

2018/11/27

平成30年度材料照射研究会 於 京大宇治

熱中性子抑制照射を行った タングステン材料の熱拡散率評価

秋吉 優史(大阪府大),

Lauren M. Garrison, Josina W. Geringer,

Hsin Wang, Adrian Sabau, Yutai Katoh

(ORNL)

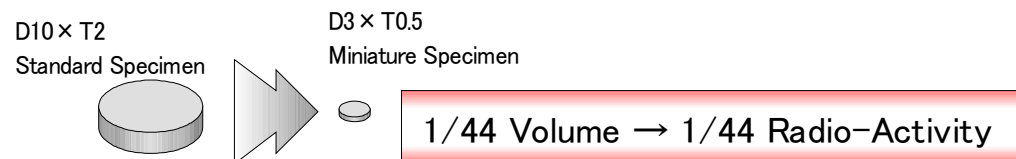


PHENIXプロジェクトにおけるHFIR中での Gdシールド熱中性子抑制照射材に対する 熱拡散率測定技術の開発

核融合原型炉において問題となる、ダイバータ候補材料の熱負荷特性に及ぼす中性子照射効果を弾き出し損傷及び核変換効果の視点から明らかにすることを本研究の目的としている。

PHENIX プロジェクトにおけるORNLのHFIRでの照射に於いて最も重要なのは、タンゲステン材料中の核変換(Reの導入)の影響を低減するため、Gdにより熱中性子をシールドするという点である。極めてユニークな計画であるが、照射キャプセルの体積が非常に限られており、また放射能を低減する必要性、 γ 発熱の低減の必要性などから、試料の体積を減らす必要があるため、 $\phi 3 \times 0.5t$ (D3TH)という微小試料を用いて熱拡散率測定を行う事が予定されている。

D3TH微小試験片での熱拡散率測定は技術的に確立されておらず、また従来の測定装置と対象とする試料では $T_{1/2}$ 法での解析で推奨される条件から大きく外れることが明らかとなっているため、D3TH微小試料の熱拡散率測定技術開発を行った。



RB19J照射後試験片について

・2018/11 現在、1200°C照射後試料についてもLAMDAに於いて取扱が可能。ただし、個別の照射温度については現在解析中。また、照射量についてもdraft report が出たばかりの状態と確定していないが、0.2-0.7 dpa 程度と見積られている。

・ORNL Low Activation Materials Development and Analysis: LAMDA での取扱上限
 γ : 100mrem/h @1ft, β : 75rad/h per specimen, 600rad/h per container
(1 rem = 10 mSv, 1rad = 10mGy)

・線量の実測値 2018/1/18 (TEM試料: D3TQ)
 γ : 0.56mrem/h (= 5.6 μ Sv/h) @1ft, β : 14.36rad/h
Activity: 5.55 mCi = 205 MBq(ほとんど W-185)
→ 11月時点で4半減期、1/16となっている。

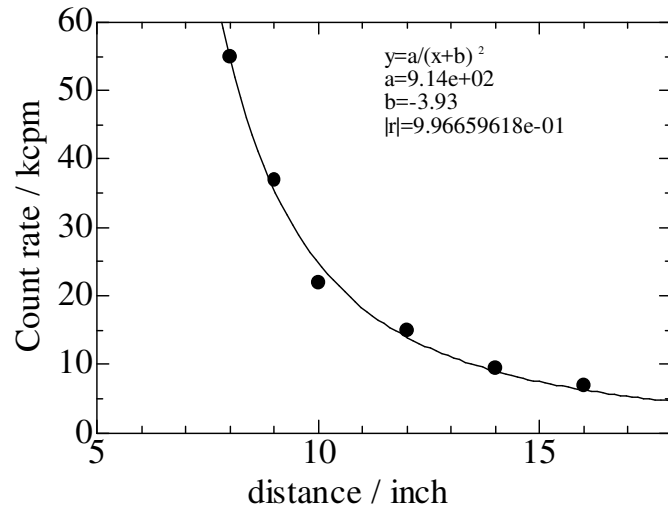
β が支配的

・W-185 は $T_{1/2}=75.1$ day のほぼピュア β の核種で、 β 線の最大エネルギー0.433MeV の W 中での最大飛程は 70 μ m 程度。このため、試料厚さは問題とならず、**表面積だけが問題となる**。この結果、D6T1 試料でも β の線量は 57.5rad/h 程度であり、2018/01 の時点で取扱が可能であることが明らかとなった。また、D3TH試料を複数枚同時にローディングして熱拡散率測定することなども可能である。

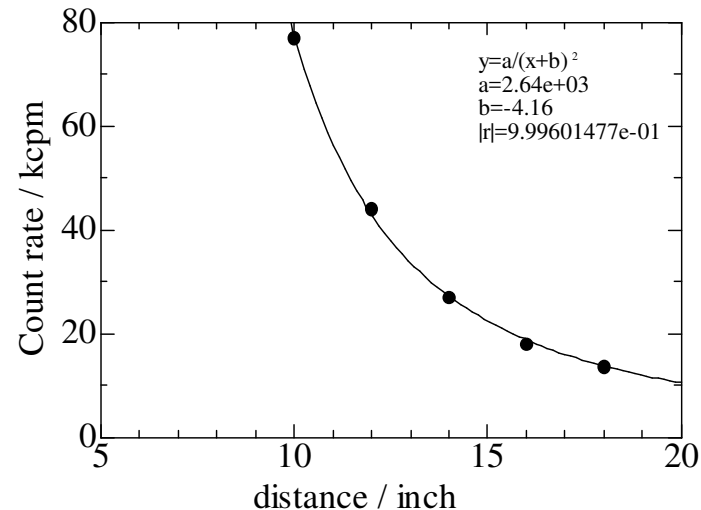
・Rabbit では材料毎に D6T1 x1, D6TH x2 disks, Feb 2015 に 1cycle の照射が終了
2017/06にキャプセル解体: γ : 2mR/h = 1.75mrem @ 1ft, β : 5rad/h(測定時期不明)

RB19J照射後試験片放射能について

- 放射能の見積を行うためGMサーベイメーターを用いて距離を変えての測定を行った



3R0L D6T1 W-0.2%Re, $T_{irr}=528^{\circ}\text{C}$

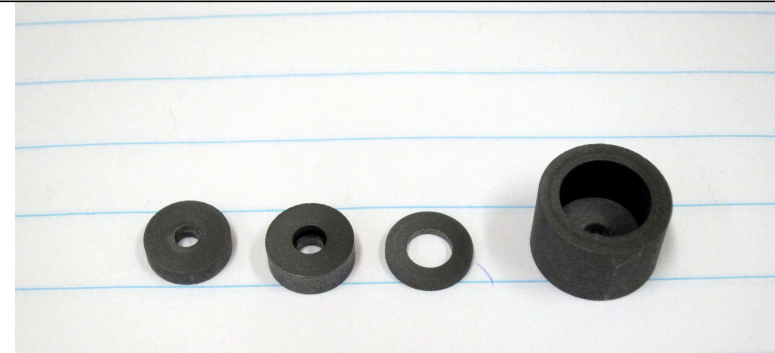
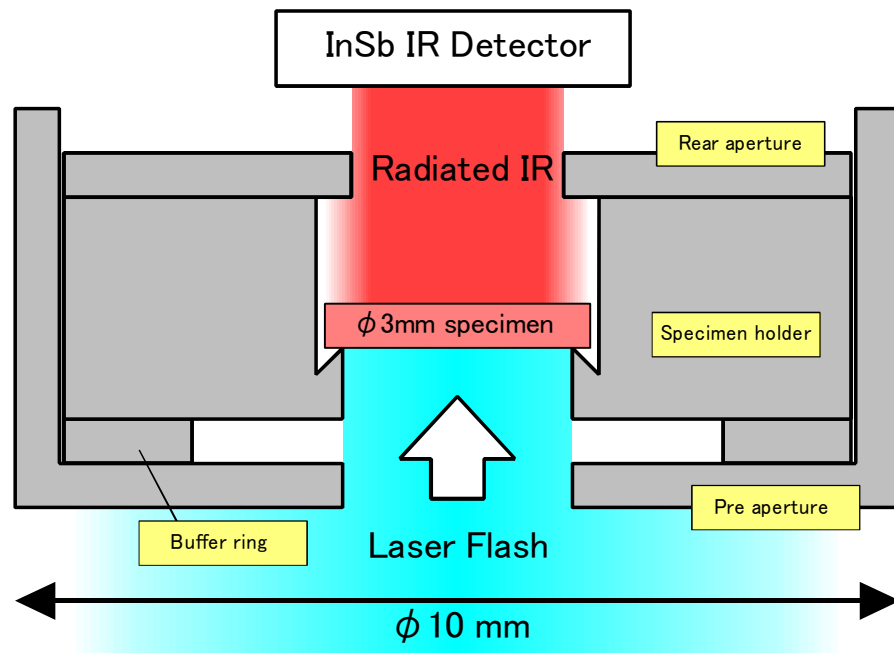


3R0M D6T1 W-0.2%Re, $T_{irr}=784^{\circ}\text{C}$

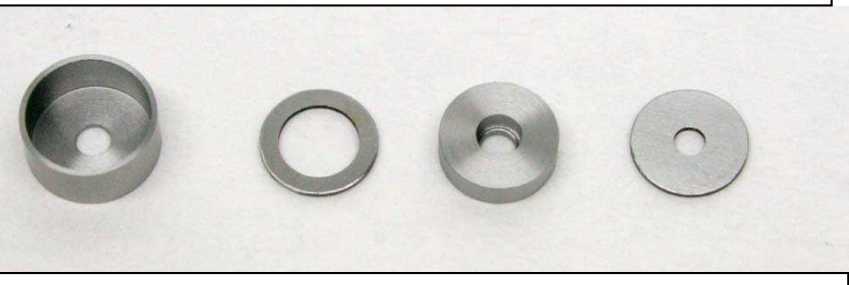
x=1 inch で 2π 方向の放出をカバーするとして、使用したGMサーベイメーター (Ranger) のベータ線に対する検出効率25%、433keVのベータ線の放出確率99.9%から、3R0M: 0.35MBq, 3R0L: 0.12MBq と見積られたが、ORNL 側の評価値より大幅に低い。これは、試料表面近傍からのベータ線のみを拾っているからであると考えられる。

φ 3試料測定用治具の開発

H27 2月の前回派遣時に先方の研究者と共にNETZSCH LFA-457で使用可能なD3試料測定用の治具を作成。この時点では加工しやすい黒鉛製としていたが、H27年度中に1200°Cまで耐えられるMo-TEM材を用いたD3試料測定用の治具を作成した。

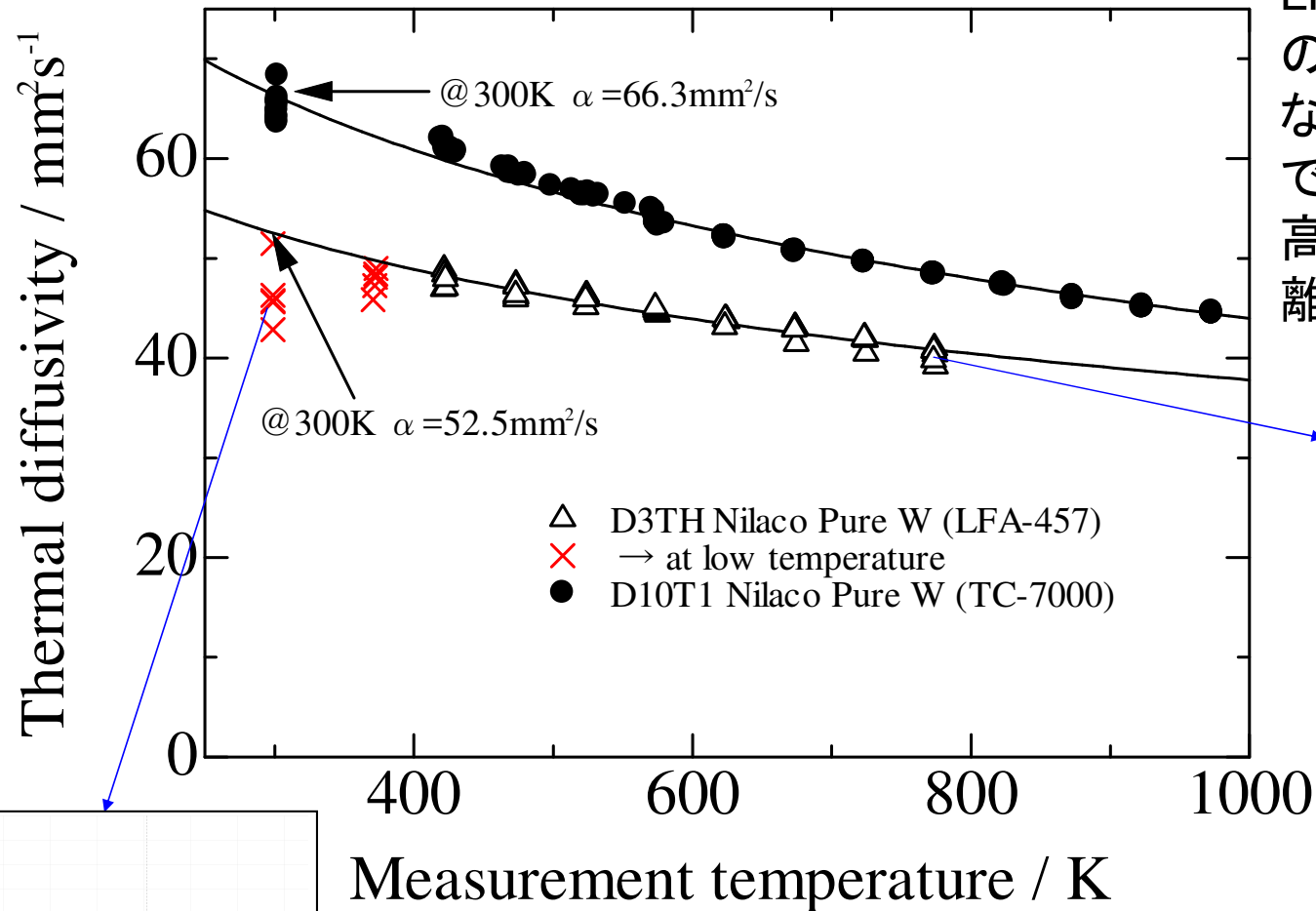


D3 Specimen holder manufactured in ORNL using graphite.

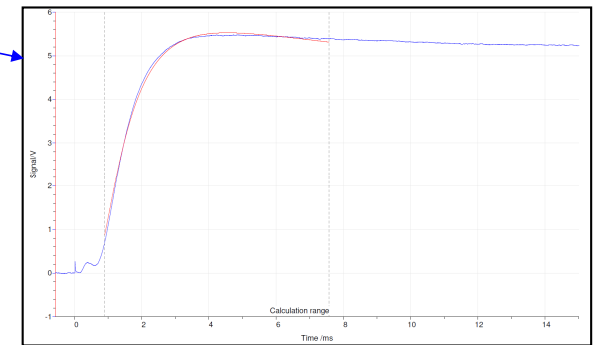


D3 Specimen holder manufactured in Japan using Mo-TEM alloy.

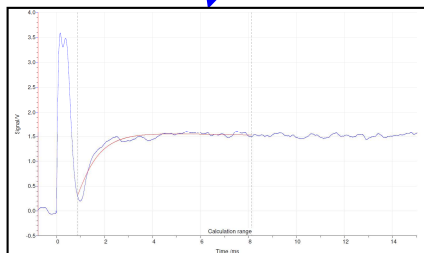
LFA-457によるD3TH試料測定の見証



D6T1試料については、LFA-457測定機でも高温での測定からの外挿で正確な熱拡散率の評価が可能であったが、D3TH試料では高温でも標準試料からの乖離が見られた。



IR Pulse shape is good at high temperature



Measurement temperature / K

測定に必要な試料厚さの検討

レーザーフラッシュのパルス幅 in LFA-457: $T_f = 330 \mu s$

LFA-467: $T_f \geq 20 \mu s$

ASTM E1461, JIS R1611, Netzsch recommend. $\rightarrow T_f < T_{1/2} / 10$ で有ることが必要

$$\alpha = 0.1388 t^2 / T_{1/2}$$

α : 熱拡散率, t : 試料厚さ, $T_{1/2}$: ハーフタイム

NETZSCH LFA-457

$T_{1/2}$ 3.3ms以上であることが必要 ($T_f \times 10$)

Tungsten (unirradiated), $\alpha = 66.0 \text{mm}^2/\text{s}$

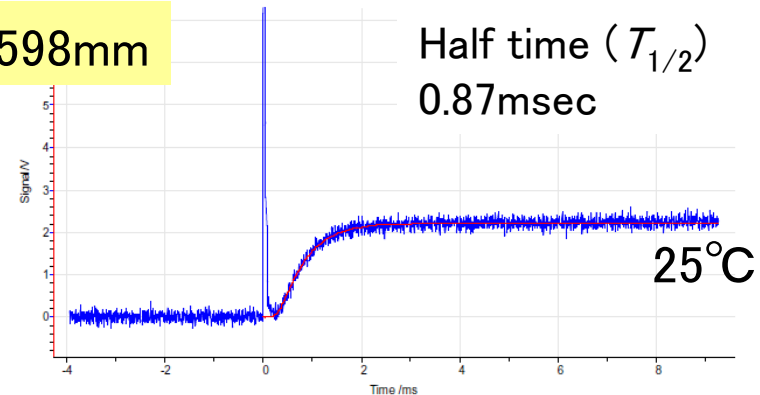
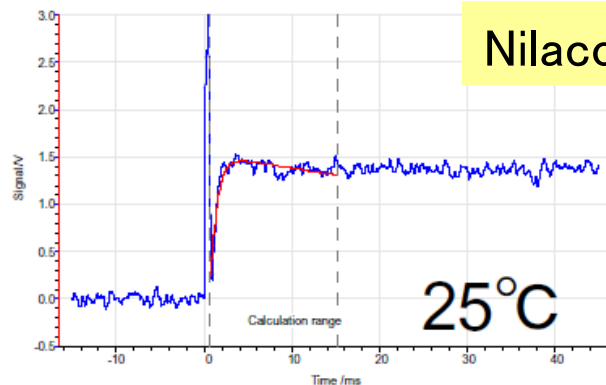
$\rightarrow t > 1.25 \text{mm}$ 以上の厚さが必要
must be larger than

NETZSCH LFA-467

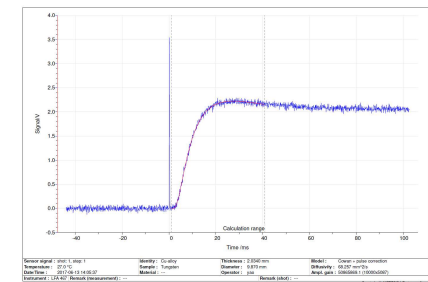
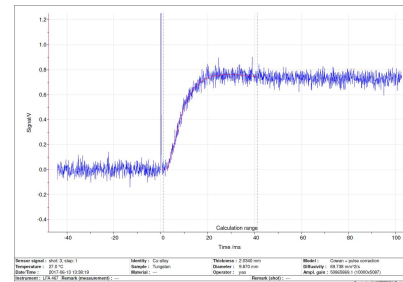
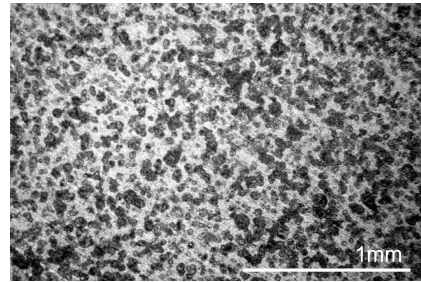
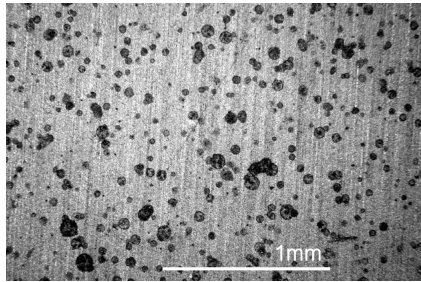
$T_{1/2} > 0.2 \text{ms}$ 以上であれば良い

$\rightarrow t > 0.31 \text{mm}$ あれば測定可能

Zoom Optics: IR センサー側で光学的にD 2.7mmの範囲から集光可能



グラフェンスプレーによる黒化処理

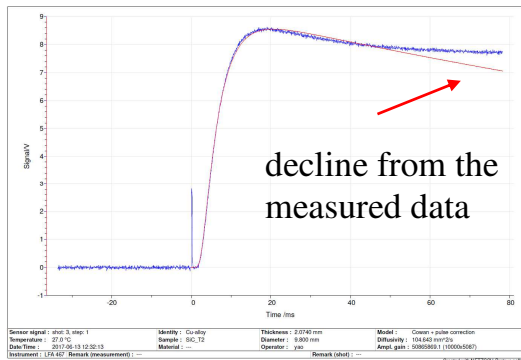


0.5mm厚のタングステンやSiC試料にとっては、従来のカーボンスプレーによる厚みの増加に伴う熱伝導の遅延も無視できない。このためNETZSCHが開発・販売しているグラフェンスプレーの使用が不可欠である。

極めて薄く塗布しただけで測定は可能であり、塗布条件によって測定時のS/N比は変化するが測定結果は変化しないことを確認している。もちろん余り厚く塗ると測定値の低下に繋がる。

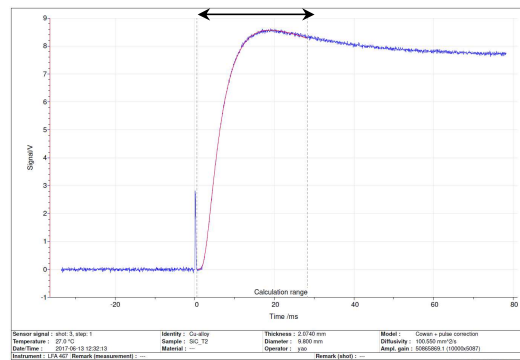
データフィッティング条件

Fit with full range



TD: 104.6mm²/s

Fit within 5 × T_{1/2} period



TD: 100.6mm²/s

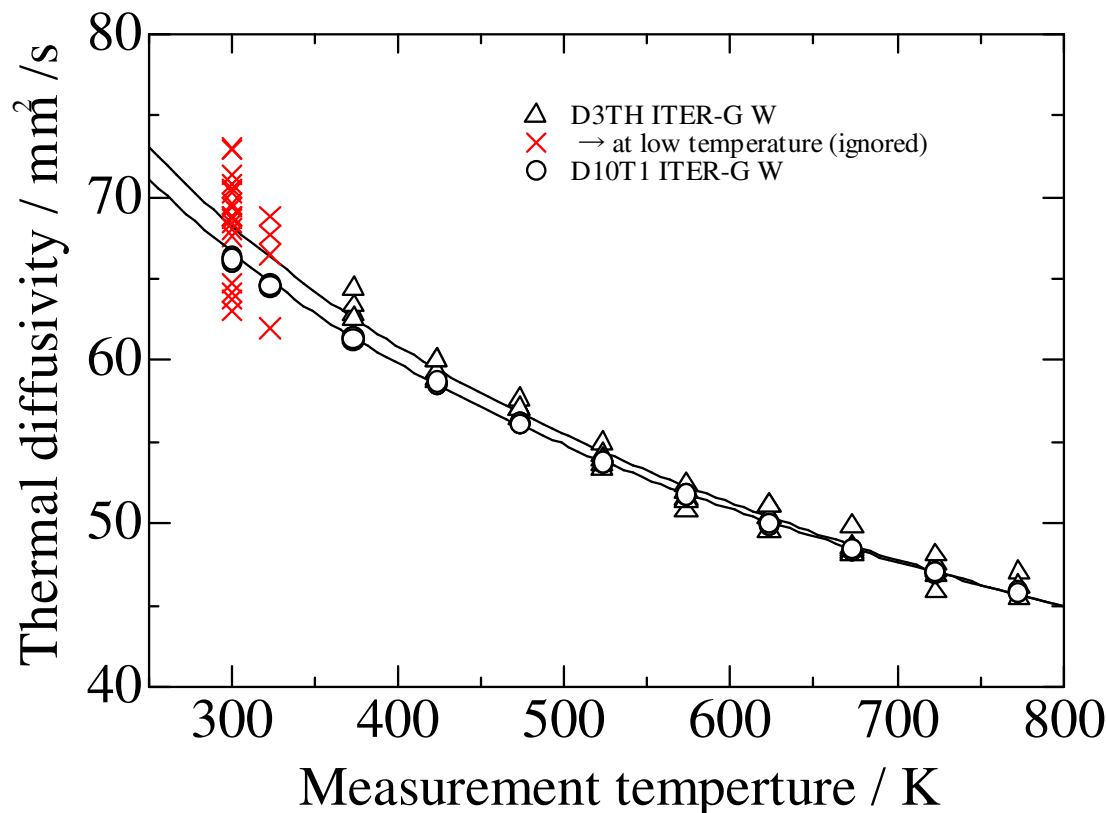
データの解析は基本的にCowan model fitting + Flash Pulse Collection オプションで実施しているが、フィッティングを行う範囲の設定でかなり結果が左右される。熱拡散率が既知の標準試料の測定を行い T_{1/2} の5倍の範囲でフィッティングを行うようにしている。

LFA-467 によるD3TH試料測定技術の確立

Material	D10T1(W) or D10T2(SiC, Si ₃ N ₄)		D3TH (φ 3 × t0.5mm)		Leterture value (mm ² /s)
	average (mm ² /s)	std dev	average (mm ² /s)	std dev	
Bridgestone Pure Beta β-SiC	100.7	0.15	101.7	1.61	107
ITER-G W	65.9	0.18	68.5	2.97	66.0
Toray β-Si ₃ N ₄	11.6	0.01	12.5	0.30	12

室温での測定結果

→ かなり良い精度で標準試料の測定値と一致しているがD3THはややばらつきが大きい



高温からの外挿による
α(300) の評価

D10T1: 66.6mm²/s

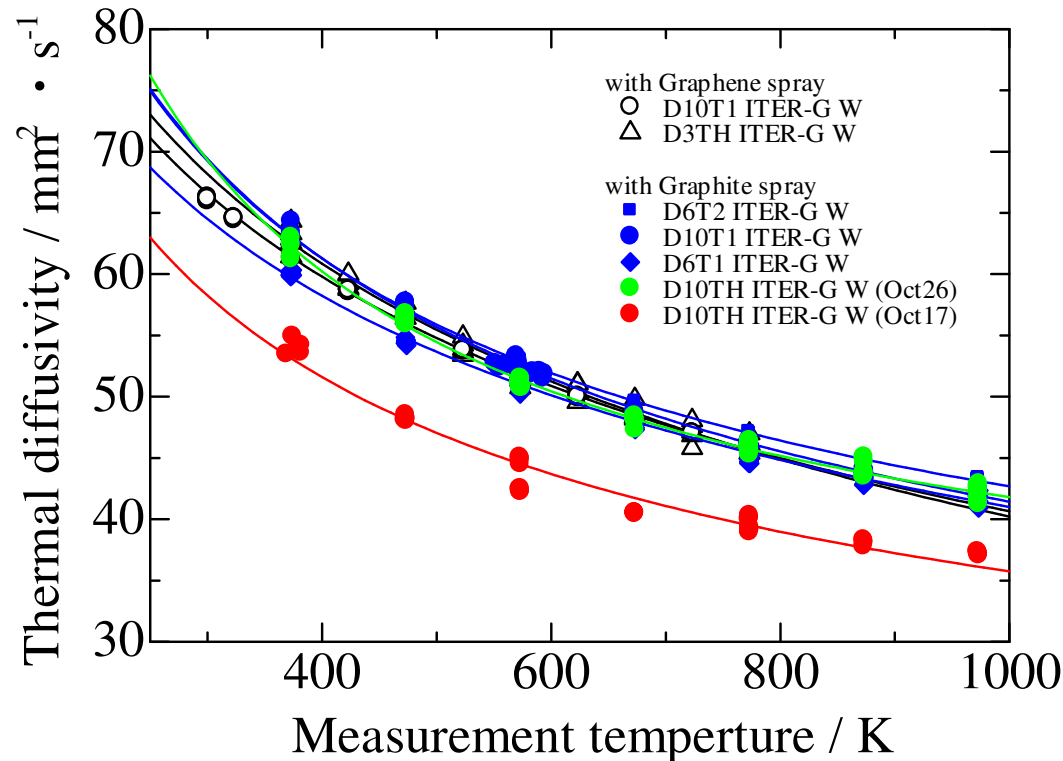
D3TH: 68.2mm²/s

→ 2.3% の誤差で一致

十分実用的にD3TH微小試験片で熱拡散率測定を実施することが可能である

Validation of miniature test specimens for post-irradiation thermal diffusivity measurement,
 M. Akiyoshi, R. Kasada, Y. Ishibashi, L.M. Garrison, J.W. Geringer, W.D. Porter and Y. Katoh, Fusion Engineering and Design, 136 Part A (2018) 513-517.

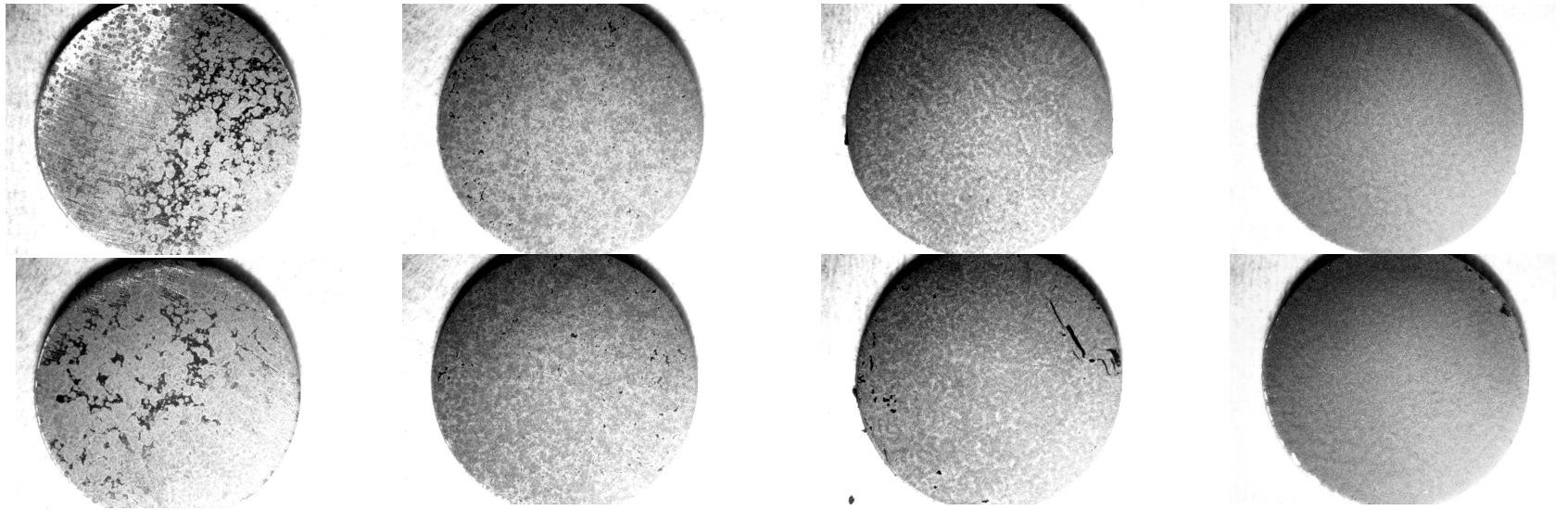
表面処理の重要性(1)



NETZSCH Japan が開発したグラフェンスプレーを使用すれば未照射 W に対する D3TH 試料に対する熱拡散率測定も可能であることを日本側で確認の上渡米したが、再三の確認にもかかわらず、NETZSCH US が ORNL 側に販売していたのは単なるグラファイトスプレーであり、それを先方が認めるのに一ヶ月以上を要したためグラフェンスプレー無しでの測定を強いられた。

検証の結果、厚さ0.5mm のTH試料についてはグラフェンスプレーの使用は非常に困難であり、極めて慎重な塗布を行った場合正常に測定可能な場合もあるが、信頼性に欠け、実際の未知試料の測定に使用することは不可能である。

表面処理の重要性(2)



コート率

50%

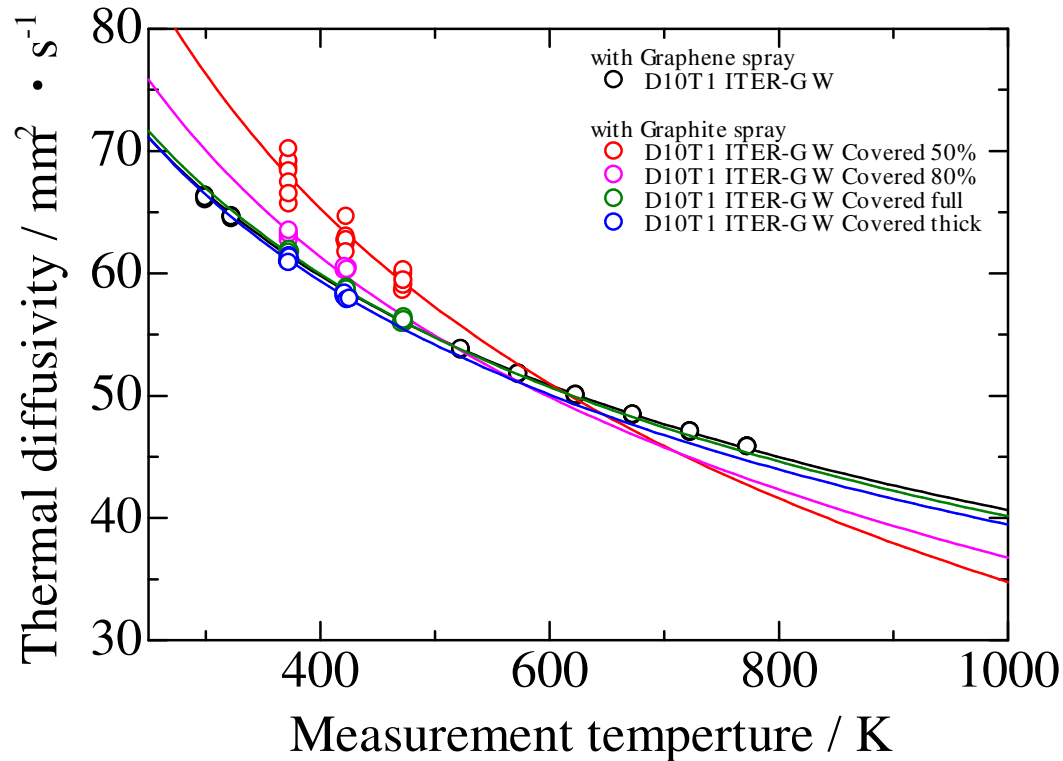
80%

full

thick

D10T1 の ITER-G W (Pure W thick plate (Stress relieved, A.L.M.T.)) を研磨して、表面を従来からのグラファイトスプレーで異なる被覆率でコーティングし、その影響を評価した。

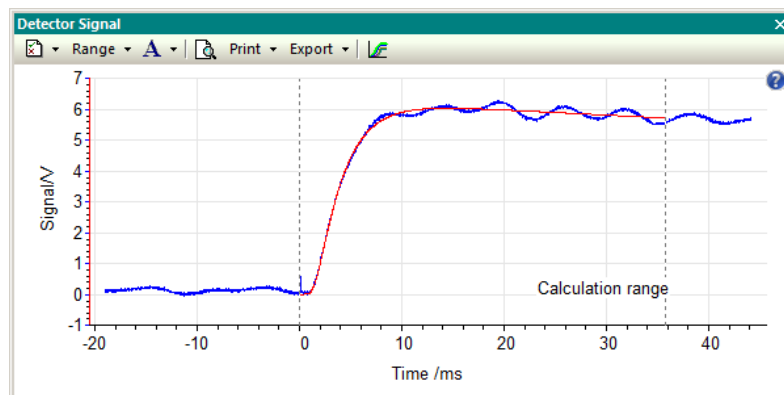
表面処理の重要性(3)



厚さ1mm のD10T1 試料でも、塗布条件によって測定結果が大きく左右された。

これはむしろ塗膜が厚すぎることによる熱拡散遅延よりも、塗布率が低すぎてフラッシュ光の乱反射により測定IRシグナルにノイズが乗ることに依る効果と考えられている。

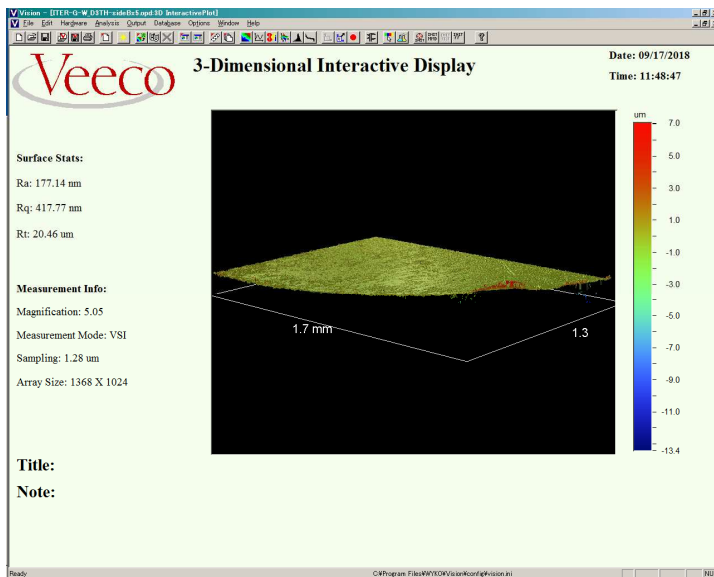
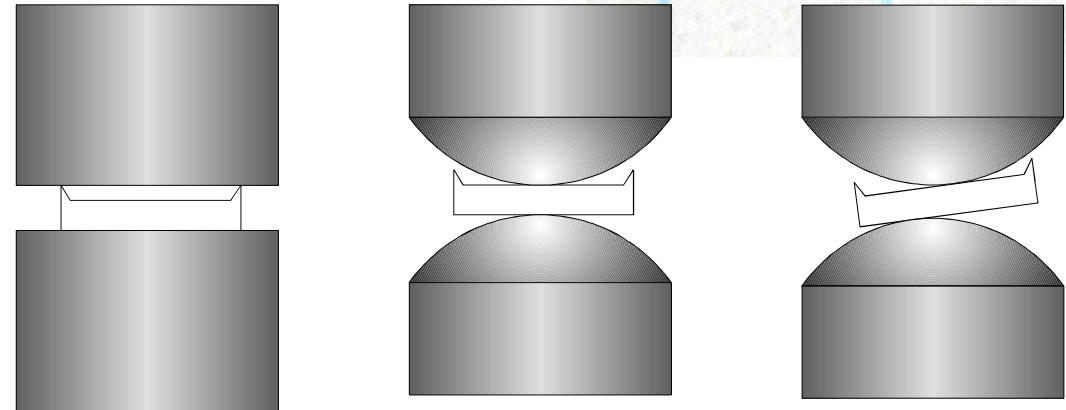
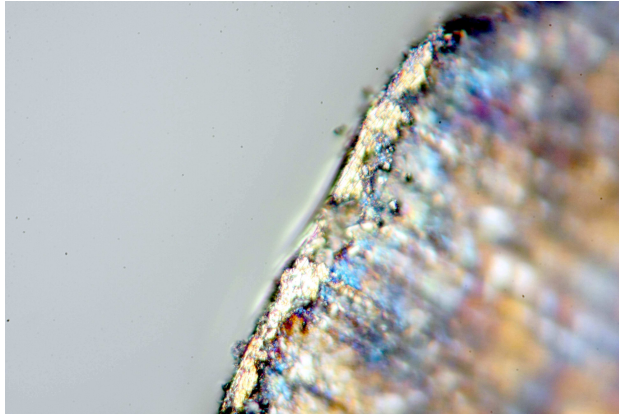
(HT でないLFA-467では見られていない現象)



ノイズが乗った状態のIRシグナル。高温に於いてむしろ顕著になる傾向がある。振動周波数は米国の電源周波数(60Hz)とも異なり電源ノイズなどではない。

NETZSCH Japan は解決策として、アルミナスリーブという物を提供している。

厚さ測定



EDM加工したタングステン試料はエッジにバリがあることが確認されている。平板型のマイクロメーターで厚さ測定を行うとこのバリを拾ってしまうため、球面型もしくはポイント型のマイクロメーターの測定が必要である。試料が傾くと逆に大きめの値を出してしまうため標準試料などで測定に習熟する必要がある。

Profilometer での測定では7 μ m程度のバリが確認された。

実際の照射試料にはレーザーマーキングに加えて照射後の取り出し作業中に付いたと思われる傷もあり、10 μ m程度のばらつきがあった。

SS-J3/J2 引っ張り試験片タブを用いた 熱拡散率測定技術の開発

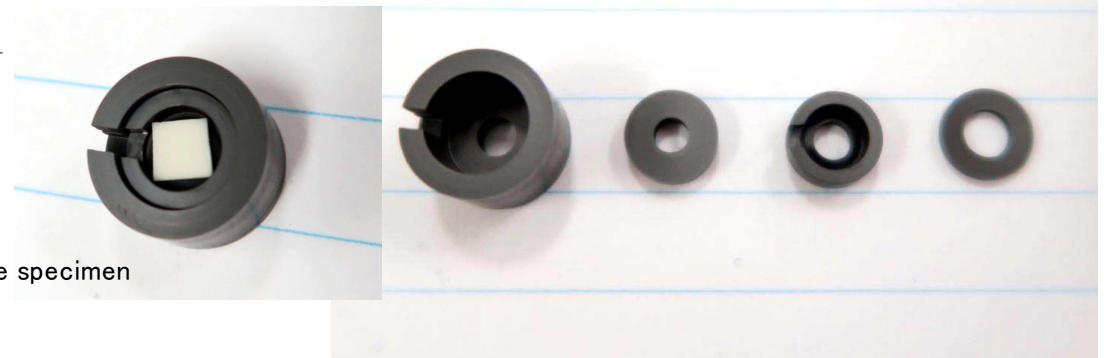
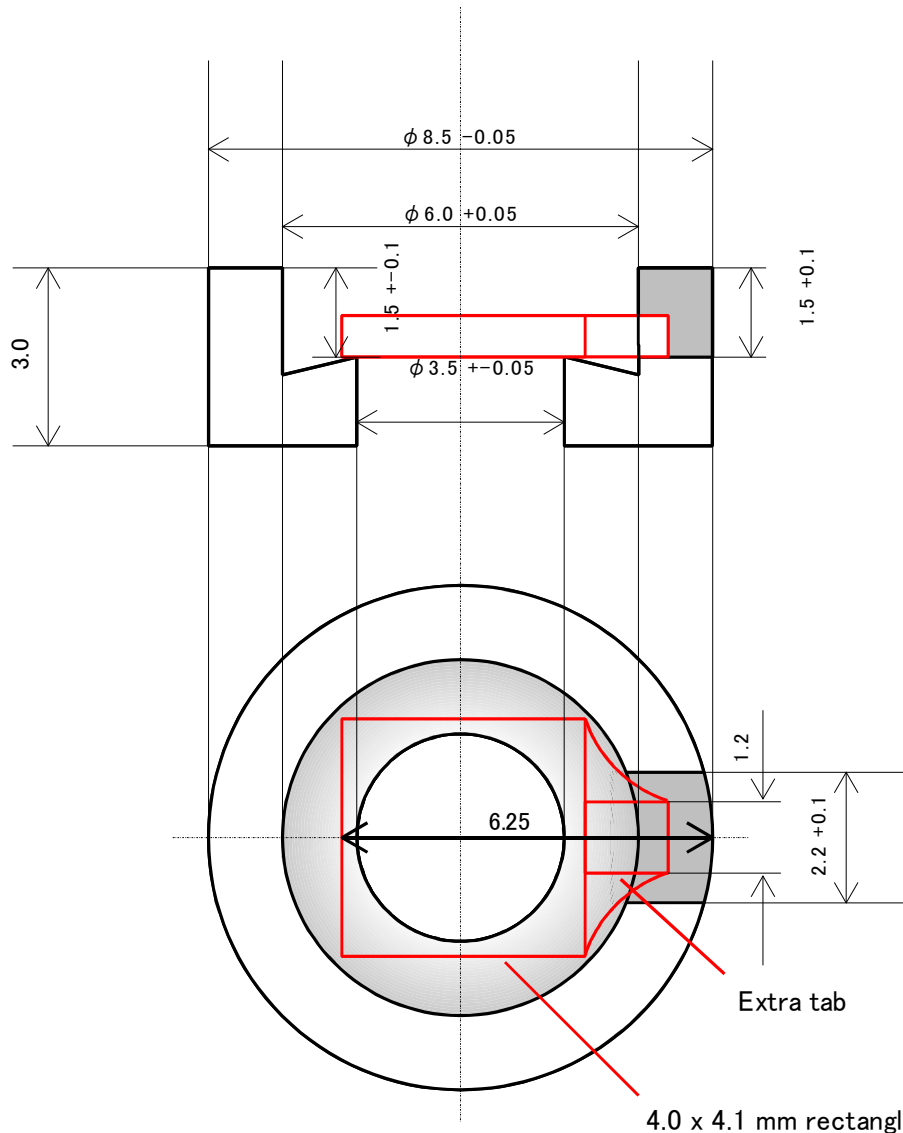
PHENIXプロジェクトでの照射の特色はGdシールドによる核変換抑制であるが、それ以外同程度の照射条件で照射した同試料での比較が必要

→ TITAN プロジェクト

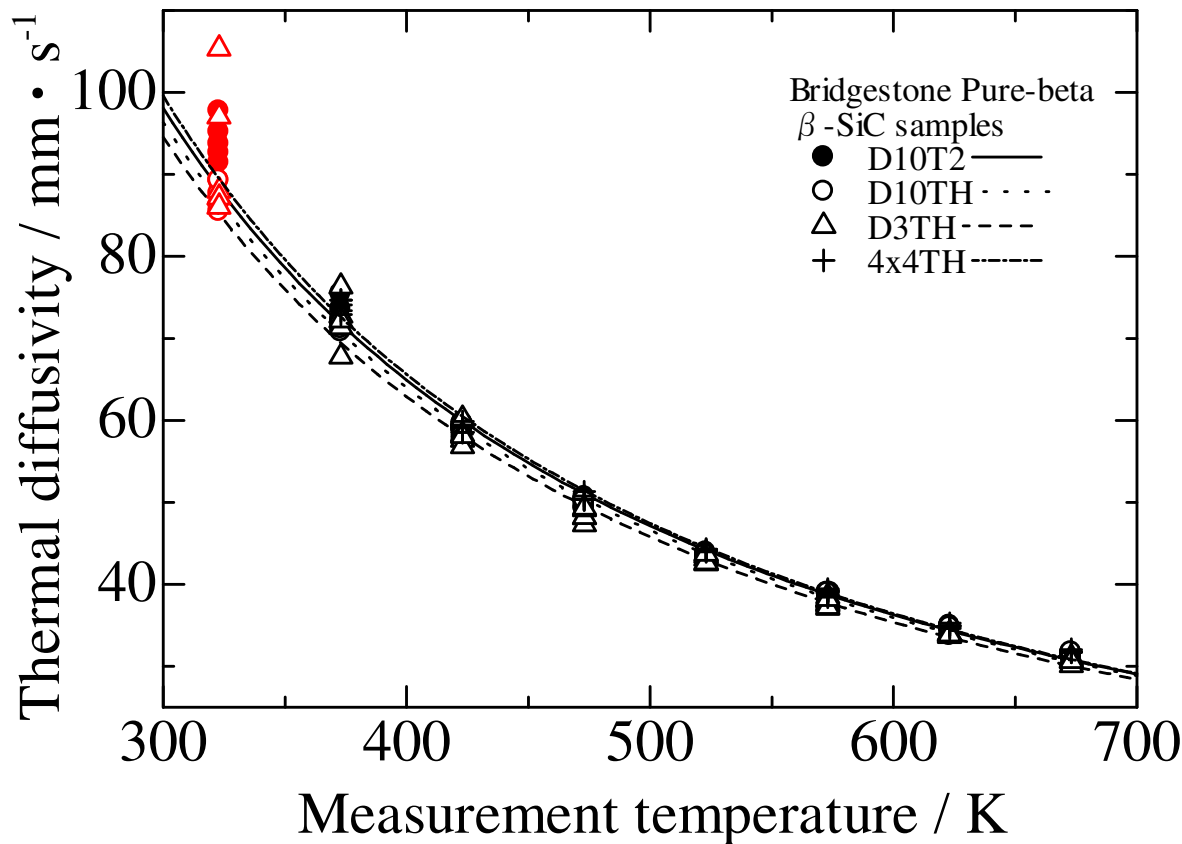
熱拡散率測定用試験片についてはD3TH試験片も含めて比較可能な試料がない

→ 引っ張り試験終了後のタブを一切加工せずにそのまま測定できないか？

引っ張り試験ロッドが残ったまま使用可能なホルダーを開発



LFA-467HT による異なる試験片サイズでの 熱拡散率測定の見証



ORNL に導入された NETZSCH LFA-467HT を用いて、D10T2, D10TH, D3TH, 4x4TH の異なる試料形状の Bridgestone Pure-beta β -SiC 試験片について、熱拡散率測定を行った。

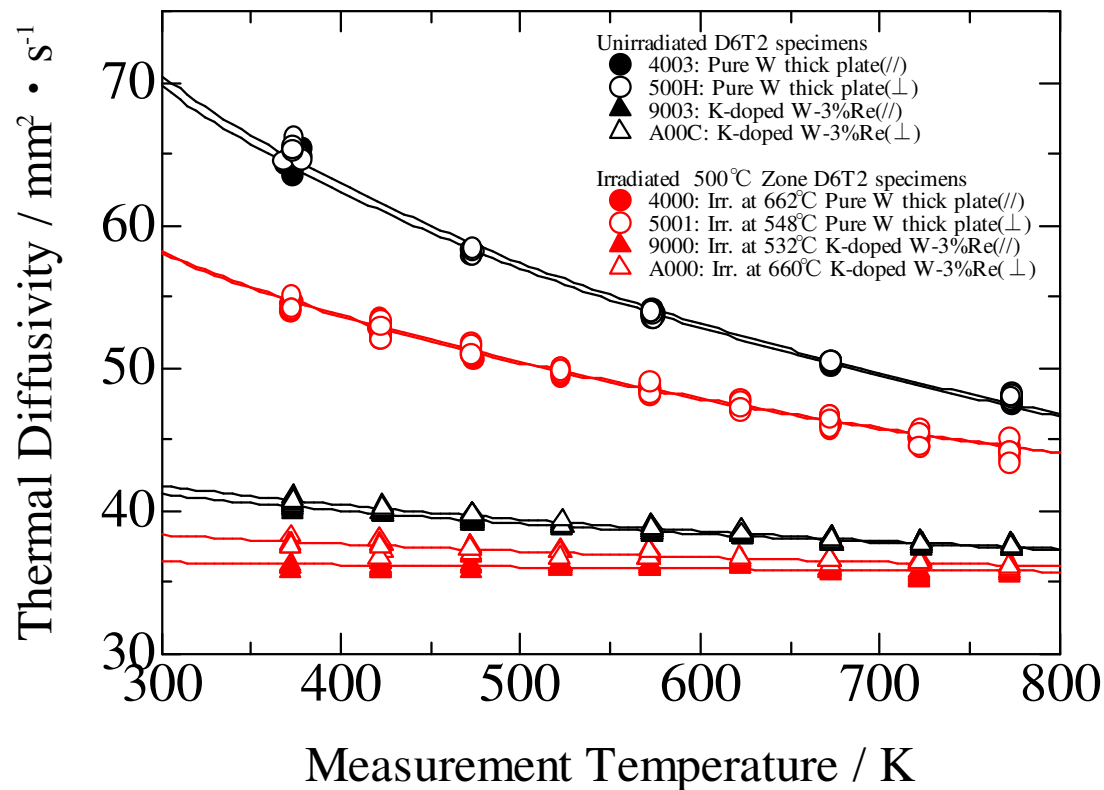
Cowan Model を用いた解析の結果、 100°C 以上の測定に於いて全ての試験片は非常に高い精度での熱拡散率の一致を見せた。

β -SiC 試料ではカーボンコートなどの表面処理を行っていないため、理想的な測定が行えている。グラフェンスプレーの使用によりW材についても同様の測定が可能となることが期待される。

D6T2 Task1 試料の測定結果

・HFIR 19J キャプセル 500°C zone でのD6T2サイズの照射試料に対してLFA-457により500°Cまでの測定を行った。照射量は試料全体で0.2-0.7 dpaと言われており、500°C照射試料は0.2dpaに近い値と思われる。

・Pure W は照射により熱拡散率が低下したが、未照射の3%Re 添加剤よりも高い熱拡散率を保持していた。さらに、高温に於いて未照射 Pure W 材の熱拡散率に漸近した。



・フォノン伝導は高温でフォノン-フォノン散乱により阻害され、電子伝導が支配的になると考えられるが、そのレベルが概ね同じである事を意味しており、核変換による影響は限定的と考えられる。

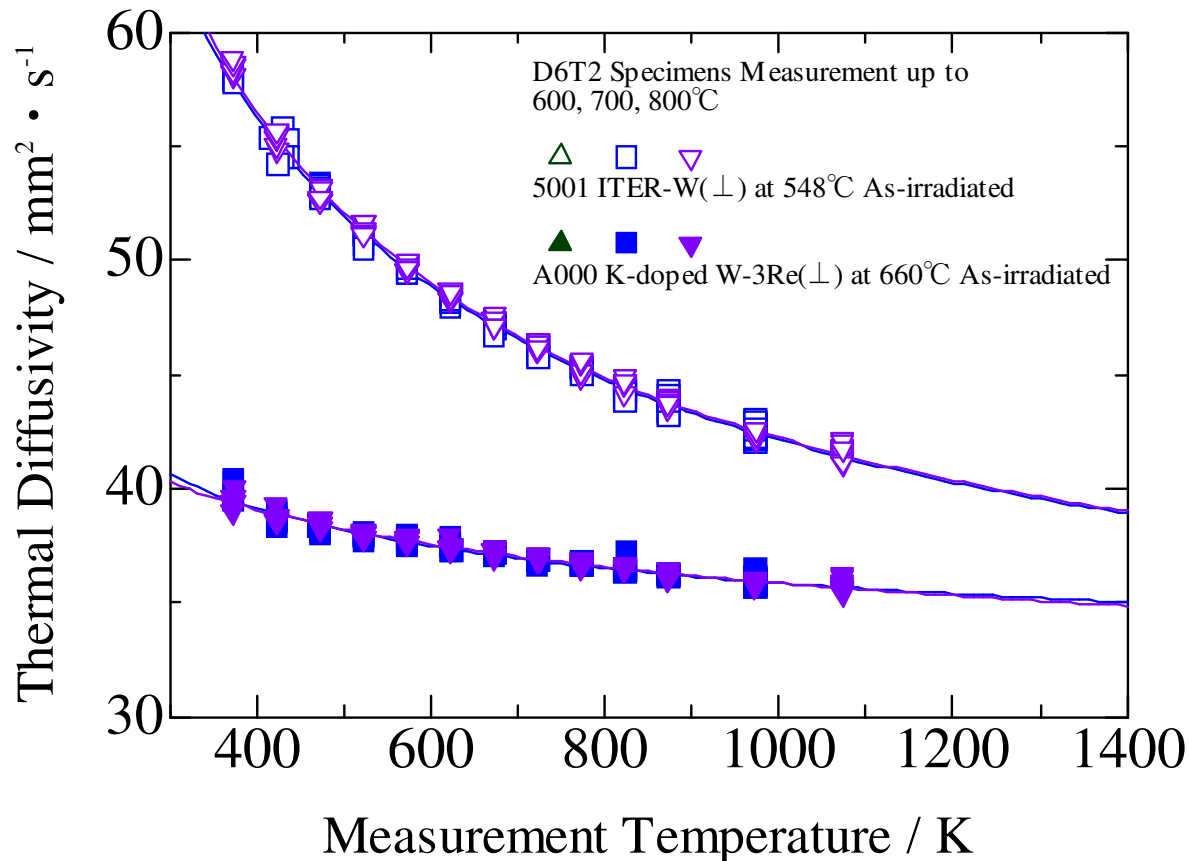
・K-doped W-3%Re材については照射による影響は限定的で余り大きな違いは見られず、温度に依らずほぼ一定の値を示した。

・試料平面に対する粒方向の組織上の違いからは、ほとんど差が見られなかった。K-doped W-3%Re材で若干差が見られているが照射温度推定値が130°C程度異なっておりそれによるものと考えられる。

電子伝導とフォノン伝導の効果を切り分けるために、異なるRe濃度の試料に対して電気伝導度の温度依存性評価が必要

D6T2 試料のアニール試験結果 (速報)

前ページと同一の試料に対して、LFA-467HT によりアニール試験を行った。室温～目標温度まで測定を行いながら昇温後、1h以上キープ、降温後に翌日再度室温～昇温しながらの測定を繰り返し、温度依存性変化を評価した(等時アニール試験)。さらに1分ごとの測定を行いながらアニールをすることで等温アニールについても評価可能。



・800°Cまでのアニールで回復挙動は見られなかった。現在、1100°Cまでのアニール操作を継続中。

・単空孔などの熱拡散率に大きな影響を及ぼす欠陥は余り導入されていないと考えられる。

→ 陽電子寿命測定などで検証予定

・Rapid 照射やTITAN照射試料との比較で、核変換量の違いによる影響を検証する必要がある。

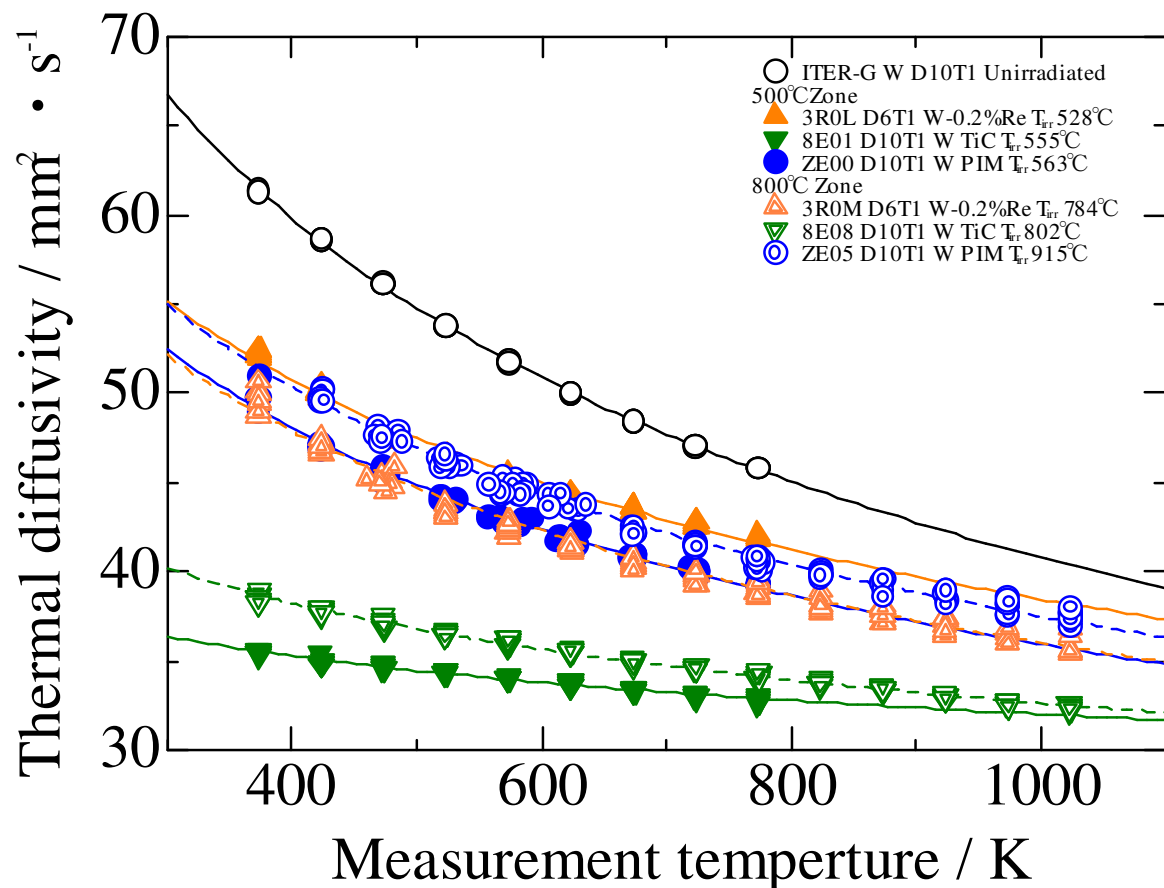
欠陥量が少なく、フォノン伝導に対する寄与が殆ど無ければ、核変換量(及び核変換後の元素の分布状況)によって照射後の熱伝導が予測可能となる。

まとめ

- ・LFA-467HT を用いての照射後試料に対する熱拡散率測定手順を確立した。グラフィンスプレーを使用すれば微小試験片に於いても同様の測定が可能と考えられる。
- ・HFIR 19J での Gd シールド照射後試験片は熱拡散率低下を示しているが、高温に於いて未照射材との違いは小さく、核変換による影響は限定的であると考えられる。
- ・800°Cまでのアニール試験では熱拡散率の絶対値及び温度依存性に変化は見られなかった。単空孔などの欠陥種の存在量は極めて限定的であると考えられる。(余り高温でのアニールは核変換元素の分布状態を変えてしまう可能性があるため注意を要する)
- ・今後、電気伝導度測定、陽電子消滅寿命測定などと組み合わせることで、核変換による影響と格子欠陥による影響とをより明確に分離可能であると考えられる。

US側試料の測定結果（速報）

TH 試料が測定できないため、T1試料についての測定を行った。JP側にT1試料は存在せず、US側の試料であり試料の詳細については現在まで確認が取れていないが、速報として簡単に紹介する。



・3R0M と ZE05 が逆なのではないかという懸念があるが、常温での再測定ではこの測定結果で正しいと思われた。ZE0x を測定した A炉は温度コントロールが上手く行っていないこともあり、再測定が求められる。

・1200°C照射後試料についても測定しているが、IR信号に振動ノイズが乗ってしまっており、信頼性に欠けるためこちらについても再測定を行う。

欠陥量が少なく、フォノン伝導に対する寄与が殆ど無ければ、核変換量（及び核変換後の元素の分布状況）によって照射後の熱伝導が予測可能となる。