

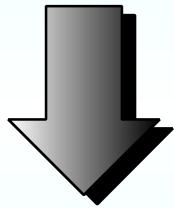
核材料工学 2013

結晶格子と照射欠陥

秋吉 優史

中性子照射による影響

Neutron Irradiation



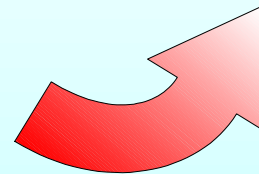
微構造変化

照射欠陥構造

点欠陥(格子間原子, 空孔)
クラスター, 転位ループ,
積層欠陥, ボイド,
バブル, 粒界クラック

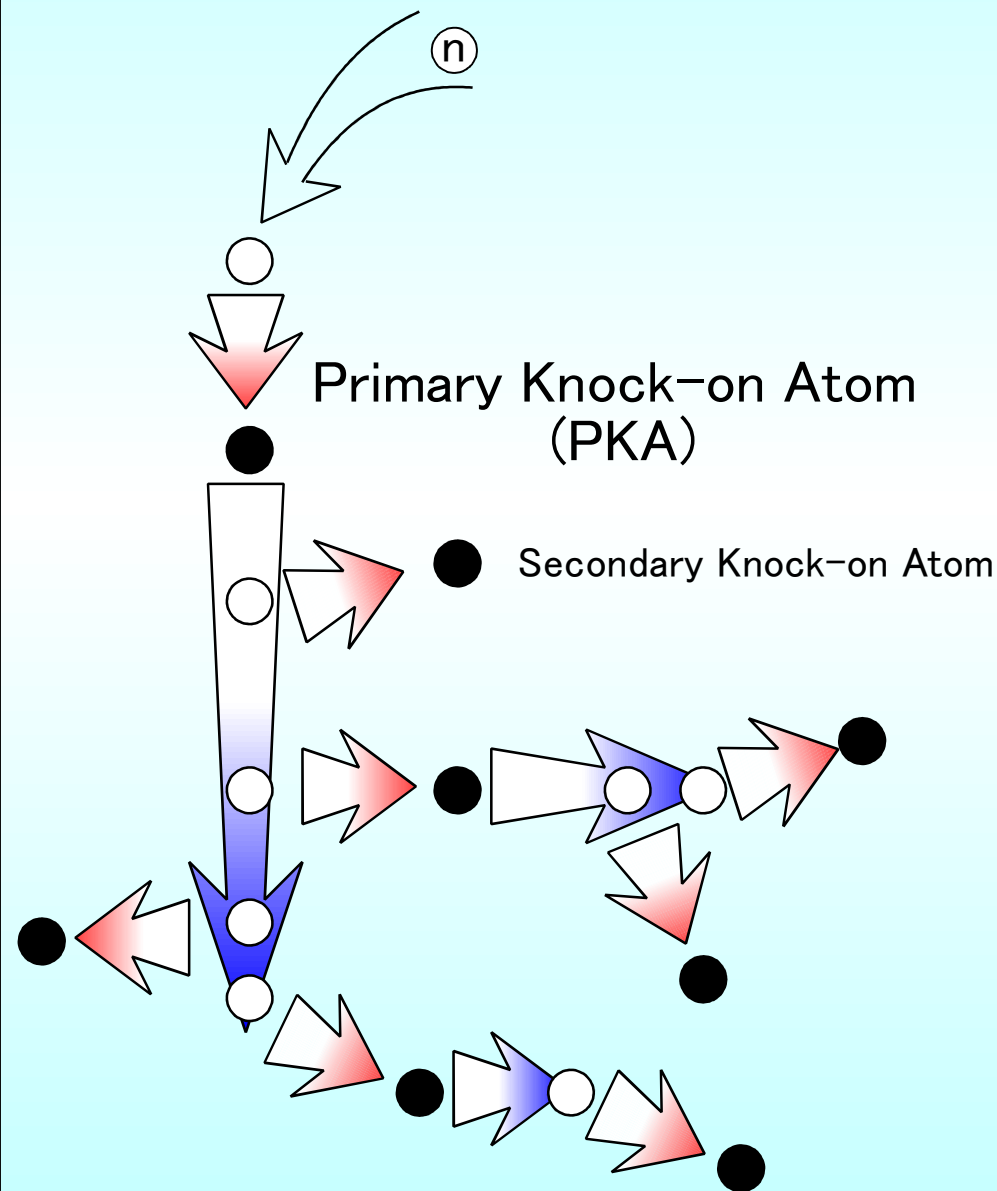
巨視的物性変化

- ・ スエリング
- ・ 熱伝導率
- ・ 機械的強度
- ・ 絶縁性
- ・ 耐酸化性
- etc . . .



発現

照射カスケード(1)



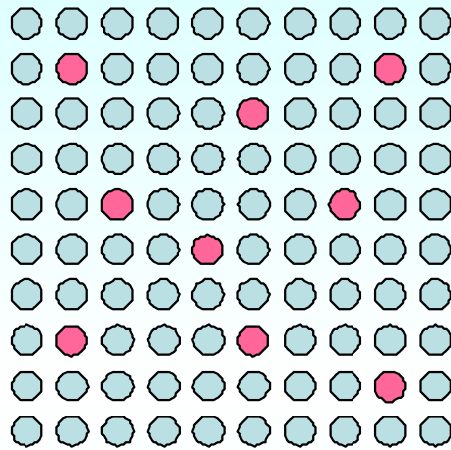
入射粒子がある格子原子をはじき飛ばすと、その原子は Primary Knock-on Atom (PKA) となり、この原子がまた別の格子原子をはじき飛ばす。

エネルギーが高いうちは弾き出しの確率は低いが、電子励起により徐々にエネルギーを失い、速度が落ちてくると弾き出しの断面積が増加するため、次々と弾き出しを起こして止まる。

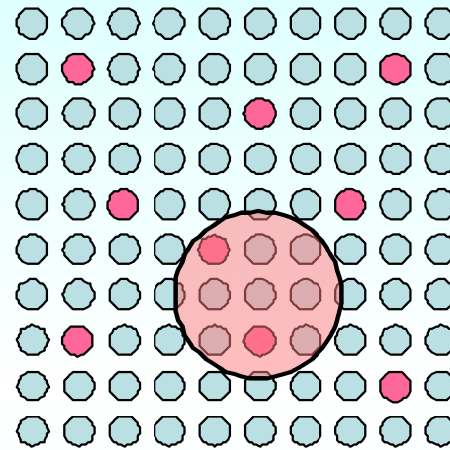
この終端付近の連続して弾き出しが起こる領域を照射カスケードと呼び、瞬間的にその領域にエネルギーが解放されるため超高温状態となり、局所的な溶解状態となる。

照射カスケード(2)

入射前



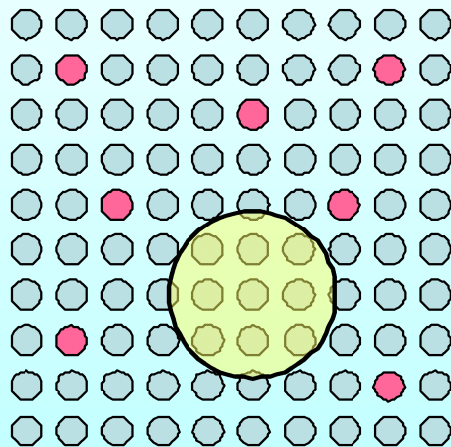
カスケードの生成



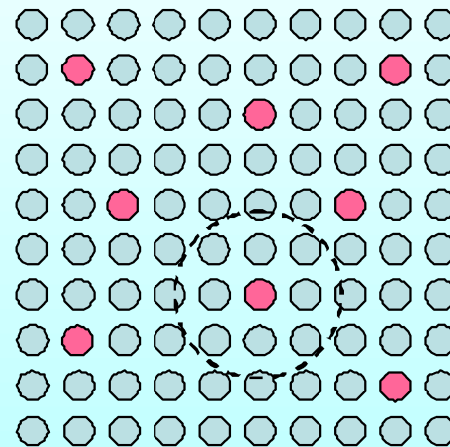
カスケードが生成される位置は**全くランダム**であり、その中に元々存在していた欠陥量は照射領域中の**欠陥濃度**と**カスケードのサイズ**によって決定される

● 正常な構造
● 欠陥構造

カスケード中での再配列に伴う欠陥の消滅

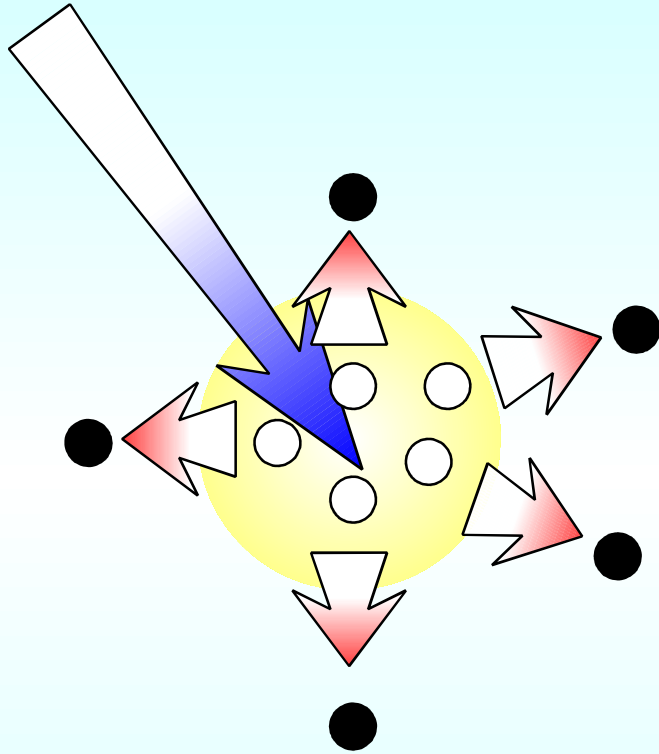


欠陥生存率に従った新たな欠陥の導入

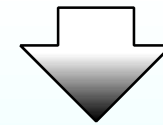


カスケードの中では完全に原子の再配列が起こるため、元々欠陥であったかどうかの履歴はリセットされ、新たにカスケードサイズと欠陥生存率に従った欠陥が導入される

照射カスケード(2)



はじき出された原子は四方八方に飛び去るが、空孔は取り残されるため、カスケードが冷えた後も、中心部は空孔過多となっており、その周辺部は格子間原子過多となるため、完全には回復しない。

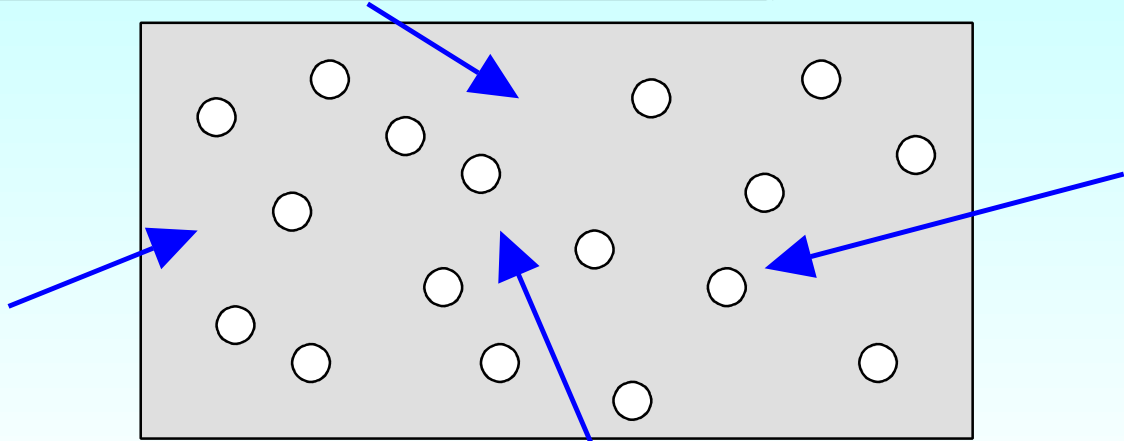


単純なフレンケル対の導入だけの等方的、均質的な欠陥導入形態とは異なる不均一な欠陥が照射温度に依らず生成される。

入射粒子による欠陥導入形態の違い

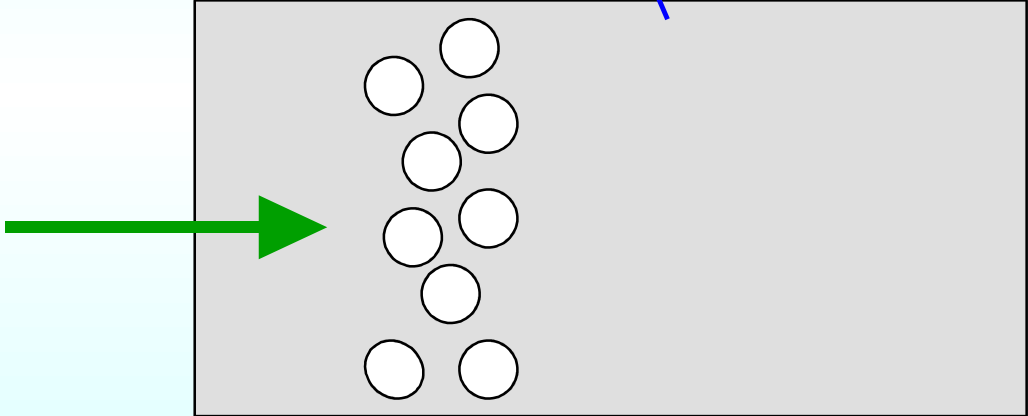
中性子照射

透過力の高い $E > 0.1\text{MeV}$ の高速中性子により試料全体に均質に欠陥が導入される。
Primary Knock-on Atom (PKA) をはじき出した後は狭い領域に欠陥が集中し、カスケードを形成する。



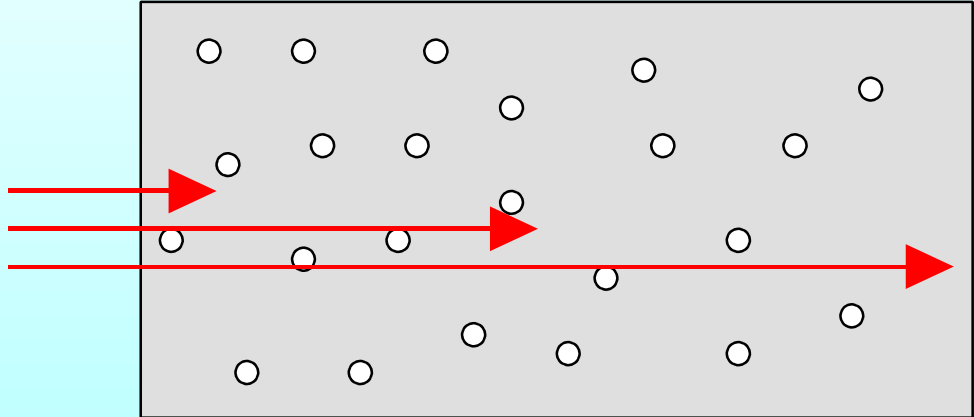
イオンビーム照射

電子励起によりエネルギーを失っていき、ブラッグピーク付近に集中的に欠陥が導入される。
PKAをはじき出した後の挙動は中性子照射と似ていて、カスケードを形成する。

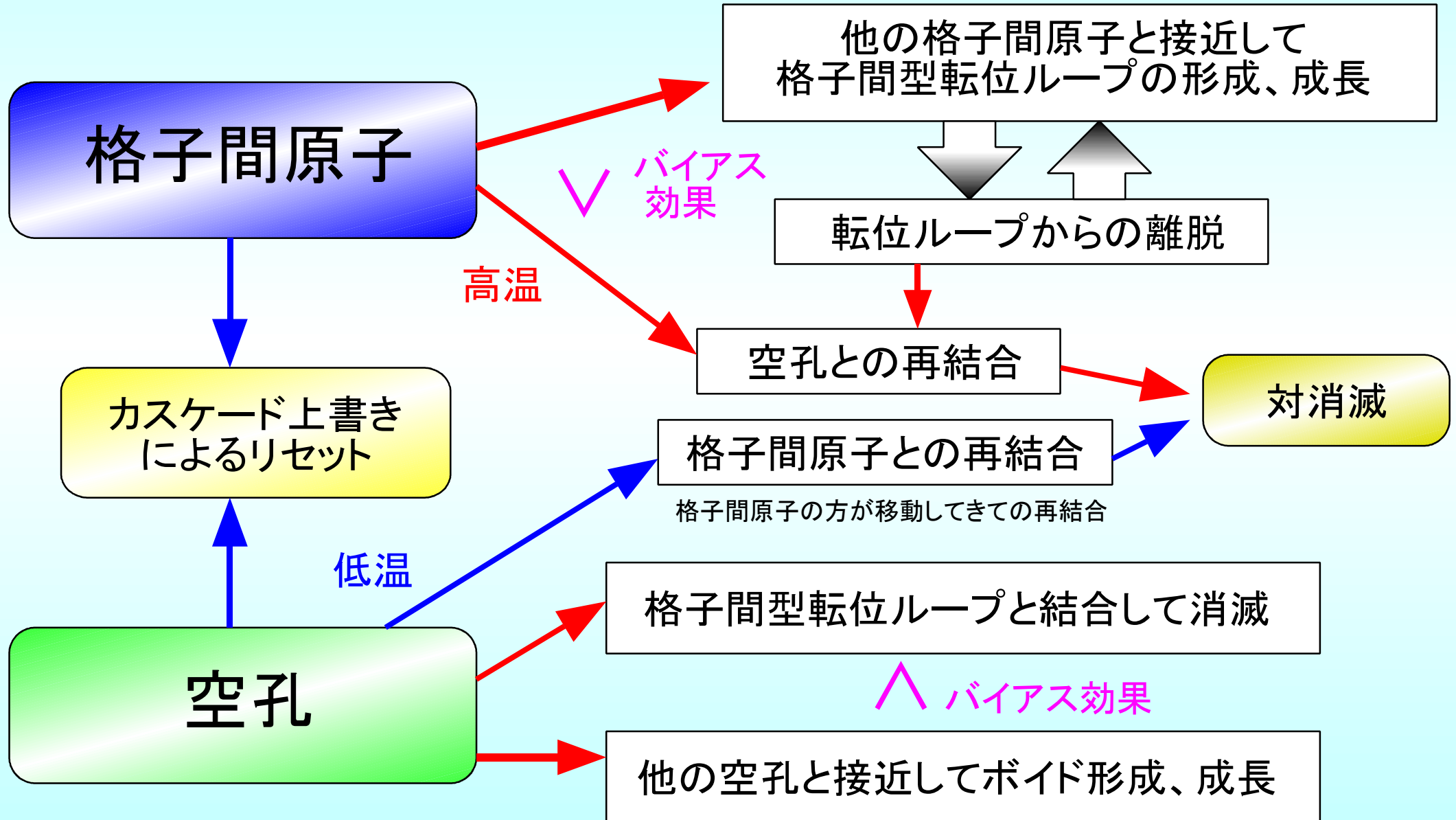


電子線照射

30MeV の電子線は、セラミックス中でおおよそ 10cm 程度の飛程を持つが、平均 PKA エネルギーは 225eV にとどまるため損傷関数は 3.75個となり、フレンケル対などの点欠陥のみが導入されると考えられる。

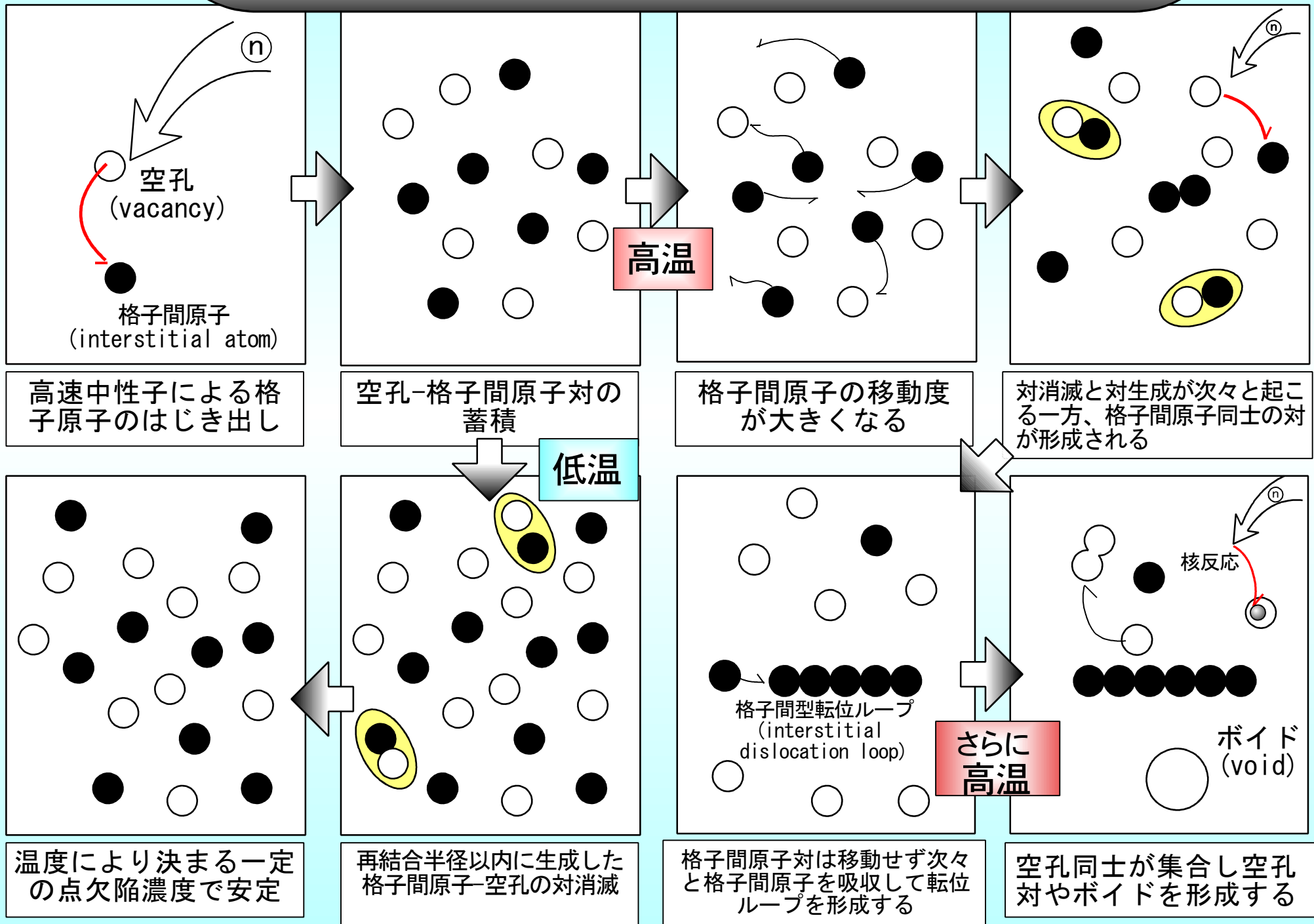


欠陥成長



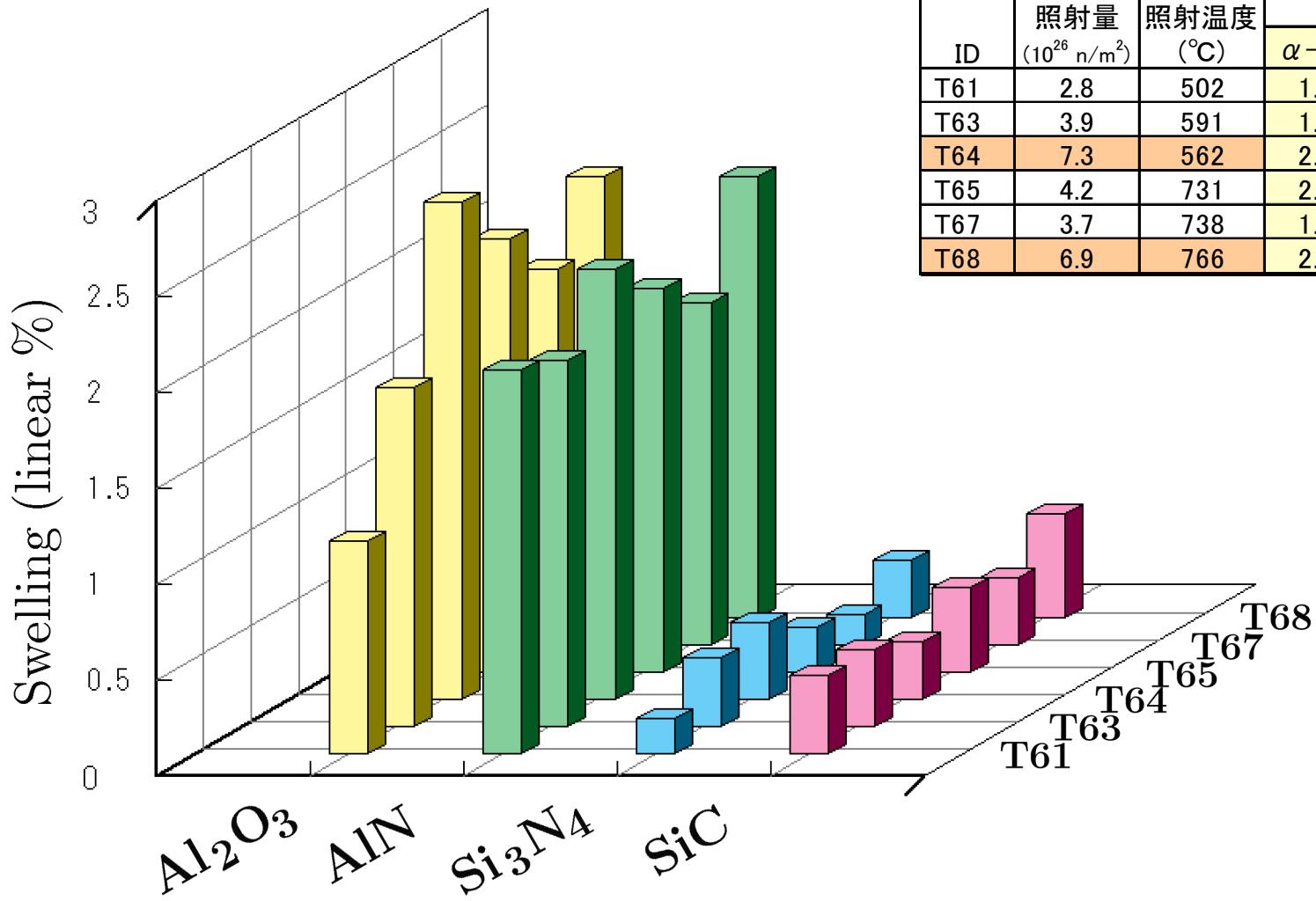
金属の場合空孔型転位ループもあり得る。

欠陥構造の成長モデル



4種類の材料間でのスエリングの比較

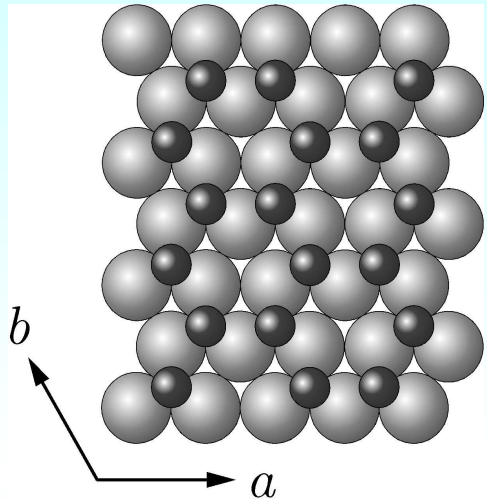
ID	照射量 (10^{26} n/m ²)	照射温度 (°C)	スエリング(%)			
			α -Al ₂ O ₃	AlN	β -Si ₃ N ₄	β -SiC
T61	2.8	502	1.110	2.000	0.193	0.417
T63	3.9	591	1.770	1.920	0.355	0.399
T64	7.3	562	2.590	2.240	0.397	0.304
T65	4.2	731	2.260	2.000	0.229	0.445
T67	3.7	738	1.960	1.780	0.161	0.351
T68	6.9	766	2.300	2.300	0.303	0.535



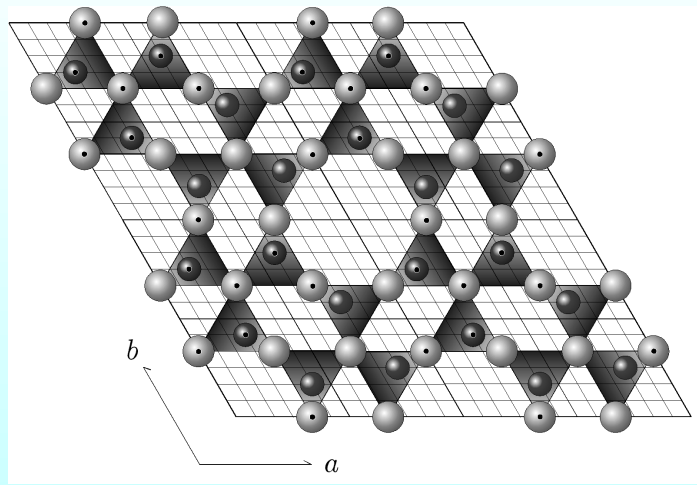
α -Al₂O₃, AlN と
 β -Si₃N₄, β -SiC
 との間で明らかな
 差がある

CMIR-4 及びCMIR-5 T6x 棒状試料の
 照射後スエリング測定結果

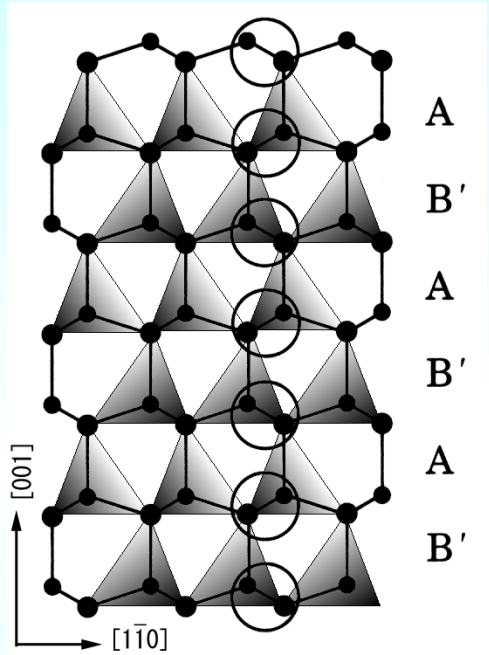
各材料の結晶構造



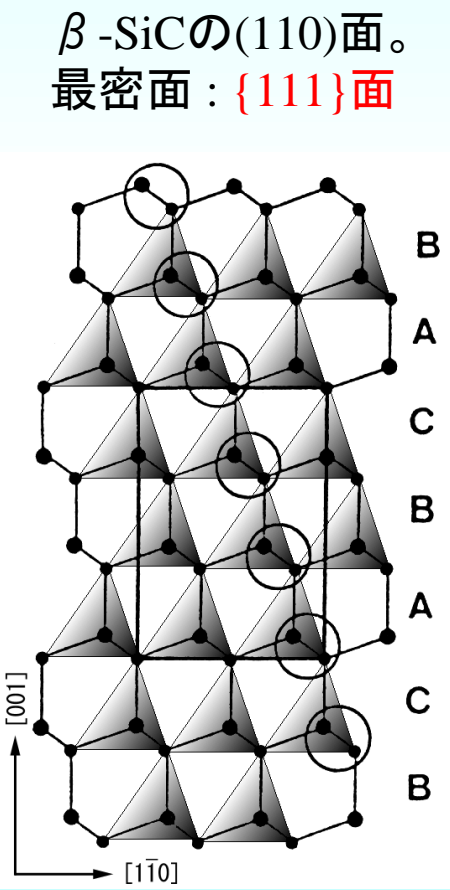
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(001)面。
最密面：**(001)面**



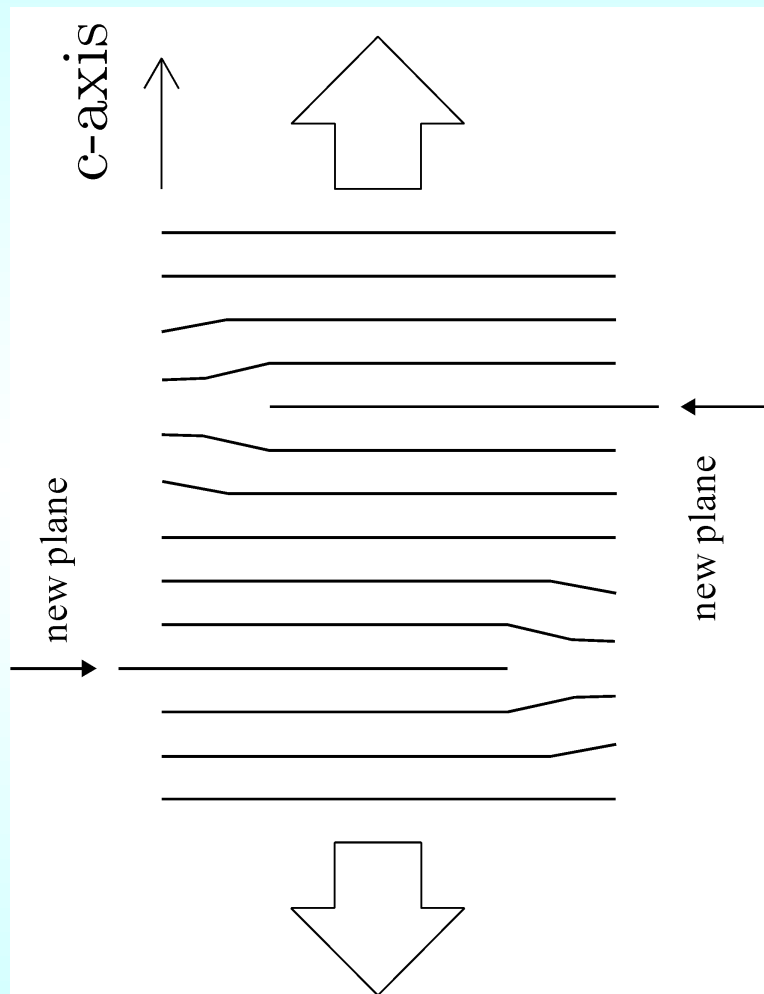
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の(001)面。最密面：**{100}面**



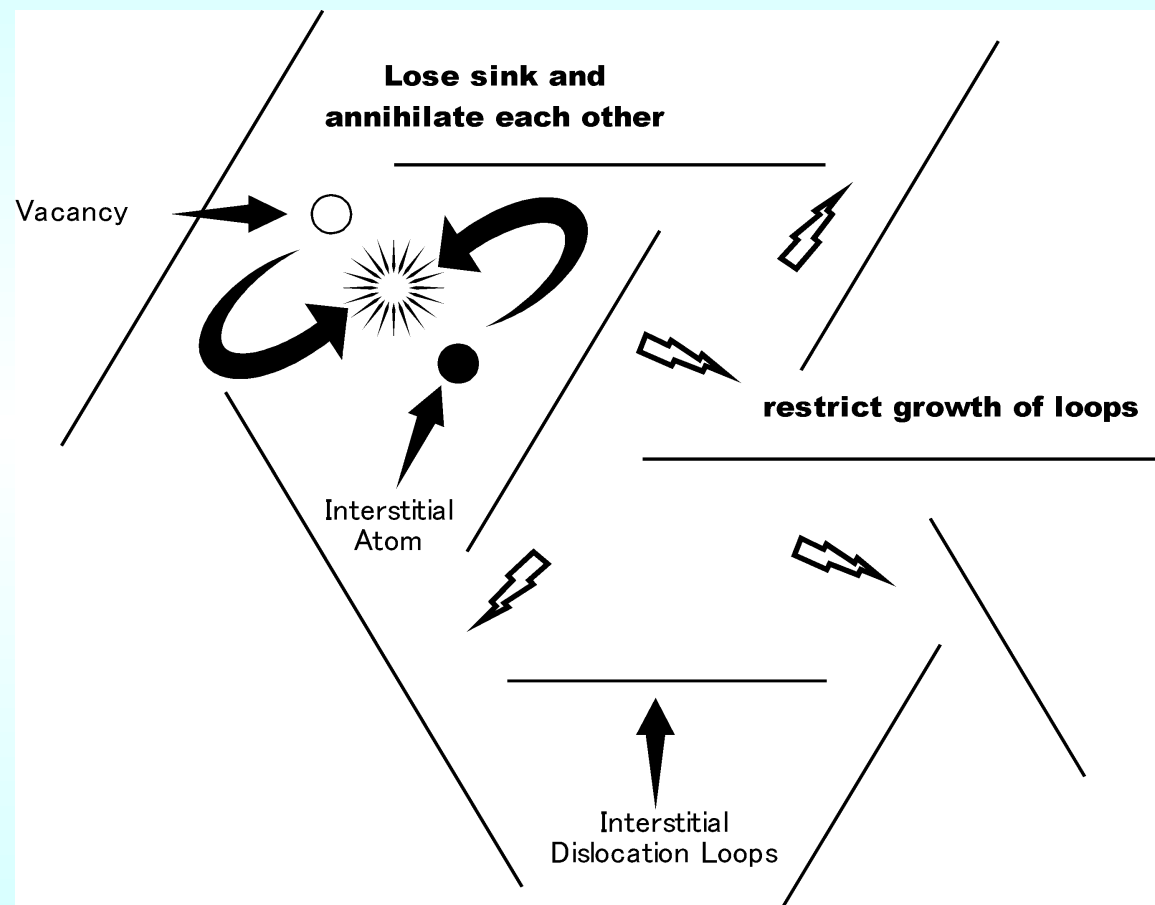
AlN の(110)面。
最密面：**(001)面**



転位ループの導入形態モデル

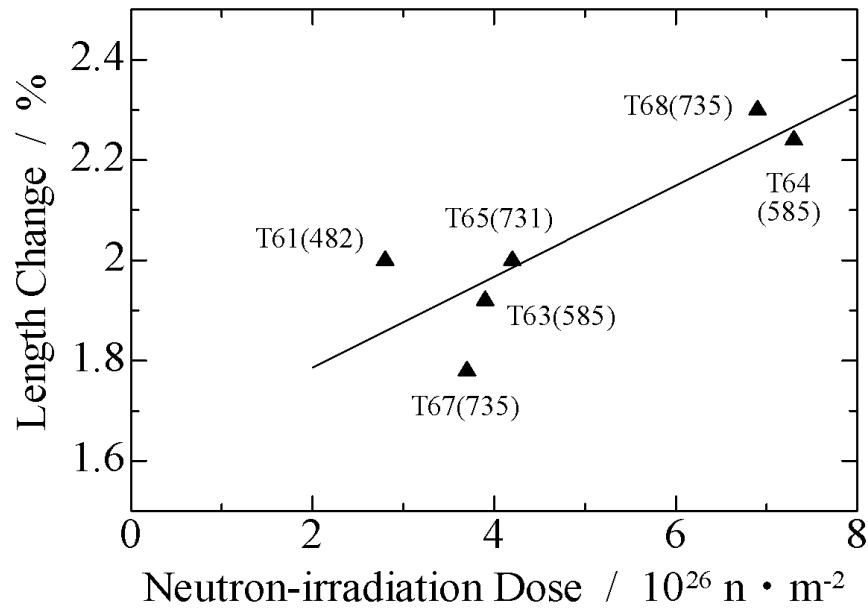


α - Al_2O_3 , AlN 中での転位ループの
パイルアップモデル



β - Si_3N_4 , β - SiC 中での
ナノパーティション構造

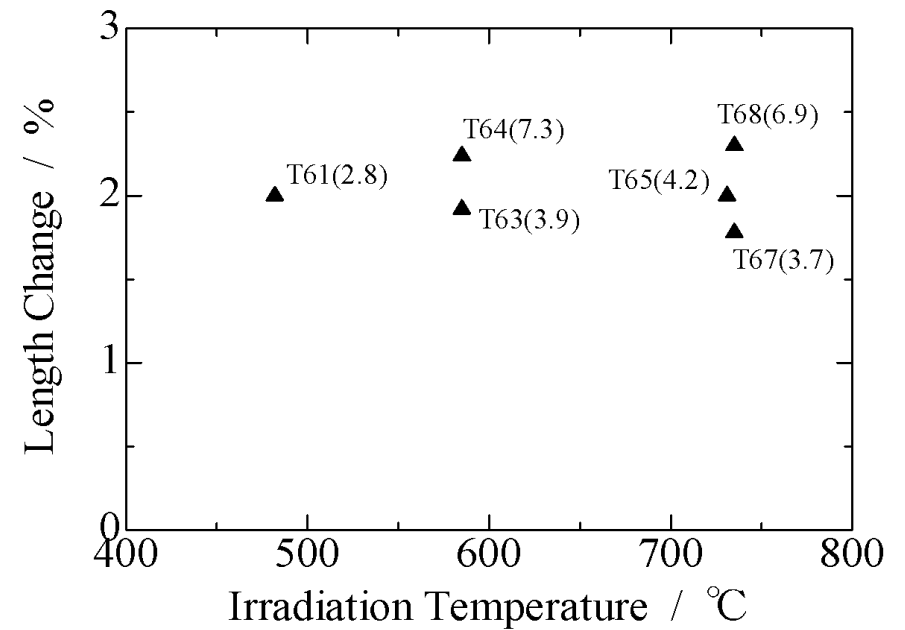
AIN の照射条件による スエリングの変化



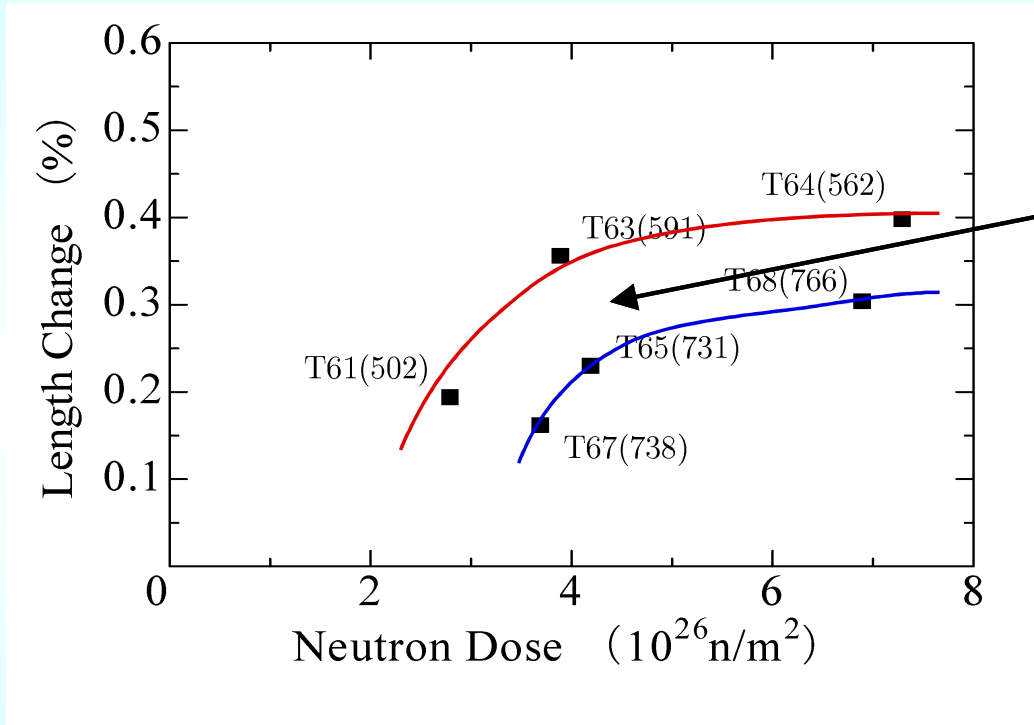
照射量の増加と共に
スエリングが増加。

この照射量でも飽和は
見られない

はっきりとした温度
依存性を示さない。



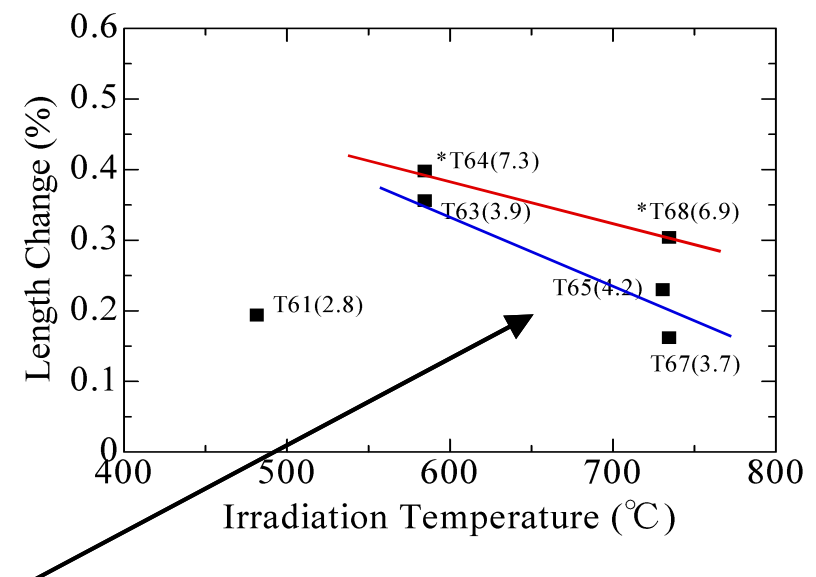
β -Si₃N₄ の照射条件による スエリングの変化



照射量によるスエリング量の違い

同程度の照射量で比較
高温照射の方が
スエリングは小さい

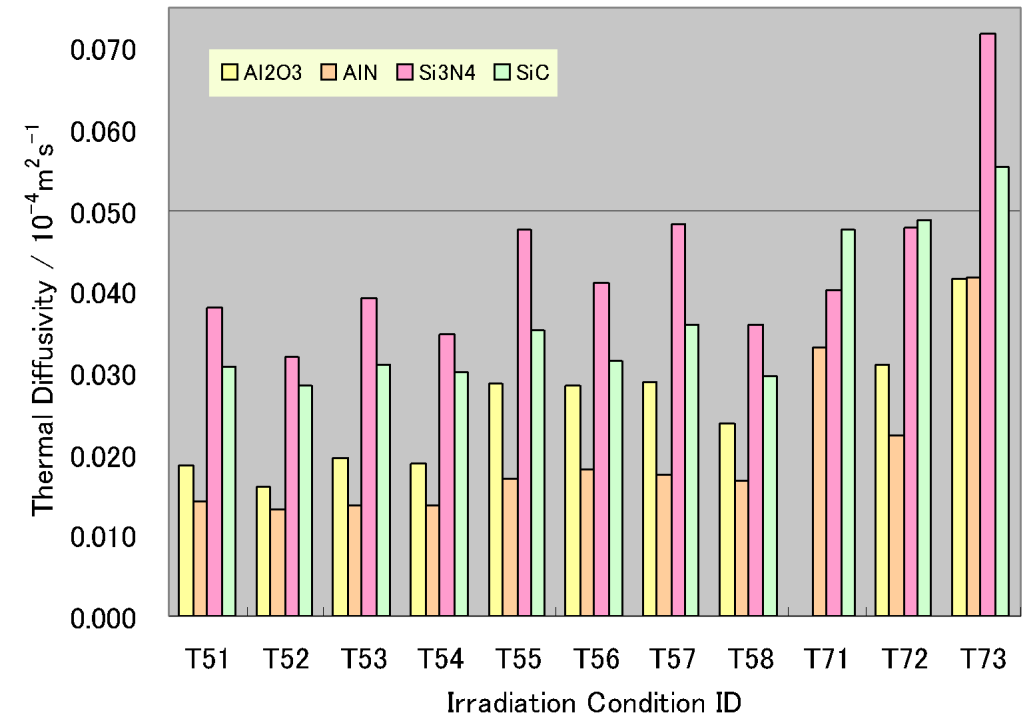
同程度の照射温度の試料で比較
4 × 10²⁶ n/m² 程度で
飽和する



照射温度によるスエリング量の違い

照射に伴う熱拡散率の低下

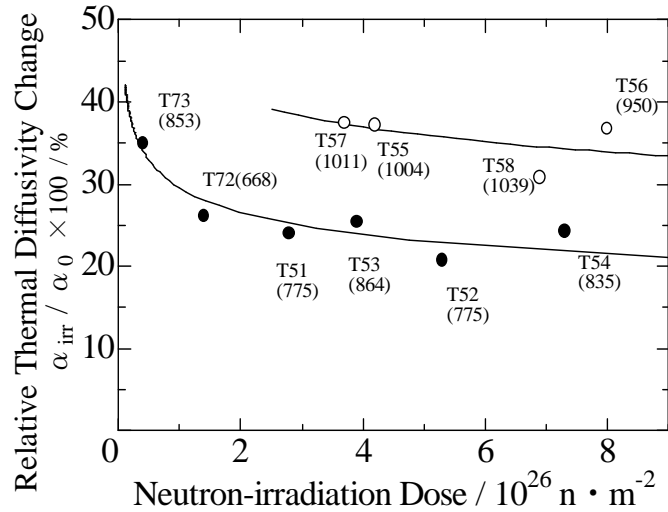
ID	Dose (10^{26} n/m ²)	Irradiation Temperature (K)	Thermal Diffusivity (10^{-4} m ² /s)			
			α -Al ₂ O ₃	AlN	β -Si ₃ N ₄	β -SiC
Non-irradiated (3mm ϕ)			0.0768	0.616	0.257	0.334
T51	2.8	775	0.0185	0.0209	0.0380	0.0307
T52	5.3	775	0.0160	0.0130	0.0318	0.0284
T53	3.9	864	0.0196	0.0136	0.0390	0.0310
T54	7.3	835	0.0187	0.0135	0.0346	0.0300
T55	4.2	1004	0.0286	0.0169	0.0476	0.0351
T56	8.0	950	0.0283	0.0181	0.0410	0.0314
T57	3.7	1011	0.0288	0.0174	0.0483	0.0360
T58	6.9	1039	0.0237	0.0167	0.0359	0.0296
Non-irradiated (10mm ϕ)			0.118	0.991	0.250	0.410
T71	0.5	646	---	0.0331	0.0400	0.0476
T72	1.4	668	0.0309	0.0223	0.0478	0.0487
T73	0.4	853	0.0414	0.0417	0.0717	0.0554



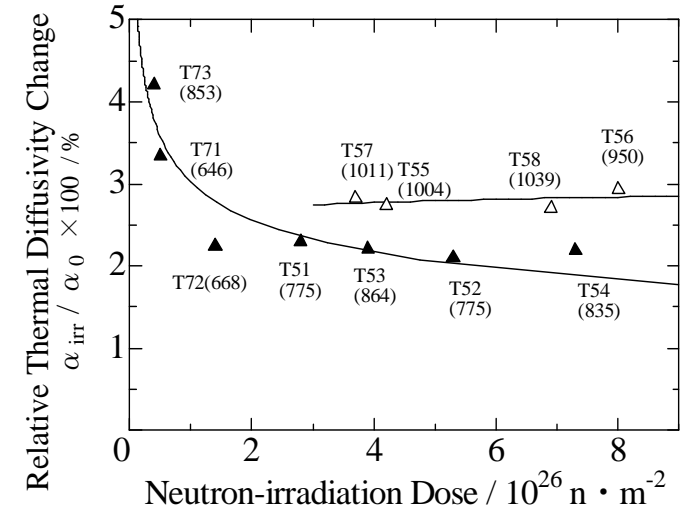
未照射ではそれほど他の材料と比べて高い値を示していたわけではない β -Si₃N₄ が中性子照射後に於いては比較的高い値を保持していた。

照射量依存性

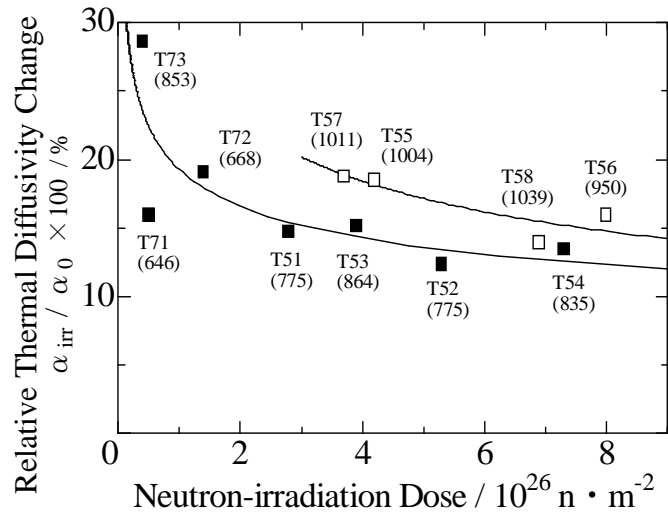
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



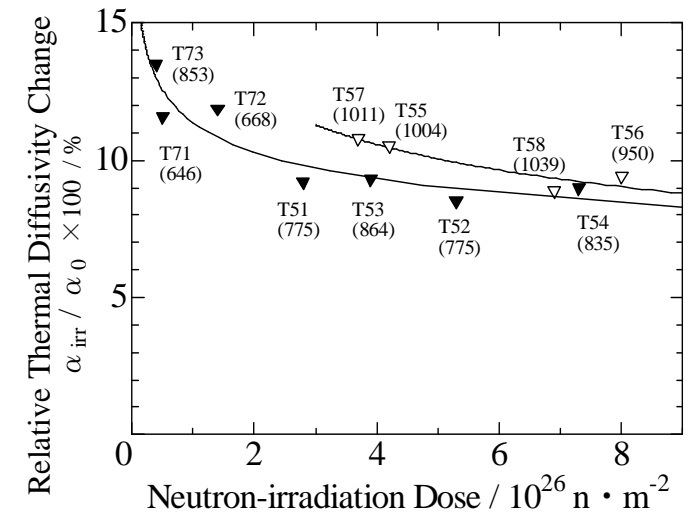
AlN



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



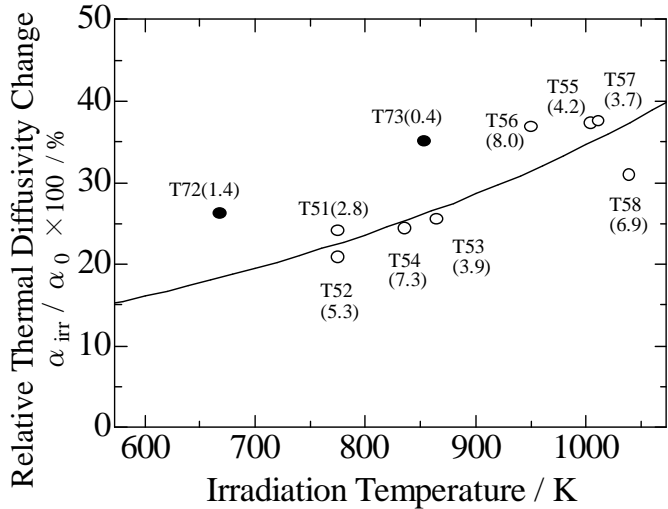
$\beta\text{-SiC}$



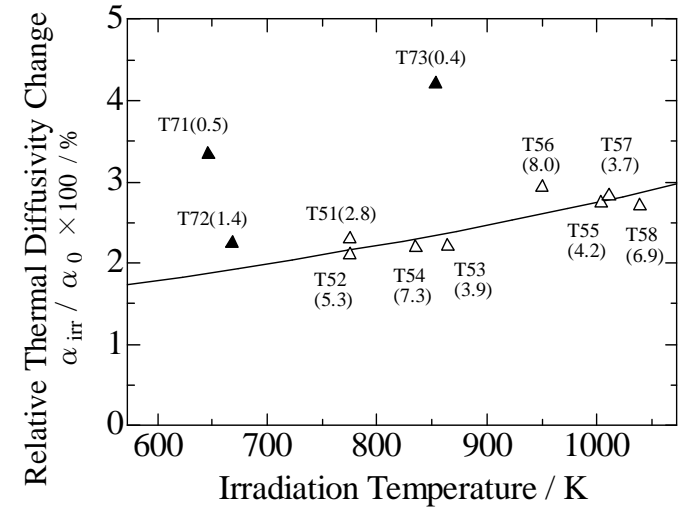
○: 高温で照射された試料
●: 低温で照射された試料
括弧内は照射温度(K)

照射温度依存性

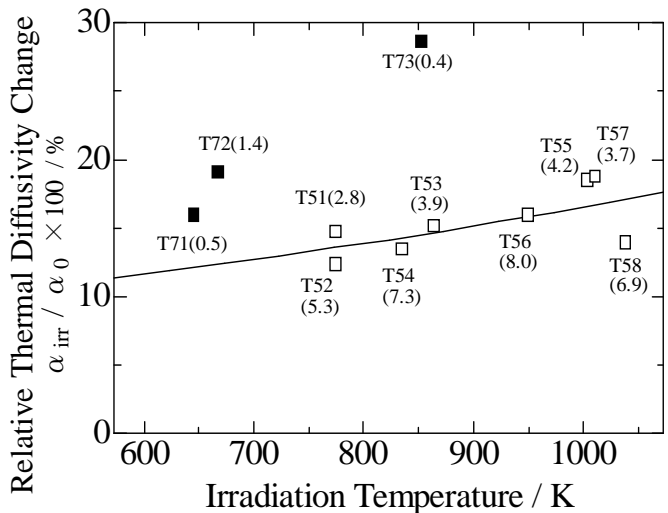
α - Al_2O_3



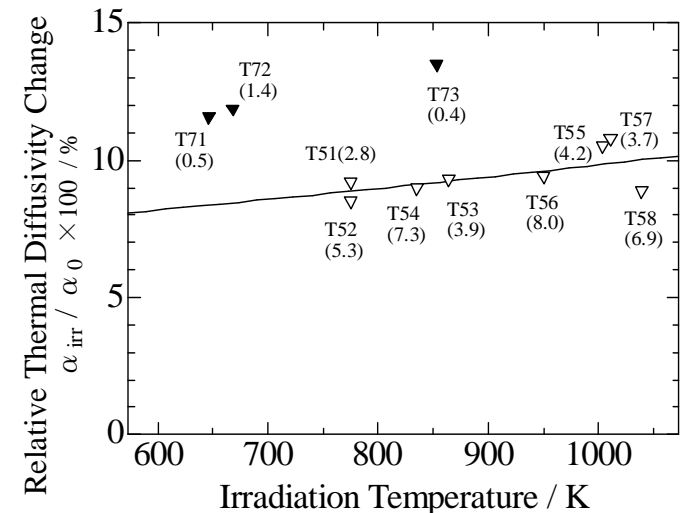
AlN



β - Si_3N_4



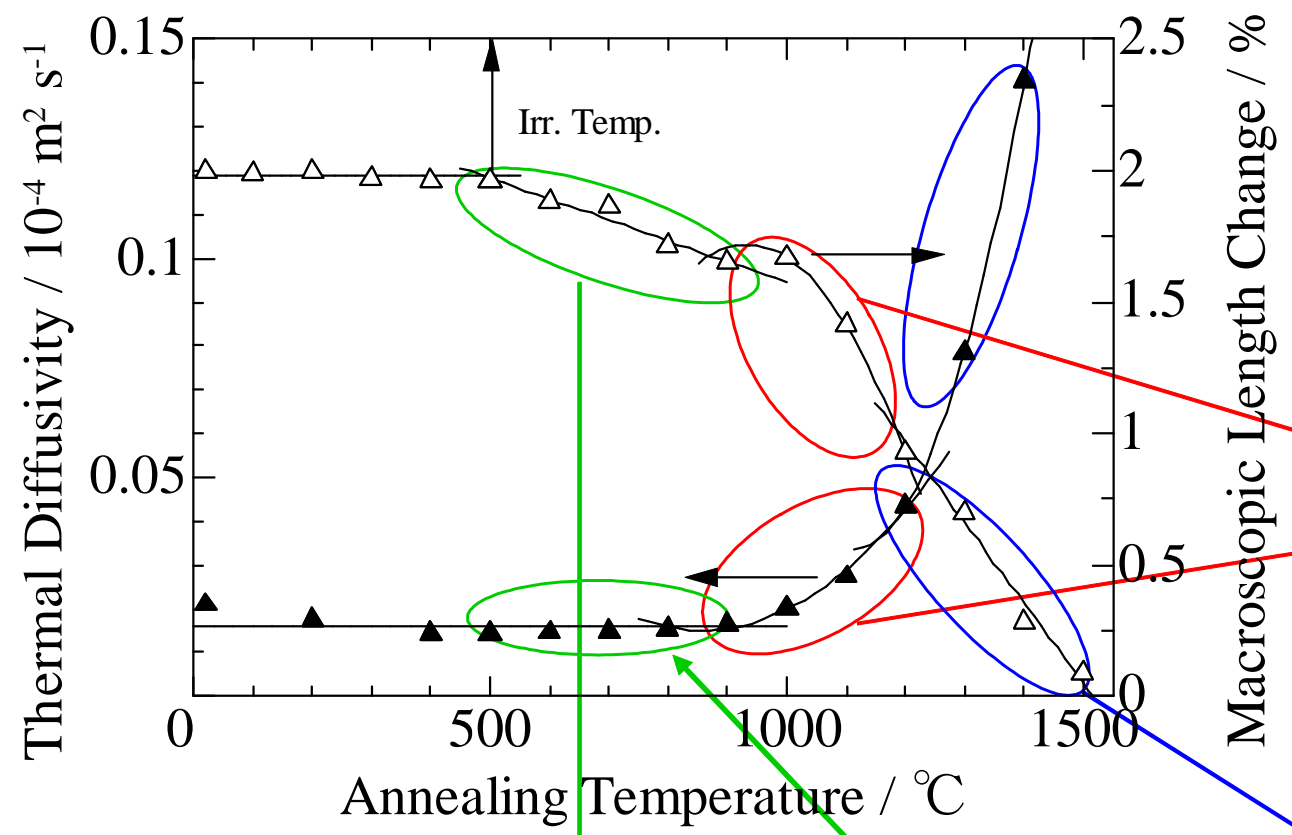
β -SiC



○: 高照射量の試料
 ●: 低照射量の試料
 括弧内は照射量(10^{26} n/m²)

回復挙動例: AlN

T51, T61 照射条件
 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502°C



空孔の移動と転位
 ループとの結合・
消滅

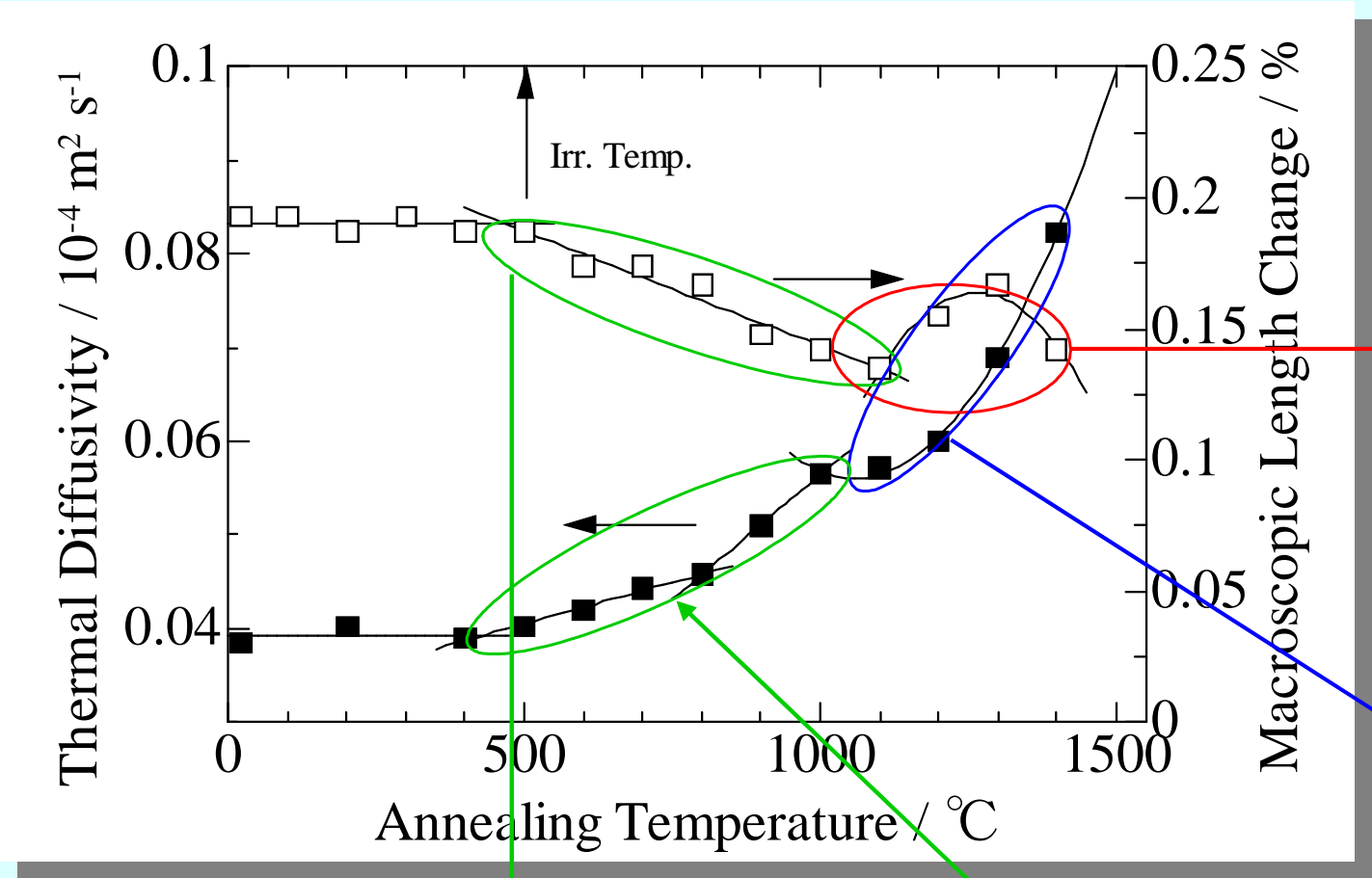
格子間原子の移動 →
ループの成長

焼結に近いプロセス?

空孔量は変化しない

回復挙動例: β -Si₃N₄

T51, T61 照射条件
 $2.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$, 502°C



空孔の移動と核変換生成ガスによるバブルの生成
 (ループとの再結合はしない)

残存する格子間原子, 微小な転位ループとの空孔の再結合?

格子間原子の移動
 → **ループは成長出来ない**
 (ナノパーティション)

空孔と再結合

電子線照射による欠陥導入

原子炉実験所 KURRI-LINAC

尖頭電流 $\sim 500\text{mA}$, パルス幅 $0.1\sim 4\mu\text{s}$,
繰り返し周波数 $\sim 100\text{Hz}$ での照射により、
平均電流 $130\mu\text{A}$ 以上での照射が可能である

- ・ほぼ点欠陥のみを導入
- ・5cm程度の飛程があり均一に欠陥導入が可能
- ・照射量は $\sim 0.02\text{dpa}$ 程度(一週間で)
- ・照射ホルダーの工夫で様々な照射温度で照射が可能
- ・30MeV運転では中性子が発生(10MeV運転をテスト中)
- ・照射計画 \rightarrow 照射 \rightarrow 測定が短いスパンで実施可能

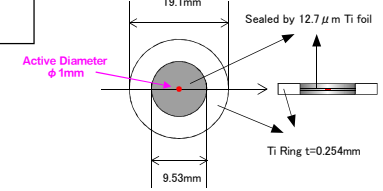
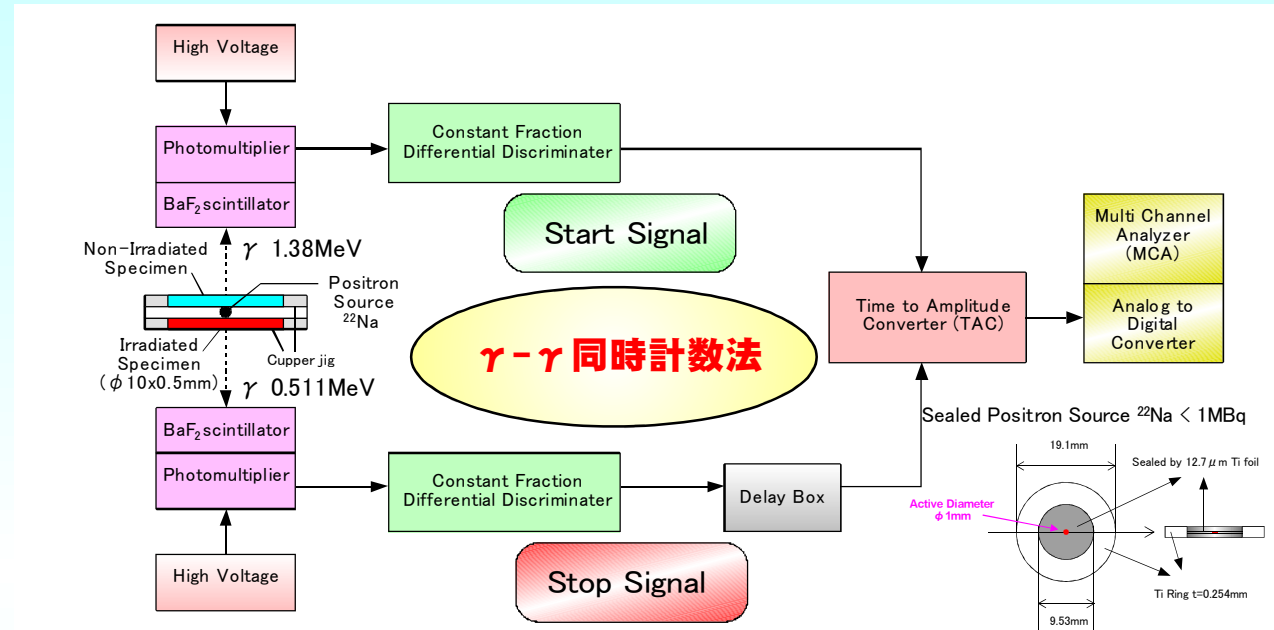


陽電子寿命測定及び熱拡散率測定

照射試料一枚でも、未照射試料と組み合わせることで一定の評価は可能

中性子照射後試料は、 $\phi 3 \times 0.5\text{mm}$ の微小試料であり、各条件につき1枚のみ提供されているため、試料治具等の開発と、特注の密封線源を用いることにより測定を可能とした。

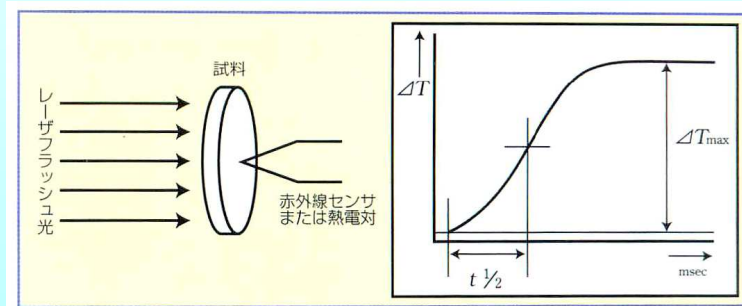
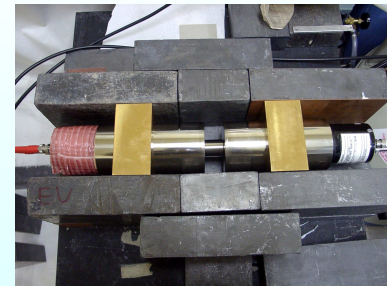
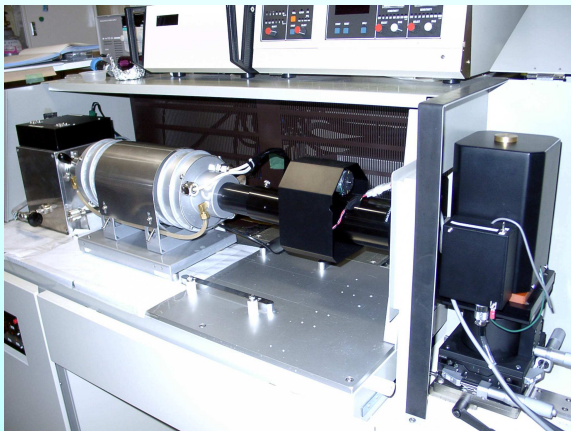
電子線照射後試料についても、 $\phi 3 \times 0.5\text{mm}$ の試料は複数枚の照射が容易であるが、 $\phi 10$ の試料は照射スペースの関係であまり多数の試料を照射できない。また中性子照射後試料と条件を合わせる意味で、一枚を照射試料、もう一枚を未照射試料として陽電子線源を挟んで寿命測定を行った。



熱拡散率測定

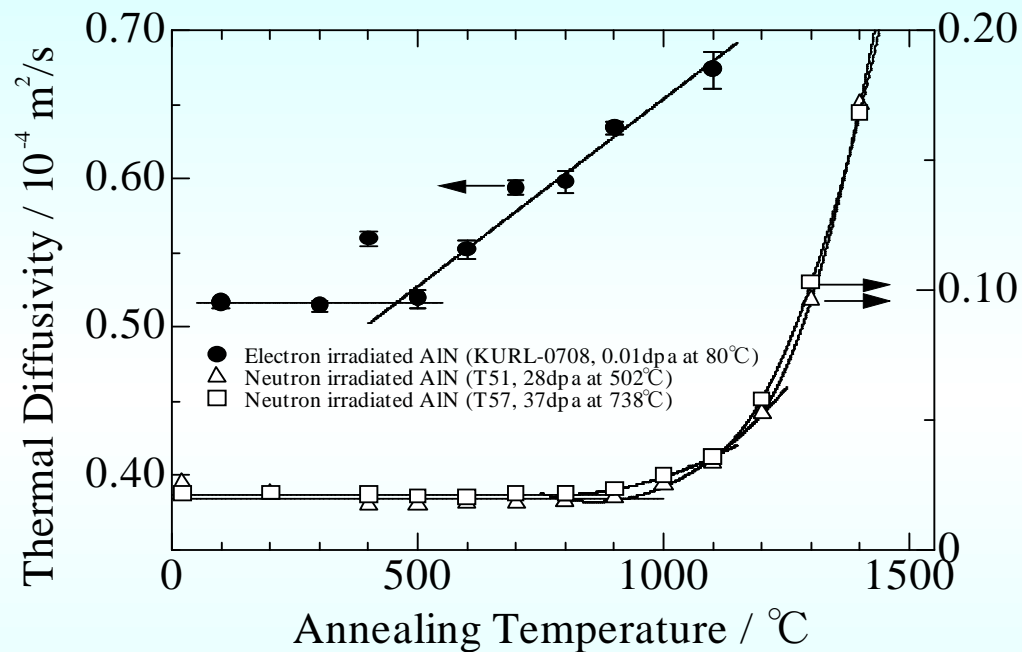
ULVAC Techno. TC-7000H / 特型

レーザーフラッシュ法による測定 → $t_{1/2}$ 法での解析

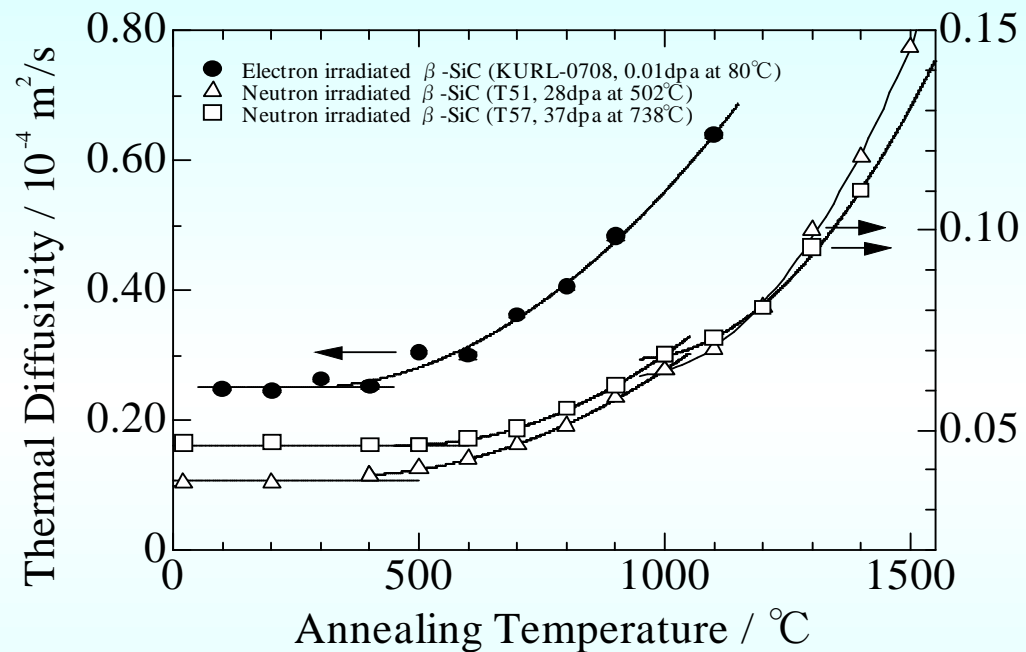


照射粒子の異なる熱拡散率回復挙動の比較

AlN

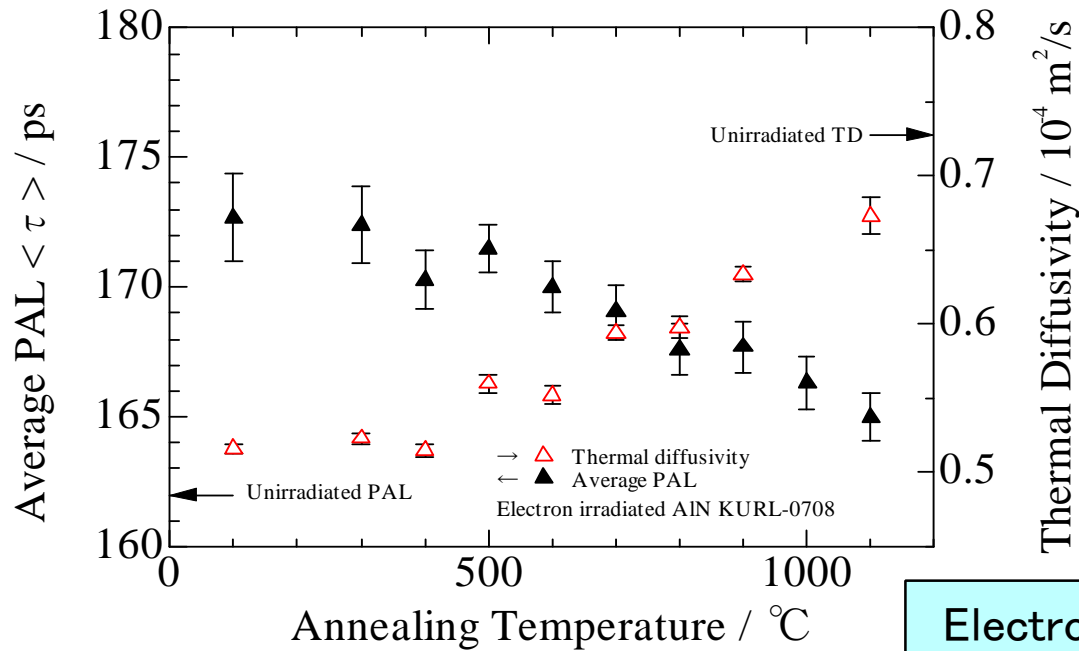


β -SiC



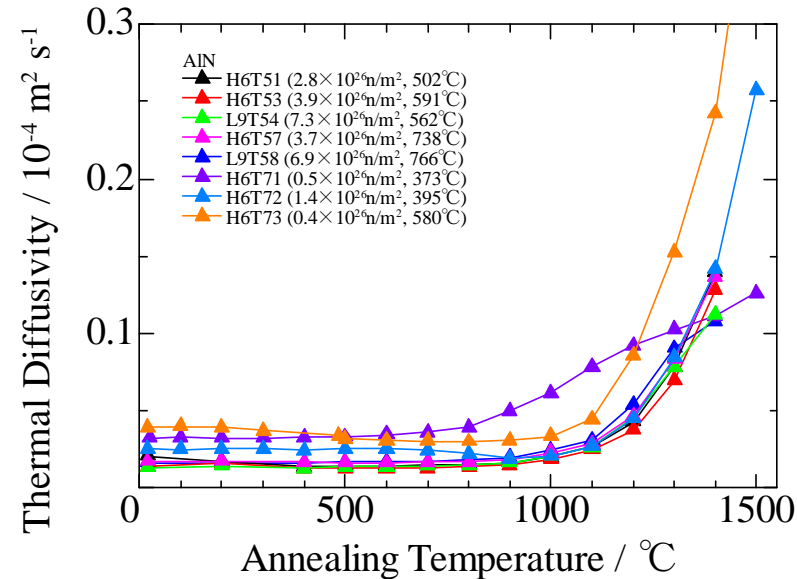
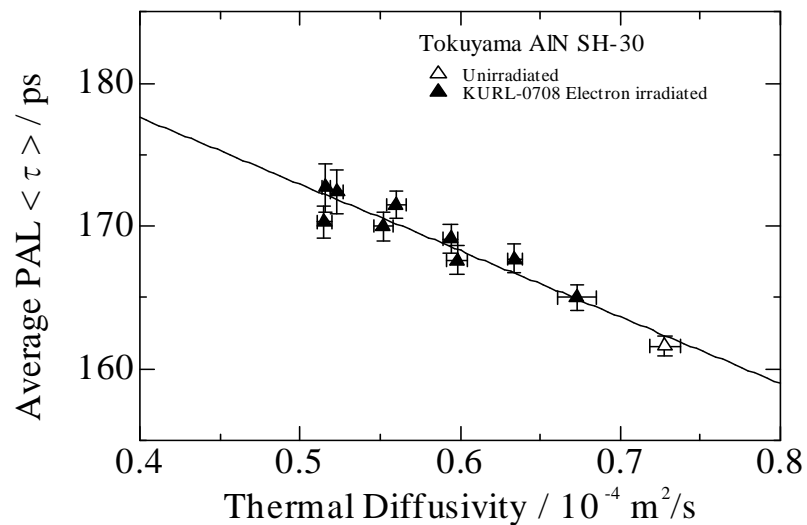
AlN

照射粒子の異なる熱拡散率回復挙動の比較



PAL: 400°Cから直線的に回復し、1100°Cではほぼ未照射での値まで回復した。
熱拡散率: 400°Cから直線的に回復し、1100°Cではほぼ未照射での値まで回復した。
相関: 非常に良い直線的な相関を示した。

Electron Irradiated

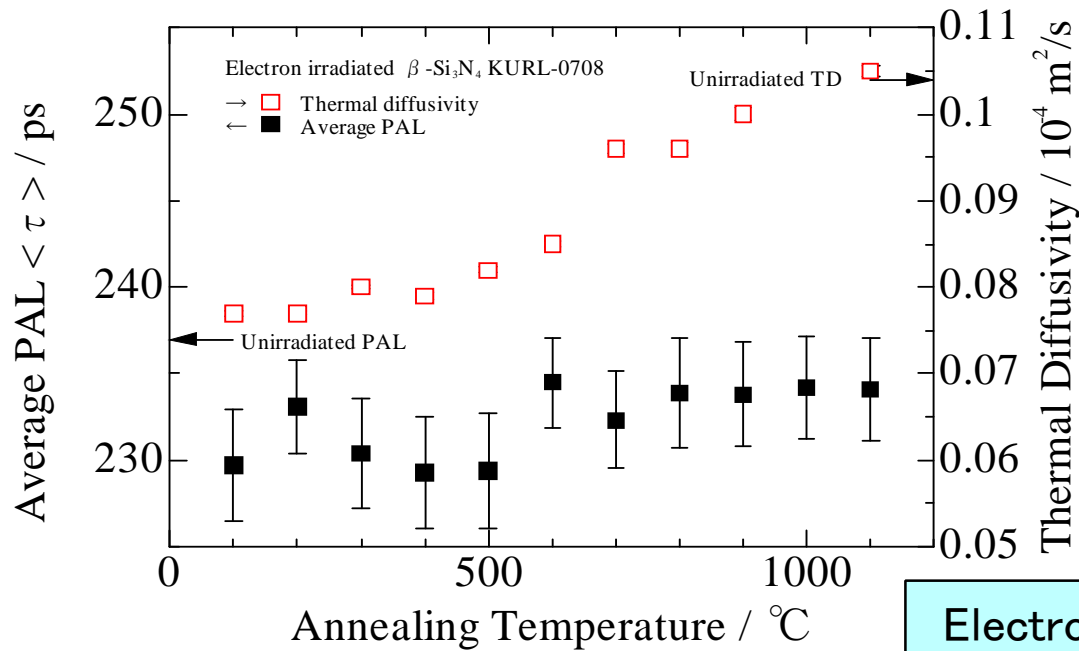


1100°Cからアニーリング温度の二乗に従って回復

Neutron Irradiated

β -Si₃N₄

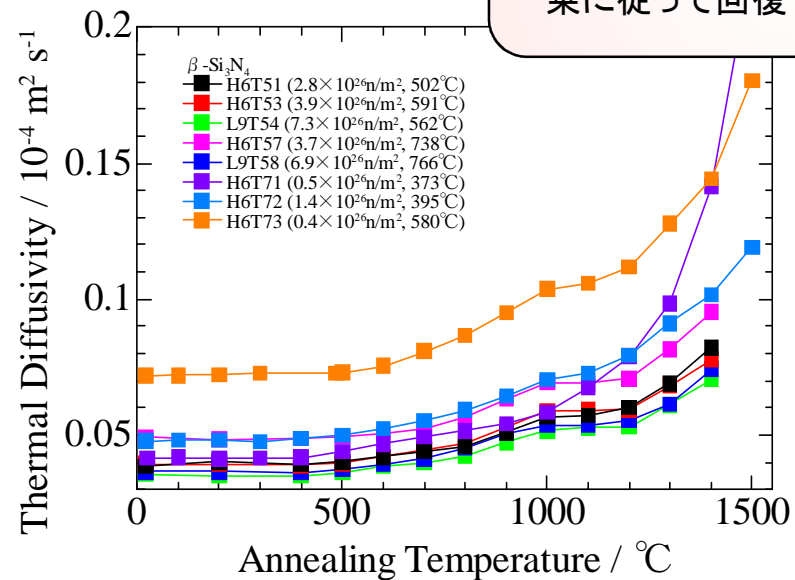
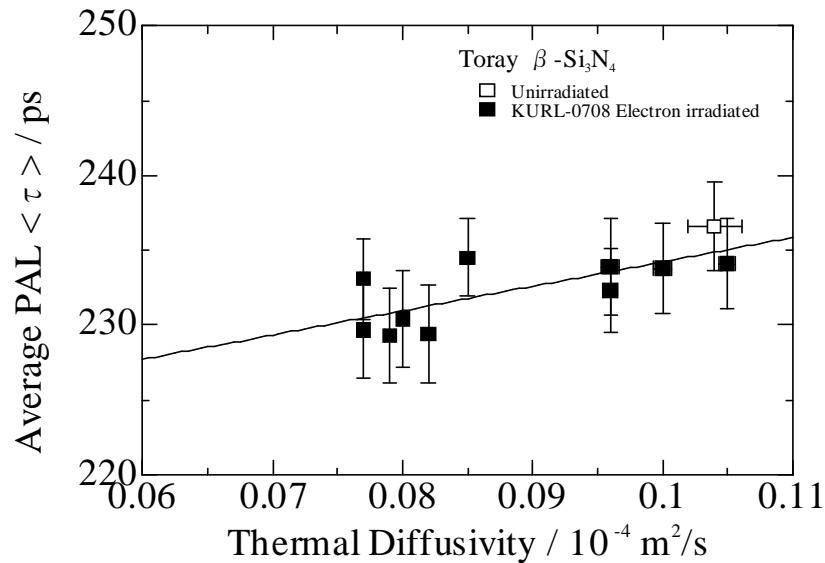
照射粒子の異なる熱拡散率回復挙動の比較



PAL: 照射により僅かながら減少し、アニールに伴い 600°C を境にほぼ元の値に回復した。
熱拡散率: 400°C程度から回復が始まり、概ね直線的に回復した後に 1100°C でほぼ未照射の値にまで回復した。
相関: 陽電子寿命変化が少ないため明確ではないが、他の材料とは逆の傾きを示した。

Electron Irradiated

照射温度よりも低い400°C程度から直線的に若干の熱拡散率の回復を示し、1000°C以降アニール温度の二乗に従って回復する



Neutron Irradiated

中性子照射後試料との比較

α -Al₂O₃

電子線照射: 500°C程度から直線的に回復が始まり、1100°Cでほぼ完全に回復した。

中性子照射: 700-800°Cから直線的に回復する。

AlN

電子線照射: 400°Cから直線的に回復し、1100°Cでほぼ未照射での値まで回復した。

中性子照射: 1100°Cからアニール温度の二乗に従って回復する。

β -Si₃N₄

電子線照射: 400°C程度から概ね直線的に回復し、1100°Cでほぼ未照射の値にまで回復した。

中性子照射: 照射温度よりも低い400°C程度から直線的に若干の熱拡散率の回復を示し、1000°C以降アニール温度の二乗に従って回復する

β -SiC

電子線照射: 400°C付近から徐々に回復が始まり、900°C程度から急速に回復した。

中性子照射: 照射温度よりも低い400°C付近から徐々に回復が始まり、1000°C程度からアニール温度の二乗に従って急速に回復。

○中性子照射では照射温度にかかわらず**比較的高い温度**から急速に回復した
(**空孔の移動と転位ループの消滅**)

○電子線照射では**格子間原子移動温度**程度から直線的に回復した



中性子照射後試料にはほとんど**格子間原子**が存在しない

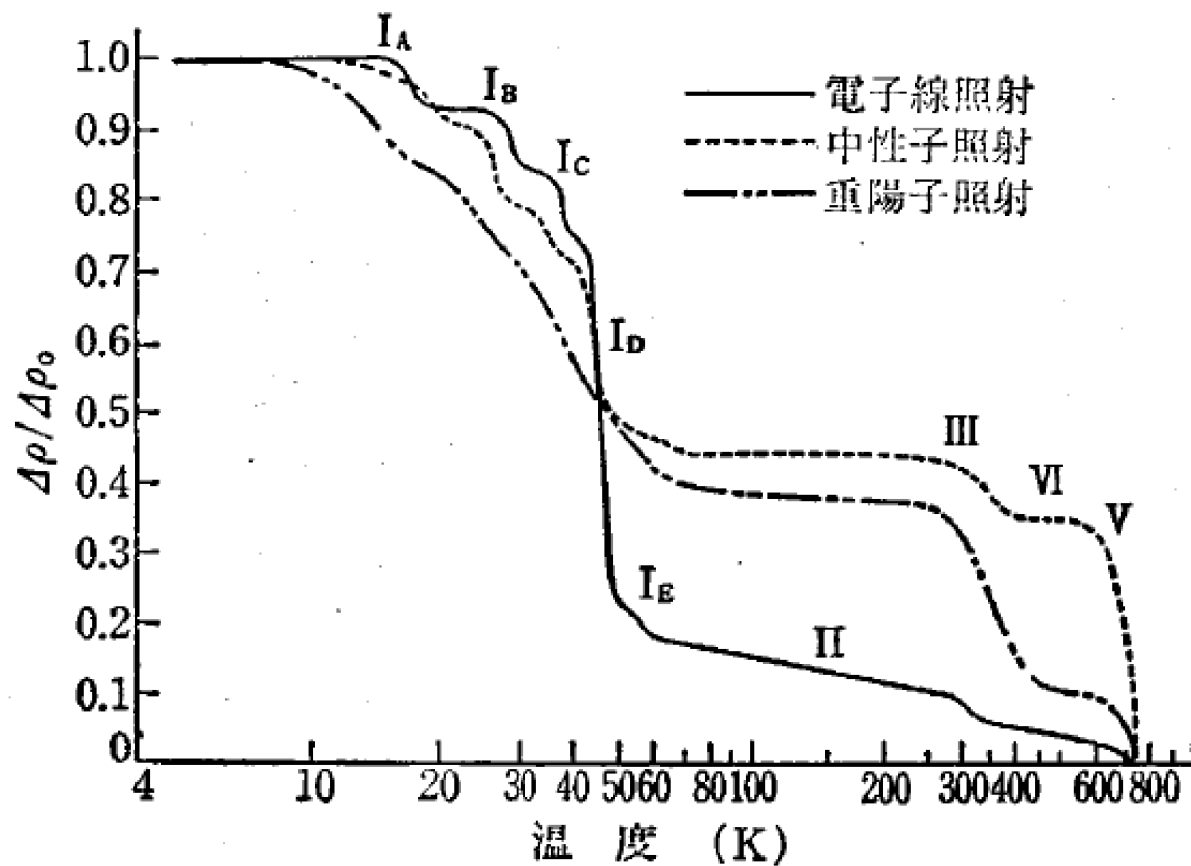
○中性子照射でも照射温度よりも低い**格子間原子移動温度**程度から若干の回復を示した

○電子線照射では**格子間原子移動温度**程度から直線的に回復した



中性子照射後試料にも**若干格子間原子**が存在する

金属試料中の回復ステージ



極低温で照射した純銅の電気抵抗の照射後回復挙動

石野 葉「照射欠陥」第7章より

Stage I_A ~ I_C:

V-I 近接対の再結合

Stage I_D:

I の移動による対になっていた V との再結合 (相関再結合)

Stage I_E:

I の移動による V との非相関再結合

Stage II:

I のクラスターの形成

Stage III:

V の移動による I クラスターとの消滅

Stage IV:

V クラスターの形成

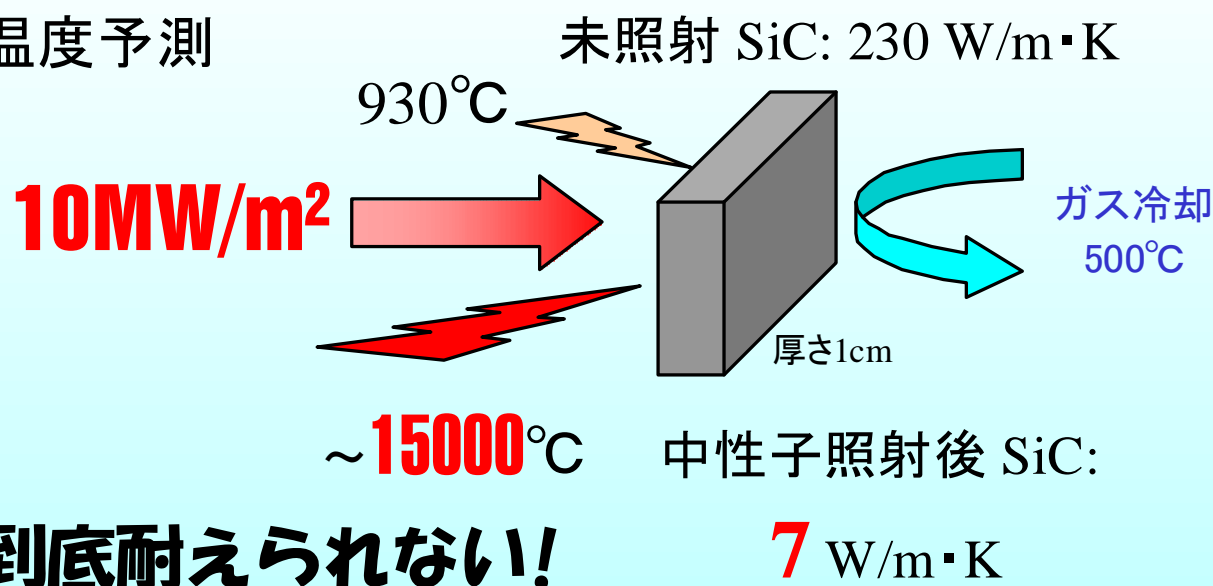
Stage V:

V クラスターの分解による V の放出と放出された V の I クラスターとの消滅

特に熱拡散率に注目

熱伝導率（熱拡散率）は核融合炉第一壁，ブランケット，ダイバーダーや高温ガス炉の燃料被覆材など原子力分野でセラミックスを用いる上で，最も重要なパラメーターの一つであるが、照射により欠陥が導入されるとフォノン-格子散乱の増加によりフォノン伝導が阻害され、著しい熱拡散率の低下が報告されている。

ダイバーター表面温度予測



セラミックスの熱拡散率

- ・金属と異なり, フォノンによる熱輸送が支配的
- ・未照射試料では粒径や焼結助剤による粒界の組成などで大きく変化

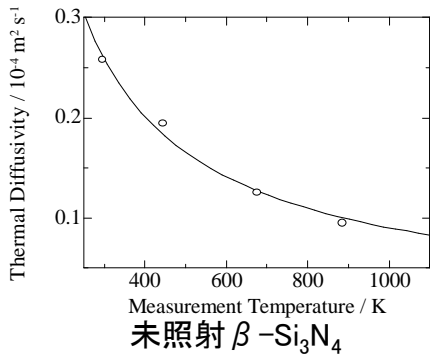
$$\text{熱拡散率 } \alpha = 1/3 \cdot \mu \cdot \lambda$$

μ : フォノンの平均速度 [m/s]

λ : フォノンの平均自由行程 [m]

材料によりほぼ一定で照射により変化しない

照射試料ではフォノンの平均自由行程が極端に短くなるためほとんど影響しない



フォノン-フォノン散乱
温度上昇と共に k/T^n に従って低下していく

フォノン-格子散乱
照射欠陥, 特に空孔の導入密度に従って増加する

様々な散乱機構(フォノン-フォノン散乱, 粒界などによる散乱, 照射により導入された点欠陥や転位による散乱など)に対するそれぞれの散乱の自由行程を $\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c, \dots$ とすると, それらの機構全てが寄与する全体としてのフォノンの平均自由行程 λ は

$$1/\lambda = 1/\lambda_a + 1/\lambda_b + 1/\lambda_c \dots \text{ と表される。}$$

照射フルエンス・照射温度の違いにより、欠陥導入密度が変化する

照射時熱拡散率評価

前提条件

1 照射量の増加に伴う熱拡散率の低下は $3 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ 程度で飽和して一定である

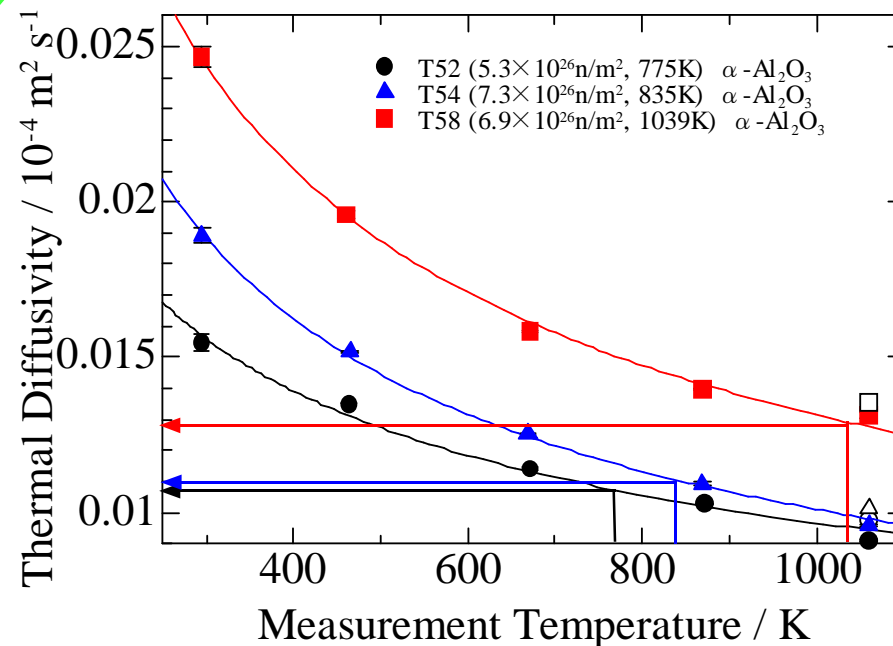
2 照射温度以下では欠陥導入密度は変化しない

3 照射直後の試料は照射中と同じ欠陥濃度を保つ

4 照射温度は一定である

各試料の照射温度での照射後熱拡散率は照射時の熱拡散率に等しい

- 熱拡散率の測定温度依存性を測定する。
- 得られた熱拡散率測定データを $\alpha = k/T^n$ 式でフィッティングを行う。
- それぞれの試料に対するフィッティングパラメーター k, n を用いて照射温度 T_{irr} における熱拡散率を求める。



中性子照射後試料の高温での熱拡散率変化

3 照射直後の試料は照射中と同じ欠陥濃度を保つ

**Transient な欠陥の影響は
本当に無いのか?**

本来の目的

不可能

中性子照射時
熱拡散率測定

実際の測定

可能

イオンビーム照射時
陽電子消滅測定

中性子照射

イオンビーム照射

異なる点: バルク全体への欠陥分布 →

× 熱拡散率測定

似ている点: 局所的な欠陥導入形態 →

○ 陽電子消滅測定

熱拡散率測定

陽電子消滅測定

熱拡散率測定と陽電子消滅法による測定が評価する事の出来る
欠陥構造 → 主に空孔と、その集合体で共通する部分が多い

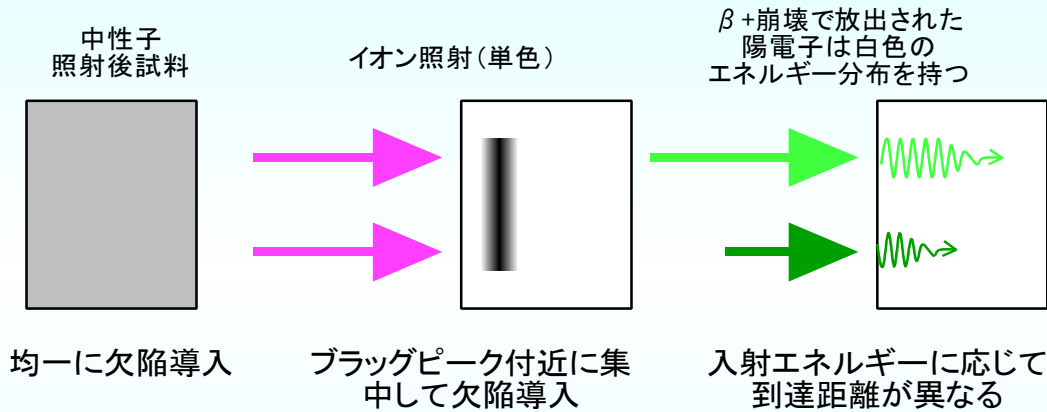
これまでその相関はほとんど研究されていない

イオンビーム照射時の陽電子寿命測定

- ・試料が一枚だけであり、二枚の試料で陽電子線源を挟み込む従来法(γ - γ 同時係数法)での測定が出来ない
- ・試料に入射する陽電子は連続エネルギースペクトルを持ち、試料中で徐々に減速されるのに対して、単色のイオンビームは深さ方向非常に狭い範囲に集中して欠陥を導入する。

アバランシェフォトダイオード (APD) を用いた β - γ 同時係数法による陽電子寿命測定

- ・厚さ100 μ m程度のAPDとGe-68密封線源を使用することにより、APDを透過してStart信号を発した後に試料に入射するため、陽電子線源と試料を離して設置することが出来る
- ・試料一枚のみでの測定が可能である
- ・APD出力電圧が入射陽電子エネルギーと相関があるため、ある程度陽電子が消滅する深さをコントロールできる。

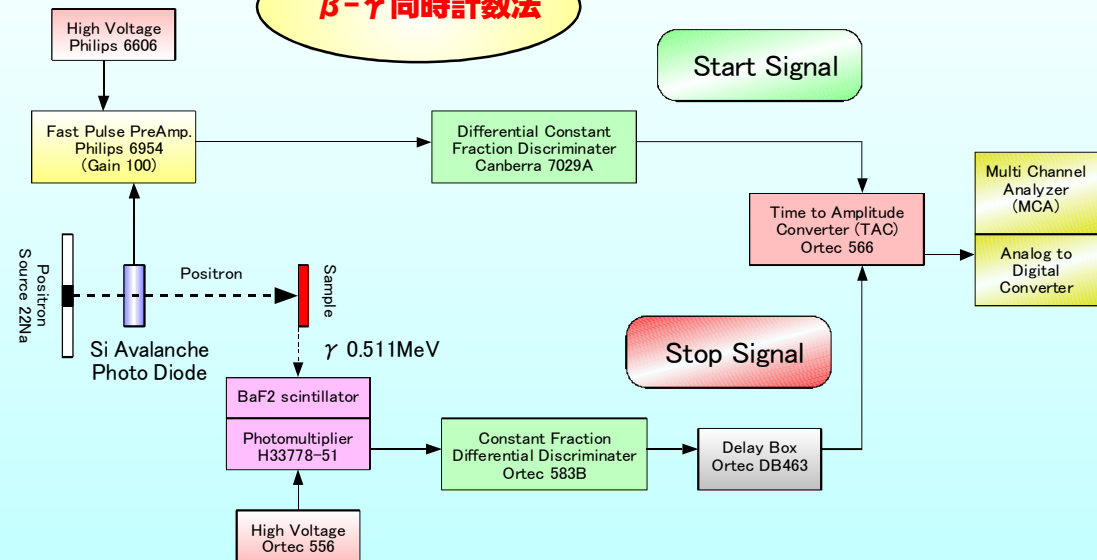


本来単色のイオンビームのエネルギースペクトルを分散させるため、厚さの異なる多数の金属膜を張った円筒を回転させる、モデレーターを試料上流に組み込んだ。

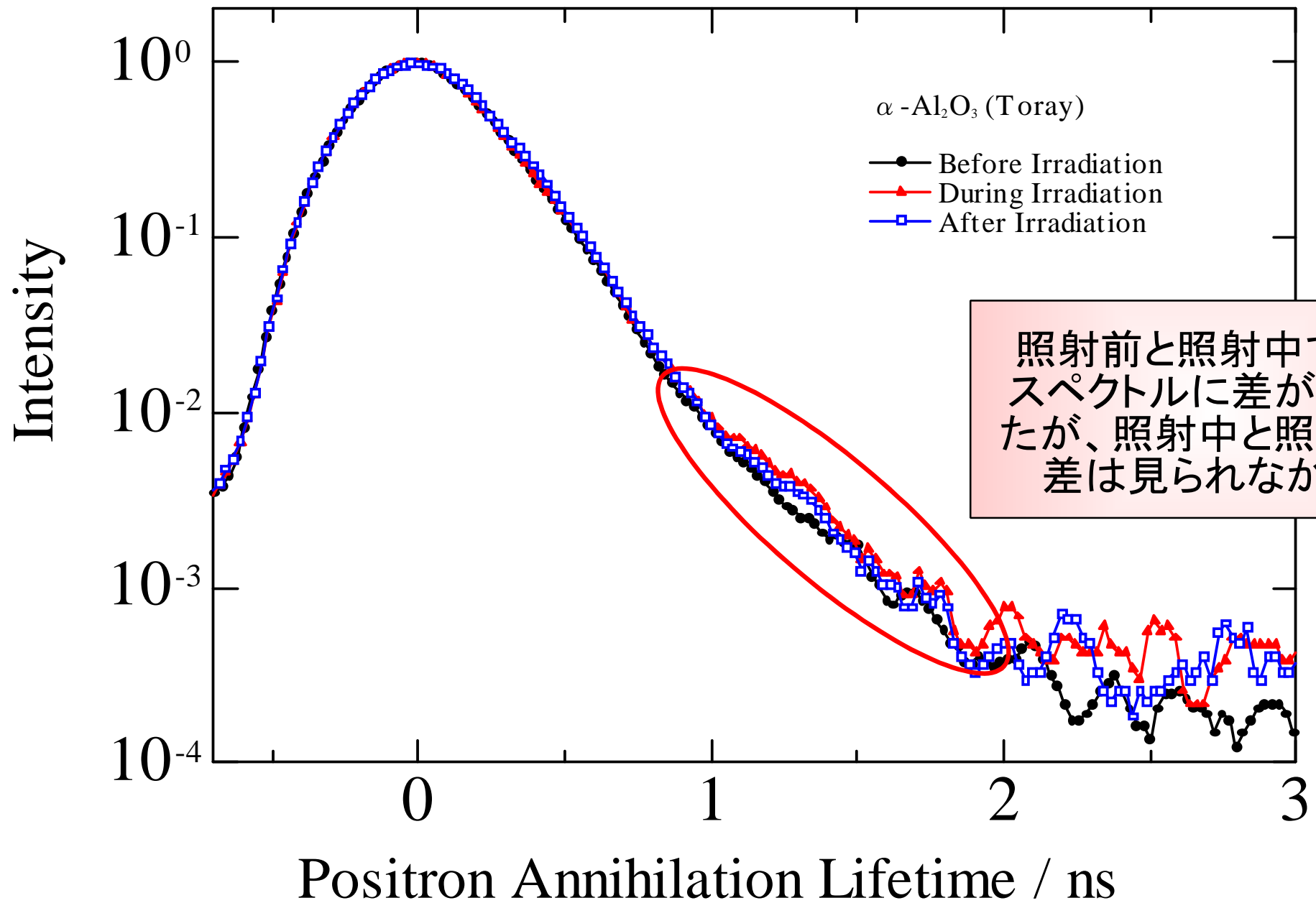
モデレーター

厚さの異なる多数の薄膜を次々とビームに通すことで多段階に減速を行い、ブラッグピーク的位置を分散させる。

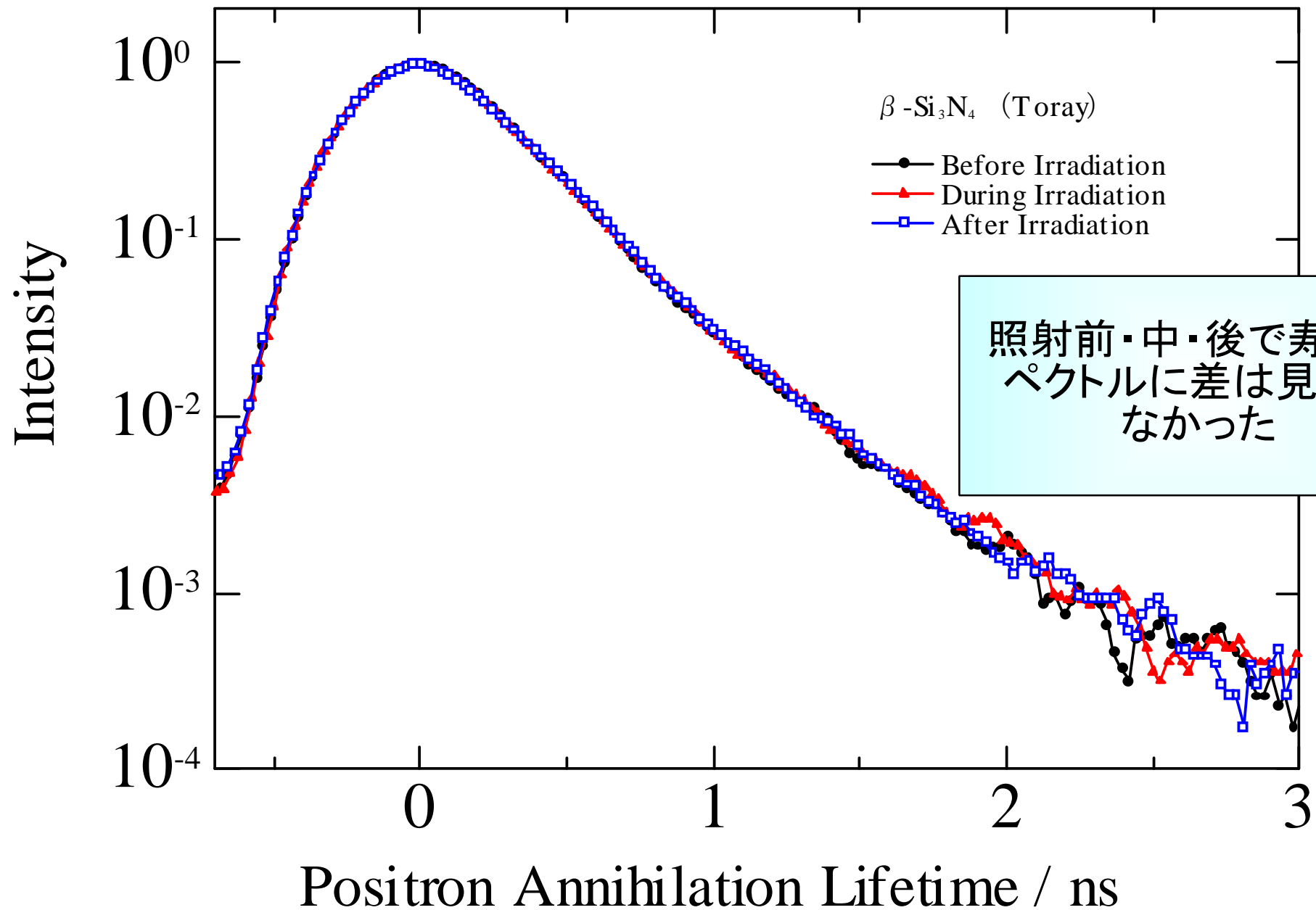
β - γ 同時計数法



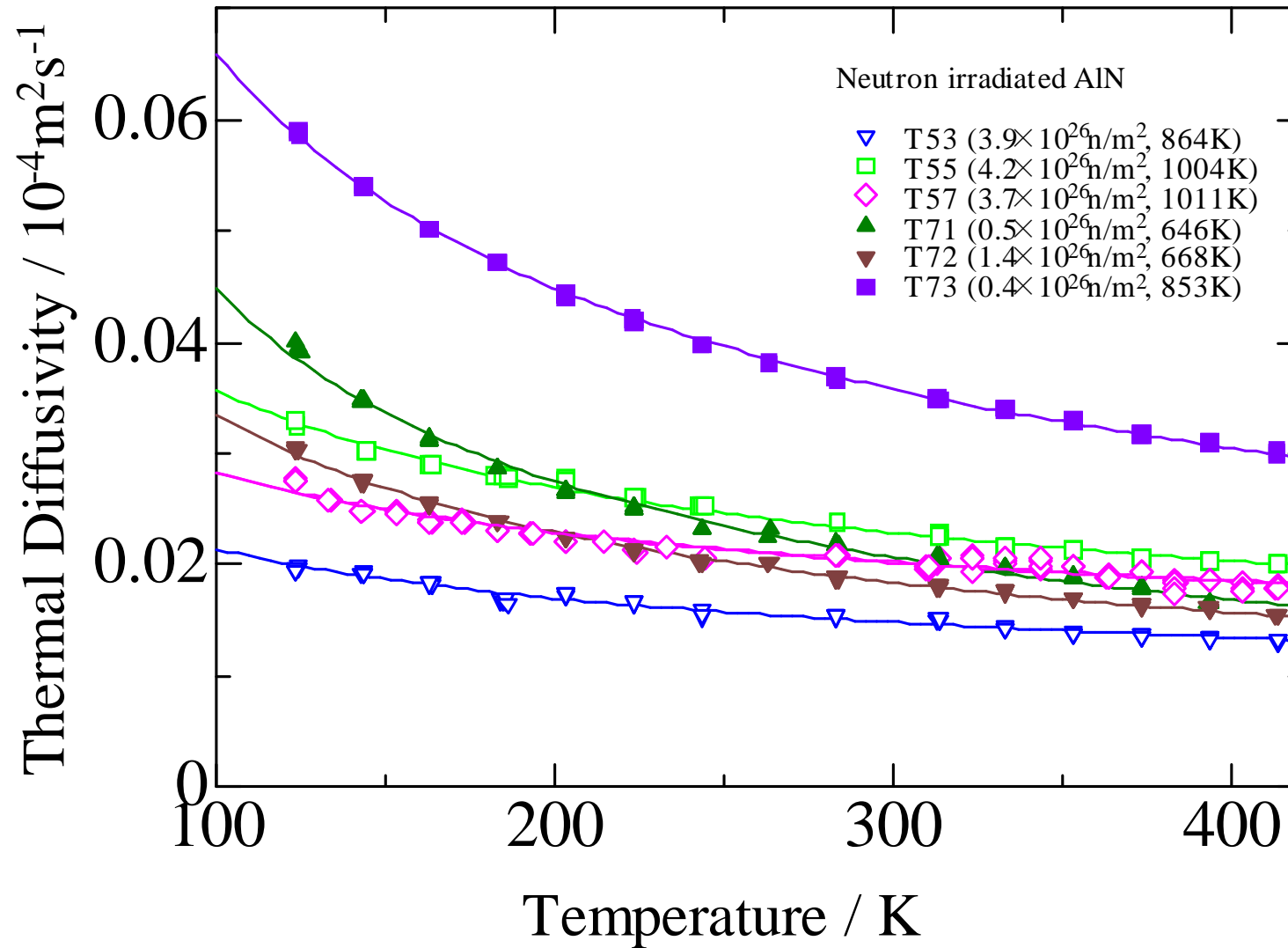
イオン照射時の寿命測定結果 (α - Al_2O_3)



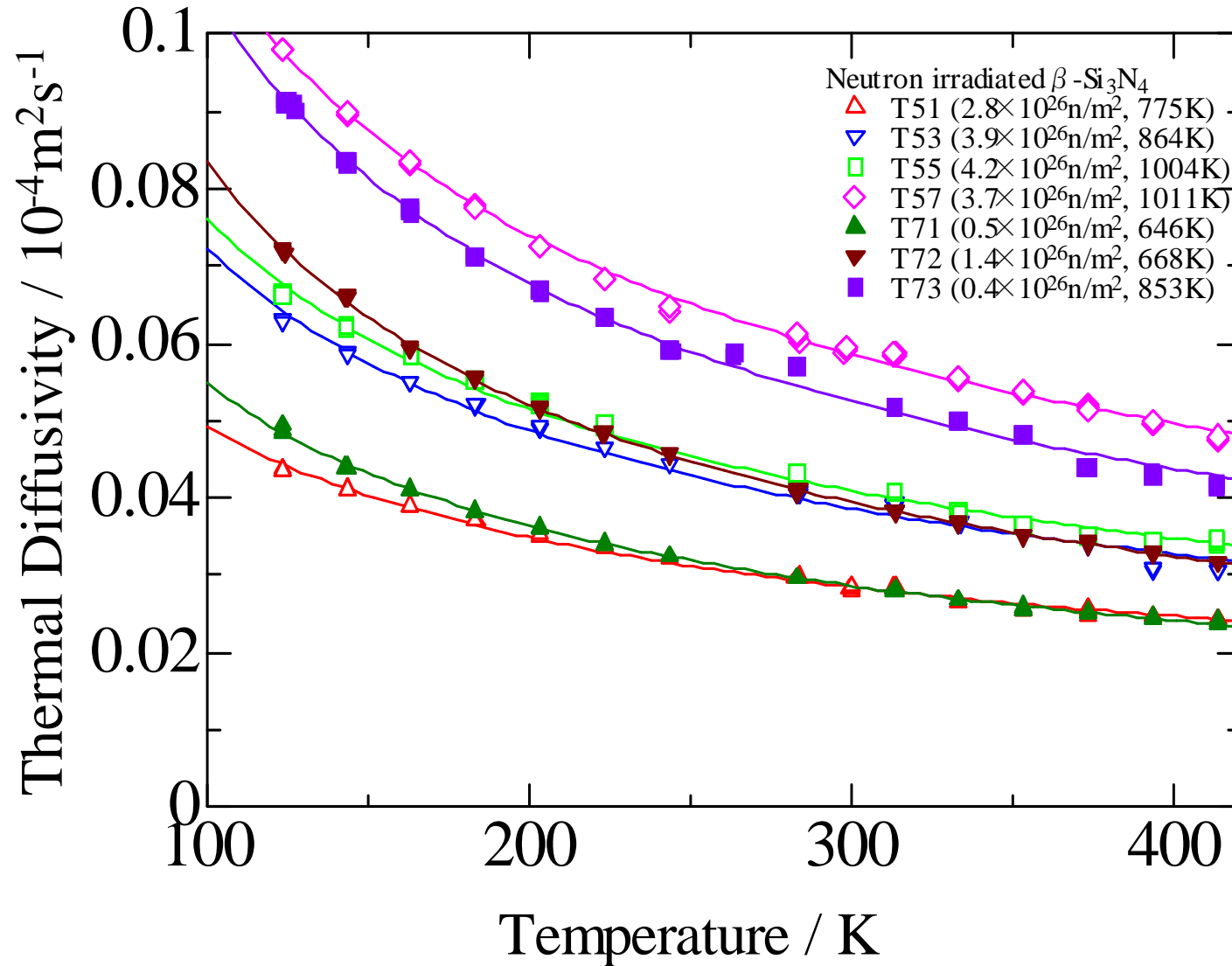
イオン照射時の寿命測定結果 (β - Si_3N_4)



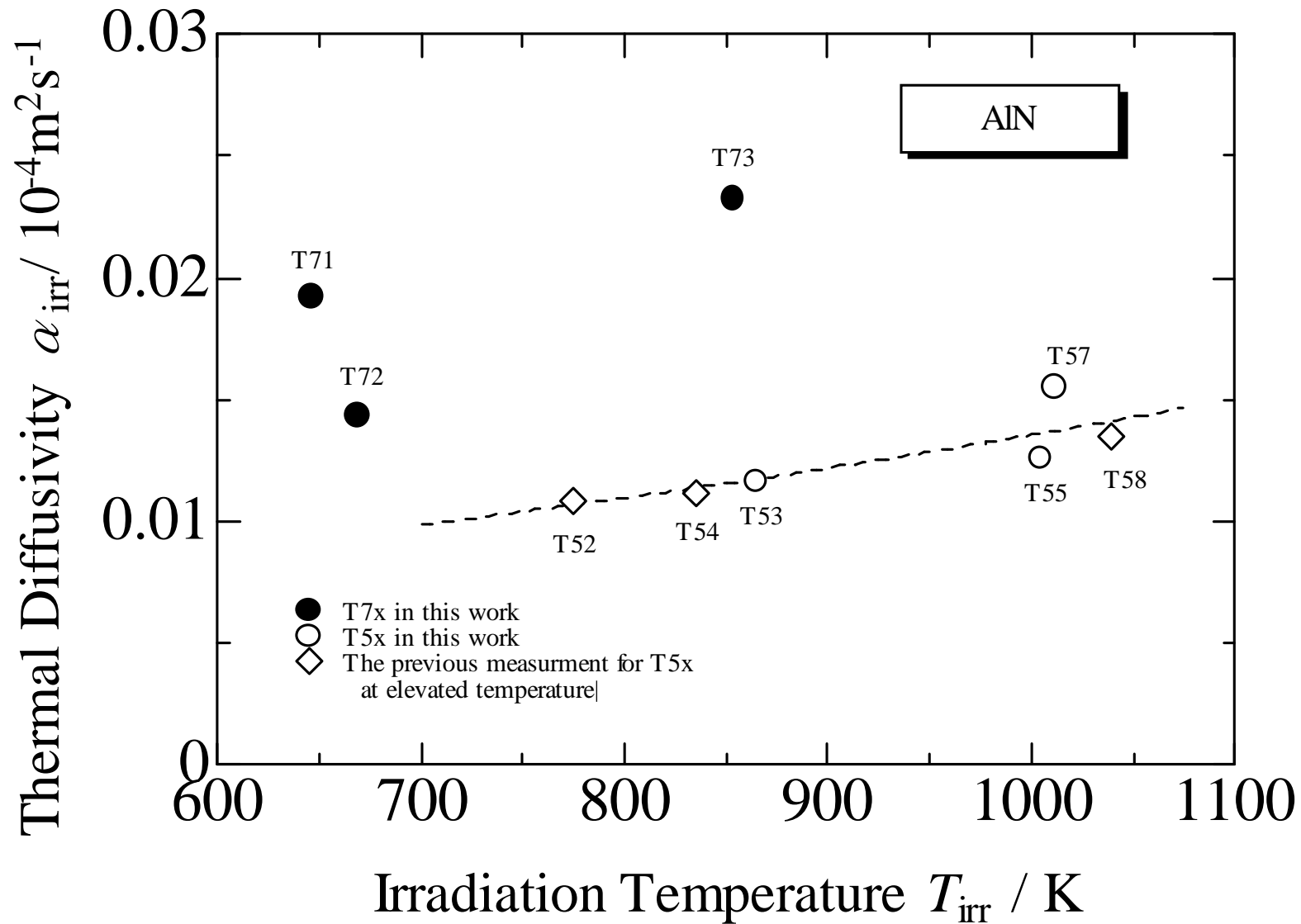
中性子照射試料の熱拡散率の
測定温度依存性 (AlN)



中性子照射試料の熱拡散率の
測定温度依存性 (β - Si_3N_4)



中性子照射試料の照射温度における
熱拡散率の照射温度依存性 (AlN)



中性子照射試料の照射温度における
熱拡散率の照射温度依存性 (β -Si₃N₄)

