0.120	0.031	0.042
200	0.120	0.031	0.042
300	0.121	0.031	0.042
400	0.120	0.031	0.042
500		0.032	0.041
600	0.121	0.032	0.042
700		0.033	0.043
800	0.121	0.036	0.045
900		0.045	0.056
1000	0.121	0.053	0.064
1100		0.062	0.070
1200		0.077	0.082
1300		0.09	0.095

Table 6 Swelling of SiC, Si₃N₄, AlN and Al₂O₃ irradiated to a fluence of 2.8xE+26 n/m² at 482°C(T61) and 4.2xE+26 n/m² at 731°C(T65).

Sample	Fluence (10 ²⁶ n/m ²)	Irradiation temperature (°C)	Length (mm)	Swelling (%)	Swelling ^{*1} (%)
SiC-1(T61)	2.8	482	14.538	0.08 ^{*2}	0.42
SiC-2(T61)	2.8	482	14.576	0.41	0.41
SiC-1(T65)	4.2	731	14.567	0.45	0.46
SiC-2(T65)	4.2	731	14.567	0.44	0.49
Si ₃ N ₄ -1(T61)	2.8	482	15.559	0.19	0.23
Si ₃ N ₄ -2(T61)	2.8	482	15.557	0.19	0.29
Si ₃ N ₄ -1(T65)	4.2	731	15.552	0.21	0.28
Si ₃ N ₄ -2(T65)	4.2	731	15.553	0.25	0.38
AlN(T61) ^{*3}	2.8	482	7.840	1.70 ^{*4}	-
AlN(T65)	4.2	731	14.78	2.00	2.09
Al ₂ O ₃ -1(T61)	2.8	482	15.707	1.09	1.20
Al ₂ O ₃ -2(T61)	2.8	482	15.706	1.13	1.20
Al ₂ O ₃ -1(T65)	4.2	731	15.858	2.25	2.29
Al ₂ O ₃ -2(T65)	4.2	731	15.858	2.26	2.27

*¹ 動燃の測定値*² 試料端面破損*³ 試料が破損していたため、破断面を研磨して使用。*⁴ 照射前の値がわからないため、スエリング率を1.7%とした。

Table 7 Change in macroscopic length against isochronal temperature of SiC irradiated to a fluence of $2.8 \times E+26$ n/m² at 482°C(T61) and $4.2 \times E+26$ n/m² at 731°C(T65).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T61	T65	T61	T65
no annealing	14.576	14.567	0.413	0.441
100	14.576	14.567	0.413	0.441
200	14.576	14.567	0.413	0.441
300	14.576	14.567	0.413	0.441
400	14.577	14.567	0.420	0.441
500	14.574	14.567	0.400	0.441
600	14.568	14.565	0.358	0.427
700	14.562	14.562	0.317	0.407
800	14.555	14.557	0.269	0.372
900	14.549	14.552	0.227	0.338
1000	14.540	14.550	0.165	0.324
1100	14.536	14.546	0.138	0.296
1200	14.530	14.543	0.096	0.276
1300	14.525	14.544	0.062	0.283

Table 8 Change in macroscopic length against isochronal temperature of Si₃N₄ irradiated to a fluence of $2.8 \times E+26$ n/m² at 482°C(T61) and $4.2 \times E+26$ n/m² at 731°C(T65).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T61	T65		
no annealing	15.559	15.552	0.193	0.206
100	15.559	15.553	0.193	0.213
200	15.558	15.553	0.187	0.213
300	15.559	15.555	0.193	0.226
400	15.558	15.555	0.187	0.226
500	15.558	15.555	0.187	0.226
600	15.558	15.555	0.174	0.226
700	15.558	15.552	0.174	0.206
800	15.555	15.550	0.167	0.193
900	15.552	15.548	0.148	0.180
1000	15.551	15.548	0.142	0.180
1100	15.550	15.545	0.135	0.161
1200	15.553	15.544	0.155	0.155
1300	15.555	15.547	0.167	0.174

Table 9 Change in macroscopic length against isochronal temperature of AlN irradiated to a fluence of $2.8 \times E+26$ n/m² at 482°C(T61) and $4.2 \times E+26$ n/m² at 731°C(T65).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T61	T65	T61	T65
no annealing	7.840	14.780	1.70	2.00
100	7.839	14.779	1.69	1.99
200	7.840	14.777	1.70	1.98
300	7.838	14.777	1.67	1.98
400	7.837	14.776	1.66	1.97
500	7.837	14.776	1.66	1.97
600	7.831	14.776	1.58	1.97
700	7.829	14.773	1.56	1.95
800	7.818	14.775	1.41	1.97
900	7.813	14.774	1.35	1.96
1000	7.815	14.771	1.38	1.94
1100	7.795	14.759	1.12	1.86
1200	7.758	14.707	0.64	1.50
1300	7.740	14.614	0.40	0.86

Table 10 Change in macroscopic length against isochronal temperature of Al₂O₃ irradiated to a fluence of $2.8 \times E+26$ n/m² at 482°C(T61) and $4.2 \times E+26$ n/m² at 731°C(T65).

Annealing Temp. (°C)	Length (mm)		Change(%)	
	T61	T65	T61	T65
no annealing	15.707	15.858	1.09	2.26
100	15.707	15.858	1.09	2.26
200	15.708	15.858	1.10	2.26
300	15.708	15.858	1.10	2.26
400	15.710	15.858	1.11	2.26
500	15.710	15.858	1.11	2.26
600	15.710	15.858	1.11	2.26
700	15.709	15.858	1.11	2.26
800	15.694	15.858	1.01	2.26
900	15.656	15.846	0.77	2.19
1000	15.627	15.799	0.58	1.88
1100	15.610	15.715	0.47	1.34
1200	15.591	15.646	0.35	0.90
1300	15.576	15.606	0.25	0.64