

**2022/12/09**

**材料照射研究会2022 於 仙台国際センター**

**高温での微小試験片熱拡散率  
測定時オシレーション現象の克服**

**秋吉 優史**

**大阪公立大学 放射線研究センター**

# HFIR 19J 照射後試料の測定結果

・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。

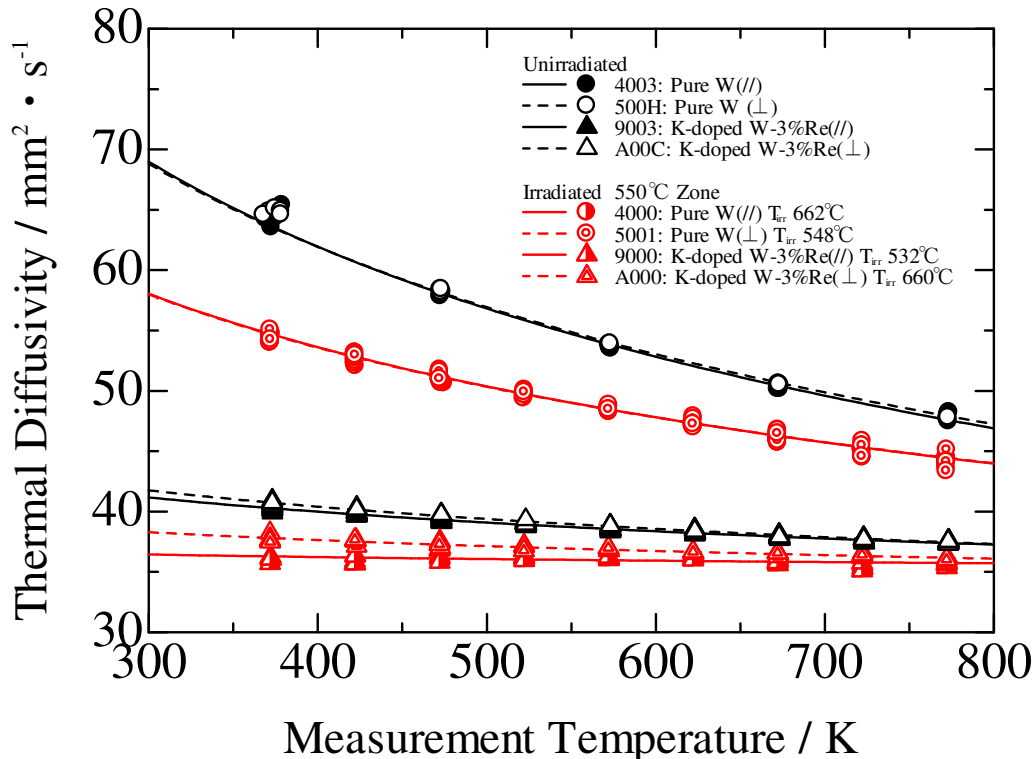
Specimen ID	Irradiation temperature (°C)	Neutron fluence (10 <sup>25</sup> n/m <sup>2</sup> · s)		Dose (dpa)		Component	Grain Orientation
		Calculated	Measured	Calculated	Measured		
4000	662	2.4	2.0	0.46	0.39	Pure W	//
5001	548	1.3	0.78	0.25	0.15	Pure W	⊥
9000	532	1.1	0.53	0.21	0.10	K-doped W-3%Re	//
A000	660	2.3	2.0	0.45	0.38	K-doped W-3%Re	⊥

・照射後Pure W は未照射3%Re添加材よりも高い熱拡散率を示した。

・照射後の試料も高温では未照射試料との差が小さくなった。

・未照射試料では結晶方位による差はほとんど見られなかった。

・結晶方位の異なる試料は装荷位置が異なり、**損傷量が2倍程度異なる**が、それでも**ほとんど違いが見られなかった**。

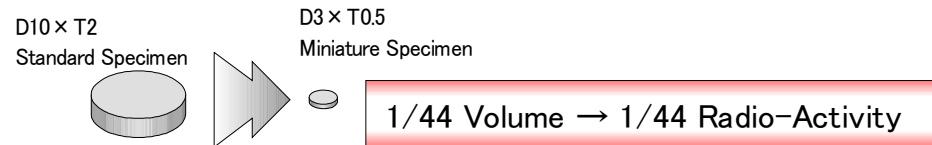


**弾き出し損傷による影響は限定的**

# D3TH微小試験片を用いた 熱拡散率測定技術の開発

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、タング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、 $\gamma$ 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。



主要な核種であるW-185は半減期75.1dayであり、5半減期で1/32となるのに375.5dayと一年以上を要するため、この体積差は測定できるまでの期間に1年以上のアドバンテージを与える。

# Re, Os 生成による熱拡散率低下

W-184 (n,  $\gamma$ ) W-185  $\rightarrow$   $\beta$  崩壊(75.1day)  $\rightarrow$  Re-185  
天然同位体比30.4%, 1.7barn

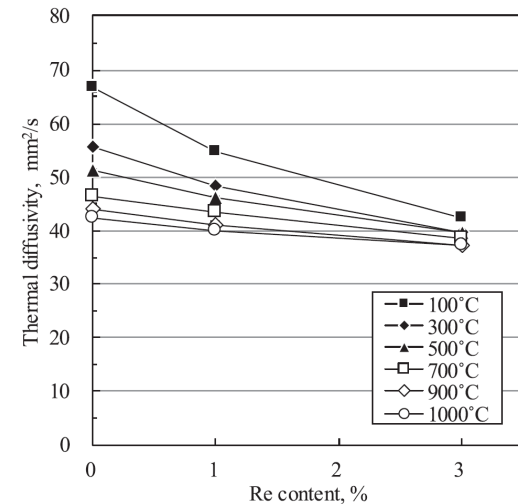
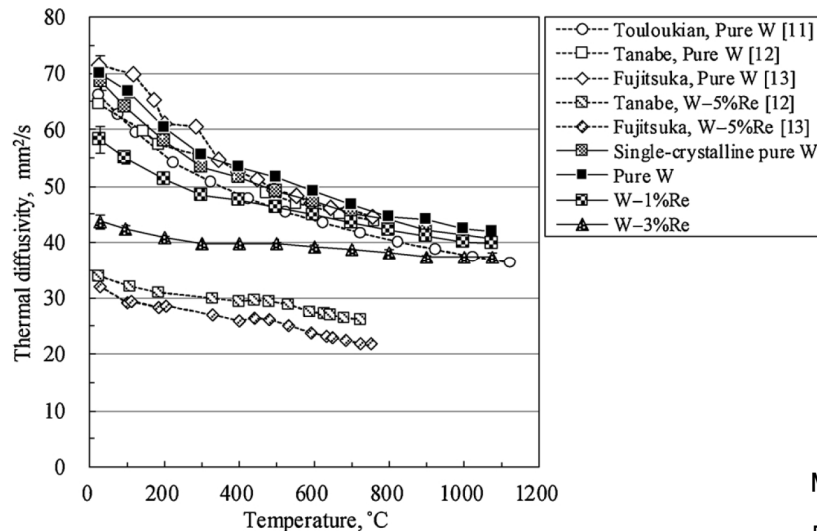
照射後の主要な放射性核種

W-186 (n,  $\gamma$ ) W-187  $\rightarrow$   $\beta$  崩壊(2.37h)  $\rightarrow$  Re-187  
天然同位体比28.4%, 38.1barn

Re, Os の生成により  
熱拡散率が大きく低下する

Re-187 (n,  $\gamma$ ) Re-188  $\rightarrow$   $\beta$  崩壊(17h)  $\rightarrow$  Os-188  
天然同位体比62.6%, 76barn

Re-185 (n,  $\gamma$ ) Re-186  $\rightarrow$   $\beta$  崩壊(3.7d)  $\rightarrow$  Os-186  
天然同位体比37.4%, 112barn



M. Fukuda et al., Fusion Engineering Design, 132 (2018) 1-6.

中性子吸収断面積は @0.0253eV, JENDL-4.0より

# W 照射後試料の放射能について

- ORNL LAMDA での取扱上限 (1 rem = 10 mSv, 1rad = 10mGy)

$\gamma$ : 100mrem/h = 1mSv/h @1ft,

$\beta$ : 75rad/h = 750mGy/h per specimen, 600rad/h = 6Gy/h per container

- RB19J 照射後試料の線量率実測値 2018/1/18 (Pure W TEM試料: D3TQ)

$\gamma$ : 0.56mrem/h (= 5.6  $\mu$  Sv/h) @1ft,

$\beta$ : 14.36rad/h = 143.6mGy/h (@surface?)

Activity: 5.55 mCi = 205 MBq (ほとんど W-185)

W-185 は  $T_{1/2}=75.1$ day のほぼピュア  $\beta$  の核種で、 $\beta$  線の最大エネルギー 433keV の W 中での最大飛程は 70  $\mu$ 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  $\beta$  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。

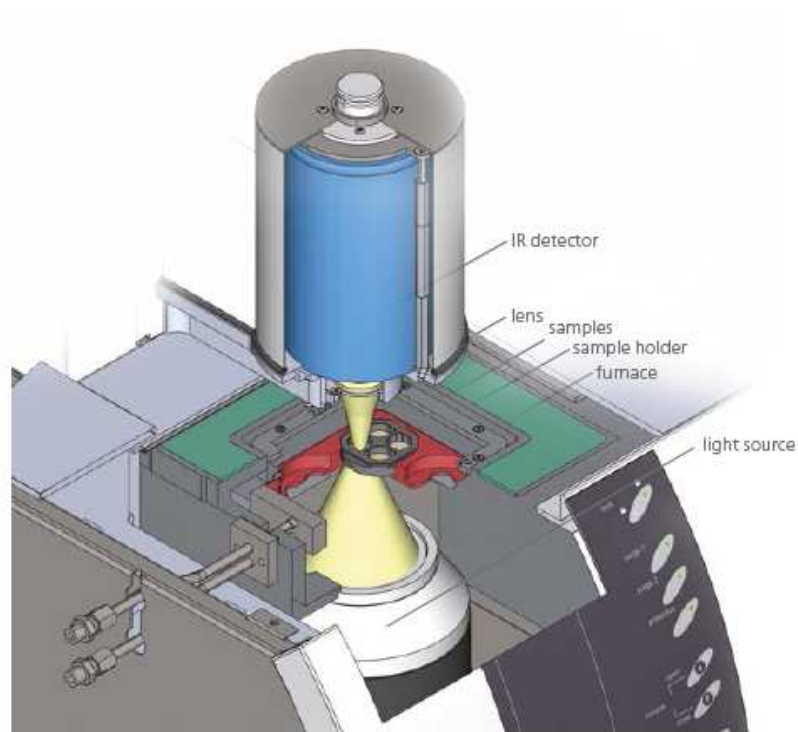
**$\beta$  が支配的**

# NETZSCH LFA-467/467 HT

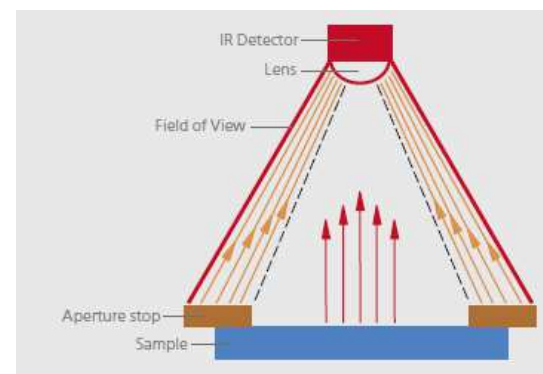
## Zoom optics

*ZoomOptics*

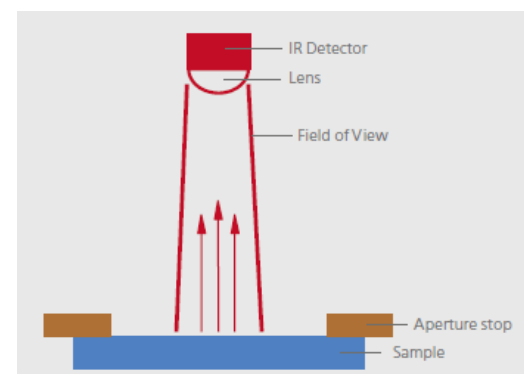
FOR PRECISE MEASUREMENT RESULTS



従来の検出器



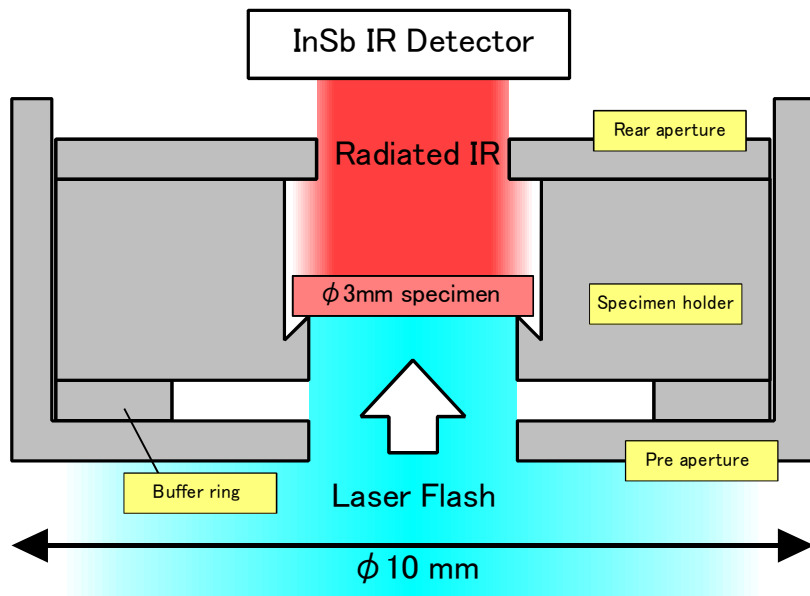
ZoomOptics が付いた検出器



最小測光径はφ2.8mm

# D3TH 微小試料測定用治具の開発

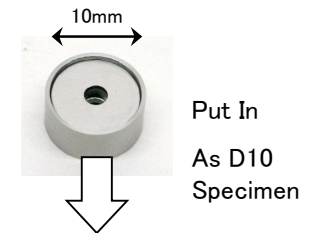
H27 2月の派遣時に先方の研究者と共にNETZSCH LFA-457で使用可能なD3試料測定用の治具を作成。この時点では加工しやすい黒鉛製としていたが、H27年度中に1200°Cまで耐えられるMo-TEM材を用いたD3試料測定用の治具を作成した。



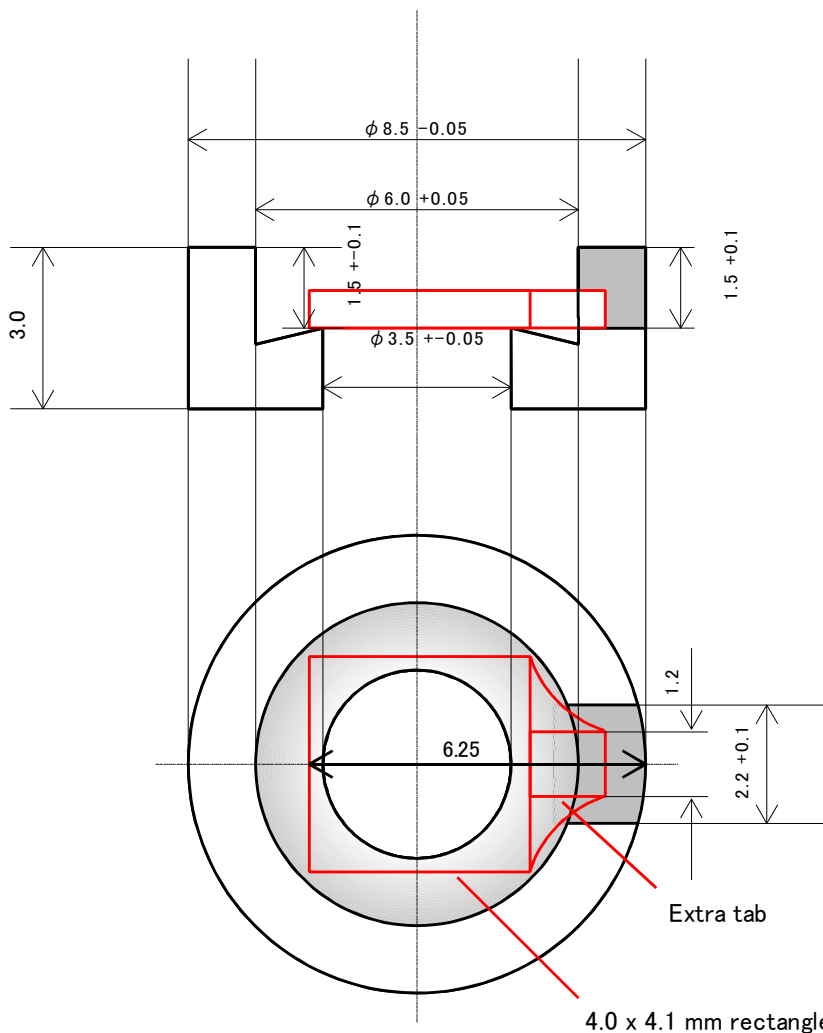
Netzsch LFA-467HT  
Standard Specimen Holder  
(For 12.7mm specimen,  
with 10mm Conversion ring)



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



# 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



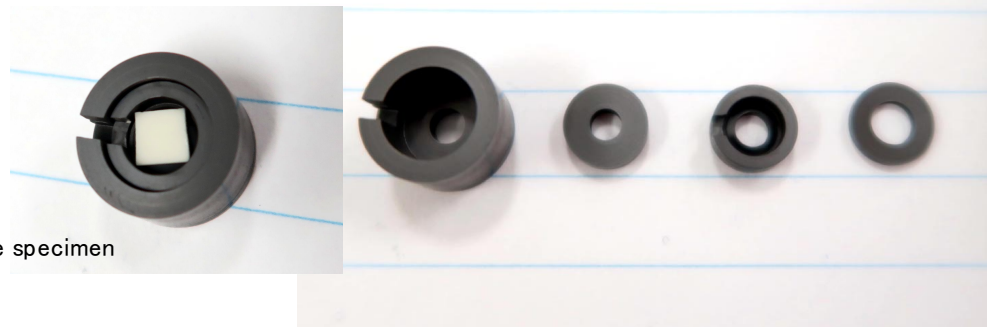
PHENIXプロジェクトでの照射の特色はGdシールドによる核変換抑制であるが、それ以外同程度の照射条件で照射した同試料での比較が必要

→ **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**で測定できないか？

引っ張り試験ロッドが残ったまま加工せずに使用可能なホルダーを開発





# 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.  $\rightarrow T_f < T_{1/2} / 10$  であることが必要

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

$\alpha$ : 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

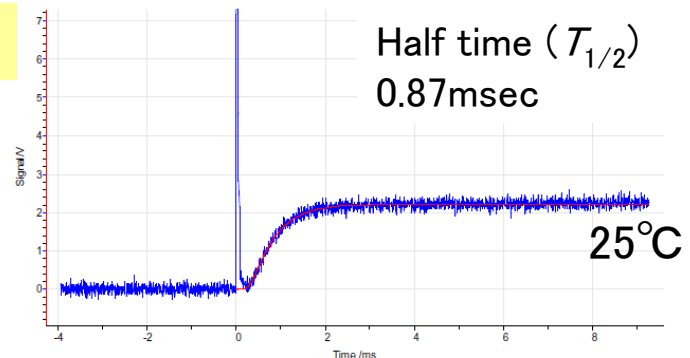
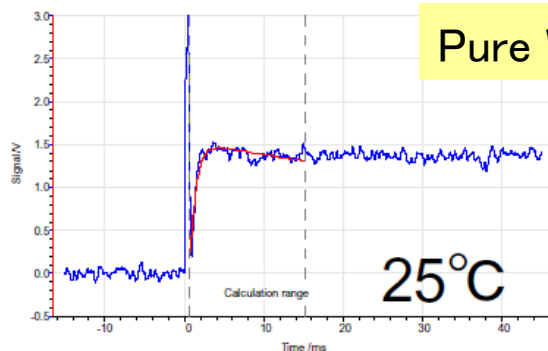
*must be larger than*

## NETZSCH LFA-467

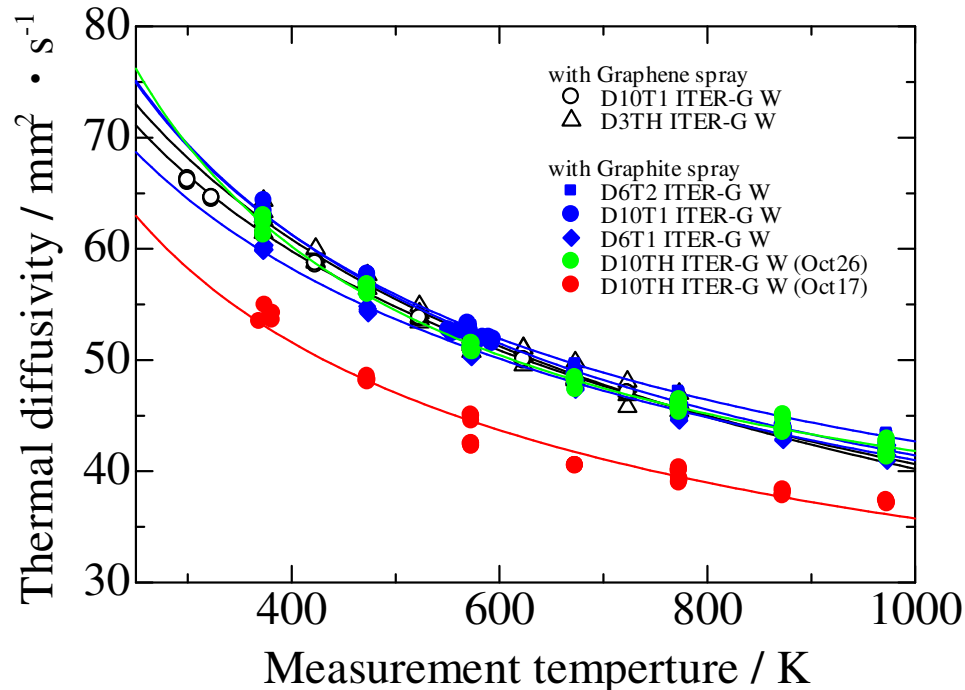
$T_{1/2} > 0.2 \text{ms}$  以上であれば良い

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

Zoom Optics: IR センサー側で光学的にD 2.8mmの範囲から集光可能



# 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が、諸事情によりグラフェンスプレーが米国内で入手できなかったため、一般的なグラファイトスプレーでの測定がどの程度の厚さまで可能かの検証を行った。

検証の結果、厚さ1mmの試料までであれば問題無く測定が可能であったが、0.5mmのTH試料についてはグラファイトスプレーを用いての測定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事が明らかとなった。

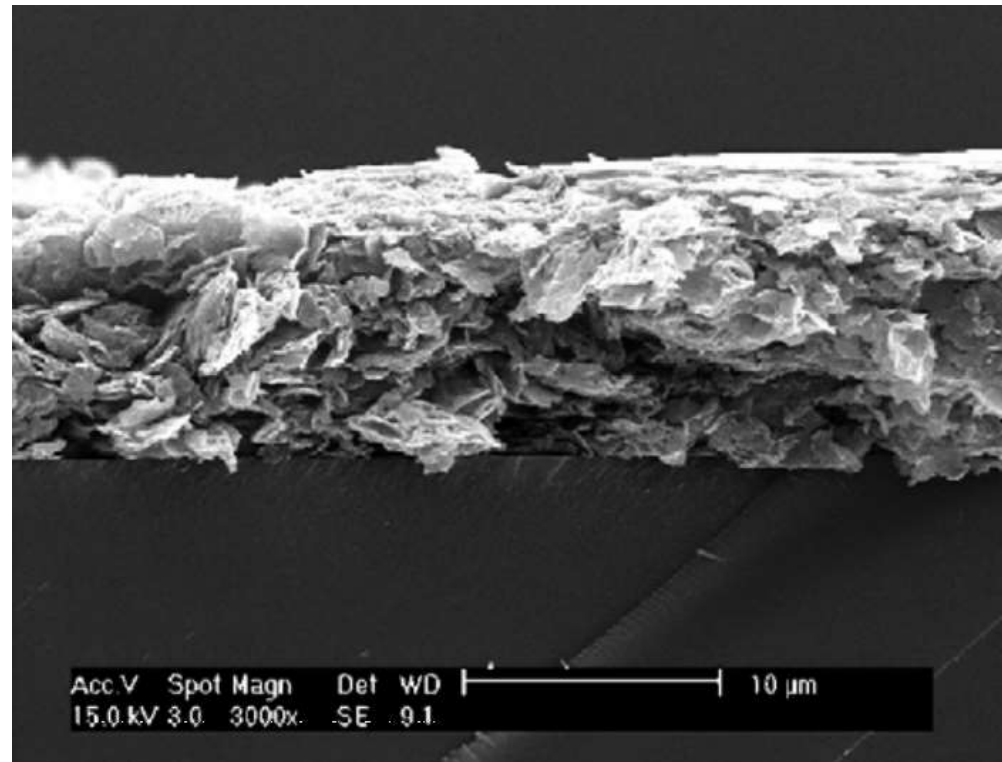
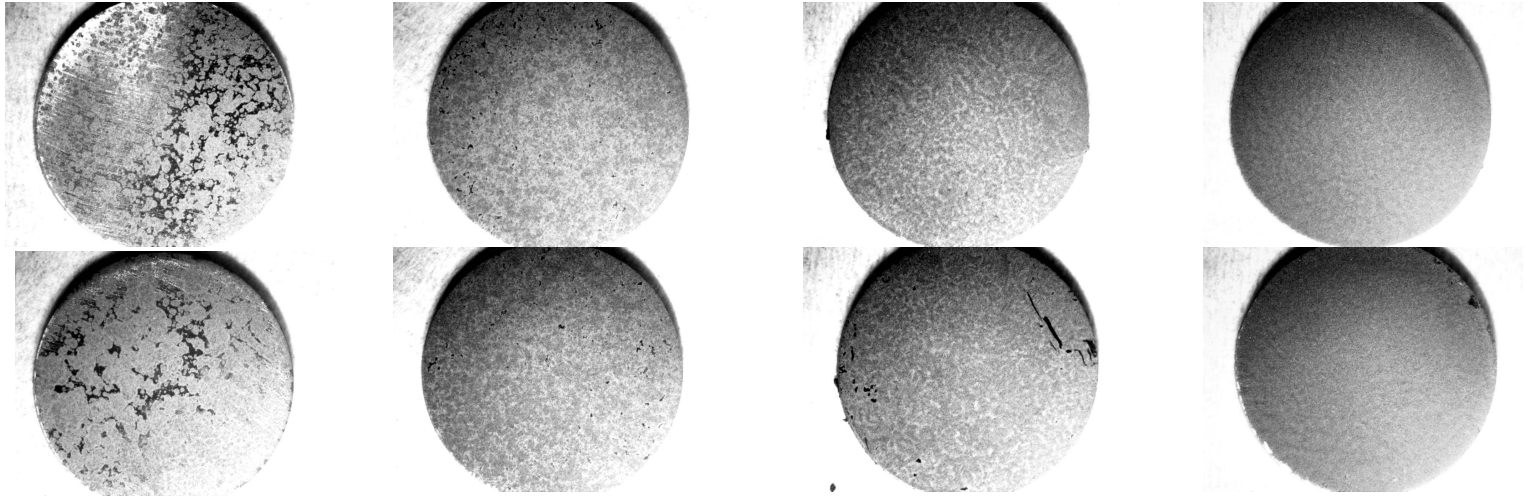


Fig. 3 SEM photographs of graphite coating layer

Graphit33 could build graphite layers thinly on sample surface only one spray. But we guess that they are too thick ( $10\ \mu\text{m}\sim$ ) to measure thermal diffusivity of thin plate.

## 表面処理の重要性(2)



コート率

50%

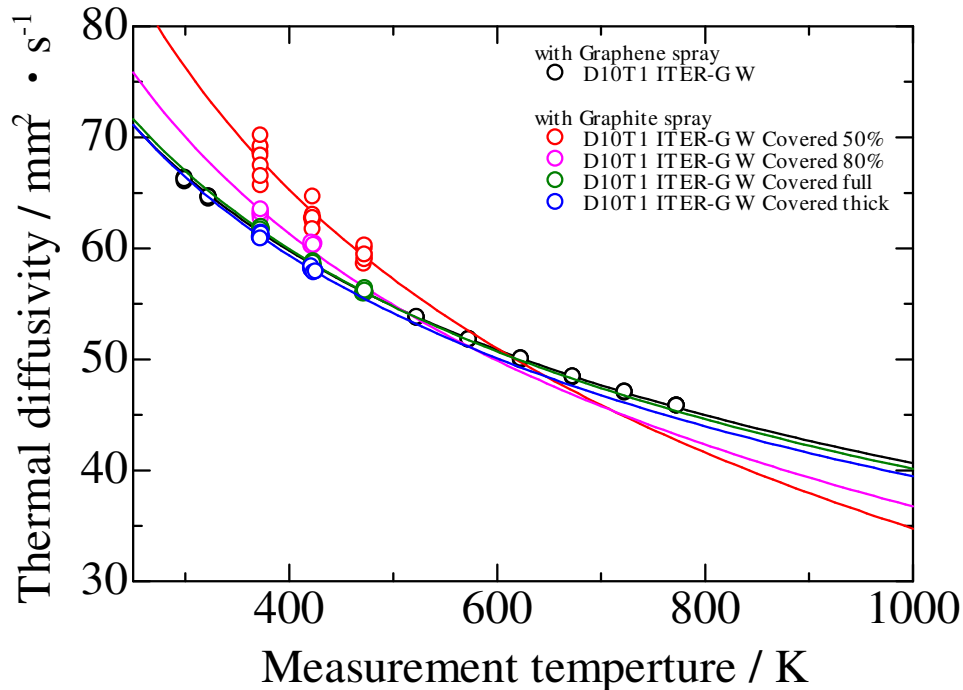
80%

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。

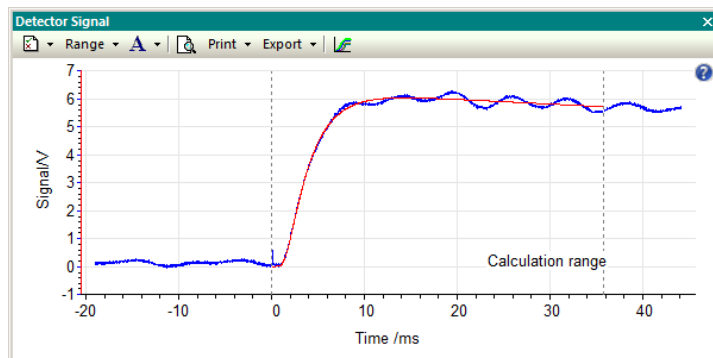
# 表面処理の重要性(3)



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。

# 【NEW!!】 Graphene nanoplatelets coating agent

Developed by Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

**NETZSCH**

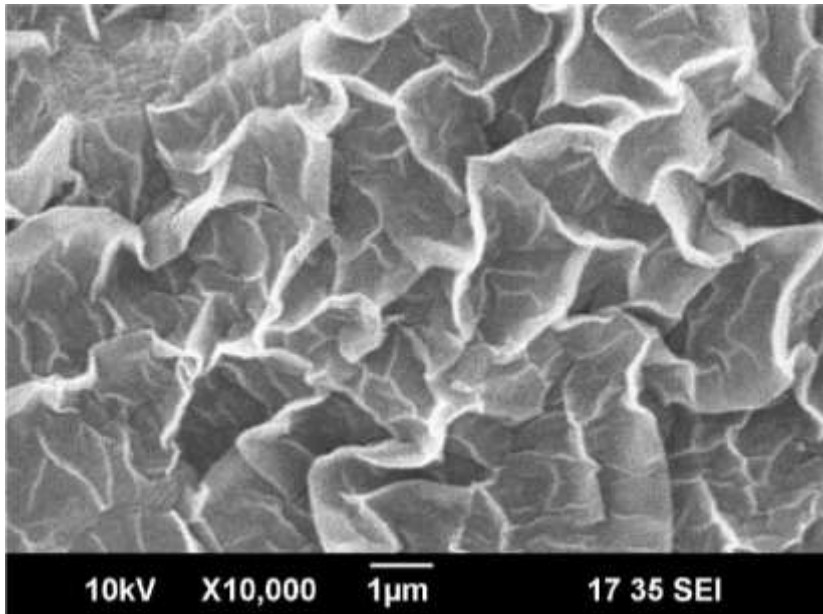


Fig. 4 SEM photograph\* (Graphene nanoplatelets + binder)

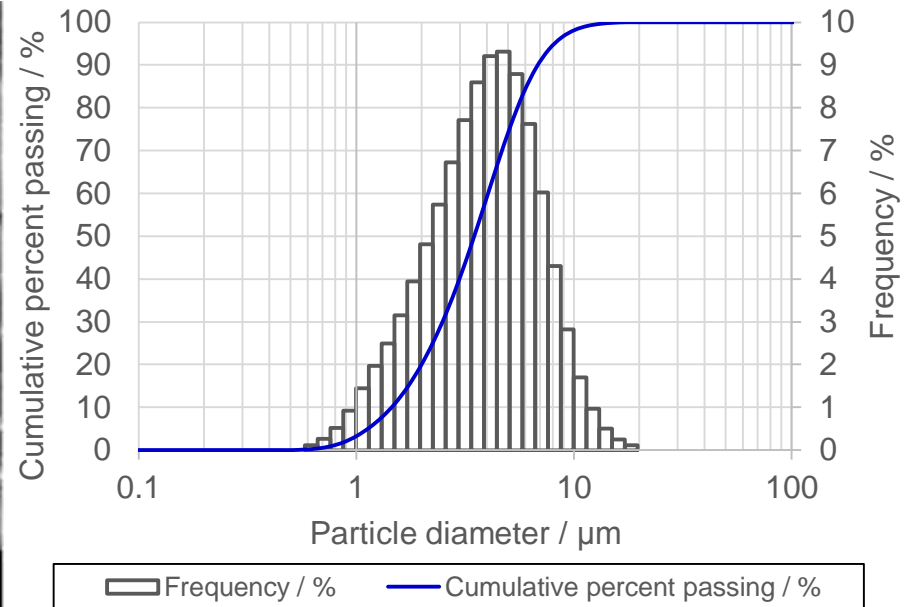


Fig. 5 Particle size distribution of Graphene nanoplatelets\*

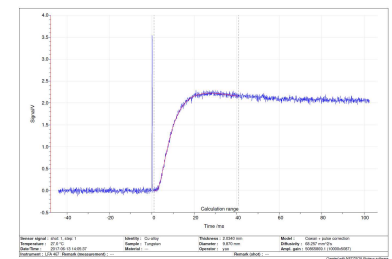
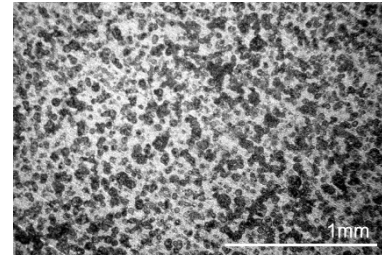
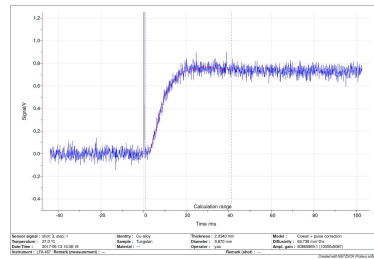
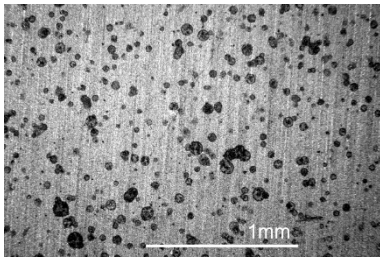
## ■ Graphene nanoplatelets

- ✓ Sphere equivalent diameter ...4  $\mu\text{m}$
- ✓ One particle consist of several to ten layers.
- ✓ It could spray thinly on the sample surface.



\* Provided by Shouhan Yanagi (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

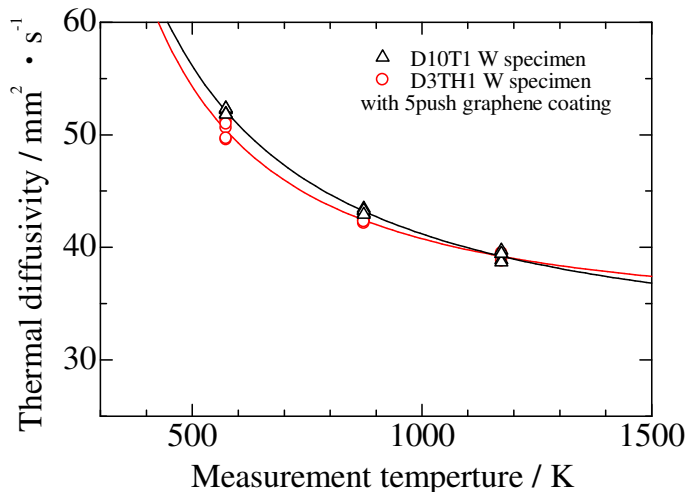
# 表面処理の重要性



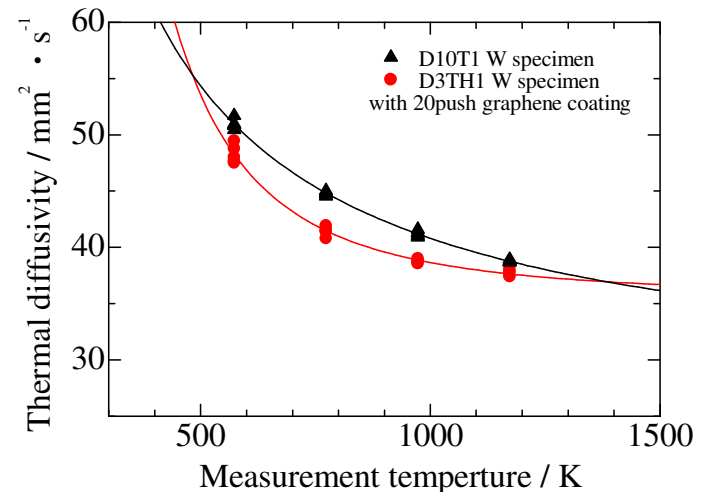
LFA-467 (MCT Detector) で室温での測定

D3TH 試料の測定にはNetzsch Japan が開発した **Graphene nanoplatelets coating agent** が不可欠であり、極めて疎らな塗布による薄いコーティング層で試料厚さに影響を与えない測定が可能である。あまりに薄すぎると測定時 IR 信号の S/N が低下するが、**濃すぎるとグラファイトスプレー同様に熱拡散率が低く評価される。**

5 push spray of graphene coat



20 push spray of graphene coat



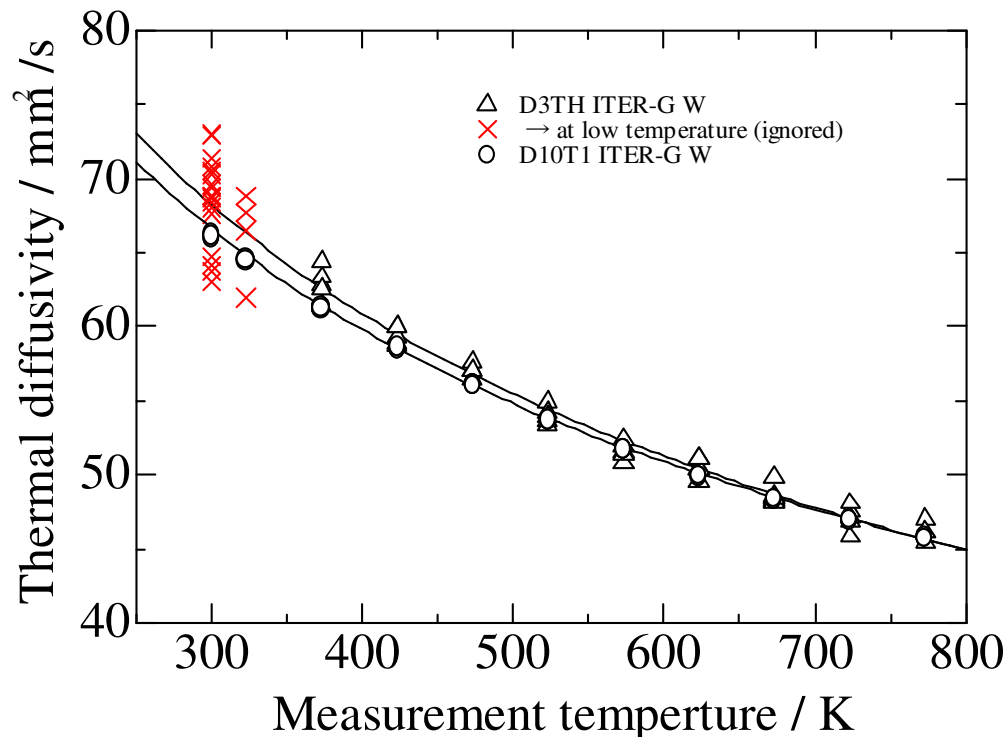
LFA-467HT (InSb Detector) での測定

# LFA-467 によるD3TH試料測定技術の確立

Material	D10T1(W) or D10T2(SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )		D3TH ( $\phi 3 \times t0.5\text{mm}$ )		Literature value (mm <sup>2</sup> /s)
	average (mm <sup>2</sup> /s)	std dev	average (mm <sup>2</sup> /s)	std dev	
Bridgestone Pure Beta $\beta$ -SiC	100.7	0.15	101.7	1.61	107
Pure W thick plate (Stress relieved, A.L.M.T.)	65.9	0.18	68.5	2.97	66.0
Toray $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	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  
 $\alpha(300)$  の評価

D10T1: 66.6mm<sup>2</sup>/s

D3TH: 68.2mm<sup>2</sup>/s

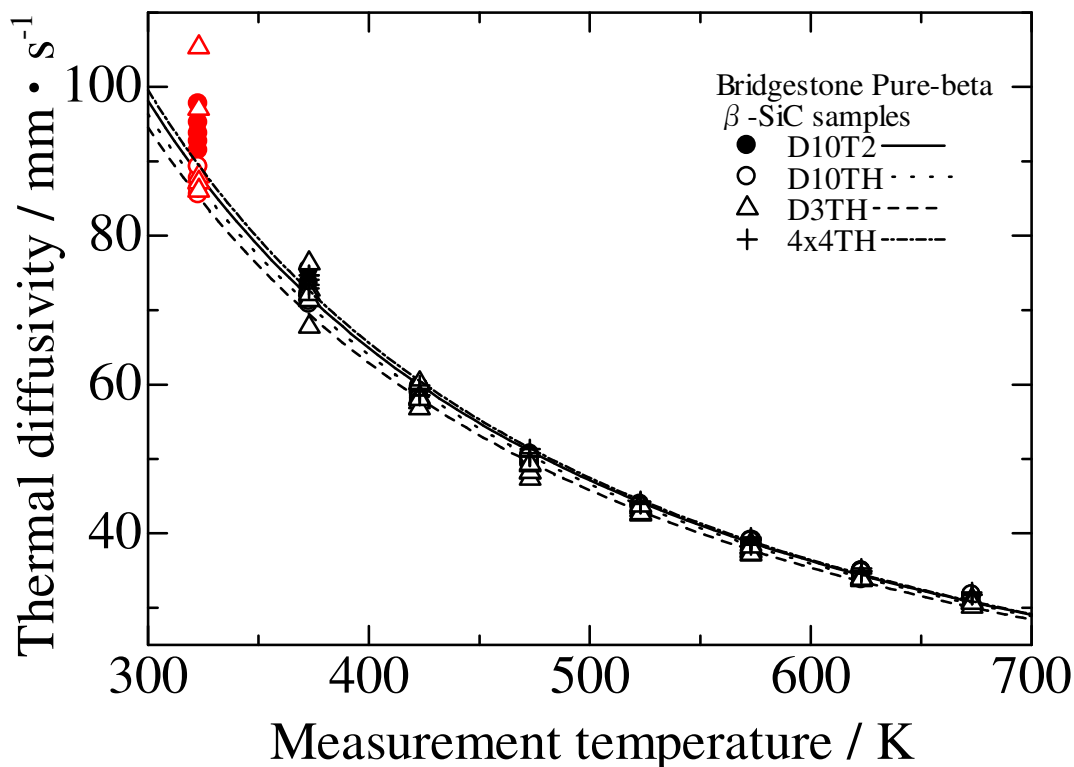
→ 2.3% の誤差で一致

**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**

ORNL研究者との共著でISFNT-13での発表と、Fusion Engineering and Design 紙への投稿を完了している。



# 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



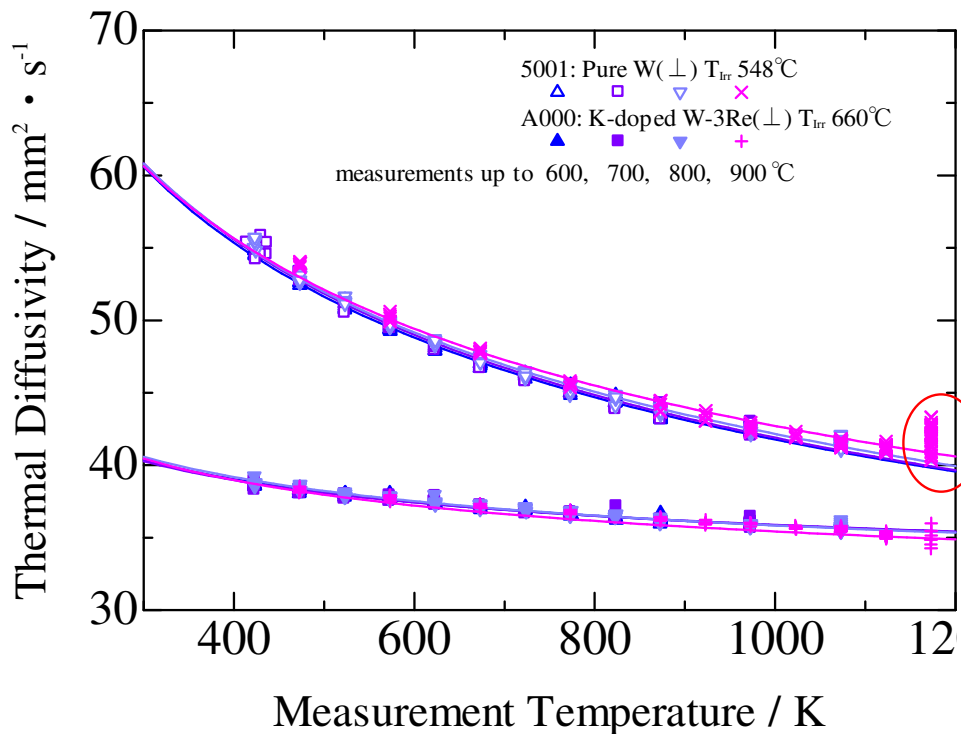
ORNL に導入された NETZSCH LFA-467HT を用いて、D10T2, D10TH, D3TH, 4x4TH の異なる試料形状の Bridgestone Pure-beta  $\beta$ -SiC 試験片について、熱拡散率測定を行った。

Cowan Model を用いた解析の結果、100°C以上の測定に於いて**全てのサイズ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。**

$\beta$ -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である。

# 高温での測定時に発生する Oscillation 現象

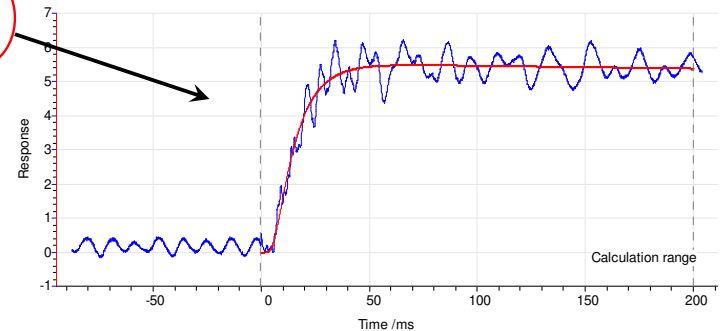
高温でのアニールによる回復挙動を評価するために、目的温度に於いて1分ごとの測定を1時間繰り返してから降温、再度温度依存性を評価することにより等時アニール評価と同時に等温アニール効果の評価を試みたが、900°Cでの測定に於いて測定時 IR 信号が振動する Oscillation 現象が発生し、測定は中断された。



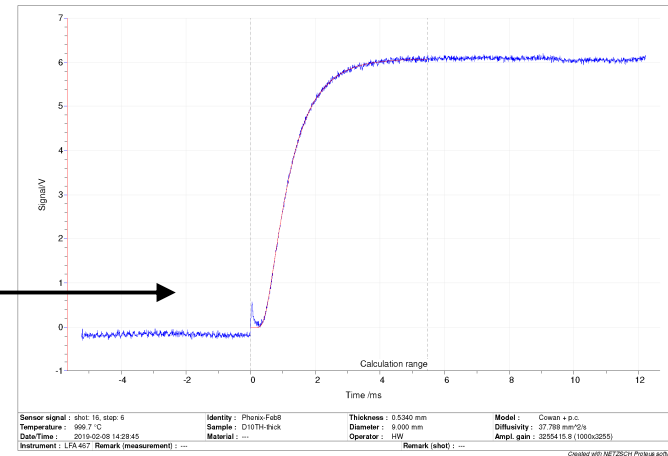
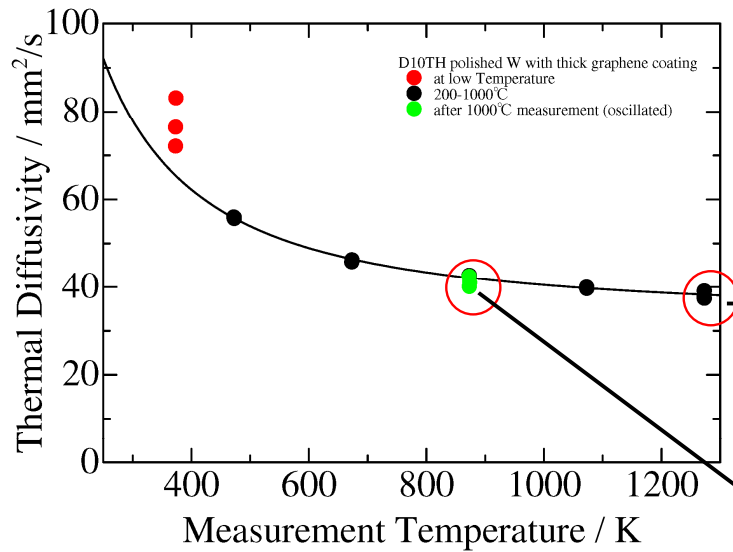
- The annealing at 800°C showed no recovery on the specimens irradiated at 548°C or 660°C.

- The measurement at 900°C showed cyclic noise on the IR signals, that is said the **Oscillation problem**.

Therefore, we stop the annealing procedure on the irradiated specimens.



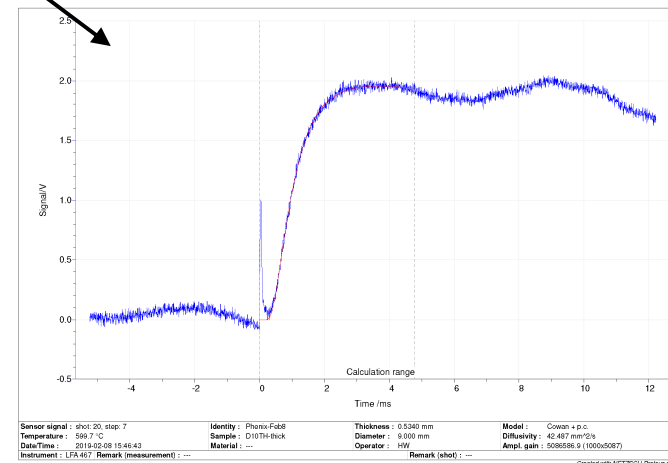
# 高温での測定後に発生する Oscillation 現象



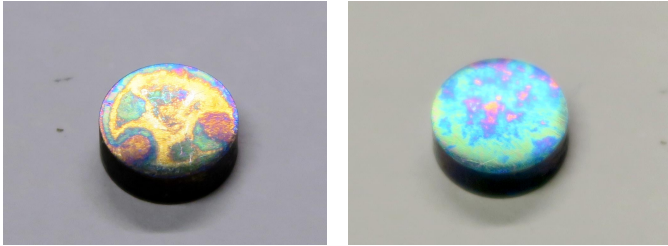
D10TH の Pure W 試料の測定時に、1000°Cで若干のオシレーションが発生したが、**降温時**の600°Cの測定でより酷いオシレーションが見られた(昇温時の600°Cでの測定では見られなかった)。

試料表面の**グラフェンコーティングが酸化**され、CO<sub>2</sub>/CO として揮発してしまいフラッシュライトの吸収/赤外線放出が妨げられていることが考えられた。

なお、測定は ORNL の LFA-467HT, ターボポンプでの真空条件で測定した。



# タングステン試料の表面酸化



K-doped W-3%Re and Pure W after the measurements up to 500°C in vacuum via RP using LFA-457.



Pure W up to 800°C



K-doped W-3%Re up to 1100°C

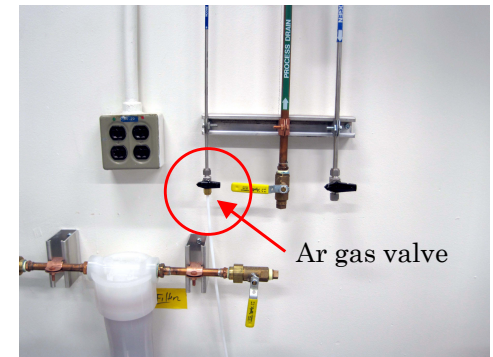
Using LFA-467HT with a Turbo Pump



Pure W (ITER-G) and tungsten side of W/SiC after a measurement up to 500°C and 800°C with Ar flow using LFA-457.



Ar leak from a valve inside of LFA-467HT cabinet gives a slight oxidation after a measurement up to 800°C on Pure W.



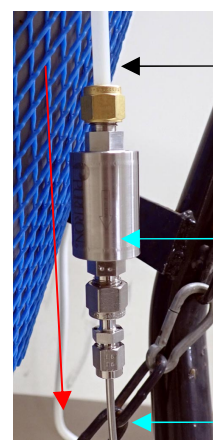
To achieve high vacuum, Ar valve at wall must be closed manually after purge treatments.

NETZSCH Japan reported there is NO oxidation with Ar flow using LFA-467HT (without turbo pump)

## 希ガス精製装置による表面酸化の抑制

ORNL 設置の LFA-467HT にはターボポンプが附属しており、真空引きしての測定が可能であるがポンプの性能は高くなく、表面酸化が防げなかった。また、温度コントロールが困難となり測定に時間がかかった。このため、Ar ガスフロー条件での測定を表面酸化を抑制して実施するために、超高純度Arガスを使用すると共に**超高純度ガス小型精製機 GP-05/-Ar-Ar-02SW** (Pureron Japan, gas flow:0.04~0.2L/min) を用いて残留する酸素を除去しての測定を行った。

グラフェンコーティングは酸化されることによりCO/CO<sub>2</sub> ガスとなり揮発し、研磨試料表面の光沢面により入射光が反射され熱吸収が起こらず Oscillation が発生する(表面被覆率を変えての測定で確認済)。



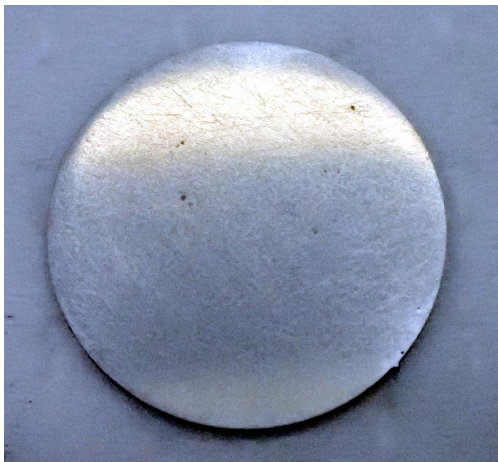
Inlet: 1/4 inch  
Teflon tube

GP-05/-Ar-Ar-02SW

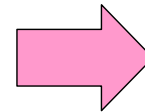
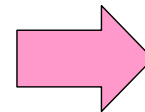
Outgo: 1/8 inch  
SUS tube

# 希ガス精製装置による表面酸化の抑制効果

コーティング無しのD10TH Pure W 試料を1200°C まで加熱後の表面状態



グラフェンコートした D3TH Pure W 試料の 1200°C 加熱前後の表面状態)



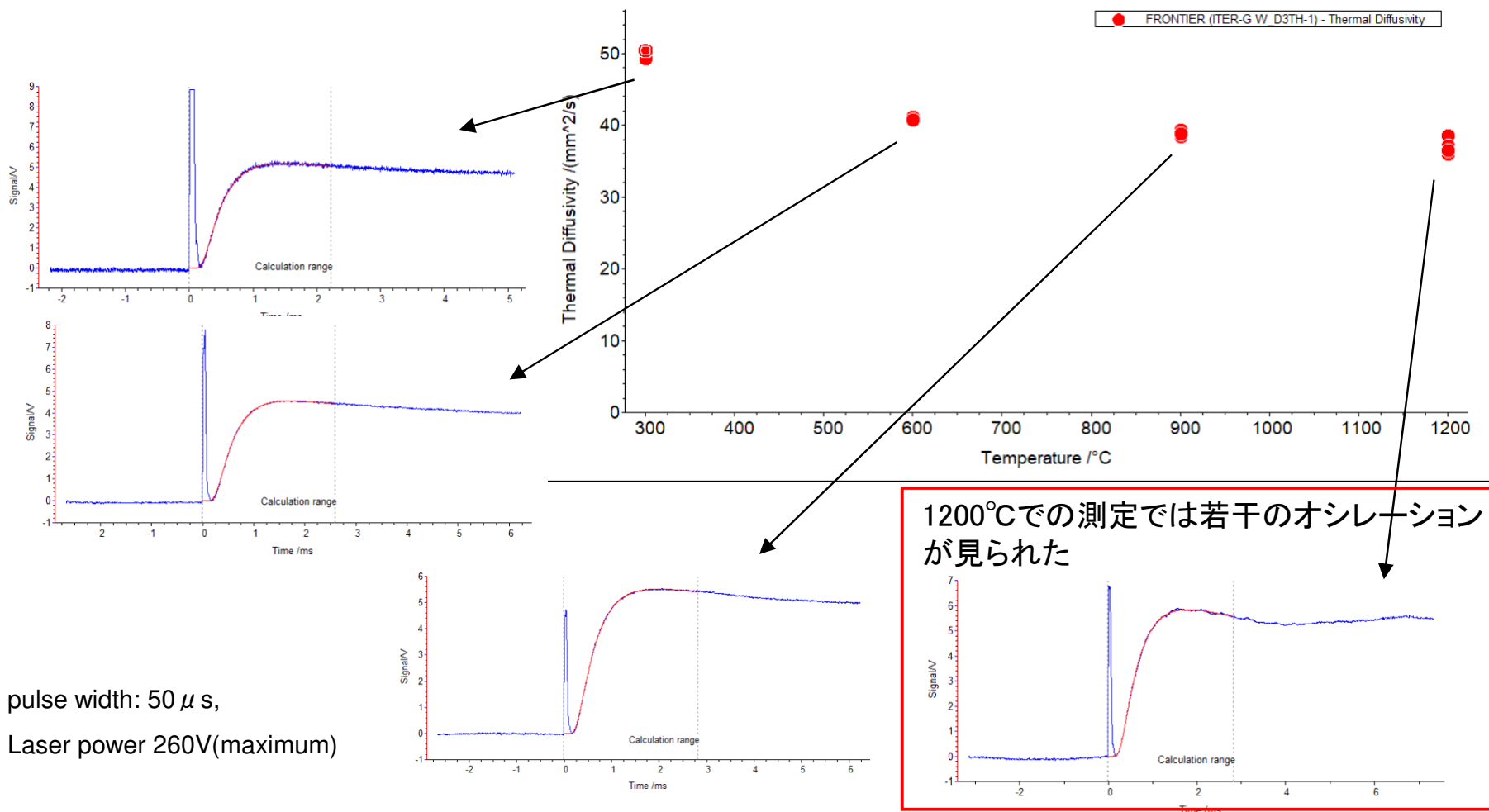
表面のグラフェン量は若干低下したが残っている。

# 希ガス精製装置による表面酸化の抑制効果

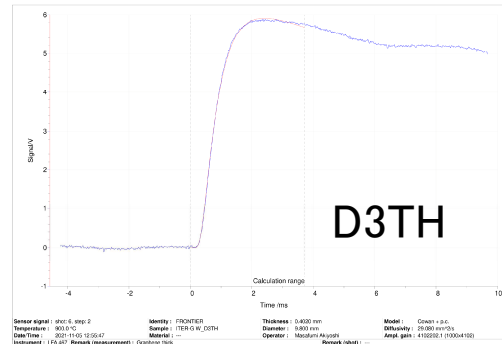
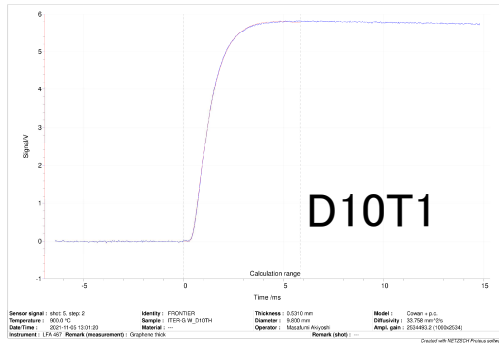


グラフェンコーティング厚塗り (20  
プッシュ) した **D3TH** Pure W 試料  
はオシレーションを起こさず800°Cま  
で良好な S/N 比を示した。

表面酸化に起因するオシレーションは  
希ガス精製装置により抑制すること  
が出来た

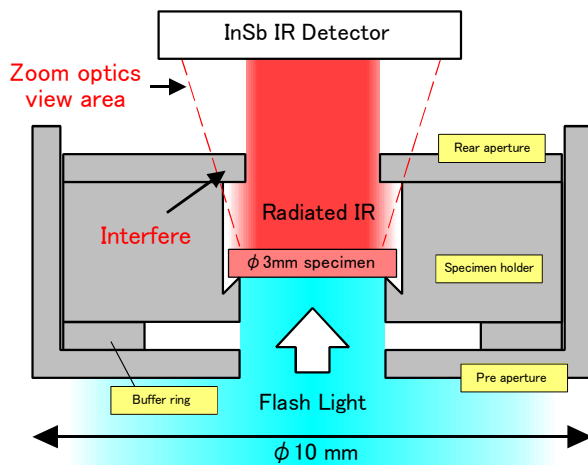


# D3 用試料ホルダーのzoom光学系への干渉

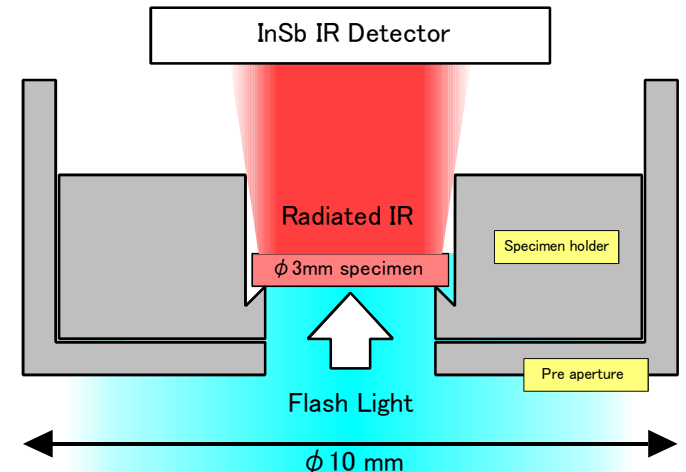
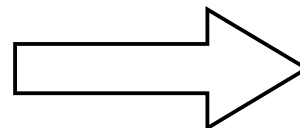


Netzsch LFA-467/467HT は **zoom optics system** という試料背面から放出される赤外線を測定するセンサーに対する光学系が設けられており、微小試験片の測定を可能としている。

グラフェンスプレーを厚塗り(20 push)したD10T1 および D3TH Pure W 試料の900°Cでの測定に於いて、**zoom optics** による計測範囲は同じφ2.8 mm であるにもかかわらず、**D3TH 試料に於いてのみオシレーションが発生した**。これは、D3TH 試料測定のために使用している試料ホルダーが、zoom optics の光学系と干渉し、センサーに入射する赤外線の量が制限されるため、S/N 比が低下し、バックグラウンドのノイズによりオシレーションが顕在化したと考えられる。



出来る限りシンプルにするために、**buffer ring と rear aperture** を取り外して測定した

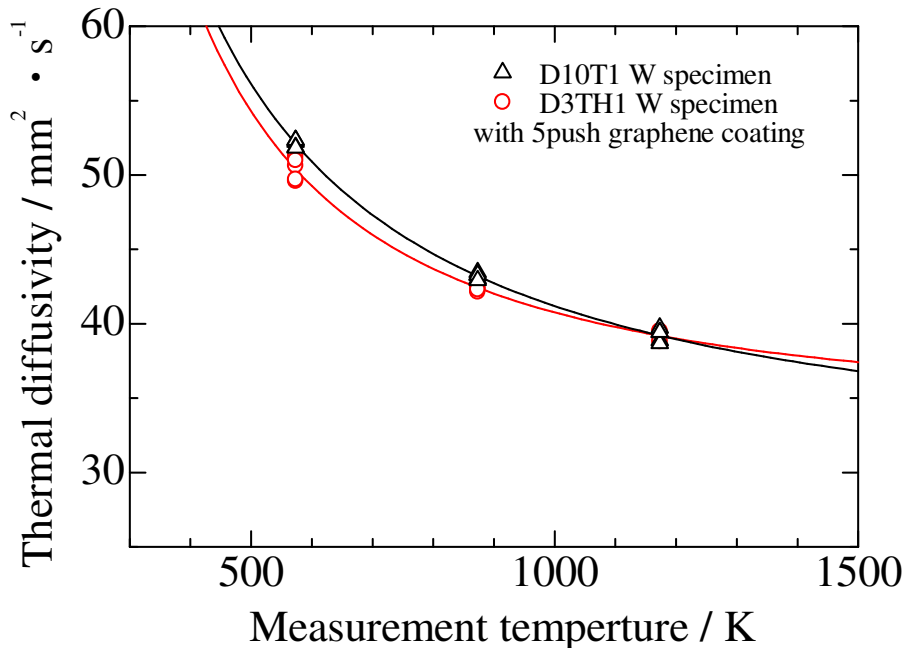
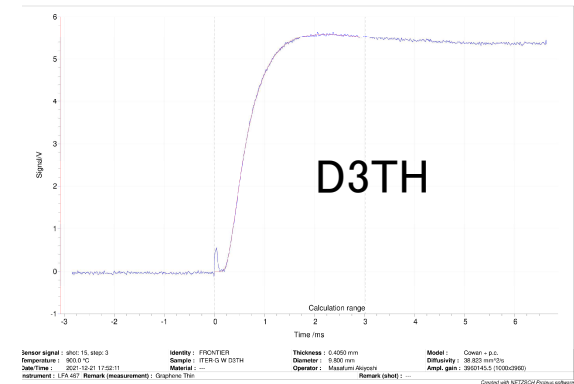
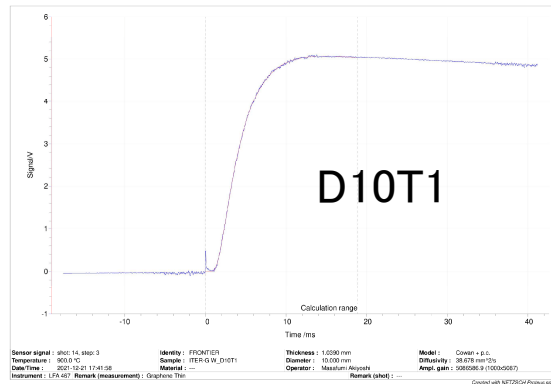




# オシレーション問題の克服

## 900°Cにおける IR 信号

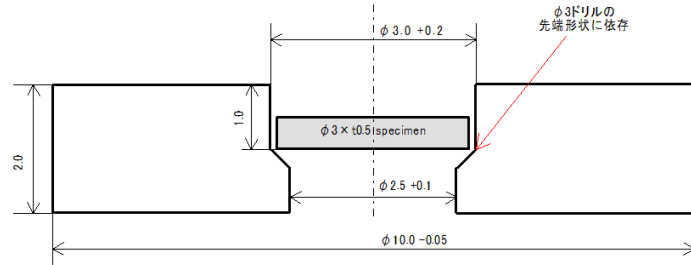
Pure W 研磨試料に疎らな (5 push) グラフェンスプレー処理を施し、希ガス精製装置と超高純度Arガスフロー(200ml/min)条件で測定を行った。



D3TH 試料は buffer ring と rear aperture 無しの試料治具で測定した。

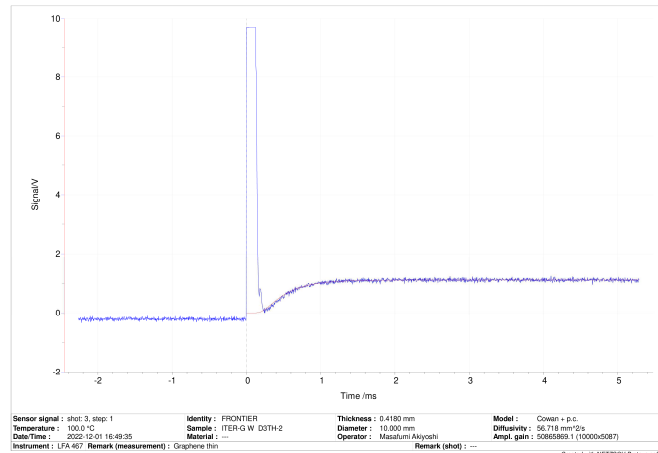
D3TH 試料は900°Cまでオシレーションを起こさずに、なおかつ D10T1 試料と同等の熱拡散率測定値を示した

# 単純化したD3試料ホルダーの作成



当初、試料ホルダー底面に当たったフラッシュ光の熱が試料に伝わりにくく、また試料中心部の温度情報を取り出すために buffer ring や rear aperture を使用した複雑な試料治具を設計したが、zoom 光学系に干渉してしまった。

このため、単純で背が低い  $\phi 10 \times 2$  標準試料と同等の外形のD3試料用試料ホルダーを設計し、 $\phi 10$  グラファイトロッドを用いて大量に製作した。



100°Cでも D3TH Pure W 試料(グラフェンスペー10push)を正常に測定できたが、ドリル加工の精度のためやや漏れ光が大きく、追加で旋盤/フライス加工が必要。