

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360424

研究課題名(和文) 質量分析ナノディラトメトリによる中性子照射欠陥の回復及び生成ガスの放出挙動

研究課題名(英文) RECOVERY OF NEUTRON-IRRADIATION-INDUCED DEFECTS AND GAS RELEASE OBSERVED BY DALATOMETRY-MASS SPECTROMETRY SYSTEM

研究代表者

矢野 豊彦 (YANO, TOYOHIKO)

東京工業大学・原子炉工学研究所・教授

研究者番号：80158039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：核融合炉や核分裂炉においては、各種セラミックスが使用されている。セラミックスの中性子照射損傷はその結晶構造特性に著しく影響されることが分かってきたが、その本質である生成欠陥の特定、それらの回復機構は必ずしも明らかではなく、セラミックスの中性子照射損傷の統一的な解釈は得られていない。さらに、核変換で生成するヘリウムが、はじき出しによる格子欠陥と相互作用をして複雑な挙動を示すと想定される。本研究では、照射済み各種セラミックスを質量分析装置を組み合わせた高精度熱膨張計を用いて長さの回復挙動を精密に解析することにより、生成した格子欠陥の種類と熱安定性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Several kinds of ceramics are necessary for fusion and fission nuclear reactors and it is recognized that irradiation responses of various kinds of ceramics are influenced by their crystal structures and atomic bonding natures. However, identification of irradiation-induced crystalline defects and their thermal stabilities is not yet sufficiently understood, and unified mechanism is not obtained. Furthermore, reentry effects of transmuted He are suggested to be associated with structural defects then more complex phenomena occur. In this research, macroscopic length recovery for several kinds of ceramics were precisely observed by means of high-precision dilatometry coupled with mass spectroscopy, and then it was defined that the kinds of irradiation-induced crystalline defects and thermal stabilities, for silicon carbide, silicon nitride and SiAlON polymorphs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：中性子照射欠陥 セラミックス 熱膨張計 回復過程 核変換ガス 炭化ケイ素 窒化ケイ素 サイアロン

1. 研究開始当初の背景

化石燃料に替わる 21 世紀以降の主要エネルギー源として実用化研究が進められている核融合炉には、電気絶縁材や高周波加熱用窓材としてセラミックスが必須である。また、高速炉などの核分裂炉においても、制御棒材料や核燃料としてセラミックスが使用されている。このような部分に材料を適用する場合、耐熱性、化学的安定性などのセラミックスの本来の特徴の他に、中性子照射を初めとする放射線照射下での物理的・電氣的・機械的・熱的及び化学的安定性が確保され、あるいは予測される必要がある。我々は各種セラミックス材料について、材料試験炉や高速実験炉“常陽”などを使用して、中～重照射量領域までの中性子照射を行い、その物理的、化学的、機械的性質に及ぼす照射効果及び欠陥の照射後アニールによる回復過程を追跡してきた。

その過程で、セラミックスの中性子照射損傷はその結晶構造特性（結合性、結晶構造タイプ）に著しく影響されることが分かってきた。しかしながら、それらは現象論として分かっているだけであり、その本質である生成欠陥の特定、それらの回復機構は必ずしも明らかではなく、セラミックスの中性子照射損傷の原理的で統一的な解釈は得られていない。さらに、近年では、中性子照射による核変換で生成する不純物元素、とくにヘリウムが、はじき出しによる格子欠陥と相互作用をして複雑な挙動を示すので、ガス元素の挙動を含めた解析の必要性が叫ばれているが、直接的な解析は行われていないのが現状である。核融合炉へセラミックスを適用する場合、多量のヘリウム生成が予測されており、その挙動を明らかにすることが求められている。また、核分裂炉においても、制御材であるホウ素化合物は中性子吸収反応により多量のヘリウムを生成し、それが寿命を制限しているため、その挙動解明が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、先行研究を発展させ、超高精度熱膨張計測定を用いて欠陥の回復挙動を精密に追跡することに加え、発生ガスの質量分析・定量が測定可能な装置を付加して、照射欠陥の回復過程に及ぼすヘリウム等の核変換ガスの影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

幾つかの結晶構造をもつ化合物、具体的には、 α 型炭化ケイ素、 β 型炭化ケイ素、 α 型窒化ケイ素、 β 型窒化ケイ素、 α 型 SiAlON、および β 型 SiAlON セラミックスを、日本の材料試験炉や“常陽”、あるいはベルギー材料試験炉において中性子照射した。次いで、中性子照射により導入された欠陥の回復過程を、高温においてその場、かつ、高精度で連続的に検出することにより、その回復プロセ

スの速度過程を明らかにすることを試みた。結晶内への欠陥の蓄積は微小ではあるが体積変化を伴うので、特性変化を検出する手段として超高精度の熱膨張計を主として行い、補完的に X 線回折による格子定数や熱拡散率などを測定して総合的に評価した。さらに、発生ガスの質量分析・定量が測定可能な装置を付加して、熱処理中のヘリウム等の核変換ガスの試料からの発生と同時に計測を試み、照射欠陥の回復過程に及ぼす核変換ガスの影響を検討することを試みた。

4. 研究成果

(1) 精密熱膨張計—質量分析複合装置の設置

図 1 に、本補助金で購入した質量分析装置（逆 U 字チューブの右端）を既設の精密熱膨張計（逆 U 字チューブの左端）に接続した複合装置の写真を示す。熱膨張計の排気部分よりガスを連続的にサンプリングして質量分析装置に導入することにより、熱膨張測定を行いながら同時に発生ガスの質量分析が可能であることを確認した。図 2 は、同装置を用いて、実験炉“常陽”で使用した B_4C 制御材粉末(33mg)からの He ガス放出を昇温速度 $10^\circ C/min$ で検出した結果であり、 $600^\circ C$ 以上で放出がはじまり、 $900^\circ C$ でピークとなり、その後やや放出が遅くなるが、 $1200^\circ C$ 以上で急激に増加していることがわかった。



図 1 精密熱膨張計—質量分析複合装置

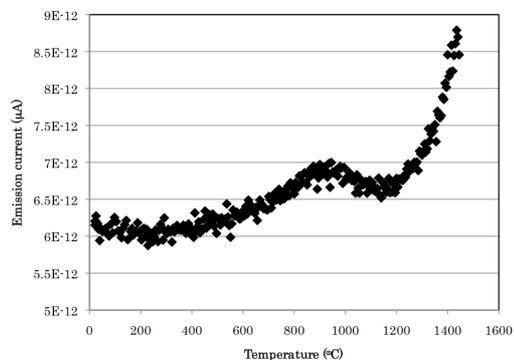


図 2 中性子照射 B_4C からの He 放出

なお、熱膨張との同時測定が可能なのは実証できたが、ヘリウムの検出感度の問題があり、照射試料により適応限界があることが判明した。

(2) β 型窒化ケイ素に中性子照射により導入された転位ループの熱処理による変化

高速実験炉“常陽”で $0.4 \sim 3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の中性子を照射した β 型窒化ケイ素の結晶内に形成された $\{10\bar{1}0\}$ 面格子間原子型転位ループと $\{11\bar{2}0\}$ 面格子間原子型転位ループを調べたところ、図3に示すように、高温および高照射量になるほど、サイズ及び密度が増加すること、また、 $\{10\bar{1}0\}$ 型の方がより多量にできることがわかった。

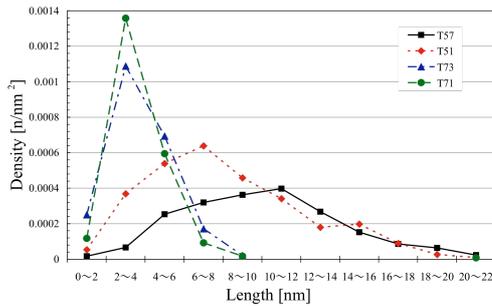


図3 中性子照射により形成された $\{10\bar{1}0\}$ ループのサイズ分布

なお、同図中での記号を次に示す。T71($0.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 377°C), T73($0.4 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 542°C), T51($2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 520°C), T57($3.7 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 727°C)。図4にはT73試料の熱処理による $\{10\bar{1}0\}$ 型ループのサイズ分布変化を示す。900°Cまではサイズ分布に大きな変化はないが、1350°C処理によりループが成長していることがわかった。

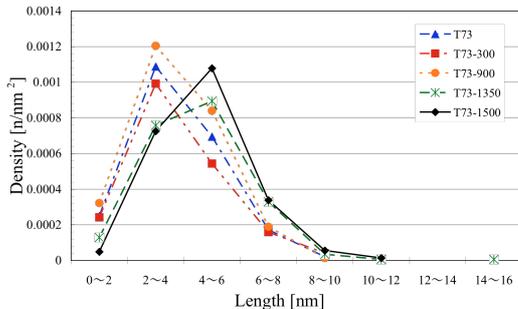


図4 T73 試料の熱処理による $\{10\bar{1}0\}$ ループのサイズ分布

(3) 中性子照射した α 型炭化ケイ素の熱拡散率および巨視的寸法の熱処理による回復挙動

2種の α 型炭化ケイ素に異なる条件で中性子照射して、照射後の熱処理による熱拡散率および巨視的寸法の回復挙動を明らかにした。いずれの試料も照射温度以上に加熱することにより、回復が始まり、1250°C付近でほぼ照射前の値に回復した。図5には、熱拡散率の、図6には巨視的寸法の各温度で6時間保持後の値を示す。さらに、各温度で6時間保持中の巨視的寸法変化が、保持時間の1/2乗に対して直線的に変化すると仮定して求めた各温度の速度定数を温度に対してプロ

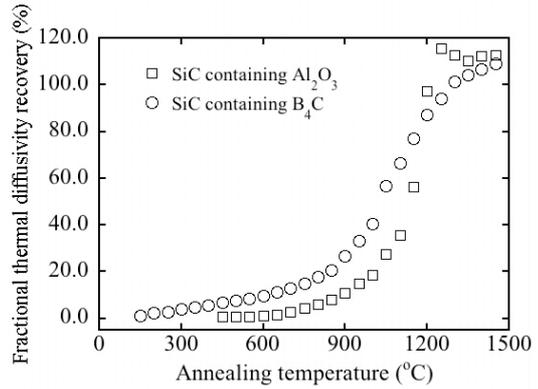


図5 熱処理温度と熱拡散率の回復率

ットしたアレニウスプロットを図7に示す。これより、SiCの回復速度の異なるステージが800°Cあるいは1000°C付近を境に、2またはそれ以上存在することがわかった。低温域での活性化エネルギーは0.1~0.2eVであり、高温域では0.8~0.9eVであることがわかった。

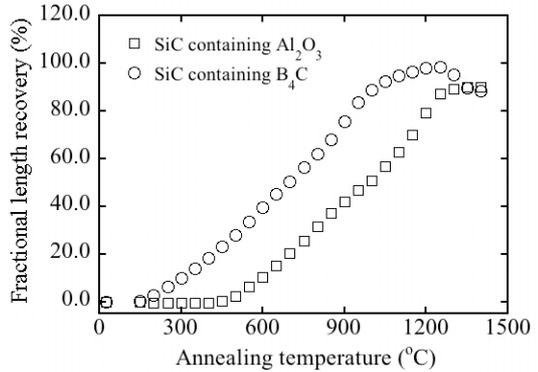


図6 熱処理温度と巨視的寸法の回復率

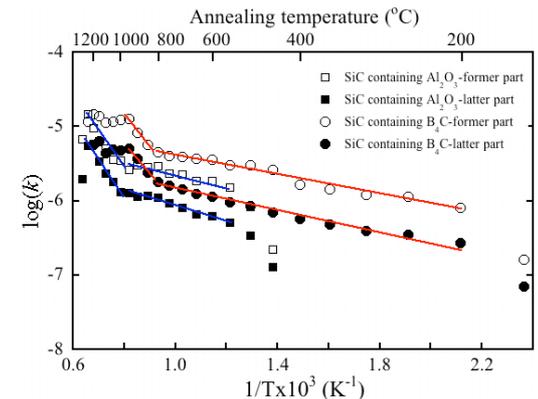


図7 等温熱処理による巨視的寸法変化速度のアレニウスプロット

(4) 中性子照射した α および β -SiAlON と α および β -Si₃N₄ の熱処理による回復挙動

日本材料試験炉により 563 K で $8.5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) の速中性子を照射した結晶構造が類似した4種のセラミックス、すなわち α および β -SiAlON と α および β -Si₃N₄ に関して、精密熱膨張計を用いて等時および等

温熱処理を 1200°C まで行った。図 8 に示すように、いずれの試料も照射温度以上で回復（収縮）が始まり、1200°C では窒化ケイ素系ではほぼ照射前の値に戻るが、SiAlON 系では回復は完全ではないことがわかった。β 型窒化ケイ素および β 型 SiAlON では、回復はほぼ連続的であるが、α 窒化ケイ素および α-SiAlON では、連続的な回復の後 850~1000°C で回復が止まりそれ以上で再度回復が進むというふうに、同じ化合物でも多形により回復挙動が明らかに異なることが見出された。

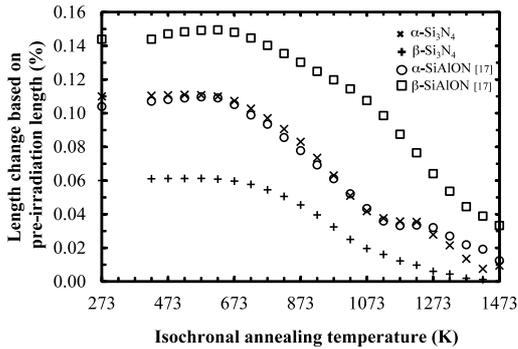


図 8 α、β-SiAlON および α、β-Si₃N₄ の巨視的寸法の熱処理による回復挙動

各温度で 3 時間保持した間の α および β-Si₃N₄ の巨視的寸法の収縮の速度定数を温度に対してプロットしたものを図 9 に示す。窒化ケイ素の場合、800°C 付近以下と、1000°C 以上で連続的な変化が観察された。800~1000°C では、速度定数は不連続であった。SiAlON の α および β 型も同様に解析したところ、低温域と高温域の 2 つのステージが観察された。窒化ケイ素および SiAlON のどの

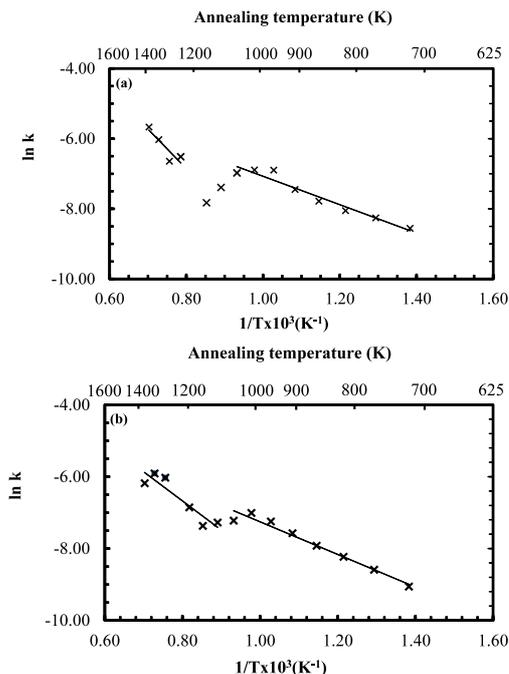


図 9 α および β 型窒化ケイ素の巨視的寸法の回復の速度定数変化

多形でも、回復の活性化エネルギーは高温域は低温域の値の 2 倍程度であり、また α 相の値は β 相の値に比べやや大きかった。さらに、窒化ケイ素と SiAlON を比較すると、窒化ケイ素の方が活性化エネルギーは大きかった。いずれの場合も低温域では近接したフレンケル欠陥の再結合による回復、高温域ではやや離れた位置にあるフレンケル欠陥の回復が想定された。α 型では 850~1000°C で回復が止まることは、その結晶構造に由来し、大きな籠状の空隙に格子間原子がトラップされることが原因であると考えられた。

(5) α 型炭化ケイ素の熱処理による格子定数と巨視的寸法の回復挙動

低温 (~423K) で低線量 $1.9 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) の速中性子を照射した α 型炭化ケイ素の熱処理による格子定数及び巨視的寸法の回復挙動を主として精密膨張計を用いて検討した。図 10 には、各温度で 6 時間保持した後の a 軸および c 軸の変化率を熱処理温度に対してプロットした。100°C 以上で回復は始まり、ほぼ連続的に収縮するが、1000°C までは、c 軸の膨張が a 軸の膨張をわずかに上回っていることがわかる。その差は 900°C 付近で最大となり、その後、1000°C で急に両者の膨張率に差が無くなることが明らかとなった。このことから、炭化ケイ素に導入された欠陥の内、c 軸を異方的に伸張させる欠陥があり、その割合が 900°C 付近で最大となること、また、異方的な伸張を引き起こす欠陥は約 1000°C で消滅し、それ以上の温度では等方的な膨張を引き起こす欠陥だけが残っているが、およそ 1400°C でそれらの欠陥も対消滅すると考えられた。

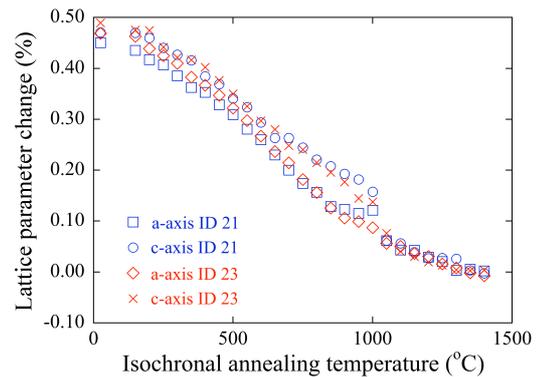


図 10 α 型炭化ケイ素の格子定数の熱処理による回復過程

図 11 は、各等温保持による巨視的寸法から求めた回復の速度定数を熱処理温度に対してプロットしたアレニウスプロットである。~650°C、650~900°C、1100°C 以上において、回復の活性化エネルギーはそれぞれ 0.14eV、0.26eV および 1.13eV であることが明らかとなった。

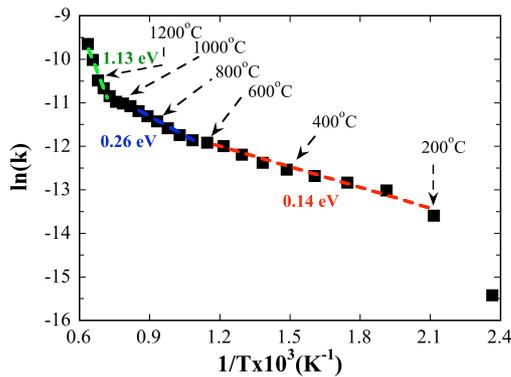


図 1 1 α 炭化ケイ素の巨視的寸法の回復の速度定数変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- [1] T. Yano, Y. Futamura, S. Yamazaki, T. Sawabe and K. Yoshida, “Recovery behavior of point defects after low-dose neutron irradiation at $\sim 423\text{K}$ of sintered 6H-SiC by lattice parameter and macroscopic length measurements”, J. Nucl. Mater., 442 (2013) S399-S403. (査読有り)
- [2] A. Rueanngoen, K. Kanazawa, M. Akiyoshi, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Effects of neutron irradiation on polymorphs of silicon nitride and SiAlON ceramics”, J. Nucl. Mater., 442 (2013) S394-S398. (査読有り)
- [3] T. Yano, Y. Futamura, M. Imai, K. Yoshida, “Recovery behavior of neutron-induced damage of AlN irradiated at higher temperatures by thermal annealing”, J. Nucl. Mater. 440 (2013) 495-499. (査読有り)
- [4] A. Rueanngoen, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Recovery behavior of neutron irradiated α - and β -SiAlON ceramics by thermal annealing up to 1473K”, J. Nucl. Mater., 437 (2013) 235-239. (査読有り)
- [5] M. Akiyoshi, H. Tsuchida, I. Takagi, T. Yoshiie, X. Qiu, K. Sato and T. Yano, “Irradiation effects on thermal diffusivity and positron annihilation lifetime in ceramics induced by neutron and 30 MeV electron”, J. Nucl. Sci. Technol., 49 (2012) 595-601. (査読有り)
- [6] T. Yano, T. Yamagami, K. Yoshida and M. Akiyoshi, “Neutron-Irradiation-Induced Crystalline Defects in β -Silicon Nitride and Their Thermal Stability”, J. Nucl. Mater., 417 (2011) 972-975. (査読有り)
- [7] T. Sawabe, K. Yoshida and T. Yano, “Change in XRD peak-shift of 3C-SiC due to Neutron Irradiation and Post-Irradiation Isochronal Annealing”, J. Nucl. Mater., 417 (2011) 430-434. (査読有り)

- [8] S. Yamazaki, K. Yoshida and T. Yano, “Recovery Behavior of Point Defects after low-dose neutron irradiation of sintered SiC by thermal diffusivity and swelling measurements”, J. Nucl. Mater., 417 (2011) 425-429. (査読有り)

[学会発表] (計 14 件)

- [1] M. Akiyoshi, T. Yoshiie, X. Qiu, K. Sato, T. Yano, “Annealing behavior of thermal diffusivity in ceramics irradiated by electron and neutron”, The fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), B23-3, November 6-8, 2013, Tokyo, Japan.
- [2] A. Rueanngoen, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Microstructure of low-dose neutron irradiated silicon nitride-based ceramics after thermal annealing”, The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), B23-4, November 6-8, 2013, Tokyo, Japan.
- [3] H. Konishi, K. Yoshida, M. Imai and T. Yano, “Neutron irradiation effect of oxide sintering additives for SiC_f/SiC composites”, The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), P-18, November 6-8, 2013, Tokyo, Japan.
- [4] M. I. Idris, H. Konishi, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Neutron irradiation swelling of SiC and SiC_f/SiC for advanced nuclear applications”, The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), P-21, November 6-8, 2013, Tokyo, Japan.
- [5] A. Rueanngoen, K. Kanazawa, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Analysis of recovery process of low dose neutron irradiation-induced defects in silicon nitride-based ceramics by thermal annealing”, 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM16), 16-540, A110, October 20-26, 2013, Beijing, China.
- [6] T. Yano, Y. You, K. Kanazawa, M. Imai, K. Yoshida and S. Yamazaki, “Recovery behavior of neutron-irradiation-induced point defects of high-purity β -SiC”, 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM16), 16-452, A093, October 20-26, 2013, Beijing, China.
- [7] A. Rueanngoen, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Recovery behavior of neutron irradiated α - and β -SiAlON ceramics by thermal annealing up to 1473K”, NuMat 2012: The Nuclear Materials conference, 21-25 October 2012, Osaka, Japan.
- [8] T. Yano, Y. Futamura, M. Imai and K. Yoshida, “Recovery behavior of neutron-induced damage of AlN irradiated at higher temperatures by thermal annealing”, NuMat 2012: The Nuclear Materials conference, 21-25 October 2012, Osaka, Japan.
- [9] A. Rueanngoen, M. Imai, K. Yoshida and T.

Yano, “Irradiation Effects and Thermal Annealing Behavior on Polymorphs of SiAlON Ceramics”, *25th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan*, Nagoya, September 20, 2012.

[10] A. Rueanngoen, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Annealing behavior of SiAlON ceramics neutron-irradiated in JMTR up to a fluence of 8.5×10^{24} n/m²”, 6th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC-6), June 26, 2012, Yokohama, Japan.

[11] A. Rueanngoen, K. Kanazawa, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Swelling and microstructure of neutron-irradiated SiAlON ceramics”, The 5th Student’s Academic Meeting, Kanto/Koetsu Division, Atomic Energy Society of Japan. 2B11, P.26 March 9, 2012, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

[12] A. Rueanngoen, K. Kanazawa, M. Akiyoshi, M. Imai, K. Yoshida and T. Yano, “Effects of Neutron Irradiation on Polytypes of Silicon Nitride and SiAlON Ceramics”, The 15th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-15)”, October 16-22, 2011, Charleston, South Carolina, USA.

[13] T. Yano, Y. Futamura, S. Yamazaki, T. Sawabe and K. Yoshida, “Recovery behavior of point defects after low-dose neutron irradiation of sintered α - and β -SiC by macroscopic length and XRD measurements”, The 15th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-15)”, October 16-22, 2011, Charleston, South Carolina, USA.

[14] T. Yano, M. Akiyoshi and K. Yoshida, “Neutron Irradiation Effects of Typical Non-Oxide Ceramics for Nuclear Applications”, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Symp. 19 (PAC RIM9), July 10-14, 2011, Cairns Australia.

[図書] (計 1 件)

[1] T. Yano and B. Matovic, “Advanced Ceramics for Nuclear Applications”, Chap. 4.3, in Handbook of Advanced Ceramics, 2nd Edition, Ed. by Shigeyuki Somiya, Elsevier, 2013. pp.353-68, ISBN:9780123854698

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

矢野 豊彦 (Yano Toyohiko)

東京工業大学 原子炉工学研究所・教授
研究者番号：80158039

(2)研究分担者

吉田 克己 (Yoshida Katsumi)

東京工業大学 原子炉工学研究所・助教
研究者番号：20337710