

原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

<p>研究開発課題名（研究機関名） 中性子照射環境に於けるセラミックスの熱伝導率評価に関する研究開発（国立大学法人京都大学）</p> <p>研究開発担当者 機関名：国立大学法人京都大学 総括代表者：秋吉優史</p> <p>研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画） 53,474 千円</p>	
項目	要 約
<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>本事業では、高温ガス炉の燃料被覆材等に使用するセラミックス材料の中性子照射環境下での熱物性評価手法の確立を目的とする。セラミックスは材料の結晶構造などにより照射挙動が大きく異なるため、炭化珪素や窒化珪素などの構造材料に対してはこれまで蓄積されてきた軽水炉燃料での知見はそのまま用いることはできない。そのため、高温ガス炉条件での研究開発を行う。</p> <p>まず中性子照射後試料の低温熱拡散率の測定を行い、熱物性の温度依存性を評価することにより照射後の欠陥の導入時様態を評価する。さらにセラミックス試料のイオン・電子線照射を行い、照射前、照射中、照射後の陽電子消滅法による解析により、照射時の空孔の導入状態を探る。また、照射温度や照射率の変化による空孔挙動の変化を捉える。具体的には、以下の2つの研究開発項目を実施する。</p> <p>(1)照射セラミックス試料の熱拡散率の測定</p> <p>①低温での中性子照射セラミックスの熱拡散率測定 レーザーフラッシュ法を用いた熱定数測定装置を導入し、室温～液体窒素温度程度の低温で未照射および中性子照射セラミックス試料の熱拡散率測定を行う。熱拡散率の温度依存性から照射時熱拡散率の推定に必要な情報を取得する。</p> <p>②電子線照射セラミックスの熱拡散率測定 KURRI-LINAC 装置により様々な照射条件で電子線照射を行った試料の熱拡散率を、室温、低温、高温で測定し、温度依存性を評価する。また、高温でアニール後の室温での測定、及び低温照射試料を低温のまま測定し、温度上昇に伴う欠陥挙動の解析を行う。</p> <p>(2)陽電子消滅法による空孔導入状態の評価</p> <p>①測定系の構築と未照射および中性子照射試料の測定 陽電子寿命測定用回路系およびドップラーブロードニング測定用回路系を組み上げ、標準試料を用いて装置の性能評価を行う。未照射及び中性子照射後、さらに電子線照射後セラミックス試料の寿命測定及びドップラーブロードニング測定を室温で行い、空孔の導入状態を評価する。</p> <p>②量子線照射時の空孔導入状態評価</p>

	<p>加速器によるイオン照射時の陽電子寿命測定/ドップラーブロードニング測定を行い、照射前、照射後の測定結果と比較することにより、空孔濃度の変化を評価する。</p> <p>(3)まとめと評価 本業務の最終年度として、3年間の成果についてまとめ、中性子照射下における熱拡散率及び熱伝導率を評価する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・当初予定の成果 ・特筆すべき成果 ・副次的な成果 ・論文、特許等 	<p>【事業項目1】照射セラミックス試料の熱拡散率の測定</p> <p>照射量に対する熱拡散率低下はある一定の照射量で飽和する、室温に於いて照射直後の欠陥導入状態を保持している、照射中と照射後の欠陥濃度は大きく異ならないという仮定を前提とすると、照射後試料の熱拡散率測定を行うことにより、中性子照射時の熱拡散率を評価することが出来る。しかし熱拡散率の低下が飽和するほどの重照射の中性子照射試料は極めて貴重であり、アニールによる影響を与えずに評価するために、低温での熱拡散率測定から照射温度における熱拡散率を評価する手法を開発した。</p> <p>①低温での中性子照射セラミックスの熱拡散率測定</p> <p>中性子照射後試料の熱拡散率温度依存性を評価するために、レーザーフラッシュ法を用いた熱定数測定装置を導入し、液体窒素温度程度の低温から室温付近で未照射および中性子照射セラミックス試料の熱拡散率測定を行った。測定結果を $\alpha = k/T^n$ 式に当てはめ、照射時熱拡散率の推定に必要なフィッティングパラメーター k, n を取得した。取得したフィッティングパラメーターを用いて照射温度における熱拡散率を外挿により求めて、照射温度との相関を評価した。その結果、いずれの試料に於いても照射温度における熱拡散率は照射温度に依らずほぼ一定となった。細かく見ると β-Si₃N₄ はほぼ照射温度に対して照射温度における熱拡散率は一定であるが、α-Al₂O₃、AlN では照射温度上昇に伴い若干の上昇を示し、β-SiC は若干の低下を示した。</p> <p>さらに、得られた n パラメーターについて整理を行い、様々な照射条件で照射した試料の熱拡散率予測を行うための n パラメーターの予測を行った。室温での熱拡散率と n パラメーターを整理した結果、全ての材料について、熱拡散率の高い試料ほど n パラメーターは大きく、両者には有意な相関があることが明らかとなった。この結果から、照射後の室温での熱拡散率から n パラメーターのおおよその値を予測できる事が明らかとなった。</p> <p>②電子線照射セラミックスの熱拡散率測定</p> <p>中性子照射試料を得られていない照射条件での熱物性データを取得するため、KURRI-LINAC を用いて様々な温度で 30MeV の電子線照射を行い、室温での赤外線センサーを用いた熱拡散率の絶対値測定及び熱電対を用いた熱拡散率の温度依存性測定を行った。</p> <p>まず、室温で絶対値測定を行ったが、多くの試料で熱拡散率の有意な</p>

低下が見られなかった。 $7.5 \times 10^{22} \text{ e/m}^2$ 程度の照射量での照射温度による比較や、照射量による変化などを整理したが、その傾向を明確につかむことは出来なかった。

このため損傷量について詳細な計算を行ったところ、30MeV の電子線 $7.5 \times 10^{22} \text{ e/m}^2$ の照射では $5.2 \times 10^{-4} \text{ dpa}$ 程度の損傷量となり、当初計画よりも大幅に小さいことが明らかとなった。また損傷関数は 3.75 個となり、125keV の PKA を生じてカスケードを起こすような正面衝突はほとんど起こらず、30MeV の電子線を用いてもフレンケル対の導入がほとんどであると考えられる。このため、KURRI-LINAC の最大出力に近い条件で 2 週間かけて照射を行うことで 0.01dpa を導入したところ、有意な熱拡散率の低下を見るに至った。40°C 程度で 0.01dpa 前後の照射を行った試料については、一定の照射量依存性が見られた。今後照射温度による差を検討する際には 0.01dpa 以上の照射量で比較すると有意な差が見いだせると考えられる。

室温での測定終了後、中性子照射後試料と同様に熱拡散率の温度依存性の測定を行った。室温で熱拡散率の変化が小さかった $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ についても、温度依存性は未照射試料と明確な差が見られた。ほとんどの試料で中性子照射後試料と未照射試料の中間程度の挙動を示したが、照射条件による差は明確ではなかった。

さらに 30°C で $8 \times 10^{-3} \text{ dpa}$ 程度の損傷量を達成した試料について 1200°C までのアニール試験を実施し、熱拡散率の回復挙動を評価した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は熱拡散率の低下が小さくほとんど変化が見られず、AlN は一般的な回復挙動と大きく異なる結果となったが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ や $\beta\text{-SiC}$ は中性子照射後試料と一致する挙動を示した。アニールを行った試料は照射温度が 30°C であるが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-SiC}$ が回復挙動を示したのは格子間原子が移動すると言われている 400°C 程度からであった。この回復が始まる温度よりも明らかに低い温度で照射した本実験から、これらのセラミックスの照射後試料中の照射欠陥の回復は 400°C 程度から始まることにより明確となった。また、液体窒素温度で照射した試料を低温に保ったまま熱拡散率測定を行い、室温まで昇温後と比較を行った結果若干の回復が起こっている可能性が示唆された。

【事業項目 2】陽電子消滅法による空孔導入状態の評価

照射後試料の熱拡散率測定から、照射時の熱拡散率を評価するためには、照射時のみに存在する transient な欠陥の影響を評価する必要がある。しかしながら、中性子照射や電子線照射では放射線の影響のため、またイオン照射では欠陥導入領域が狭いため、照射時の熱拡散率測定を行うことが出来ない。このため、イオン照射時の陽電子寿命測定及びドップラーブロードニング測定を行うことで、照射時の欠陥導入状態を評価した。

①未照射、中性子照射後試料及び電子線照射後試料の測定

まず、陽電子寿命測定及びドップラーブロードニング測定を未照射試

料に対して行うために測定系を構築した。標準的な試料の測定結果を過去に実績がある装置と比較し、十分な性能を有していることを確認した。次に、 $\phi 3$ の中性子照射試料一枚での測定を可能とするためレイアウトの改良等を行い、全ての未照射及び中性子照射試料に対する陽電子寿命測定及びドップラーブロードニング測定を完了した。

陽電子寿命測定の結果、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と AlN では未照射試料からの明らかな長寿命成分の増加が見られたが、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ では一部の試料について多少の長寿命成分の増加が見られるものの熱拡散率の低下が見られるにもかかわらず寿命スペクトルに変化が見られない試料があり、 $\beta\text{-SiC}$ については全ての試料についてほとんど変化が見られない事が明らかとなった。

次にドップラーブロードニング測定により得られた S パラメーターと熱拡散率との比較を行った。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ については一定の相関が見られたが、AlN については照射条件による違いはあるが相関が明確でなく、 $\beta\text{-SiC}$ では照射前後の差は明らかであるが照射条件による違いは明確でなかった。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ については照射試料と未照射試料との間に有意な差は見られなかった。

以上から、熱拡散率変化が見られた中性子照射試料について、寿命測定とドップラーブロードニング測定の両方を行うことにより未照射試料からの差をいずれかで捉えることが出来る事を確認した。

さらに、広い範囲で熱拡散率と陽電子寿命及び S パラメーターの相関を取るため、KURRI-LINAC で電子線照射した試料に対して陽電子寿命測定及びドップラーブロードニング測定を行った。測定の結果、陽電子寿命測定法では 0.01dpa まで照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ について、未照射試料より明確な長寿命成分の増加が見られた。しかしながら様々な条件で電子線照射したセラミックス試料のドップラーブロードニング測定の結果、最も照射量が多い試料でも未照射試料との明確な差が見られないことが明らかとなった。

今後電子線照射後試料などを用いて中性子照射後試料の熱物性値を推定するためには、0.01dpa 以上の損傷量を達成して熱拡散率低下を起こした上で、陽電子寿命測定を行い、結果を系統的に解析し両者の相関を求めることで達成出来る可能性があるという指針を得た。

②量子線照射時の欠陥導入状態の評価

イオン照射時の測定を行うにあたり、従来とは全く異なる測定レイアウトとする必要が明らかとなったため、照射時測定系の構築と従来法との比較を行った。まず、ドップラーブロードニング測定に於いて、従来法（2枚の試料で線源を挟む）で測定した場合と、照射時測定と同様に真空チャンバー中で一枚の試料を線源から離して設置した場合の違いを確認したが、両者に有意な差は無かった。また、照射による影響とは別に、温度上昇による熱空孔の影響を確認するため、試料を高温（500℃）にして未照射試料の測定を行ったが、熱空孔に起因する有意な S パラメーターの違いは確認できなかった。

一方、アバランシェフォトダイオード(APD)を用いて、 β - γ 同時計測法により線源から離れた試料一枚での照射時寿命測定を行うための計測系構築を行った。平成 18 年度中に得られた寿命スペクトルの時間分解能は 550ps 程度であったが、平成 19 年度中に陽電子線源の変更や回路系の変更、試料レイアウトの最適化など様々な改良を行い、時間分解能 200ps 以下、S/N 比 35dB 程度と大幅に性能向上させ、従来行われてきた試料二枚で線源を挟み込む γ - γ 同時計測による測定法と同等の測定精度を達成した。

この測定系を用いて、入射する 2.5MeV の H^+ のエネルギーをモデレーター(減速器)を通して多段階で変化させて損傷導入範囲を拡大することにより、照射前後で寿命スペクトルに変化が見られることを確認した。さらに照射イオン種 H^+ (2.5MeV)、 He^{2+} (4.0MeV)、照射速度、照射量による影響も評価したが、照射条件による差は明確ではなく、照射量及び照射速度に対する依存性は、今回照射を行った範囲 ($5.3 \times 10^{18} \sim 5.4 \times 10^{19} \text{ ion/m}^2$, $4.0 \sim 7.0 \times 10^{14} \text{ ion/m}^2 \cdot \text{s}$) では見られない事が明らかとなった。測定温度は高温よりも照射中と照射後の差が出やすい室温とした。以上をふまえて、2.0MeV の H^+ $1 \times 10^{16} \text{ ion/m}^2 \cdot \text{s}$ 程度をモデレーターを通す条件で 4 種類の材料について照射時寿命測定を行った。試料はいずれも $25 \times 25 \times 0.5 \text{ mm}$ 程度の市販試料である。

照射時測定の結果、 α - Al_2O_3 、 AlN では照射により導入された照射後も残る安定な欠陥を検出することが出来たが、照射中と照射後の差は見られなかった。 β - Si_3N_4 、 β - SiC については、照射前後の差は見られず、さらに照射中の欠陥の増加も見られなかった。TRIM コードにより損傷速度を求めた結果、軽水炉や高温ガス炉で想定される速度よりも十分速い損傷速度を達成していることが確認された。しかし損傷量に関しては 10^{-2} dpa のオーダーであり、空間的に損傷が導入される領域が狭いこともあり検出が困難であったと考えられる。

ここで本事業の目的はあくまでも transient な欠陥の評価であり、損傷導入速度が十分であれば、安定な欠陥が少ない低損傷量での測定のほうが transient な欠陥の存在を評価しやすい。照射中と照射後の寿命スペクトルに差が見られないと言うことは、transient な欠陥の量はせいぜい 10^{-2} dpa オーダーまで照射した照射後試料中に残る欠陥程度であり、その数百倍の損傷導入が行われる実際の照射環境ではほとんど無視して構わない事が本事業の結果から明らかとなった。

また、平成19年度に行ったイオン照射時のドップラーブロードニング測定の結果、全ての試料について照射前・中・後で差が見られないことが明らかになった。平成18年度の α - Al_2O_3 に対するイオン照射時測定では有意なSパラメーターの差が検出されていたが、照射を行ったのは $\phi 10$ で $100 \mu\text{m}$ 程度まで薄片化した試料であるためであると考えられる。寿命測定では差が見られなかった β - SiC も、小口径の試料を薄片化し、ドップラーブロードニング測定のための測定レイアウトで測定を行うことで照射時効果の有無を確認できる可能性がある。

【事業項目3】まとめと評価

本事業により得られた成果から、照射時の transient な欠陥による熱物性への影響は殆ど無く、照射後試料の熱拡散率の温度依存性を評価し、照射温度における熱拡散率を求めることで、照射時の熱拡散率を求められることが明らかとなった。照射による密度や比熱の低下は小さいため、各温度における未照射試料の値を用いて熱伝導率を算出することが可能である。これにより、本事業の目的である中性子照射環境下での熱物性評価手法は確立されたと言える。

本事業で入手出来た中性子照射後試料は照射温度が 373~738°C の範囲であり、高温ガス炉の炉心温度 1000°C での照射時熱拡散率を評価するためには、別途 1000°C で照射した試料を入手する必要がある。しかし、過去の文献調査から、1000°C 程度までは欠陥導入形態に大きな変化はなく、本事業で取り扱った試料の結果をそのまま拡張できると考えられるため、本事業で得られた成果の範囲内で高温ガス炉炉心温度である 1000°C での照射時熱伝導率の推定を試みた。

まず、照射温度と照射時熱拡散率の相関を外挿し、1000°C での照射時熱拡散率の推定を行った。その結果、 α -Al₂O₃: $1.9 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$, AlN: $1.7 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$, β -Si₃N₄: $2.8 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$, β -SiC: $1.7 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ となった。また、未照射試料の 1000°C での密度と比熱から、 α -Al₂O₃: 9.2W/m·K, AlN: 6.7W/m·K, β -Si₃N₄: 10.6W/m·K, β -SiC: 6.5W/m·K と、それぞれの熱伝導率を得た。

次に、 n パラメーターと照射後の室温での熱拡散率 α_{RT} の相関と、文献から得た 1000°C で照射した試料の室温での熱拡散率から照射時の熱拡散率を評価した。Snead らの報告によると CVD 法で作成した SiC は、1000°C での 8.5dpa の中性子照射により $1.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ に室温での熱拡散率が低下していた。 β -SiC の n パラメーターと照射後の室温での熱拡散率の相関図によると、この程度の α_{RT} を示す試料の場合、 n パラメーターはほとんど 1 に近いことが推定出来る。この値から、照射時熱拡散率は $2.4 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 、熱伝導率は 9.2W/m·K と求まった。先に求めた値より若干大きく評価されているが、照射量が小さいためであると考えられ、概ね良い一致を示していると言える。より正確な評価を行う必要がある場合には、目的の照射温度で 30dpa 以上の照射を行う必要があるが、本事業により得られた成果の枠内で、一定の評価が行えたと言える。

論文、特許等については、以下のとおりである。

○論文発表

1) M. Akiyoshi, 'Thermal diffusivity of ceramics at the neutron irradiation temperature estimated from post-irradiation measurements at 123-413 K', Journal of Nuclear Materials (ICFRM-13 に付随する特別号), 印刷中 (平成 20 年 10 月 17 日に受理)

	<p>○学会口頭発表</p> <p>1) 平成 19 年 12 月 11 日, 13th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-13), at Acropolis Center, Nice, France でのアブストラクト投稿及びポスター発表, "Dependence of thermal diffusivity in neutron-irradiated ceramics on measuring temperature and estimation of thermal diffusivity at the irradiated temperature"</p> <p>2) 平成 20 年 3 月 26 日, 日本原子力学会 2008 年 春の年会 (於 大阪大学吹田キャンパス) での口頭発表, 「照射後試料の低温での熱拡散率測定によるセラミックスの照射時熱拡散率の評価」</p> <p>3) 平成 20 年 7 月 17 日, 日本原子力学会 核燃料部会主催 第 23 回 核燃料夏期セミナー (於 香川県仲多度郡琴平町琴参閣) での口頭発表, 「セラミックスの照射損傷に関する研究」</p> <p>4) 平成 20 年 9 月 6 日, 日本原子力学会 2008 年 秋の大会 (於 高知工科大学) での口頭発表, 「中性子照射後セラミックスの熱拡散率と測定温度依存性の相関」</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 目的・目標の設定の妥当性 ・ 研究計画設定の妥当性 ・ 研究費用の妥当性 ・ 研究の進捗状況 ・ 研究交流 ・ 研究者の研究能力 	<p>【目的・目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ セラミックス材料の照射中の熱物性をその場観察するというのは非常に良い着眼点であり、欠陥導入状態下での物性評価は目的に相応しく、かつ、着実・堅実な目標設定であったと判断される。 ・ In situ測定は難しいことであり取掛りがつかめないことが多いが、このことにチャレンジした若手対象型事業として良い研究であった。 <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 電子線照射量の設定等については、試験の目的からすると事前には計画の細部まで詰められていなかったため戸惑ったところも見られたが、論文調査を実施し結果の妥当性評価に反映することで、結果的に必要項目は遂行されたものと認められた。 ・ 照射試験は難しいことであり、実験の実施において機器のトラブルなどの曲折はあったようだが、何とか克服して試験を進めることができたことから、若手対象事業としての性格を考えると、想定範囲内であったと思われる。

	<p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> transientな欠陥を評価するために陽電子消滅法による空孔導入状態の評価を試みたが、結果的にあまりtransientな欠陥の影響はないことが明らかとなり、想定とは異なっただと思われる。しかし、この結論は重要な成果であり、照射中と照射後に差がないことがわかったことは新たな知見である。また、照射時の熱拡散率を推定する方法を提案できたことは、大きな成果である。 この結果については、今後どれだけ検証されるかが学術的に重要となるため、今後の研究に期待したい。 一方、電子線照射による熱物性値の照射温度依存性に関しては、十分な成果が得られていない。 研究者は多岐に渡りかつ多大な労力を要する実施項目に粘り強く取り組んだことが推察されることから、本研究開発を通じて担当者に備わった経験と知識は、人材育成の観点で大きな価値を持つものと思われる。
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> 若手ということで電子線照射計画において詳細検討が不十分と思われる部分もあったが、本研究を通じて研究者としての視野も広がり、成長のあとが認められ、若手対象型に相応しいテーマであった。 今後、他の物質、例えば燃料ペレット等への応用が期待される。 得られた成果は、今後、論文として公表することに努めてもらいたい。
5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> 炉型の革新性に拘わらず、既存炉、次世代炉、革新炉の安全かつ経済的な利用に際して重要な情報を与える技術であり、特定の応用だけでなく照射中の材料の熱物性評価であるため、広がりを持った一般的なテーマとなっており、今後の進展が期待される。 照射下条件における物性を評価するための試みは今後も継続されるべきテーマであり、評価技術の実用化が与えるインパクトも大きい。 電子線照射による熱物性値の照射温度依存性に関しては、実験による高照射線でのデータが不十分であることから、今後とも、今回適用した手法をさらに向上・発展させ、より照射量の大きな試料を使って、データの精度向上に取り組まれることを期待したい。

	<p>A) 想定以上の成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p>○ B) 想定通りの成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p>C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p>D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>
--	---