

マグネシア-アルミナ系酸化物の耐照射損傷性に関する研究

福元, 謙一
Graduate School of Engineering, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3075444>

出版情報：九州大学, 1993, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：



マグネシア—アルミナ系酸化物の
耐照射損傷性に関する研究

榎 元 謙 一

①

マグネシア－アルミナ系酸化物の 耐照射損傷性に関する研究

福元謙一

目次

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 従来の研究	7
1-2-1 欠陥集合体形成に及ぼす照射温度の影響	7
1-2-2 従来型温度制御法による原子炉照射の問題点と改良型温度制御法の開発	9
1-2-3 セラミックスでの照射損傷を支配する因子	10
1-2-4 酸化物セラミックスの照射下での微細組織および特性変化	13
1-2-5 セラミックスの照射損傷組織に及ぼす電子励起および不純物効果	18
1-3 本研究の目的および論文の構成	22
第2章 改良型および従来型温度制御法による中性子照射セラミックス中の欠陥集合体形成過程と温度履歴効果	23
2-1 はじめに	23
2-2 改良型および従来型温度制御法による同時照射実験法の開発	25
2-3 実験方法	34
2-4 実験結果および考察	38
2-4-1 改良型および従来型温度制御法によるSiおよびGe中の欠陥集合体の形成過程	38
2-4-2 改良型および従来型温度制御法による α - Al_2O_3 およびMgO中の欠陥集合体の形成過程	48
2-4-3 改良型および従来型温度制御法による $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体の形成過程	60

2-5	微細組織変化に及ぼす照射温度履歴効果	66
2-6	第2章の結論	71
第3章	中性子照射した α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中における 欠陥集合体の形成・成長過程	73
3-1	はじめに	73
3-2	実験方法	75
3-2-1	試料	75
3-2-2	Joyo炉における照射環境	75
3-3	実験結果および考察	80
3-3-1	JoyoおよびJMTRで照射した α - Al_2O_3 中の微細組織変化	80
3-3-2	中性子照射 α - Al_2O_3 中の転位ループ形成機構	83
3-3-3	中性子照射 α - Al_2O_3 の異方性スエリングの要因	87
3-3-4	中性子照射 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の微細組織変化	90
3-3-5	Joyo炉における温度履歴効果と中性子照射 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の転位ループ形成・成長機構	108
3-3-6	中性子照射下での $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐スエリング性の要因	118
3-4	第3章の結論	121
第4章	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体形成過程に及ぼす不純物および 電子励起の効果	123
4-1	はじめに	123
4-2	実験方法	125
4-2-1	電顕用薄膜試料の作製	125

4-2-2	電子照射実験	126
4-2-3	イオン・電子同時照射実験	126
4-2-4	試料中のAr原子濃度の分析	130
4-3	実験結果および考察	132
4-3-1	電子照射下での $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の欠陥集合体の形成過程と不純物効果	132
4-3-2	イオン・電子同時照射下における $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体の形成過程と電子励起効果	153
4-4	第4章の結論	163
第5章 結論		164
参考文献		170
謝辞		175

第1章 序論

1-1 はじめに

セラミックスは一般に高温安定性、電気絶縁性、断熱性および耐蝕性に優れており、現在さまざまな工業分野で利用されている。現在の核分裂炉において、セラミックスは軽水炉用 UO_2 燃料やMOX燃料として、また高温ガス炉用で被覆燃料粒子の被覆材として使用されている[1-3]。セラミックスは核融合炉材料としても種々の特徴を有し、現在のプラズマ発生装置にも有効に利用され、また将来の実験炉、商業炉を前提にした概念設計においても種々の要素は候補材料として有望視されている[4-6]。セラミックスは一般に比較的原子番号の低い元素から成る。核融合炉においてプラズマ対向環境下ではプラズマのスパッタリングによって第一壁からの材料損耗が生じ、プラズマ中に放出される不純物がプラズマのエネルギーを低下させるが、セラミックスのような低原子番号の材料ではプラズマのエネルギー損失が少ない。また中性子減速能が高く、さらに中性子照射による長寿命核種の放射性同位元素をあまり生成しないなどの特長を持つ。

一方、セラミックスを核融合炉に使用する場合には、脆さで代表されるセラミックスの機械的性質の不安定性を克服しなければならないし、またプラズマ発生装置または核融合炉の運転状態における特性劣化を評価する必要がある。さらに、運転状態における特性が大きく劣化するならば、劣化防止策を講じるか、または劣化の少ない材料を開発する必要がある。図1-1は核融合炉トーラス部の概略図であり、セラミックス材料の使用される領域について示す[5]。この中で(1) RF加熱装置、(2) トロイダルマグネットコイル部での絶縁体材料、(3) ポロイダルマグネット部での渦電流発生防止用の絶縁体薄板部(カレントドライブ部)、(4) 中性粒子入射装置、(5) 直流変換装置ダクトには絶縁性が要求され、セラミックス材料の使用が見込まれている。表1-1に核融合炉材料に要求される主な条件および問題点を示す[6]。核融合炉運転時で要求される絶縁体特性は、 $0.1 \sim 10 \text{ kV/mm}$ の電場、および誘電損失を示す $\tan \delta$ が 10^{-4} 以下であり、 1000°C までこの特性が保証される必要がある。また照射下での異常膨張(スエリング)が少なく、機械的特性が良いことが必要とされる。この条件を満足するセラミックスは限られ、 MgO 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、

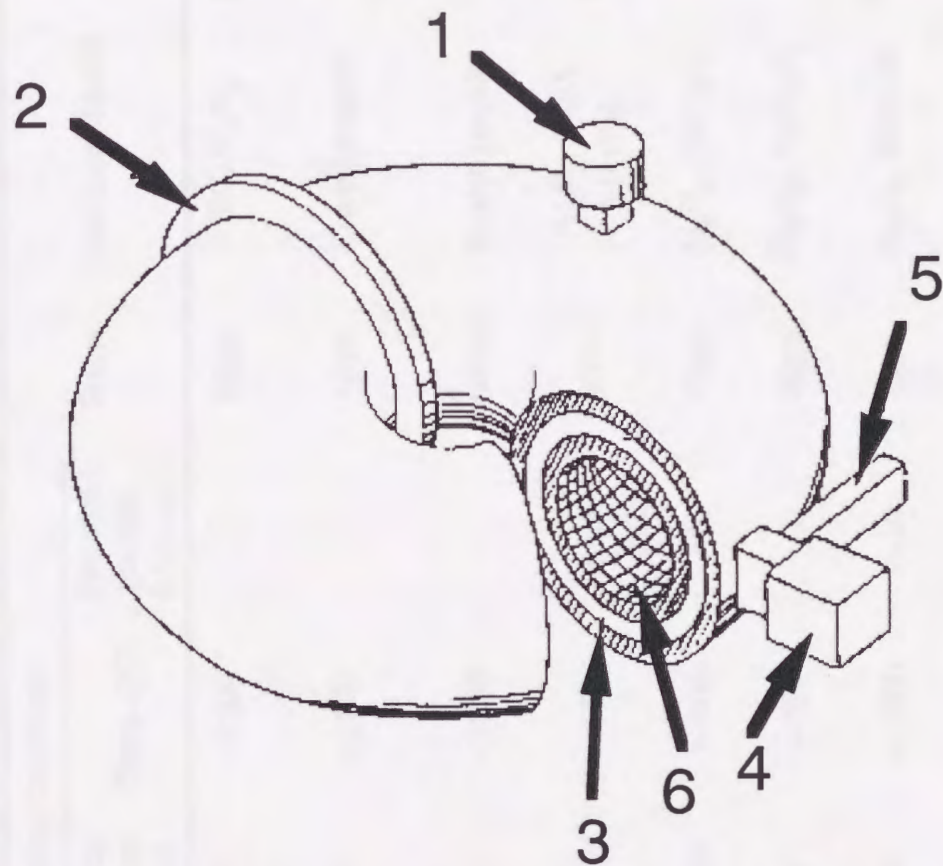


図1-1 核融合炉トーラス部と要素を示す鳥瞰図[5]。
 図中の番号は、
 (1) RF加熱装置、
 (2) トロイダルマグネットコイル部、
 (3) カレントブレイク部、
 (4) 中性粒子入射装置、
 (5) 直流変換装置ダクトおよび
 (6) 第一壁、を示す。

表1-1 核融合炉要素材料に要求される条件および候補材とその問題点[6]。

Component	Operating Conditions				Stress	Candidate Material	Special Problems
	Neutron Flux (n/m ² s)	Ionizing dose rate (Gy/s)	Temp. (°C)	Potential gradient (kV/mm)			
First wall	10 ¹⁹	10 ⁵	<1200		High	SiC, Si ₃ N ₄	Sputtering, Errosion
Limiters	10 ¹⁹	10 ⁵	<1200		High	Coated graphite	High transient temperatures, Sputtering, Errosion
Armor	10 ¹⁹	10 ⁵	<1200		Medium	Coated graphite	High particle fluxes
Neutral beam injector insulator	10 ¹⁴ ~10 ¹⁶	10	<250	1~5	Medium	Al ₂ O ₃ , MgO, MACOR	Resistivity >10 ⁶ Ωm
Troidal current break	10 ¹⁶ ~10 ¹⁸	1~100	~500	<1	High	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	
Shaping and diverter coil insulator	10 ¹⁸	100	~500	~1	High	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	
Direct converter insulator	10 ¹⁴ ~10 ¹⁶	>10	~1000	~10	Low	Al ₂ O ₃ , MACOR	DC field could induce electrolysis failue
Windows for rf heating	<10 ¹⁹	<10 ⁵	~500	0.1~1	High	BeO, Al ₂ O ₃	Loss tangent must be low

MgO・Al₂O₃、BeO、サイアロンおよびY₂O₃により安定化したZrO₂ (YSZ) などが挙げられる。表1-1は核融合炉要素条件に要求される条件を示すが、中性子および電離放射線にさらされることに特徴がある。したがって放射線照射効果のうち、材料にとって好ましくない効果、すなわち「照射損傷」を軽減することがこれからのセラミックスを含めた原子力材料に強く要求される。

核融合炉で使用される材料は熱中性子から高速中性子、 γ 線そして高エネルギーイオンなどさまざまな放射線照射を受ける。その結果、材料の諸物性が変化し、照射損傷が生じる。具体的なセラミックスの照射損傷として、照射誘起スエリング[5,7,8]、機械的性質の劣化[5,7]、照射誘起絶縁破壊および照射によって誘起される誘電損失の増加など電氣的性質の劣化[7-10]が挙げられる。このような照射損傷に起因する問題点を克服し、照射下で耐久性を有するセラミックス材料を開発するためには、セラミックスの照射損傷の機構を解明することが重要である。

一般に、放射線が材料に照射されると、放射線は構成原子の電子との非弾性衝突により原子をイオン化し、あるいは原子核との弾性衝突によって原子を格子点からはじき出す。放射線によりはじき出された原子は1次はじき出し原子 (PKA) と呼ばれ、PKAが伝達するエネルギー (PKAエネルギー) によって、PKAの周辺にさらにはじき出しが生じ、空格子点 (空孔) やはじき出された原子 (格子間原子) を点欠陥として形成する。PKAによって形成される点欠陥の状態はPKAエネルギーによって変化する。PKAエネルギーが低いときには空孔と格子間原子のフレンケル対を材料中に均一に形成する。PKAエネルギーが高いときには局所的に点欠陥を高濃度に形成し、空孔の密な領域のまわりを格子間原子の密な領域が囲んだ、いわゆるカスケード損傷を形成する[11,12]。PKAによって形成された点欠陥の大部分は、熱的に移動し再結合によって短時間のうちに消失する。残りの点欠陥は離合集散の過程で転位ループ、ボイドなどの点欠陥集合体、すなわち「欠陥集合体」を形成する。これらの欠陥集合体の挙動は点欠陥の挙動を直接反映しており、欠陥集合体の挙動を通して、点欠陥の形成速度、易動度および点欠陥との相互作用などの情報が得られる可能性がある[13-15]。また欠陥集合体の構造およびその挙動は結晶の巨視的性質にも密接に関連している。この欠陥集合体の構造と挙動を解明することは、照射下での材料

の健全性および寿命の評価を行う上でもっとも重要となる。

放射線によって生じる欠陥集合体の構造および挙動は、主に放射線の種類、そのエネルギーと線束密度、照射温度、照射時間、材料の結晶学的特性および照射雰囲気などの因子によって支配される。欠陥集合体形成に寄与する点欠陥の形成機構は、放射線の種類およびそのエネルギーによって単一フレンケル対からカスケード損傷まで様々に変化する。放射線によって形成される点欠陥の生成速度は放射線の線束密度によって変化し、材料中の点欠陥濃度は照射時間の増加とともに変化する。生成された点欠陥の易動度は照射温度に依存し、欠陥集合体の形成頻度に大きく影響する。点欠陥の形成機構および欠陥集合体形成機構は材料の結晶学的特性に依存する。以上の様に材料中の欠陥集合体の構造および挙動について情報を得るためには、照射実験において上述の個々の因子を系統的に変化させることが重要になる。

照射温度は材料中の点欠陥の易動度を決定する因子であり、欠陥集合体の性状や数密度およびサイズに影響を与える。現行の核分裂炉中性子照射では材料は原子炉運転開始時および停止時に目標照射温度とは異なる温度での照射を受ける。このため一定の目的照射温度での中性子照射による損傷組織とは異なった損傷組織を呈することが予想される。このため照射開始から終了時まで一定の温度での中性子照射による損傷組織と現行の中性子照射による損傷組織とを比較し、点欠陥の欠陥集合体形成過程に対する照射中の温度履歴および照射温度の影響に関する知見を得ることが必要となる。

セラミックスは一般に多種元素から構成されており、結晶構造が複雑であり、イオン性結晶においては幅広い不定比性の存在や電気的中性条件の要請などに基づく特性を有する。この結晶学的特性のためセラミックスは金属とは異なった損傷挙動を示す[1,16-18]。核融合炉材料での絶縁体セラミックス材料として α - Al_2O_3 、 MgO および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が注目されているが、 α - Al_2O_3 は中性子照射下で大きな異方性スエリングや諸特性の劣化を示す。一方、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は高温で高線量の中性子照射によっても全くスエリングを示さず、その諸特性の劣化も小さい。このため $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は耐照射損傷性に優れた材料といえる。この $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が示す耐照射損傷性を支配する結晶学的特性を明らかにすることは耐照

射損傷性セラミックス開発への指針を打ち出す上で重要である。

放射線照射による金属での点欠陥形成の素過程は、弾性衝突による格子原子のはじき出しに基づく。一方、イオン性結晶などのセラミックスでは電子励起やイオン化の効果が大きく、例えばイオン化などの電子励起効果が強い場合には MgO 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の欠陥集合体の形成が抑制されるとZinkleは報告している[19]。このため電子励起効果が欠陥集合体形成に及ぼす影響について情報を得、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性を支配する因子と電子励起効果の関係について明らかにすることは重要となる。

本研究では以上述べてきた背景に基づいて、耐照射損傷性に優れたセラミックス材料開発の基礎的な知見を得るため、中性子照射したセラミックスの透過電子顕微鏡観察および耐照射損傷性に優れた $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ へのイオン照射、電子照射およびイオン・電子同時照射下での「その場」観察を通して、電子、イオンおよび中性子照射セラミックス中の欠陥形成過程に及ぼす放射線の種類、照射温度、不純物および不定比性の効果を明らかにすることを目的とした。特に着目する点は、中性子照射セラミックス中の欠陥集合体形成過程に与える照射温度履歴の影響、耐照射損傷性に優れた $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の欠陥集合体形成過程と耐照射損傷性の機構、および欠陥集合体の形成に及ぼす電子励起効果を明らかにすることである。以下に1-2節で本研究と密接に関連する項目についての従来の研究を概説して本研究の重要性を述べ、1-3節で本研究の目的と本論文の構成について述べる。

1-2 従来の研究

1-2-1 欠陥集合体形成に及ぼす照射温度の影響

照射温度は、放射線によって形成される欠陥集合体の数密度、サイズ、その性状を大きく支配する。極低温で純銅に電子、中性子または重陽子を照射した後等時焼鈍することによって生じる電気抵抗の回復過程を図1-2に示す[12]。焼鈍による電気抵抗の回復は点欠陥の再結合や、点欠陥集合体の分解に対応しており、点欠陥の回復段階の温度依存性は回復ステージと呼ばれている。この回復ステージは点欠陥の挙動を知る上で重要であるが、電気抵抗による回復ステージでは欠陥集合体の性状、密度およびサイズについての情報は得られないため、超高圧電子顕微鏡による極低温から高温までの高速電子照射による欠陥集合体形成の「その場」観察が行われてきた。典型的な例として純銅での高速電子照射下で透過電子顕微鏡によって観察される欠陥集合体の形成について示す[14]。ステージI以下の温度に対応する液体He温度近傍の極低温では、はじき出された格子間原子および空孔は結晶内を熱的に移動することができないが、照射によって格子間原子の移動が誘起され、格子間原子の合体によって格子間型集合体を形成する。しかし格子間型集合体を成長させる程には格子間原子の易動度は小さく、集合体数密度は増加する。極低温から室温近傍までの温度範囲、ステージIIでは、格子間原子が熱的に移動でき、格子間型集合体を形成、成長する。この形成過程では、格子間原子の易動度がステージIより大きくなり集合体の核形成および成長過程を支配する。ステージIIIでは空孔が熱的に移動し、格子間型集合体に吸収され、格子間型集合体の成長速度を小さくする。また空孔型集合体が格子間型集合体の近辺で形成されるようになる。ステージIII以上の温度では格子間原子および空孔が熱的に移動でき、格子間型集合体の成長速度は空孔の吸収速度によって支配され、さらに空孔型集合体の形成・成長が起きる。この温度領域はステージIVとVに対応する。このように照射温度によって、欠陥集合体の数密度およびサイズなどのほか欠陥集合体の構造も大きく変化する。

欠陥集合体の構造およびその挙動は放射線のエネルギーおよび種類によっても大きく変化することが知られている[14,15,20-23]。高速電子照射ではPKAエネルギーが低いた

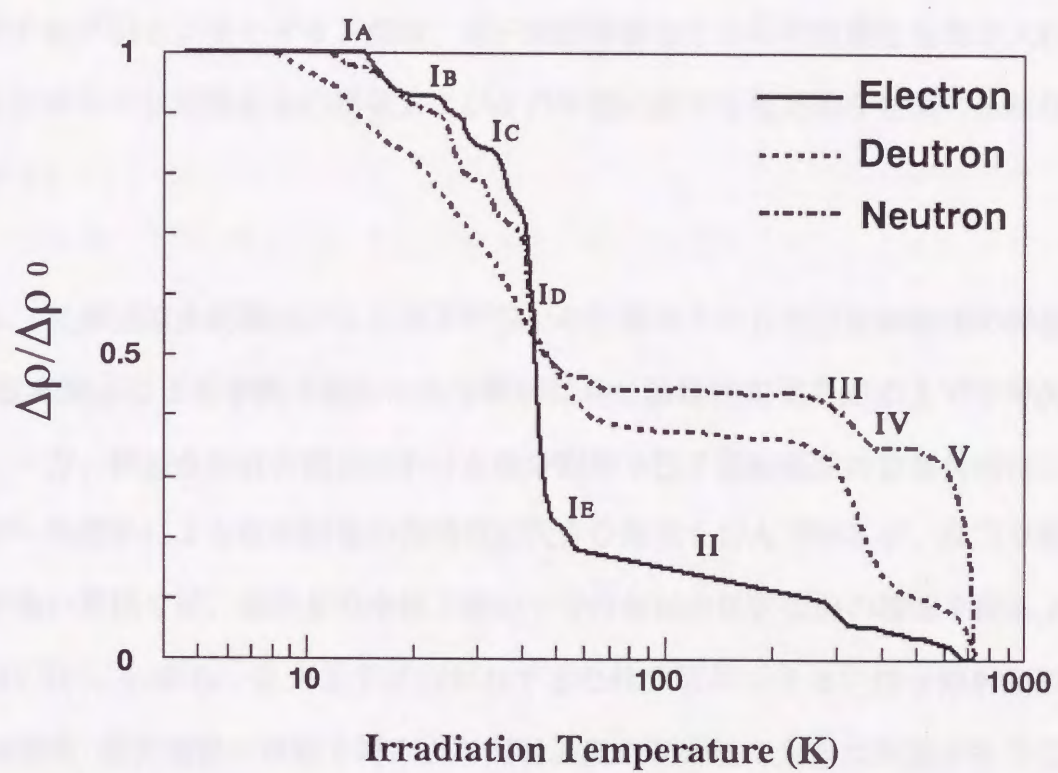


図1-2 純銅の極低温照射後の回復段階[12]。

め材料中にフレンケル対しか形成されず、欠陥集合体形成は点欠陥の離合集散過程で形成され、欠陥集合体の形成過程は点欠陥の挙動によって支配されることは先に述べた。一方、高エネルギーイオン照射および中性子照射での欠陥集合体形成過程は、カスケード損傷による局所的な高密度の点欠陥が欠陥集合体を形成するため、電子照射下での点欠陥の離合集散過程における欠陥集合体形成過程よりもさらに複雑なものとなる。このため中性子照射下での欠陥集合体形成・成長過程に及ぼす照射温度の影響に関する系統的な知識の集積が現在も行われている。またイオン照射、電子照射実験などからの情報をも取り入れて、照射による材料中の欠陥集合体の構造およびその挙動に関する包括的な知識の系統化が進められている。

1-2-2 従来型温度制御法による原子炉照射の問題点と改良型温度制御法の開発

核分裂実験炉による中性子照射は核分裂炉材料の諸特性変化を知る上で不可欠なものである。一方、核融合炉材料開発における核分裂炉中性子照射実験の位置付けは、中性子エネルギーの違いによる照射損傷の相関性に大きな問題を含んでいるが、強力な核融合中性子源が無い現状では、高線量の中性子照射下での材料の照射損傷の情報を得る上で重要である[22,23]。しかし、従来までに行われてきた核分裂炉による中性子照射実験では、欠陥集合体形成・成長過程の情報を得る上で照射温度の制御法に大きな欠陥があることが最近の研究で明らかになってきた。即ち、従来の照射温度の制御法（以下「従来型温度制御法」という）では原子炉の熱出力に追随する γ 線加熱を基礎に温度を制御するため、原子炉の運転開始時および終了時に目的とする照射温度以下で試料は中性子照射を受けることになる。桐谷はこの照射温度履歴が欠陥集合体の核形成・成長過程に及ぼす効果を予測し、従来型温度制御法で生じる温度履歴を取り除くための照射リグを開発した[24-27]。この照射リグは原子炉の運転開始前にヒーター加熱により目的の照射温度に設定し、炉の停止時まで照射温度を一定に保ち中性子照射を行うことを可能にした。この照射法を以後「改良型温度制御法」と呼ぶ。

桐谷はこの改良型および従来型温度制御法による照射を用いて純金属や希薄合金に同一中性子線束密度、線量で照射を行い、損傷組織を電子顕微鏡で観察した。彼は改良型

および従来型温度制御法による損傷組織の間にそれぞれ質的、量的な違いが現われていることを明らかにした。典型的な例として従来型温度制御法により673Kで照射した純銅にはボイドが観察されているのに対し、改良型温度制御法による照射ではボイドが観察されていない。また純ニッケルの場合には改良型および従来型温度制御法による照射で共にボイドが形成されるものの、従来型温度制御法により形成されるボイドの数密度はより小さく、またサイズは大きいことが観察された[26]。彼はこの違いを原子炉運転開始時および停止時の温度過渡期における低温での照射によって生じる欠陥集合体の核形成および成長速度の差から生じるものであると考えている。さらに彼は欠陥集合体形成において各照射温度での欠陥集合体の挙動から、格子間型転位ループやボイドなどの各欠陥集合体に対して核形成が加速的に進む温度領域、成長が加速的に進む温度領域があることを示している。図1-3[24]は典型的な純金属における欠陥集合体の核形成および成長速度の温度依存性を模式的に示す。各欠陥集合体形成において低温側から5つの温度領域に分けられる。つまり (I) 核形成、成長が生じない領域、(II) 点欠陥の易動度が上昇するにともない核形成が加速的に進む領域、(III) 欠陥集合体の核の解離反応により核形成頻度が減少し、それに伴い一部の欠陥集合体の成長が増加する領域、(IV) 成長が加速的に進む領域、および (V) 欠陥集合体の収縮反応によりサイズが減少する領域、に分類される[27]。従来型温度制御法による照射において、原子炉運転開始時の温度過渡期に温度がいくつかの異なったステージを通る温度履歴を経た照射を行う場合、改良型および従来型温度制御法による照射での組織には欠陥集合体の質的、量的な違いが生じる。このような実験を通して桐谷らは照射温度履歴効果を抽出し、従来型温度制御法の問題点を指摘した。一方、セラミックス材料に関しての中性子照射下での温度履歴効果に関する研究は、現在まで全くなされていない。

1-2-3 セラミックスでの照射損傷を支配する因子

セラミックスはイオン性結合および共有性結合を持ち、一般に多種元素から構成され、複雑な結晶構造を有しているものが多い。このようなセラミックスの特性が、照射による点欠陥形成ならびにその後の離合集散過程での欠陥集合体形成に至る照射損傷過程に

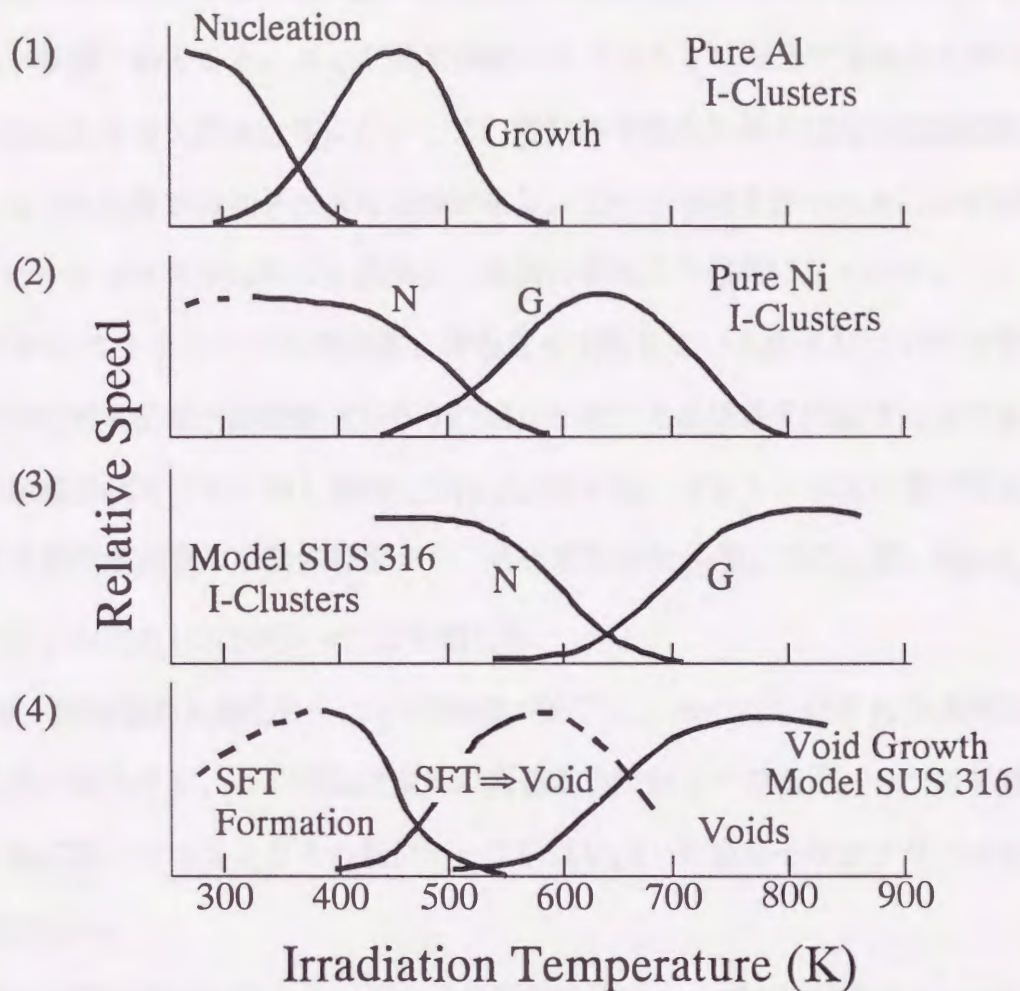


図1-3 典型的な純金属および合金における欠陥集合体の核形成速度および成長速度の照射温度依存性[24]。
 上から、
 (1) 純Alにおける格子間型転位ループの核形成速度および成長速度、
 (2) 純Niにおける格子間型転位ループの核形成速度および成長速度、
 (3) SUS316における格子間型転位ループの核形成速度および成長速度、および
 (4) SUS316における積層欠陥四面体 (SFT) の核形成速度、SFTからボイドへの変遷速度およびボイドの成長速度を示している。

重要な影響を与える。セラミックスの照射損傷過程の特徴は、電子励起およびイオン化からの点欠陥形成、着色中心などの点欠陥の電荷状態の多様性、欠陥集合体を構成する各種原子の構成比が多様であること、および照射誘起バイアスなどに起因する[4,5,8,28-31]。さらにイオン性結晶では欠陥集合体にたいして、電気的中性条件および化学量論組成を満足すること、などの条件が付加される可能性がある。これらの諸条件から生じる特徴が、照射によってセラミックス中に生じる現象を、金属のそれより複雑にしている。

照射下でのセラミックス中の欠陥集合体形成を支配している因子について知見を得るため、木下らは超高压電子顕微鏡（以下HVEM）を用いて高速電子照射下におけるセラミックス中の組織変化を『その場』観察した[31]。彼らは、セラミックスの電子照射下における欠陥集合体形成過程の挙動の特徴から、その過程をMgO型、 TiC_{1-x} 型、 MgAl_2O_4 型およびグラファイト型の4つのグループに分類した。

MgO型は、照射初期に転位ループの核形成が終了し、その後形成される点欠陥は転位ループの成長に寄与する。この挙動は金属の高速電子照射下での転位ループの挙動と類似しており、MgO型のセラミックスの転位ループ核はMgとOの複格子間原子対であると結論されている[32-34]。

TiC_{1-x} 型では照射開始からある一定の潜伏期間の後にループが形成される。 TiC_{1-x} は不定比性により、C原子副格子点上に構造空孔が安定に存在する。照射によって誘起された格子間原子はこの構造空孔と再結合し、転位ループの形成頻度は低下すると考えられる[29,35]。

MgAl_2O_4 型は照射線量が $\sim 10^{27} \text{ e/m}^2 \text{ s}$ （数dpa）においても転位ループを形成しない。 MgAl_2O_4 が大きな単位胞を持つため転位ループの核が大きくループ核形成頻度が極端に低下すると考えられている[31,36-38]。

グラファイト型は共有性結合の強い材料であり、室温以下の低温で電子照射によって非晶質化する。これは共有性結合が強いために形成された点欠陥の安定および擬安定配置が多様であり、単原子、もしくは分子として安定に存在するために非晶質化するものと解釈されている[17,39]。

この高速電子照射下でのセラミックス中の欠陥集合体の挙動より、セラミックスの欠陥集合体形成過程の特徴は、単位胞の大きさ、不定比性による構造空孔および結合性などに支配されていると考えられる。

1-2-4 酸化物セラミックスの照射下での微細組織および特性変化

酸化物セラミックスは核融合炉において絶縁体材料としての使用が期待されており、現在炭化物セラミックスとともに最もよく研究されているセラミックス材料の一つである。表1-2に原子力関連機能材料の機能用途別分類を示すが、核融合炉材料以外の原子力関連機器周辺でも期待されている[7,20]。現在までの研究では、 α - Al_2O_3 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO の核分裂炉中性子照射による微細組織変化、熱的特性、機械的強度の劣化、およびスエリングの研究がなされている。次にこの3つの材料での研究についてまとめる[5]。

α - Al_2O_3 はその強度および絶縁性において $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および MgO より優れており、絶縁体材料としての使用が検討されている。しかしながら α - Al_2O_3 はコランダム構造の異方性の強い材料であり、また中性子照射によって大きなスエリングを示す。図1-4および図1-5は中性子照射した α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のスエリング率の照射線量および照射温度依存性を示す[40]。低温・低線量照射では等方的なスエリングを示すが[41]、923～1098Kの中性子照射では $0.3 \sim 2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の線量で2～4vol.%のスエリングが生じ、特にc軸方向に強い異方性スエリングが生じる[42,43]。照射温度の上昇にともないc軸方向に3～5%の顕著なスエリングを示すのに対し、a軸方向のスエリングは1%以内にとどまる。Clinardらは $0.3 \sim 2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の線量で923～1098Kの中性子照射では転位網が形成され、c軸方向にボイド列が形成されることから、ボイド形成機構に関して次のモデルを提案している。すなわち、照射初期に形成された積層欠陥を持った転位ループが完全転位に変化して格子間原子に対して強いシンクになる。このため格子間原子が完全転位に吸収され、結晶中の過剰空孔濃度が高くなり、ボイドが形成される。このボイドの集積が進むことによってボイドスエリングが発現する。

一方、上記の条件で中性子照射を行った α - Al_2O_3 の破壊応力は非照射のものに比べ、

表1-2 原子力関連機能材料の機能用途別分布[7,20]。

機能	用途	代表的物質名	原子力分野での利用状況	
			実用中	開発中・将来必要
(1) 熱的特性				
耐熱性	黒鉛部材 (スリーブ、反射体)	黒鉛、BeO、C-Cコンポジット	HTGR	HTGR
	熱交換器 (トリチウム透過防止)	金属-セラミックスコーティング (ZrO ₂ 、Al ₂ O ₃)		HTGR
断熱性	超耐熱材、炉床部材	炭素材、Si ₃ N ₄ 、SiC	HTGR	HTGR
	熱遮蔽	金属-セラミックスコーティング (ZrO ₂ 、ランタンクロマイト)		MHD
伝熱性	集積回路	BeO、SiC(BeO)、BN		計測系
(2) 電気的特性				
絶縁性	RF導入端子、 イオン源フランジ	Al ₂ O ₃ 、MgO・Al ₂ O ₃ 、Si ₃ N ₄		核融合炉
	熱電対、 電気絶縁材	BeO、MgO、BN、Al ₂ O ₃	LWR、LMFBR、 HTGR	核融合炉
イオン導電性	トリチウム回収	安定化ジルコニア		核融合炉
	酸素センサー	ThO ₂ -Y ₂ O ₃	LMFBR	
半導性	計測機器	遷移金属酸化物、BaTiO ₃	計測系	計測系、ロボット
圧電性	計測機器	Pb(ZrTi _{1-x})O ₃ 、ZnO ₂	計測系	計測系、ロボット
電子放射性	イオン源カソード	LaB ₆		核融合炉
誘電性	計測機器	BaTiO ₃ 、(1-x)Pb(ZrTi _{1-x})O ₃ +xLa ₂ O ₃	計測系	計測系
磁性	計測機器	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄ 、 γ -Fe ₂ O ₃	計測系	計測系
(3) 光学的特性				
導光性	光通信	高純度SiO ₂ 、フッ化物ガラス		核融合炉
透光性	プラズマ診断用計測	Al ₂ O ₃ 、サイアロン、PLZT[(Pb,Ln)(Zr,Ti)O ₃]		核融合炉
	光学測定	c-BN、SiO ₂ 、着色ガラス		核融合炉
光放射性	レーザー	ルビー、ガラス	計測系	核融合炉、計測系

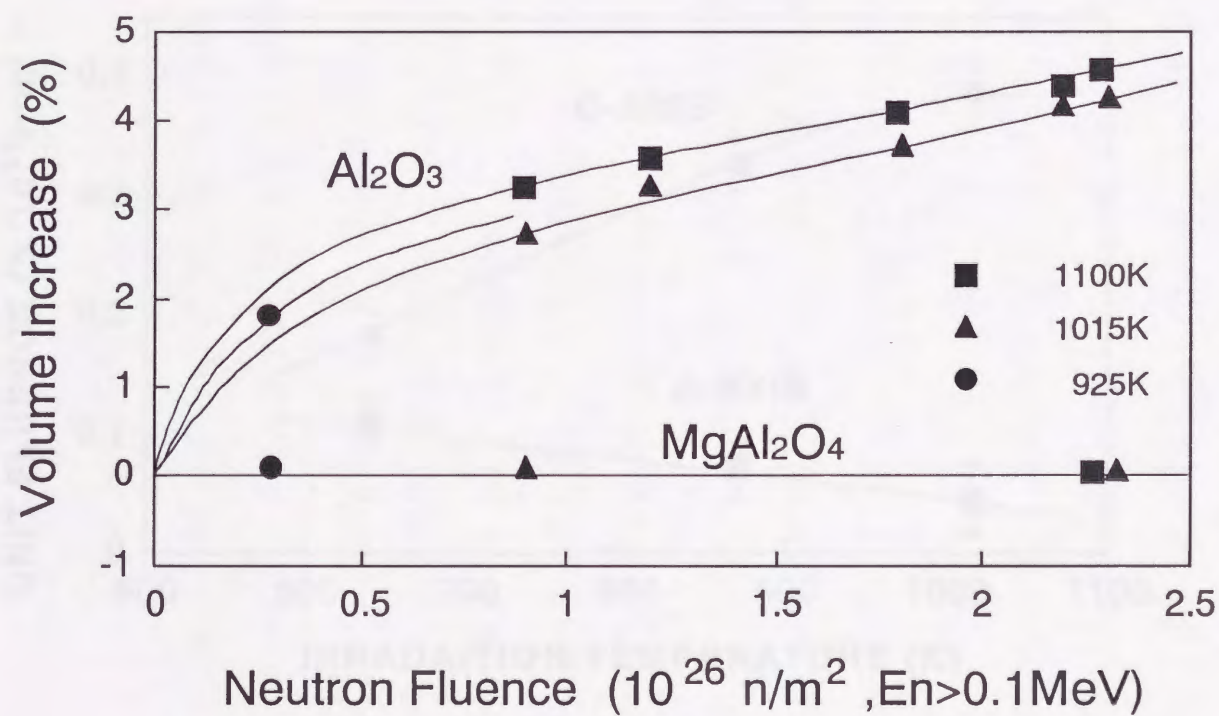


図1-4 中性子照射した α - Al_2O_3 および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のスエリング率の照射線量依存性[40,42]。

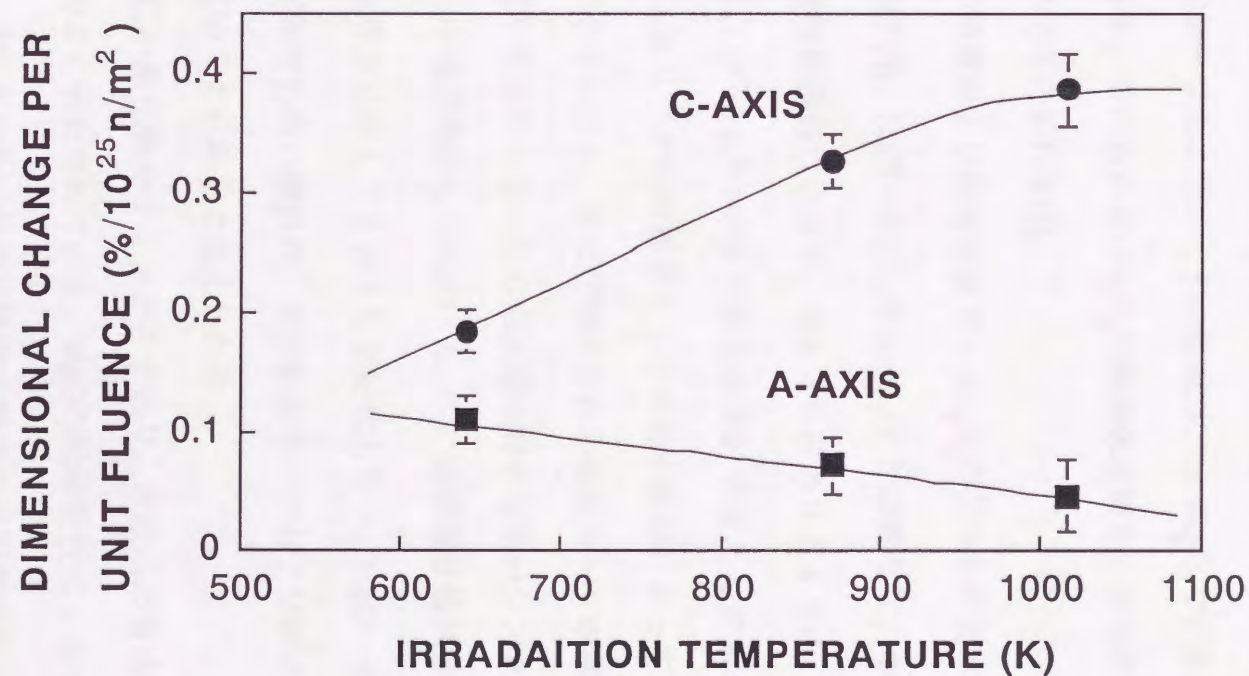


図1-5 中性子照射 α - Al_2O_3 に生じる異方性スエリングの照射温度依存性。
スエリングとして中性子照射線量あたりのc軸およびa軸方向の伸び率を示している[40,42]。

2倍程度に増加し、この破壊応力の増加はボイドがクラックの伝播を阻害するために生じるとHurleyとClinardは結論している[40,44]。さらにボイドの形成は熱伝導度の低下をもたらす。1013Kで $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ の中性子照射により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱伝導度は非照射材のそれの45%に低下し、また923Kでは $1 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の中性子照射によって70%の熱伝導度低下が生じる[45]。この熱伝導度低下は、転位ループおよびボイドが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中のフォノンを散乱し、フォノンの平均自由行程を短くするため生じると考えられている。以上のように中性子照射による転位ループおよびボイドの形成は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ での熱伝導度の低下とスエリングの発生をもたらす。このため $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の絶縁体材料としての使用は比較的中性子照射線量の低い位置のみで考えられる[5]。

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の強度および熱伝導度は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のそれらに比べ劣るが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同程度の絶縁特性を示す[5]。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とは異なり、中性子照射下での特性変化において優れた耐照射損傷性を示す。図1-4に示されるように、単結晶 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は430~1098Kで $\sim 2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ の中性子線量の照射でほとんどスエリングを示さない。Clinardらはこの耐スエリング性の要因として中性子照射によって形成される転位ループの形成頻度が極端に小さいこと、および形成される転位ループが積層欠陥を持った部分転位であり、完全転位を形成されないため点欠陥に対する強いシンクが存在しないことを挙げた[40,46]。また、中性子照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の破壊靱性値は非照射材のものと変わりがなく、さらに熱伝導度に対してもほとんど変化しない。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の諸特性が中性子照射によりほとんど劣化しない理由は、その転位ループおよびボイドなどの欠陥集合体形成頻度が極端に小さいことにあると考えられる。

MgO は用途の広い酸化物セラミックスであり、単結晶の育成法が早くから確立されているため、比較的良好に研究されている。 MgO の絶縁特性は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のそれに比べて劣るが、非照射材料の特性は核融合炉での使用環境下の条件を満足する。348~373Kの温度で $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の中性子照射を受けた MgO は $\sim 1 \text{ vol.}\%$ のスエリングを示し、 $5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ の線量で800~1000Kでの中性子照射でも $1 \text{ vol.}\%$ のスエリングを示す[47]。このスエリングは欠陥集合体によるスエリングであると結論されている。中性子照射によ

て形成される欠陥集合体は $1/2\langle 110\rangle\{110\}$ 格子間型転位ループであり[16,40]、低温、低線量においても高密度に形成される。熱伝導度は $\sim 343\text{K}$ の温度で $\sim 10^{24}\text{n/m}^2$ の中性子照射により50%低下し[5]、また破壊強度は照射によって上昇する[48]。これらの特性変化は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と同じく、転位ループが熱伝導度に関しては格子振動の散乱中心として振る舞うために、また強度に関してはクラックの伝播を阻害するために生じるものである。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および MgO はほぼ同程度のイオン結合性、質量数および密度を持っているため、中性子照射によって伝達されるエネルギー付与密度、PKAスペクトルなどはほぼ同じであると考えられる。しかしながら各材料の持つ結晶学的特性により、照射によって形成される欠陥集合体の形成・成長過程は大きく異なると考えられる。

1-2-5 セラミックスの照射損傷組織に及ぼす電子励起および不純物効果

表1-1に示したように核融合炉環境下で使用される材料評価の際には、中性子照射による原子のはじき出し効果のほかに核反応による不純物元素の効果ならびに電離放射線によるイオン化などの電子励起効果を考慮する必要がある[17,30]。

ジルコンなどの天然鉱物中に α 崩壊により発生した α 線の軌跡に沿って非晶質相やのはじき出しによる欠陥集合体が発見されている[49,50]。この現象は一般にフィッシュントラックと呼ばれ、地層の年代測定法などに用いられている。 α 線のエネルギーは数MeV程度であり、鉱物中で α 線の軌跡に沿って形成される欠陥や相変態は、高エネルギー α 線による格子原子の局所的なイオン化によって生じたものである。

純金属では欠陥形成において電子励起効果はほとんどないとされているが、軽イオン照射によって形成された点欠陥が、数100MeVの高エネルギー重イオン照射により回復する事が発見された。しかしこの現象は、液体He温度という極低温でしか観察されない[51,52]。また数GeVの高エネルギー重イオン照射した金属間化合物において電子励起によって非晶質相が形成されることが報告されている[53]。しかしながらこの現象も20K程度のきわめて低い照射温度で、しかも高エネルギー領域でのみ起こる。核融合炉および核分裂炉では温度および中性子のエネルギースペクトルを考えると欠陥形成に対する電子励起

効果は純金属および金属間化合物では起こりえない。

一方、イオン性結晶では、弾性衝突によるはじき出しだけでなく非弾性衝突による電子励起およびイオン化によって点欠陥形成が生じることが知られており[20,21]、欠陥集合体の形成過程は金属・合金のそれより複雑となる。また、イオン性結晶での電子励起およびイオン化は欠陥形成に寄与するばかりでなく、欠陥形成の抑制に寄与するとの報告がある。Zinkleは $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および MgO に923Kで数MeVのイオンを照射し、その断面観察から $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では入射イオンのエネルギーの高い領域では欠陥集合体形成が全く生じないことを発見した[19,54,55]。彼は、入射イオンのエネルギーが高い領域における入射粒子のエネルギー損失の機構が、非弾性衝突によって行われることから、電子励起やイオン化が $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の点欠陥の挙動に大きな影響を与え欠陥集合体形成を抑制する、と考えた。また彼は、非弾性衝突によって格子原子に与えられるエネルギーである電子的阻止能 (S_e) と、弾性衝突によって与えられるエネルギーである核的阻止能 (S_n) を用いて、電子的阻止能と核的阻止能の比、 S_e/S_n がある値以上の照射場では電子励起効果が大きいことから欠陥形成が抑制されることを表した。この欠陥集合体抑制の閾エネルギー比は923Kで $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および MgO でそれぞれ10、1000、1000であるとみなされた。ここで $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ では低い電子励起効果によって欠陥集合体形成が抑制されることが示された。Zinkleの説が正しければ、イオン結合性を持つセラミックスにおいて電子励起効果は点欠陥の挙動に大きな影響を与え、さらに欠陥集合体形成抑制機構を支配する重要な因子である、と言える。

純金属、合金などの過去の研究から、照射前に導入される母相中の不純物原子および添加原子や欠陥は照射下での欠陥集合体形成に大きな影響を与えることが知られている[14,15]。セラミックス材料でも不純物が材料中の欠陥集合体の挙動に影響を与えることが報告されている。木下らは、製法の異なった MgO および価数の異なる不純物を添加した MgO を用いて、電子線照射中の欠陥集合体形成過程を『その場』観察し、不純物および製法の違いにより、欠陥集合体のサイズ分布および数密度に相違が生じることを明らかにしている[17,32,33]。核融合炉環境下において比較的低原子番号の元素によって構成される

セラミックスでも、高エネルギー中性子照射による構成原子の核変換からの不純物元素の生成が核分裂炉照射に比べて大きくなる。表1-3は核融合炉使用環境下で第一壁近傍で照射を受けた場合の核変換生成物の元素およびその量について示している[8]。表からセラミックスでは核変換によって水素およびヘリウムの生成が著しく、また酸化物セラミックスでは炭素原子の生成が大きくなる。予想される核融合炉の定格出力において1年照射を行った場合には不純物の量は0.1at.%にまで及び、不純物の挙動はセラミックスの特性の健全性に大きな影響を及ぼし、大きな問題になってくると考えられる。このためセラミックス中の欠陥集合体過程に及ぼす不純物元素の効果についての研究は、今後核融合炉設計が本格化する中で重要な問題として現れてくるといえる。

表1-3 核融合炉環境下でセラミックス材料中に発生する核変換生成物。第一壁近傍で1MW/m²の熱負荷を与える中性子照射での年間あたりの核変換生成物発生量(appm/year)を示す[8]。

Transmutation products	Ceramics											
	BeO	Be ₂ C	B ₄ C	BN	Carbon	MgO	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	AlON	SiC	Si ₃ N ₄	TiC
H	103	32	97	276		302	292	298	370	437	630	118
He	2920	4055	3527	2365	2098	530	505	352	356	1378	658	1017
Li	134	123	1716	1146								
Be			115	19	420					234		
C	569			241		569	624	600	506		328	
N	31					31	34	35				
Na							69	60	60			
Mg							436		400	458	455	
Al										72	71	
Si							8	7	6			

1-3 本研究の目的および論文の構成

以上の背景を踏まえ、本研究の目的は次の3つの点を明らかにすることにある。

(1) 中性子照射したセラミックスにおける改良型および従来型温度制御法を用いた照射による温度履歴効果。

(2) 中性子照射による $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体形成過程と $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の耐照射損傷性の機構。

(3) $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体形成過程に及ぼす不純物効果と電子励起効果。

第2章では、改良型および従来型温度制御法により Ge 、 Si 、 MgO 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および定比性と不定比性スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) などのセラミックスに比較的低線量 ($\sim 10^{24} \text{ n/m}^2$) の中性子照射を行い、改良型温度制御法による照射から欠陥集合体形成の温度依存性を明らかにし、従来型温度制御法で生じる温度履歴がセラミックスの欠陥集合体形成にどのような影響を及ぼすかを明らかにする。また得られた情報から従来型温度制御法で得られた実験結果の妥当性と問題点を指摘する。

第3章では、核融合炉の絶縁体の候補材料である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に比較的高線量 ($10^{25} \sim 10^{27} \text{ n/m}^2$) の中性子照射を行い、形成される欠陥集合体の性状、サイズおよび密度などの情報を照射温度および照射線量に対して整理して、両試料の欠陥集合体形成過程の情報からスエリング発現機構を明らかにし、耐照射損傷性をもたらす要因を明らかにする。

第4章では、耐照射損傷性を示す $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の欠陥集合体形成過程への不純物および電子励起効果を明らかにするため、加速器結合型超高压電子顕微鏡を用い、電子の単独照射およびイオン・電子同時照射を行う。試料作製条件の異なる $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて電子照射下での欠陥集合体形成過程における不純物効果を明らかにし、イオン・電子同時照射実験から欠陥集合体形成に及ぼす電子励起効果を調べる。

第5章では、以上の結果をまとめて総括する。

第2章 改良型および従来型温度制御法による中性子照射セラミックス中の 欠陥集合体形成過程と温度履歴効果

2-1 はじめに

照射温度は衝突過程以降の点欠陥の挙動を支配する最も重要な因子のひとつであり、照射損傷の研究に際し、照射中の温度条件の推移について厳密に議論する必要がある。桐谷ら[24-26]は、従来型温度制御法による照射では、試料は原子炉起動時および停止時の温度過渡期に所定照射温度以下の温度で照射を受けることになり、従来型温度制御法による材料中の損傷挙動は実際の所定照射温度でのそれと大きく異なる可能性があることを予見した。この問題を検討するために、桐谷らは照射中の温度変動を排した改良型温度制御法（最高温度673K）を開発し、改良型および従来型温度制御法により、ほぼ同一の照射線束密度および線量で金属の中性子照射実験をおこなった[24-26]。この結果、全照射線量のわずか8%でしかない起動時および停止時の温度の違いにより、照射誘起による欠陥集合体組織は量的に異なることはもちろん、試料によっては質的にも異なることを明らかにした。このことから、原子炉での中性子照射実験における温度履歴の重要性が改めて確認された[25,26]。

桐谷らの改良型および従来型温度制御法による中性子照射金属の研究から、2つの制御法による欠陥集合体組織の質的および量的な違いは、点欠陥の移動ステージと関連するものであることが示唆された。例えば、ステージIII以下の温度での照射では格子間原子のみが移動できる。この温度以下で温度変動が生じても欠陥集合体組織の変化は格子間型集合体の数密度および直径の量的な差のみである。

一方ステージIII以上の温度で照射した場合には、空孔の移動が顕著になり、格子間型欠陥集合体と空孔型欠陥集合体の数密度および直径に温度変動による変化が顕著に現れる。例えば純銅でステージIVに相当する673Kで改良型および従来型温度制御法による照射を行った場合、従来型温度制御法による照射ではボイド形成が観察されるが、改良型温度制御法による照射ではボイド形成は観察されない。この理由は、一定温度での改良型温度制御法では、空孔と格子間原子の移動が大きいために再結合が促進されボイド核は形成

されないが、従来型温度制御法ではステージIV以下の低温でボイド核が形成された後、所定の照射温度で安定なボイド核が空孔を吸収して成長するためである。このようにステージIII以上では改良型および従来型温度制御法の違いによって欠陥集合体形成に質的および量的な違いが生じる。また薄膜とバルクのシンク強度の違う場合においても特にステージIII以上の温度での照射において改良型および従来型温度制御法による欠陥集合体形成の違いが見られる[25]。以上のようにステージIIIを挟んだ温度変動によって照射誘起の欠陥集合体組織の質的および量的な違いが生じる。多くの金属のステージIIIは700K以下であり、金属用の照射リグ-1（最高温度673K）を用いてこれらの欠陥集合体組織に及ぼす温度履歴効果を調べることができる。しかし高融点のセラミックスではステージIIIはほとんどの場合700K以上であり、改良型および従来型温度制御法による中性子照射でのセラミックスでの照射誘起の欠陥集合体組織の質的および量的な違いを知るためには、少なくとも最高温度が1000K以上の温度での改良型および従来型温度制御法での同時照射が必要である。

本章の目的は、JMTR（Japan Material Testing Reactor）において改良型および従来型温度制御方法を用い、ほぼ同一の照射線束密度、線量の中性子照射を半導体を含む6種類のセラミックスの微細組織変化を透過電子顕微鏡を用いて観察し、欠陥集合体の性状、サイズ分布および密度について情報を得ることにある。まずステージIII以下の温度領域での改良型および従来型温度制御法による照射を行い、セラミックスの欠陥集合体形成過程における量的および質的な違いが生じるかを明らかにする。この結果を踏まえステージIIIを超える高温領域で同様の実験をするために高温用改良型照射リグを開発する。この高温用改良型照射リグを用いてセラミックスでの照射誘起欠陥集合体組織の質的および量的な違いについて情報を得、セラミックス中の欠陥集合体形成過程での照射温度の影響について明らかにする。温度制御方法の違いによるこれらの諸量の比較から点欠陥の易動度の変化による欠陥集合体形成への影響を整理する。

2-2 改良型および従来型温度制御法による同時照射実験法の開発

改良型温度制御法と従来型温度制御法による照射実験は、日本原子力研究所の材料照射試験用原子炉 (Japan Material Testing Reactor : JMTRと略す)を用いて行った。改良型温度制御法には2種類の照射リグを用いた。一つは金属を対象とした最高照射温度が673Kの中温用照射リグであり、以後「照射リグ-1」と呼ぶ。もう一つはセラミックスなど高融点材料を対象とした最高照射温度が1200K程度の高温用照射リグであり、以後「照射リグ-2」と呼ぶ。照射リグ-1は桐谷らによって設計され、照射リグ-2は木下らをはじめとする本研究グループによって設計され、これらの製作、検査および組み立ては共に東北大学金属材料研究所附属材料照射試験炉利用施設で行われた。ここでは照射リグ-1および照射リグ-2の改良型温度制御法と従来型温度制御法の概略について述べる[24-26]。

通常原子炉照射で用いられる従来型温度制御法は、原子炉内の核反応により発生する γ 線加熱を基礎にしている。試料を納めたキャプセルの周囲に空隙をもうけ、この空隙に充填したHeもしくはArガスの圧力を変えることで試料と冷却材の間の熱伝導度を調節し、試料の温度を制御する。この γ 線加熱を基礎とした加熱方法では、原子炉が全出力で運転しているときは試料を所定の温度に保つことができるが、出力の低い起動時および停止時には所定の照射温度を保つことは不可能であり、その間試料は低い温度で中性子照射を受けることになる[56]。

一方、改良型温度制御法ではキャプセル内にヒーターを組み込み、 γ 線加熱と併用することにより原子炉の起動時および停止時においても試料温度を所定の照射温度に一定に保つことができる。図2-1に改良型原子炉炉心照射リグ-1の断面図を示す。照射リグ-1の試料容器は熱媒体であるアルミニウム板によって包まれ、その両端に熱電対を装荷して照射時の温度を測定する。このアルミニウム板熱媒体に電熱ヒーターを装着し、ヒーターの出力によって照射時の温度を一定に保っている。改良型原子炉炉心照射リグ-1では4つのブロックでそれぞれ独立に673Kまでの温度を制御することができる様に設計されている。今回行った改良型および従来型温度制御法による照射温度履歴の一例をを原子炉熱出力履歴とともに図2-2に示す。また照射開始時の温度履歴および原子炉熱出力履歴詳細図を図2-3に示す。図2-3からわかるように従来型温度制御法による照射の温度履歴は原

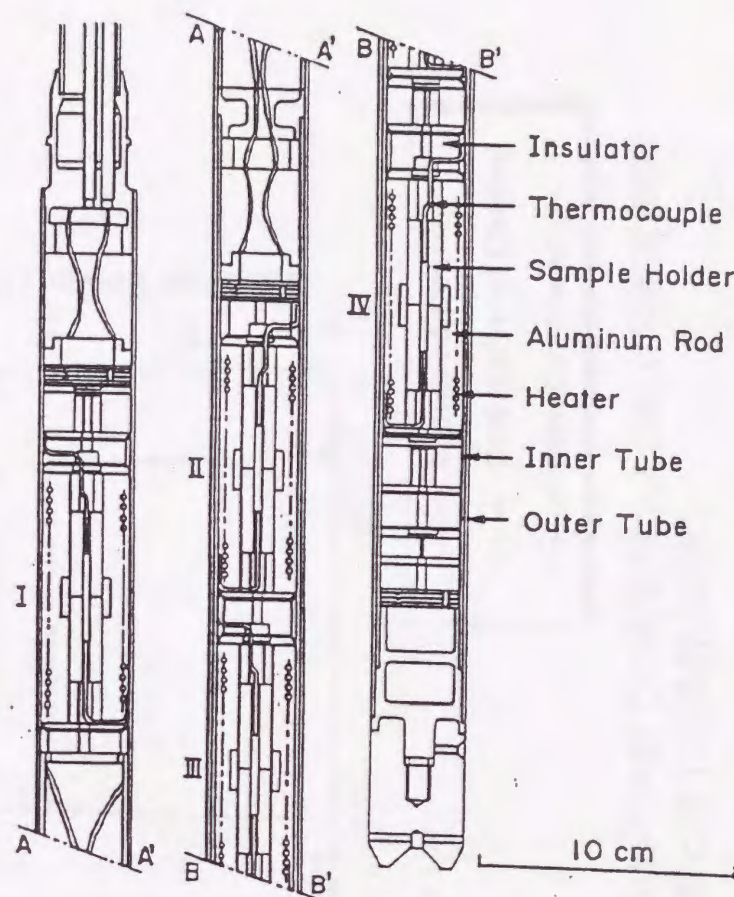


図2-1 改良型原子炉炉心照射リグ-1の縦断面図。
以下に本照射装置の特徴を記す[25]。

- (a) 縦方向にI,II,IIIおよびIVの四段とし、Iは低温設定のため外筒を一重にII,IIIおよびIVは高温設定のため外筒を二重管 (Inner tubeおよびOuter tube)とした。
- (b) Aluminum Rodと記載の熱媒体は縦半割を二つ合わせた円筒形で、内角に角形の試料容器(Sample Holder)を4個挿入できる。
- (c) 試料容器に両側より挟まれた形のアルミニウム板の溝に、上下方向より2本の熱電対を挿入、接着している。
- (d) 試料両側の小長四角形は記名していないが、中性子照射量測定用のいわゆるドーシメトリー試料片の挿入場所である。
- (e) 熱媒体の外側に掘られた螺旋状の溝に装荷したヒーターのリード線が8本、シーズ型熱電対のリード線が8本、計16本が上部のガイド管を通して炉外まで導き出される。

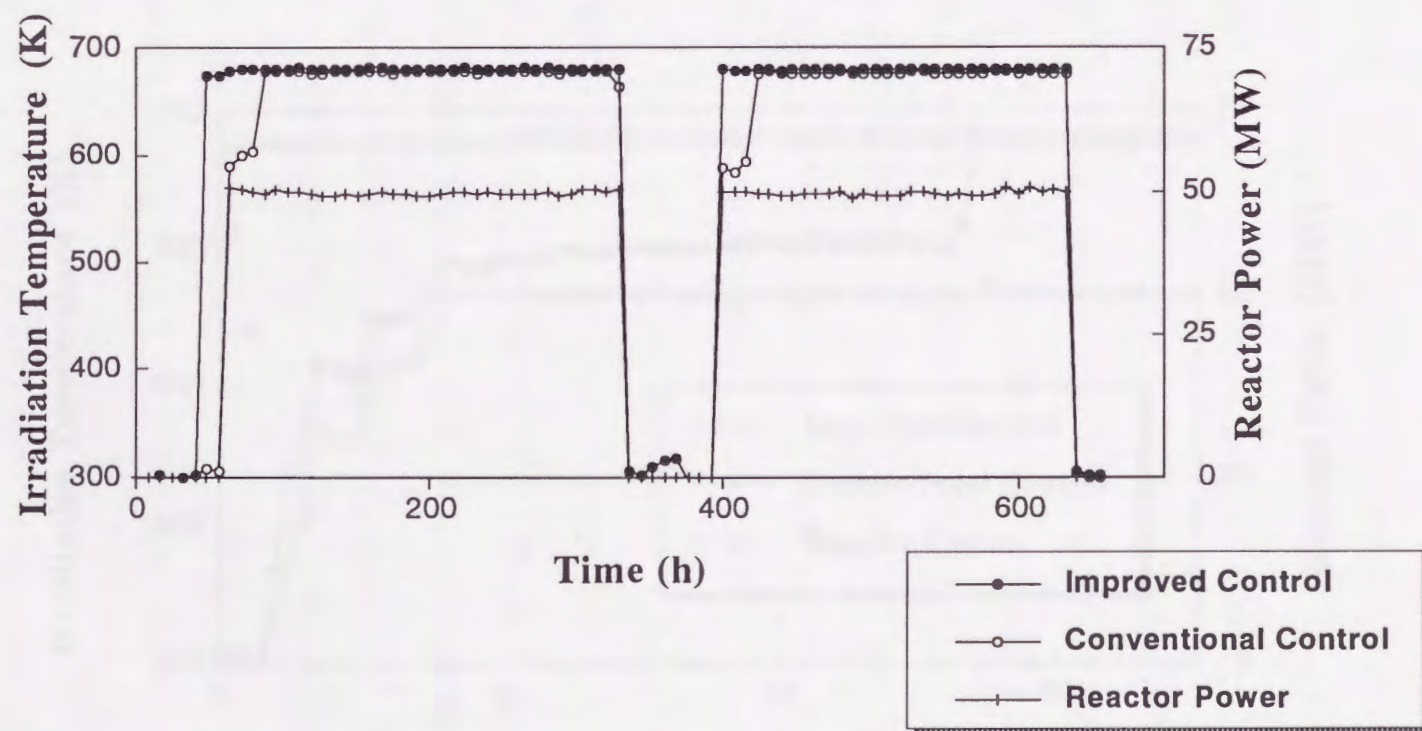


図2-2 88M-34U(673K, $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)照射での従来型および改良型温度制御方法による照射温度履歴と原子炉熱出力履歴。

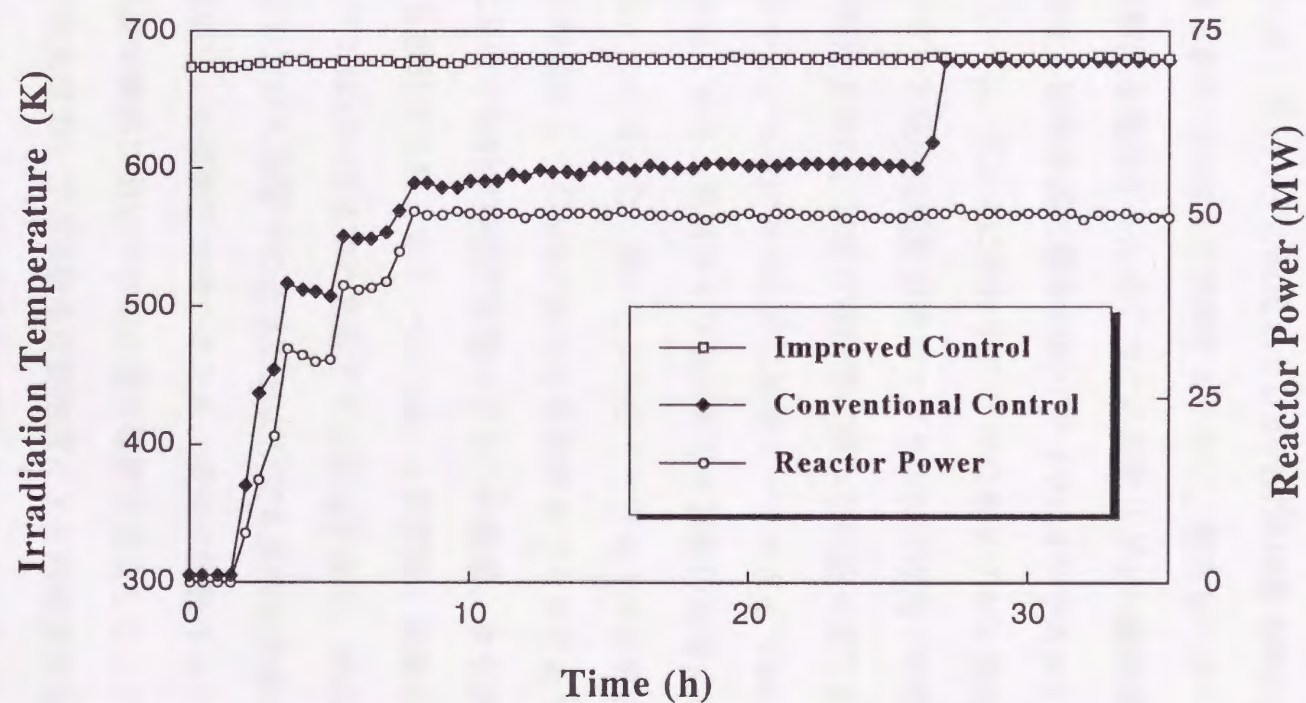
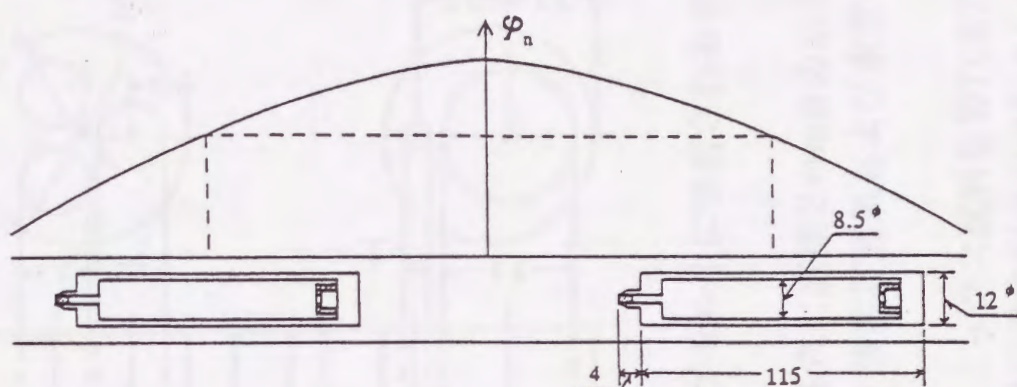


図2-3 88M-34U(673K, $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)照射での中性子照射開始時の従来型および改良型温度制御方法による照射温度履歴と原子炉熱出力履歴。

子炉熱出力履歴に追従した、炉内 γ 加熱の特徴を示しているが、改良型温度制御法による照射では照射初期から温度は一定に保たれている。従来型温度制御法では例えば673K照射の場合には照射開始時に510K、550Kおよび600Kに温度ステップが生じ、試料が所定の673K以下の温度で受ける中性子線量は、全線量の8%程度であると見積もられる。

高温用照射リグ-2は九州大学をはじめとする4大学の研究グループによって計画され、1991年に作製された。照射リグの構成および炉内計装は基本的には照射リグ-1とはほぼ同じである。試料部を最高1300Kまで加熱するために、電熱ヒーター用容積が必要であり、また試料容器間の断熱を確保するためこのため照射リグ-2の試料部の容積が大きくなるため、照射試料を乗せる試料容器の数を照射リグ-1では4つであったのに対して照射リグ-2では2つに変更している。図2-4に照射リグ-2でのキャプセル構造の概略図を示す。改良型温度制御キャプセルと従来型温度制御キャプセルがほぼ同一中性子線束密度の位置にくるようにリグ-2が設計された。材質は耐熱性に優れたNi基合金であるハステロイ-Xを用いている。また照射キャプセル加熱のために加熱ヒーターとしてSiCを用い、キャプセル内はHeガスで置換されている。照射キャプセル中での試料の装荷にはMACORを熱伝導媒体および試料支持体として用いた。図2-5に照射キャプセル中に装荷されるMACORの設計図を示す。試料支持体としてのMACORは各照射キャプセルにあたり2種類用意された。一つは照射損傷に及ぼす試料雰囲気の影響を見るため酸素、水を試料とともに詰めた3つの石英管を保持する様設計され、もう一つは5mm ϕ の試料を装荷するために設計された。MACORは非照射下では1300Kまでの高温下でも安定であり、熱伝導性に比較的に優れている。照射リグ-2を用いた高温での改良型および従来型照射実験は1992年6月に行われ、照射実験中の照射リグの信頼性が確かめられ、安定に作動することが確認された。また高温での改良型温度制御法において目的の温度履歴を達成したことを確認した。しかしながらこの高温での改良型および従来型温度制御法による照射実験後の解体作業の過程において、照射キャプセルでのMACORの使用に致命的な欠点を持つことが明らかになった。東北大学金属材料研究所大洗材料試験炉利用施設内のホットラボ棟にて照射キャプセルの解体および試料取り出しの際、キャプセル内の熱伝導媒体および支持材であるMACORが中性子照射により予想以上にスエリングし通常のホットケープの作業では試料



材 質 : ハステロイー X
 溶 接 : EB & TIG
 検 査 : 外観、寸法、Heリーク、重量
 封 入 : He置換
 印 字 : 25U-1、25U-2

図2-4 高温用改良型温度制御用照射リグ-2のキャプセル構造の概略図。
 改良型および従来型温度制御照射キャプセル位置での中性子線束密度 (ϕ_n) を模式的に示している。

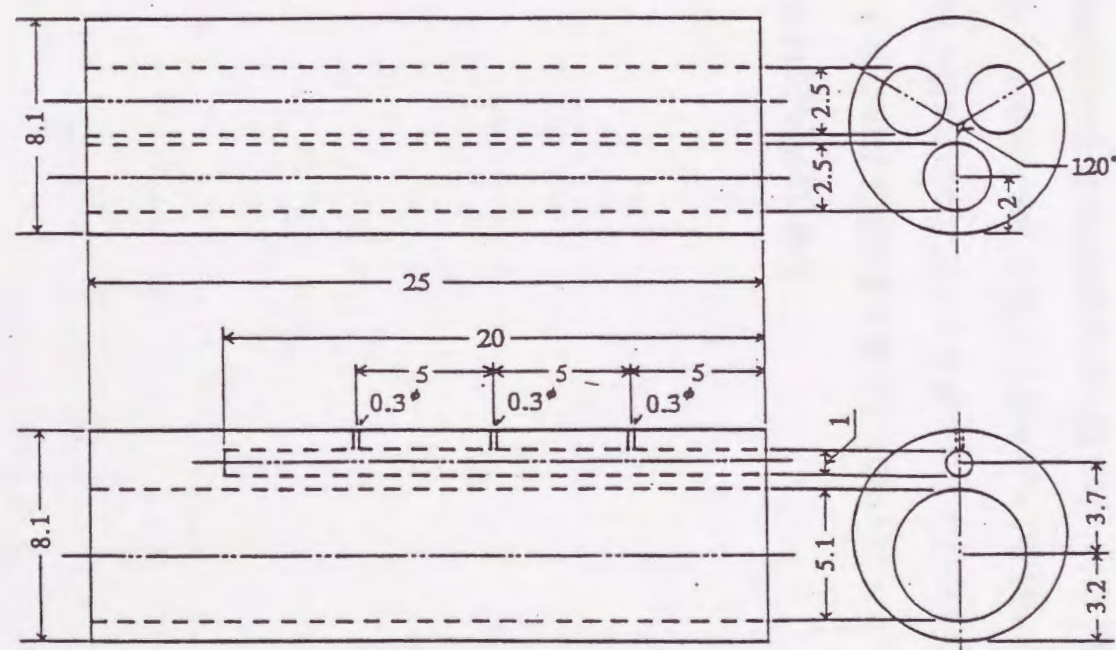


図2-5 高温用改良型温度制御用照射リグ-2の照射キャプセル中に装荷される試料支持体MACORの設計図。

上のMACOR支持体には3つの穴が開いており、各穴に直径2mmφの石英管封入試料が装荷される。石英管封入試料には真空雰囲気、酸素雰囲気および水雰囲気を施したセラミックス試料を用いている。

下のMACOR支持体には直径5mmφの円板状セラミックス試料を容れるための穴が開けられている。円板状試料は電顕観察用および熱伝導度測定用試料として用いられる。

の取り出しが出来なかった。このため照射キャプセルの解体は日本原子力研究所に委託され、現在その作業は進行中である。このため本研究の実験では一部の試料についてのみ観察を行った。今後の研究において高温での中性子照射用試料の熱伝導媒体および支持板には、高温照射下でのスエリングの少ないセラミックスの使用が望まれ、また別の方法としてMACORとリグの内壁との間のギャップを大きくとる措置が考えられる。ただしこの場合試料への熱伝導が小さくなるため対策が必要となる。

照射はJMTR内のBe反射体第一層で行われた。図2-6にBe反射体第一層における中性子スペクトルを示すが、中性子エネルギーが0.1MeV以上の高速中性子領域と、0.1eV以下の熱中性子領域の2つにピークを持つことがわかる[56]。この領域での1.0MeV以上のエネルギーを持つ中性子照射量は最大で $1.08 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ であり、0.1MeV以上の中性子照射線量は $2.49 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ である。

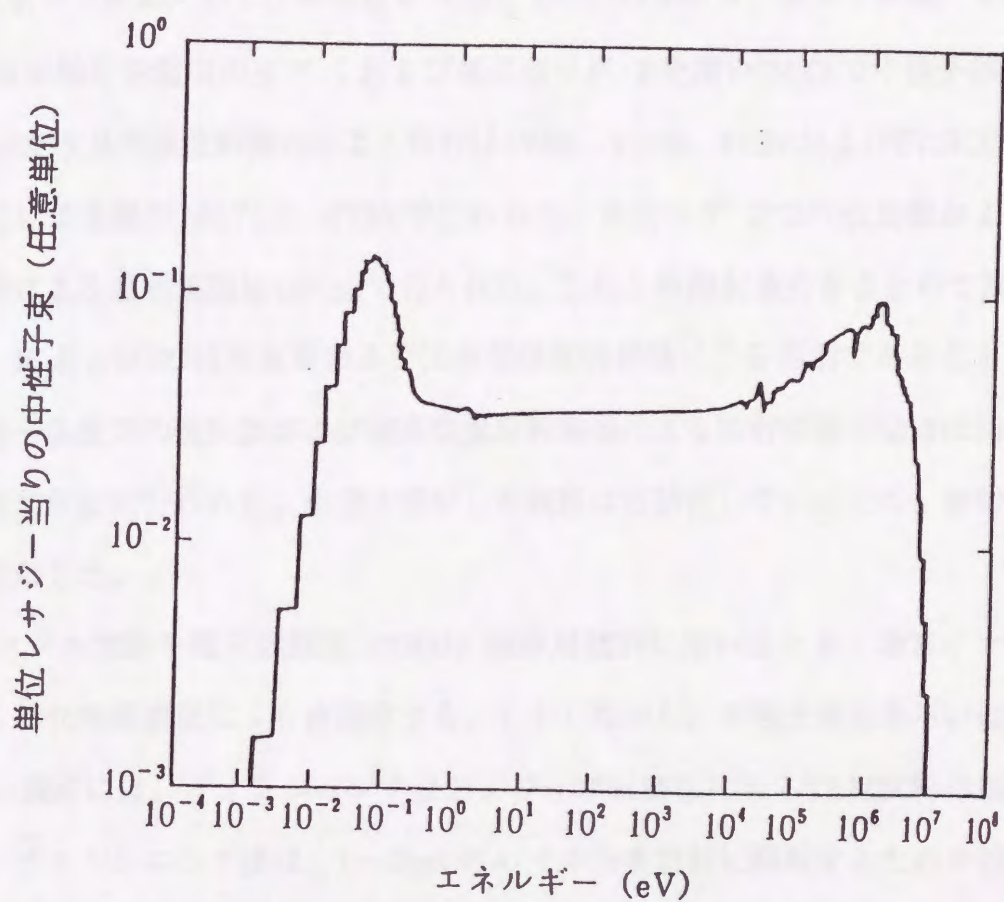


図2-6 照射リグ近傍（照射炉心内でのBe反射体第一層）
における中性子のエネルギースペクトル。

2-3 実験方法

照射試料としてGe（住友金属鉱山社製）、Si（小松電子社製）、MgO（タテホ化学社製）、 α - Al_2O_3 （京セラ社製）および $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ （ $n=1$ （Linde社製）、 $n=1.2$ （無機材研提供）および $n=3$ （無機材研提供））を用意した。試料を超音波加工機によって3mm ϕ の円板状にし、円板の板面にデインプラーによりくぼみをつけた。高温用のリグ-2による照射実験では、上記の試料以外に東北大金属材料研究所の四竈氏より提供された多結晶 α - Al_2O_3 （京セラ社製）および単結晶 α - Al_2O_3 （純度99.999%、京セラ社製）を用いた。

これらの試料を中温用のリグ-1および高温用リグ-2を用いJMTRで中性子照射した。リグ-1を用いた改良型温度制御法による照射は473K、573K、623Kおよび673Kで、従来型温度制御法による照射は573K、673Kで行われた。またリグ-2での改良型および従来型温度制御法による照射実験は1073Kで行われた。これらの照射条件をまとめて表2-1に示す。表中、ICおよびCCは改良型および従来型温度制御法による照射であることを表わしている。同一温度での改良型および従来型温度制御法による照射実験ではほぼ同一の中性子線束密度で照射が行われた。中性子照射した試料は放射化しているため、放射能を減衰させた後観察した。

セラミックス試料を電子顕微鏡（TEM）観察用試料に用いるとき、通常イオンシニング法もしくは化学研磨法により薄膜化する。しかしながら、中性子照射あるいはイオン照射の試料の観察には、イオンシニング法および化学研磨法によるTEM試料作製法は好ましくない。イオンシニング法は、1~7keVのArイオンを試料に照射するため中性子照射などによる欠陥集合体組織を変化させたり、イオンシニング自体によって導入される欠陥集合体像によって、中性子照射などで形成した欠陥集合体の組織観察を阻害する。化学研磨法は、研磨液と試料の反応による反応生成物を生じ試料を汚す上に、研磨法の調整が非常に難しいためTEM試料作製効率を著しく下げる。このため、本研究では主に比較的簡便でかつ放射能を低減する粉末法による試料作製法を用いた。

照射済み円板状試料から粉末試料を得る方法として、粉碎法と研削法を用いた。粉碎法は、円板状試料を乳鉢で粉碎し粉末試料を得るもので、以下に手順を示す。

表2-1 JMTRで行った従来型および改良型温度制御法による中性子照射条件。

表中のRig Typeは照射リグの様式を表わし、Rig-1は最高温度673Kの中温用照射リグを、Rig-2は1300Kの高温用照射リグを表わす。Irradiation Numberは炉心照射計画のキャプセル番号を示し、またTemperature ControlのICおよびCCは改良型および従来型温度制御法による照射であることを表わしている。

Rig Type	Irradiation Number	Irradiation Temperature (K)	Neutron Fluence ($\times 10^{24}$ n/m ²) (E>1MeV)	Temperature Control IC and/or CC
1	88M-34U	473	0.25	IC
		623	1.1	IC
		673	0.9	IC and CC
	82 Cycle	573	0.5	IC and CC
2	91M-25U,29U	1073	6.6	IC and CC

- (a) 試料を乳鉢(アルミナ焼結体)内で粉碎する。このとき乳鉢全体をビニール袋で包み、中性子照射試料の飛散による汚染を防ぐ。
- (b) 乳鉢内で、粉末試料と反応しないn-プロピルアルコールを加え、スポイドでバイアルびんに移し保存する。
- (c) 粉末試料を含む懸濁液をピンセットの先端より、TEM用マイクログリッド上に数滴滴下する。
- (d) 試料をのせたマイクログリッドを乾燥させ、デシケーター内で真空中に保存する。

粉碎法はTEM試料作製方法としては簡便であるが、円板状試料の一部あるいは全部を乳鉢で粉碎しなければならない。最終的には円板状薄膜試料を用いて実験を行うことを考慮して、円板状試料を保存するために最小限の粉末を得る方法を模索した。この結果、ダイヤモンド研磨紙で試料を削ることで粉末試料を得る研削法を用いた。以下にその手順を示す。

- (a) 3mm ϕ の円板状試料を、瞬間接着剤を用いて3mm ϕ のステンレス棒に接着する。
- (b) 2cm $\times$ 3cmの長方形プラスチック板上に5mm $\times$ 5mm程度に切ったダイヤモンド研磨紙をはり、その研磨紙上でステンレス棒に接着した試料を削る。
- (c) 研磨により得られた粉末上にn-プロピルアルコールをたらす。
- (d) n-プロピルアルコールをたらした上からマイクログリッドを有機膜面を下向きにのせ、マイクログリッド上に粉末試料を付着させる。
- (e) マイクログリッドを乾燥させ、デシケーター内で真空中に保存する。

研削法によって円板状の試料は保存でき、試料の放射線のレベルをほぼ自然放射線のレベルまで減らすことができた。しかし、試料粉末中にダイヤモンド粉末が混入するため、観察時にこれらを判別しなければならない。試料とダイヤモンドの判別には回折図形を利用した。粉末法および研削法によって試料中に欠陥が導入されることが懸念されたが、MgO、 α -Al₂O₃、MgO $\cdot$ Al₂O₃、Si、Ge、SiCおよびTiC他の未照射の粉末試料を観察したところ、転位などの格子欠陥は確認されなかった。実際の試料作製では、運搬時あるいは取扱い中に割れた試料については粉碎法を用い、その他の試料については研削法を用いた。電顕観察は九州大学アイソトープ総合センター箱崎地区実験室内の透過電子顕微鏡JEM-

2000EXを用い、室温にて微細組織観察を行った。観察に当たっては200keV電子線を用い、主に弱ビーム暗視野法により欠陥集合体による像の撮影を行った。この弱ビーム暗視野法とは、試料中の欠陥の極近傍の格子歪の顕著な場所で電子線をより強く回折させる方法で、特に小さな欠陥の形状を正確に観察できる。g・b解析法、内外コントラスト法およびトレース解析[57-61]により欠陥集合体の性状を決定した。さらに欠陥直径分布および数密度の測定を行った。

2-4 実験結果および考察

2-4-1 改良型および従来型温度制御法によるSiおよびGe中の欠陥集合体の形成過程

図2-7は473K、623Kおよび673K改良型温度制御法および673K従来型温度制御法により中性子照射したSiの照射損傷組織を示す弱ビーム暗視野像である。これらの像には欠陥集合体に対応する白点状およびループ状コントラストが観察された。図2-8にそれぞれの照射条件において形成されたSi中の欠陥集合体の直径分布を示す。改良型温度制御法による照射では、欠陥集合体の直径は照射温度とともに上昇している。一方、673Kで従来型温度制御法により照射した試料に形成される欠陥集合体は、改良型温度制御法による欠陥集合体に比べるとその直径が大きい。図2-9、および図2-10は両法による欠陥集合体の数密度および平均直径の温度依存性をそれぞれ示す。図中の誤差棒は確率誤差を示しており、誤差棒の表示がない測定点の場合には、誤差はその記号内に含まれる（以下の図では同じ表示に従う）。673Kでの改良型および従来型温度制御法での照射の結果を比較すると、密度はほぼ同じであるが、直径は従来型温度制御法の方が大きいことがわかる。

図2-11は473K、623Kおよび673K改良型温度制御法および673K従来型温度制御法により中性子照射したGeの照射損傷組織を示す弱ビーム暗視野像である。これらの像には欠陥集合体に対応する白点コントラストが観察された。図2-12にそれぞれの照射条件において形成されたGe中の欠陥集合体の直径分布を示す。改良型温度制御法による照射では、欠陥集合体の直径は照射温度とともに上昇した。一方、673Kでの従来型温度制御法による照射では、改良型温度制御法による照射によって形成される欠陥集合体に比べると、Siとは逆に小さい。体積数密度および平均直径の照射温度依存性をそれぞれ図2-13および図2-14に示す。673Kでの改良型温度制御法による照射で形成される欠陥集合体の数密度は従来型温度制御法による照射によって形成される欠陥集合体のそれに比べ小さい。改良型温度制御法による照射から、照射温度の上昇に伴い、密度は減少し、直径は大きくなることがわかる。

Siでの超高圧電子顕微鏡による電子照射で700K以下では $\{113\}$ 面上の積層欠陥を伴った格子間型転位ループが形成されるとOshimaらは報告している[62-64]。またJoyoでの中

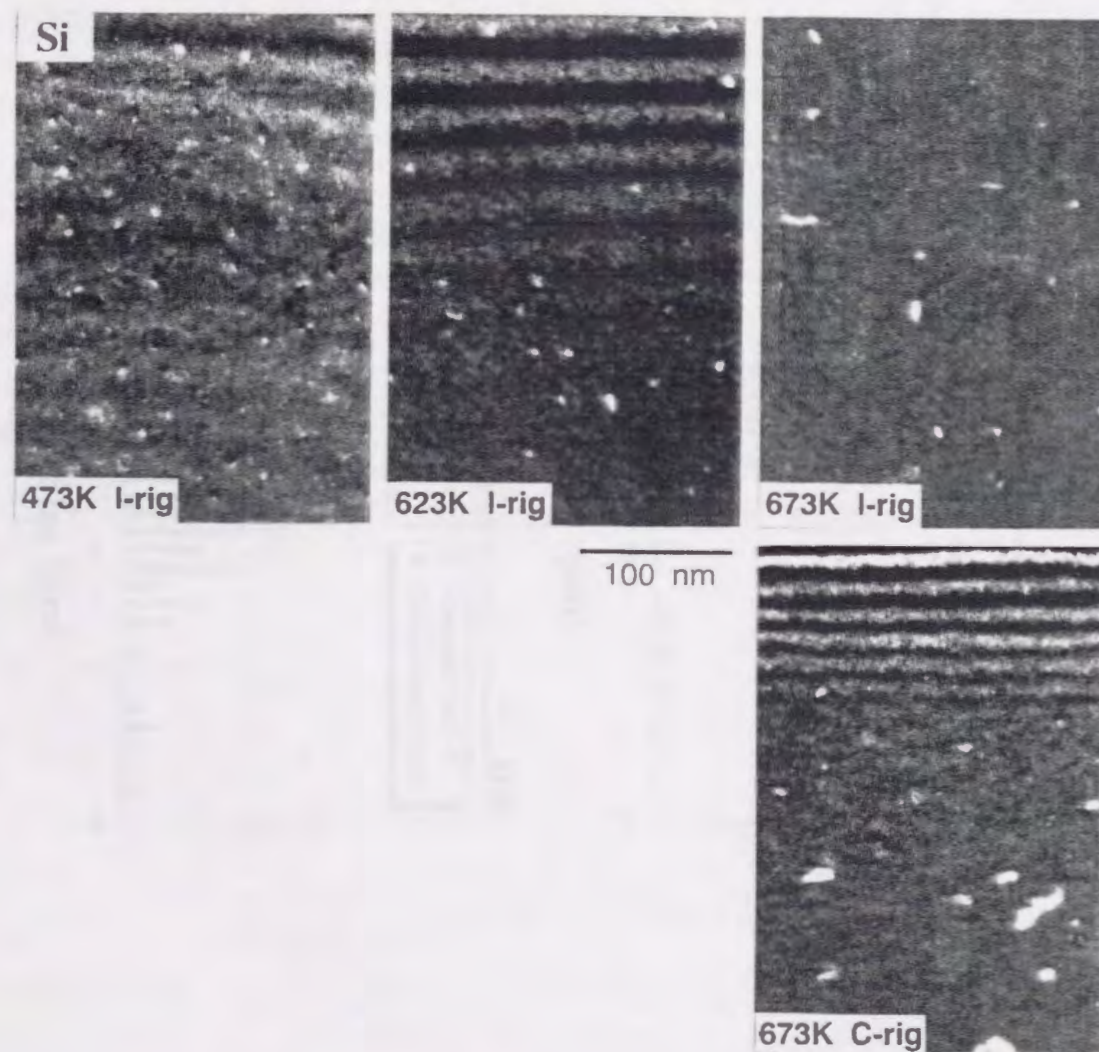


図2-7 改良型(I-rig)および従来型温度制御法(C-rig)により中性子照射したSiの損傷組織の照射温度依存性。

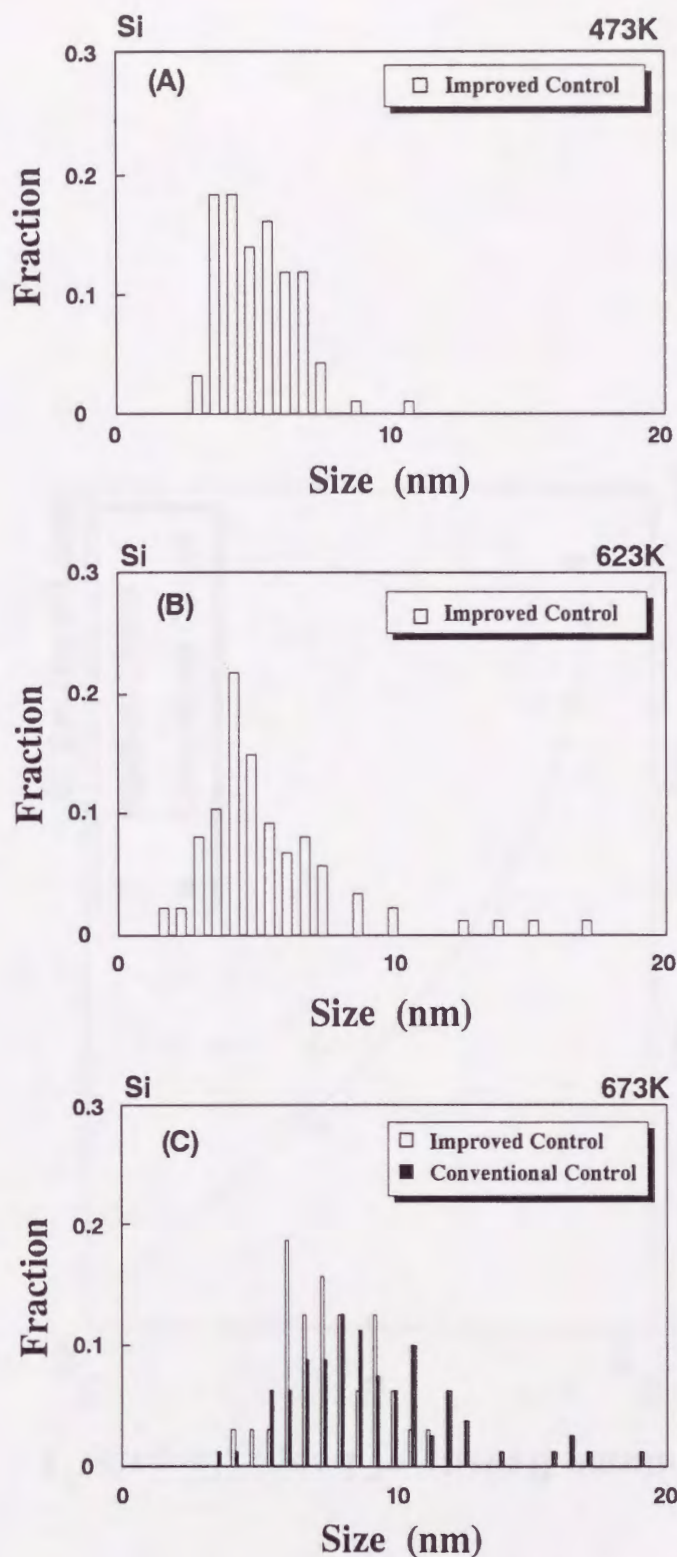


図2-8 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したSi中に形成された欠陥集合体の直径分布。
(A) 473K改良型温度制御、(B) 623K改良型温度制御、
および(C) 673K従来型および改良型温度制御。

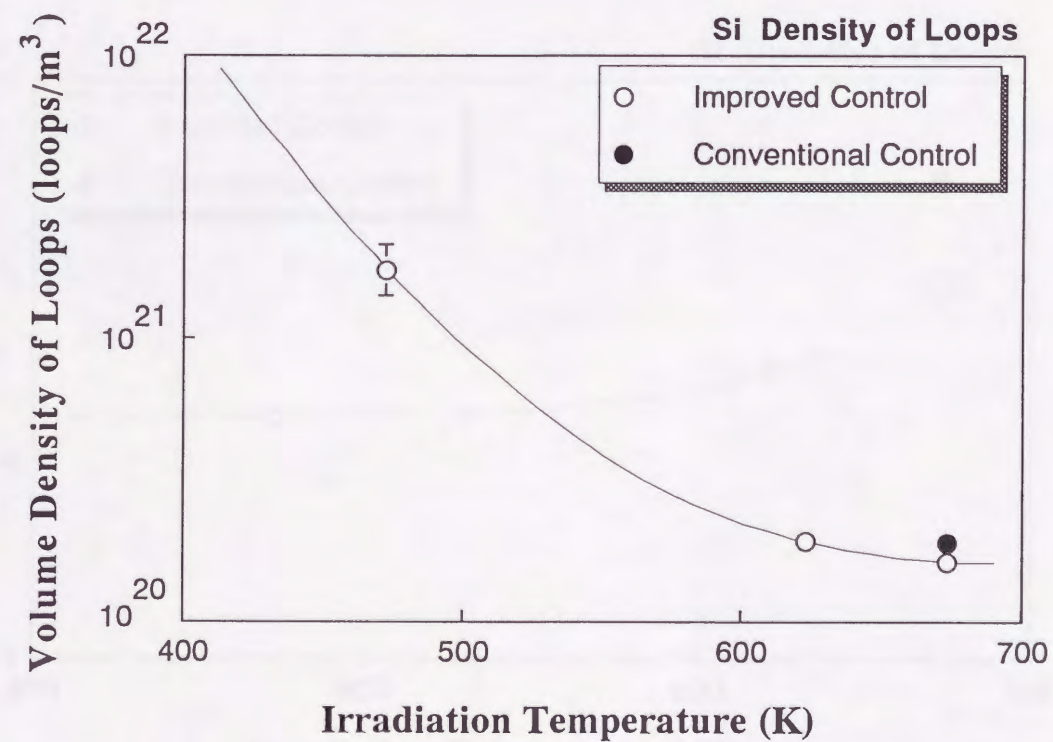


図2-9 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したSi中に形成された欠陥集合体の体積数密度の照射温度依存性。

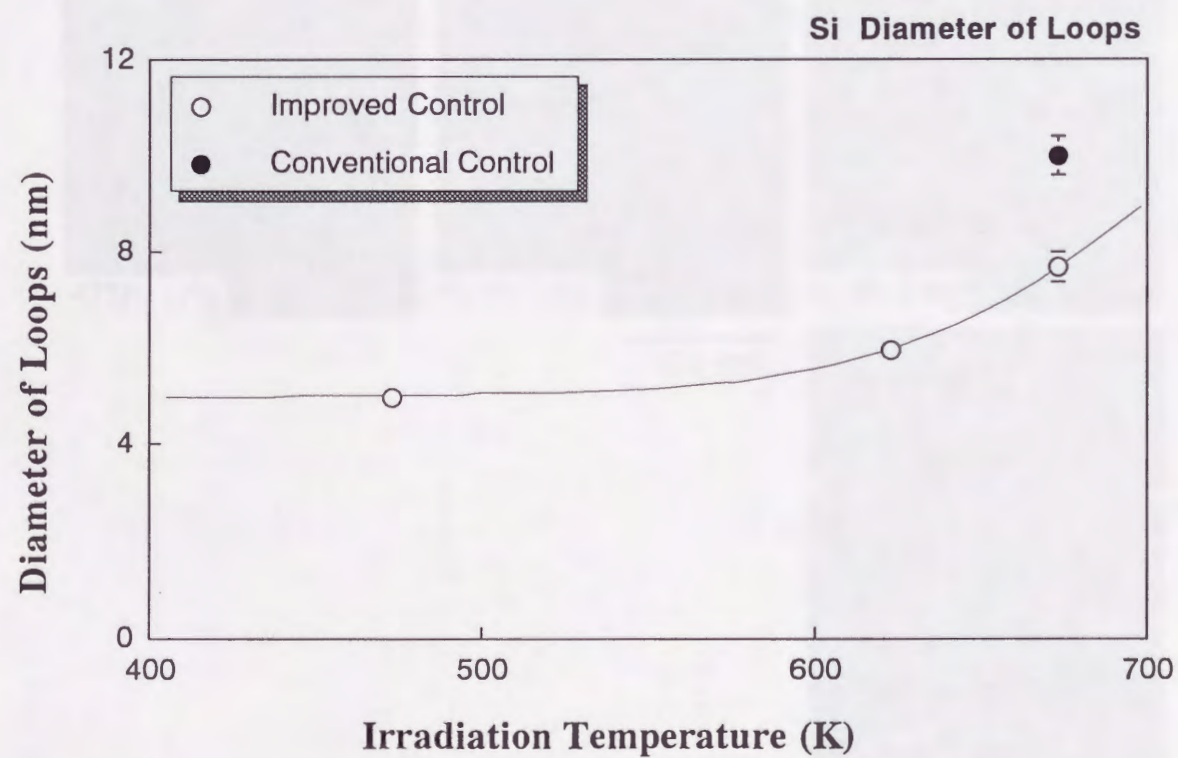


図2-10 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したSi中に形成された欠陥集合体の平均直径の照射温度依存性。

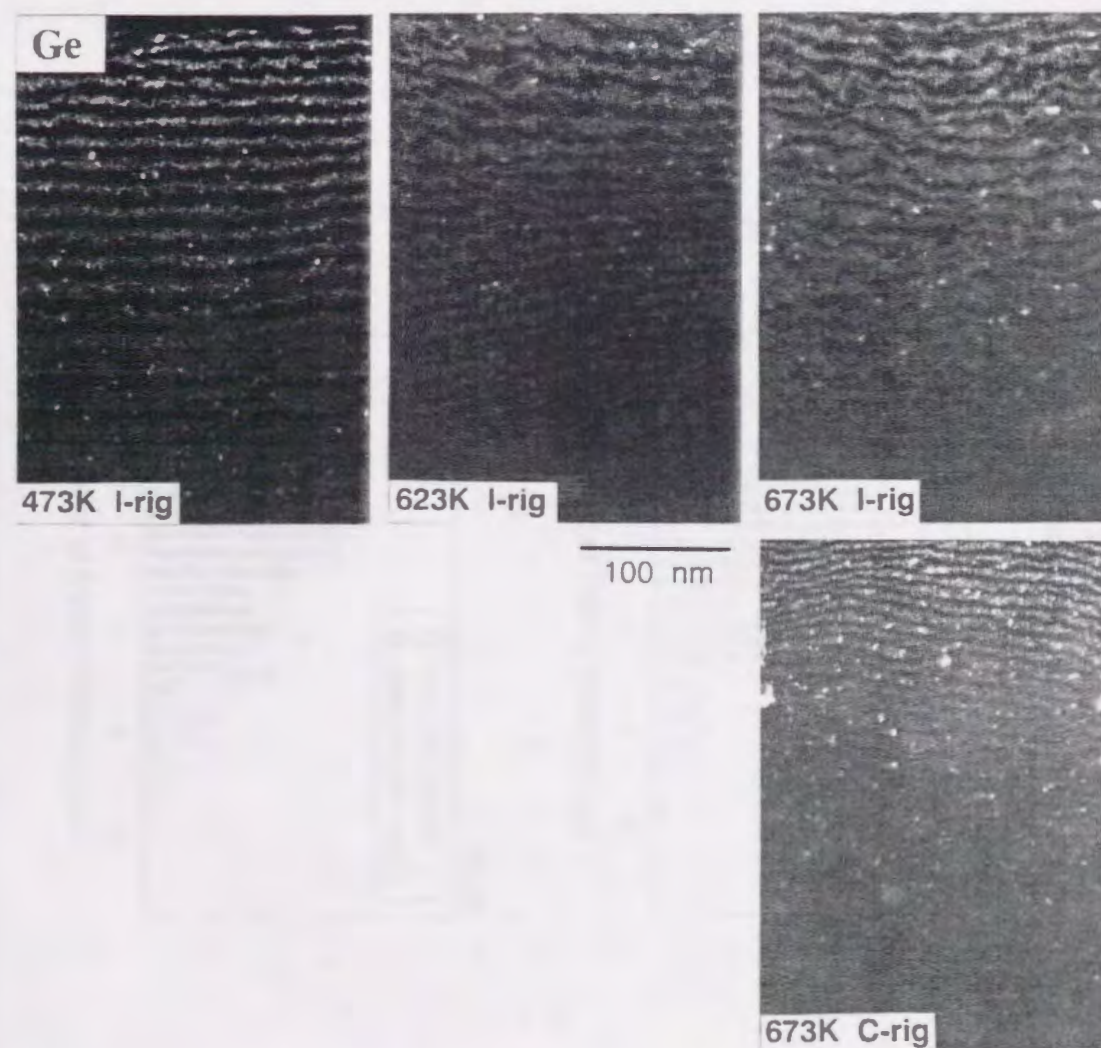


図2-11 改良型(I-rig)および従来型温度制御法(C-rig)により中性子照射したGeの損傷組織の照射温度依存性。

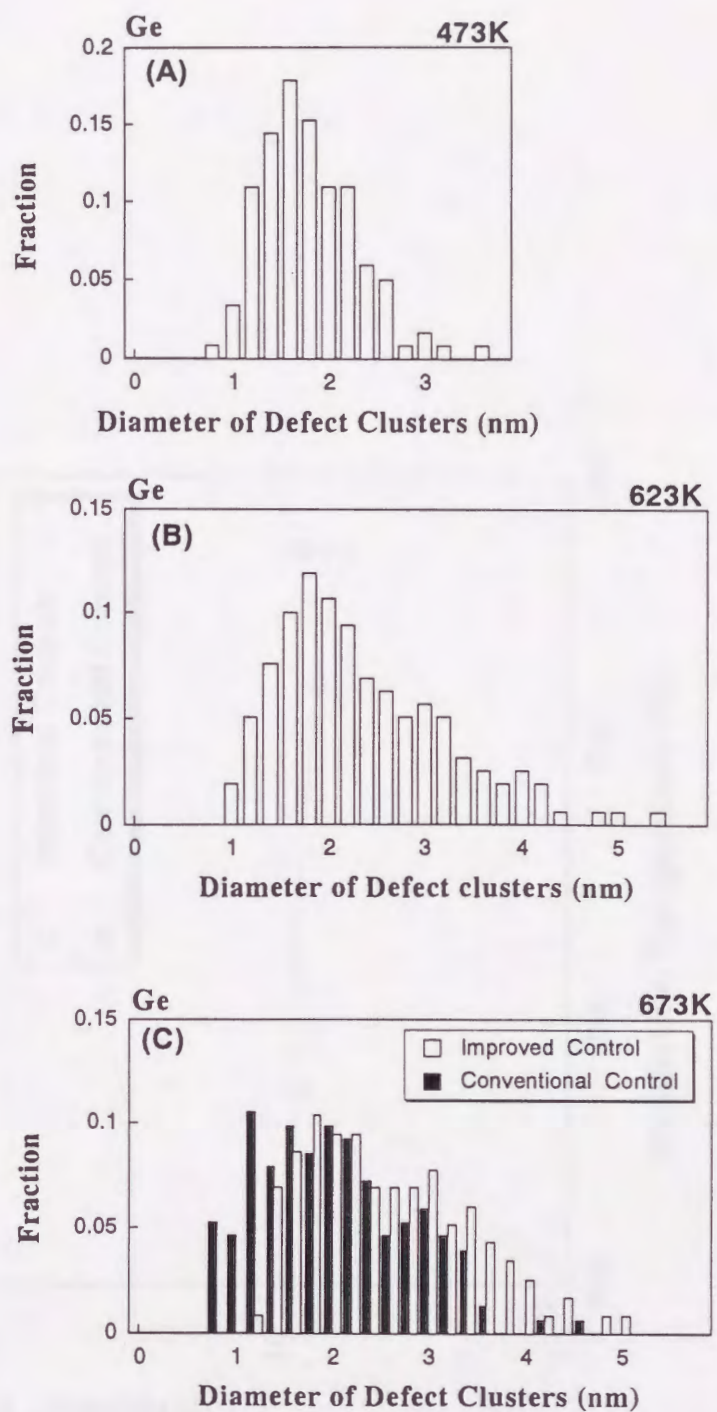


図2-12 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したGe中に形成された欠陥集合体の直径分布。
(A) 473K改良型温度制御、(B)623K改良型温度制御、および(C)673K従来型および改良型温度制御。

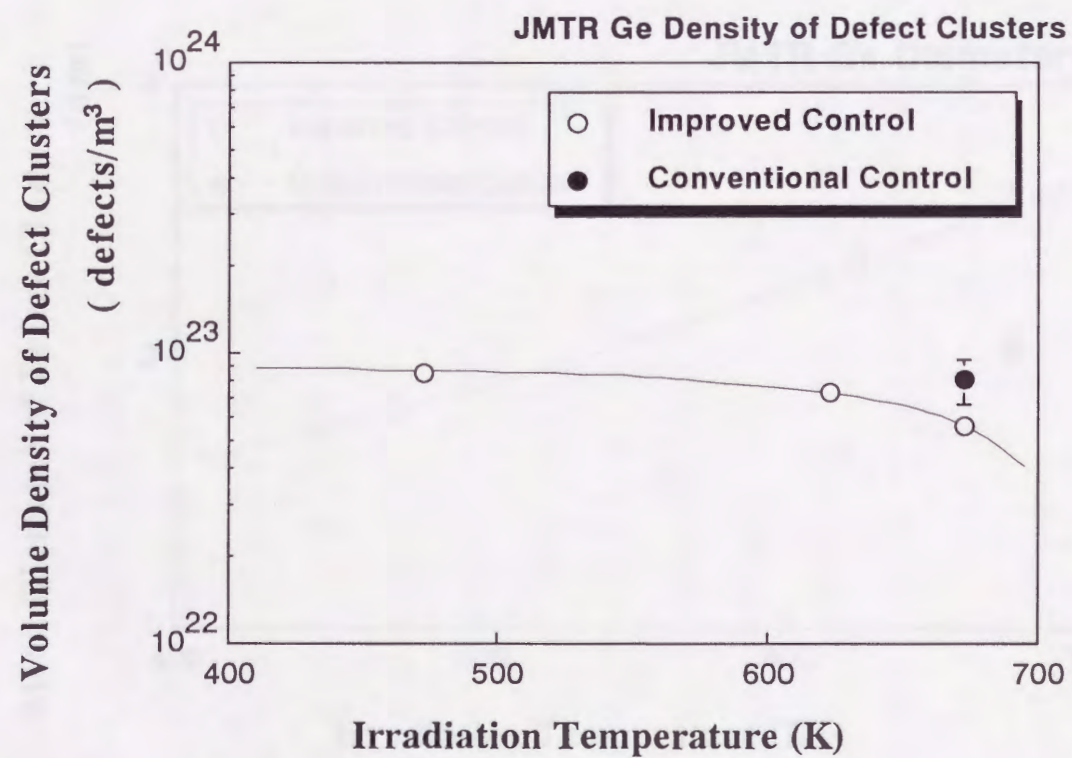


図2-13 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したGe中に形成された欠陥集合体の体積数密度の照射温度依存性。

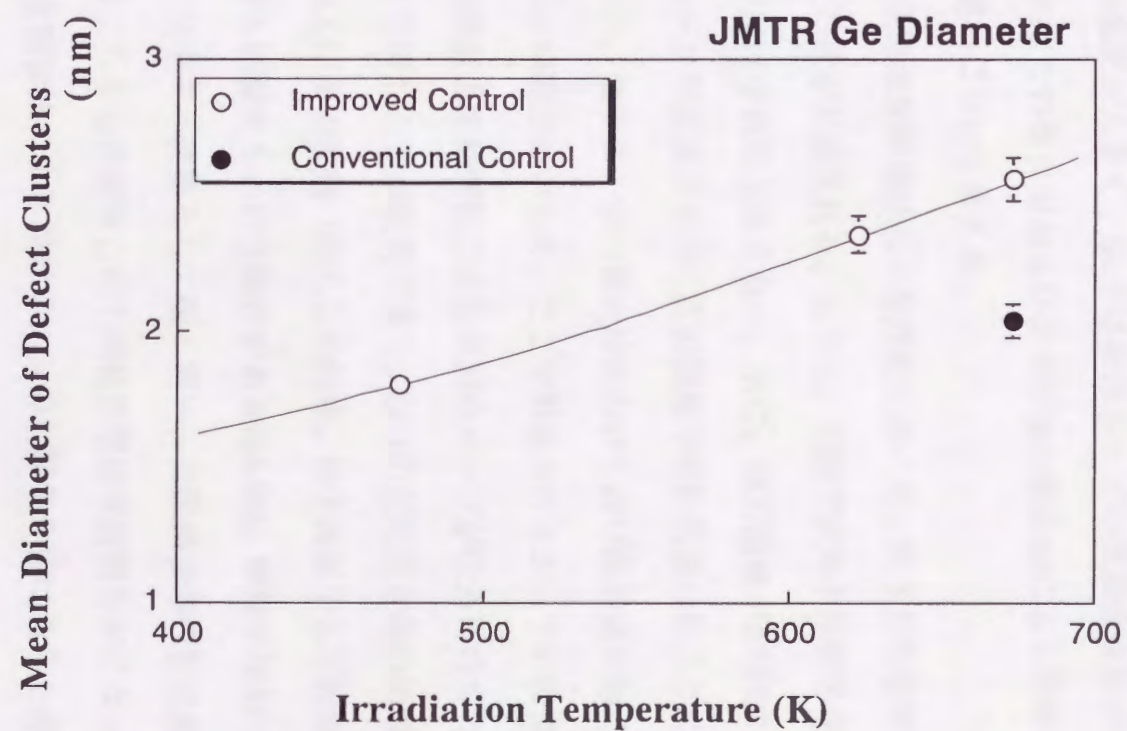


図2-14 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したGe中に形成された欠陥集合体の平均直径の照射温度依存性。

中性子照射によって形成される欠陥集合体も格子間型転位ループであると藤本と大嶋は報告している[65]。このことから本研究で中性子照射によって形成された欠陥集合体も格子間型転位ループであると考えられる。改良型温度制御法による照射で照射温度の上昇に伴って転位ループ数密度が減少し、直径が増加していることから、格子間原子の易動度が473Kから673Kの間で大きく変化していると考えられる。Si中の欠陥集合体数密度はGeに比べて小さく、Siでは欠陥集合体の核形成が相対的に起こりにくいといえる。またSiでは温度の上昇に伴ってループの成長が著しくなることから、473Kから673Kの間ではSiは転位ループの成長速度が大きく、Geでは転位ループの核形成速度が大きいといえる。これらの事実から673Kでの改良型および従来型温度制御法による照射での欠陥集合体の核形成・成長過程の違いについて考える。

673Kの従来型温度制御法による照射において、原子炉起動時の温度過渡期の照射により転位ループの核が形成される。しかし、低温で試料が照射を受ける時間は長くないので、ループの密度はそれほど高くない。次に、試料温度が673Kまで上昇し一定となったところでそのループが成長するが、この温度での核形成は起こりにくいため、新たなループの形成は少ない。最後に、炉の停止時において再び核形成が起こるが、起動時の温度過渡期よりもさらに時間が短いため、ここで形成されるループの密度は小さい。以上のモデルに従えば、従来型温度制御法による照射のループが改良型のものより大きく、かつなだらかに広い分布を持つことが説明できる。Si中の欠陥集合体の核形成および成長過程には、不純物の種類およびその形態（空孔と不純物、格子間原子と不純物、不純物どうしの複合体など）が大きく影響するという報告がある[64,65]。中性子照射によってSiから核変換生成物が形成されSi中で不純物として振る舞い、欠陥集合体の形成過程に大きく影響を与えられと考えられる。しかしながらこの不純物効果は今回明らかになっていない。

改良型温度制御法による照射で、Geの欠陥集合体は温度上昇に伴いわずかに成長し、数密度は減少する。また673Kでの改良型および従来型温度制御法による照射での欠陥集合体形成において、従来型温度制御法による照射で形成される欠陥集合体の数密度は改良型のそれに比べて高く、直径は小さい。Geの密度がSiの密度と比べると数十倍大きいことから、Ge中では欠陥集合体の核形成が起こりやすいと考えられる。従来型温度制御法で

は炉の起動時、つまり室温から673Kへ試料温度が上昇する間に格子間原子型転位ループの核が高密度に形成する。～673Kでは空孔の易動度が大きくなるため、格子間原子型ループが空孔を吸収することで、成長の抑制や収縮が起こる。炉の停止時に再び低温で格子間型ループが高密度に形成する。この停止時に形成された転位ループは成長する時間が短いため、余り成長しない。従来型温度制御法による照射の温度過渡期での核形成速度の差によって、Geでは673K従来型温度制御法による照射で小さな欠陥が高密度に、改良型温度制御法による照射で比較的大きな欠陥集合体が低密度に形成されると考えられる。

2-4-2 改良型および従来型温度制御法による α - Al_2O_3 およびMgO中の欠陥集合体の形成過程

図2-15は473K、573K、623Kおよび673K改良型温度制御法および573K、673K従来型温度制御法により中性子照射した α - Al_2O_3 の照射損傷組織を示す弱ビーム暗視野像である。これらの電顕像には転位ループに対応するループ状コントラストが観察される。図2-16に、それぞれの照射条件において形成された α - Al_2O_3 中の欠陥集合体の直径分布を示す。改良型温度制御法による照射の場合、欠陥集合体の直径は照射温度とともに上昇し、その平均直径は、573Kでの改良型および従来型温度制御法による照射でほとんど差はないが、673Kでの照射においては転位ループ直径分布に変化が見られる。従来型温度制御法による照射では転位ループの数密度は改良型温度制御法による照射に比べて高いが、従来型の転位ループの直径は4～8nmに分布するが改良型の転位ループは8～16nmと成長し、広い分布を示している。転位ループの体積数密度および平均直径は図2-17および図2-18に示すように照射温度の上昇と共にそれぞれ減少、増加する。

図2-19および図2-20はそれぞれ高温用のリグ-2を用いて改良型温度制御法により1073Kで照射を行った単結晶の α - Al_2O_3 と、改良型および従来型温度制御法により同じく1073Kで照射を行った多結晶の α - Al_2O_3 の微細組織写真を示す。単結晶および多結晶の α - Al_2O_3 内に、(0001)面と $\{1100\}$ 面上に乗った転位ループが形成され、(0001)面上のループは $\{1100\}$ 面上のそれに比べて著しく成長している。多結晶 α - Al_2O_3 では結晶粒の大きさによって転位ループの形成頻度が大きく変化していた。図2-20の例に示すように、従来型温度制御法により1073Kで照射した多結晶 α - Al_2O_3 で2～5 μm と大きな結晶粒では粒内部

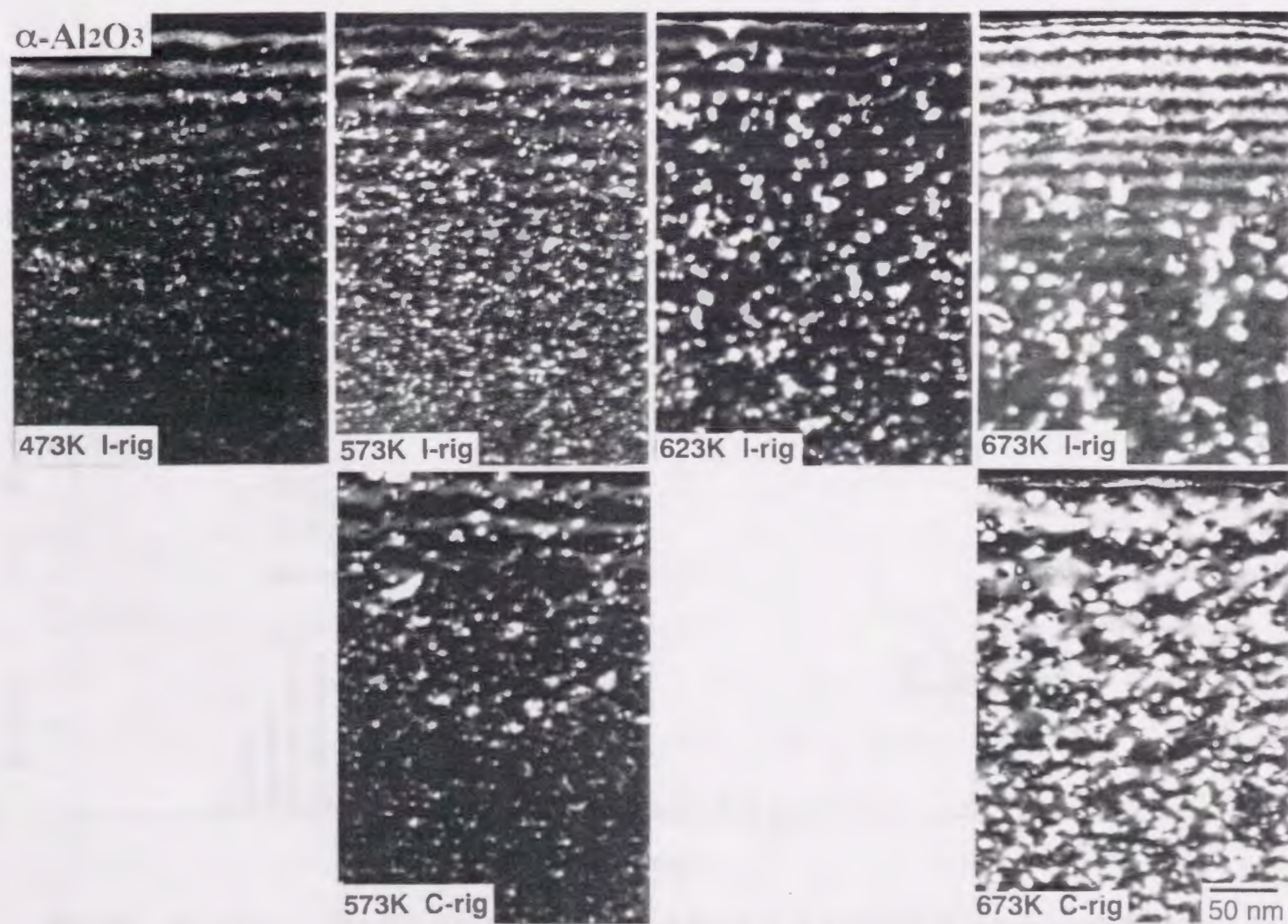


図2-15 改良型(I-rig)および従来型温度制御法(C-rig)により中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の損傷組織の照射温度依存性。

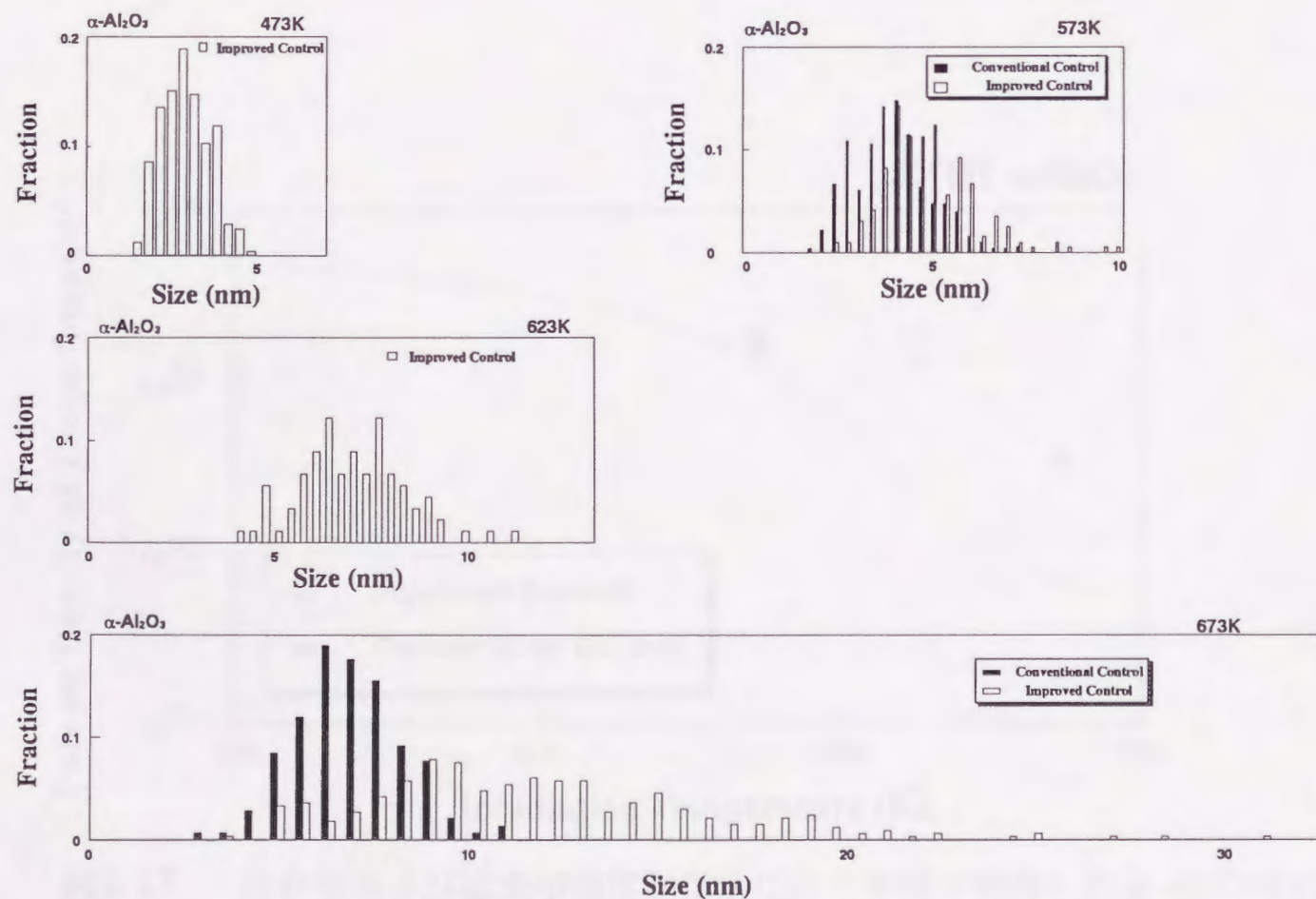


図2-16 改良型および従来型温度制御法により中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に形成された欠陥集合体の直径分布。
(A) 473K改良型温度制御、(B)、573K従来型および改良型温度制御、(C)623K改良型温度制御、
および(D)673K従来型および改良型温度制御。

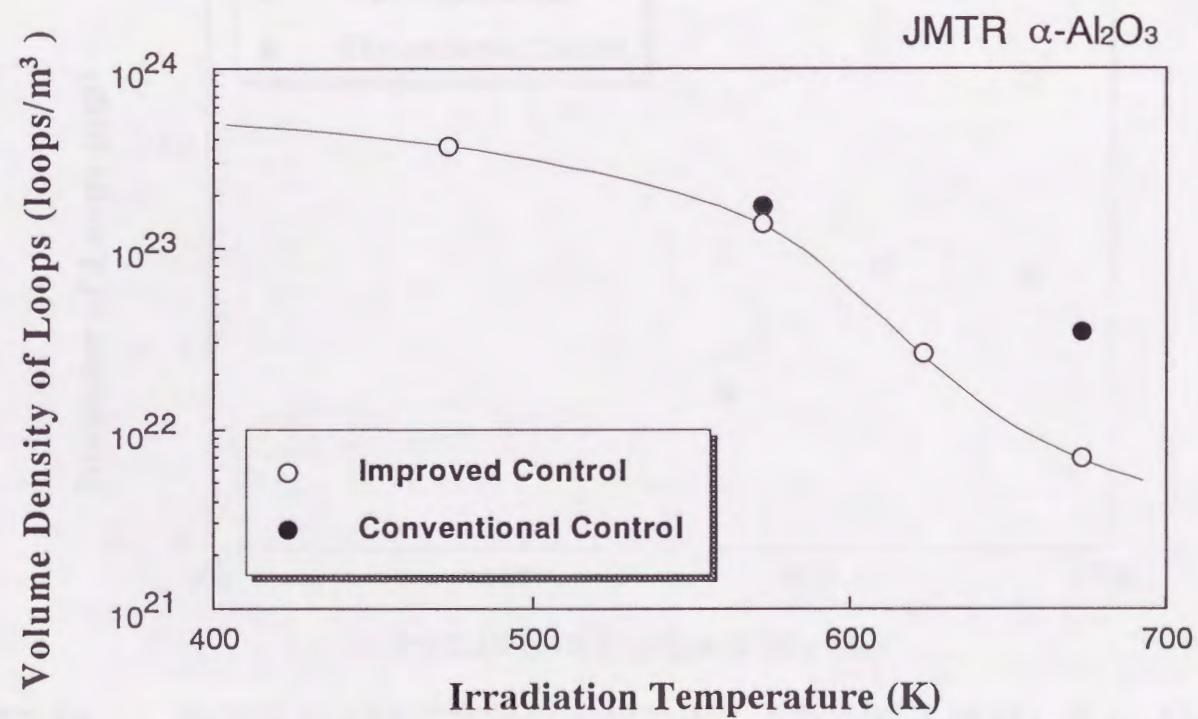


図2-17 改良型および従来型温度制御法により中性子照射した α -Al₂O₃中に形成された欠陥集合体の体積数密度の照射温度依存性。

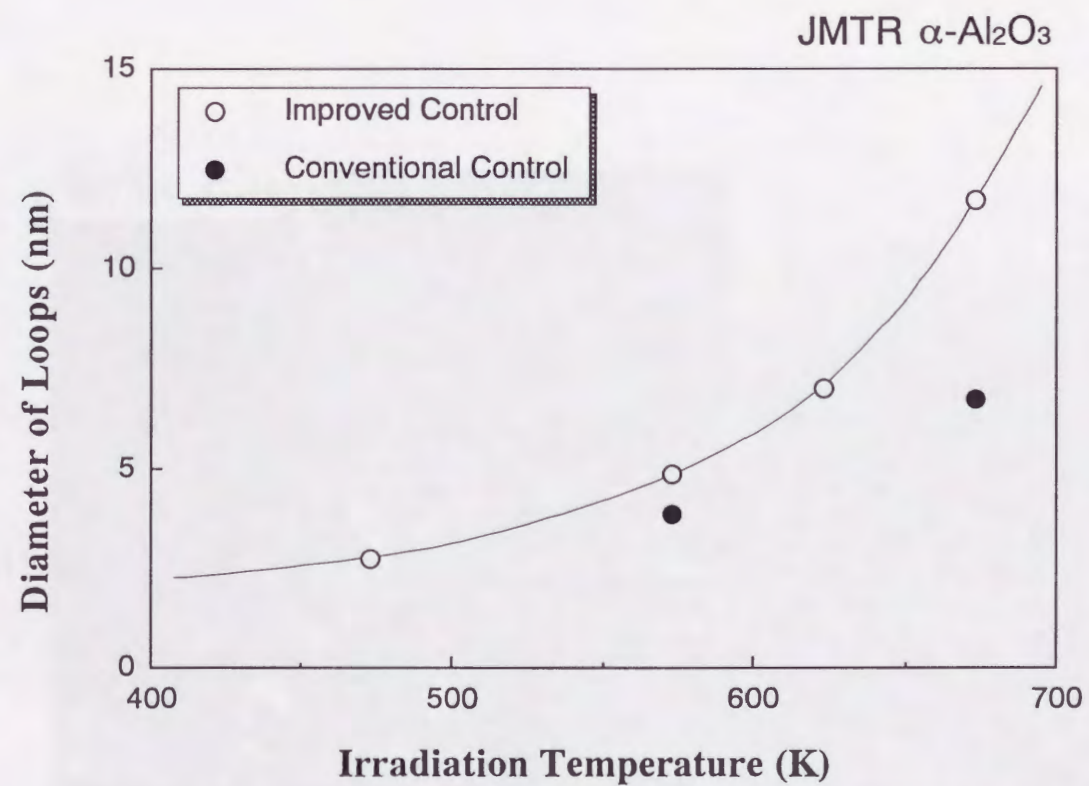


図2-18 改良型および従来型温度制御法により中性子照射した α -Al₂O₃中に形成された欠陥集合体の平均直径の照射温度依存性。

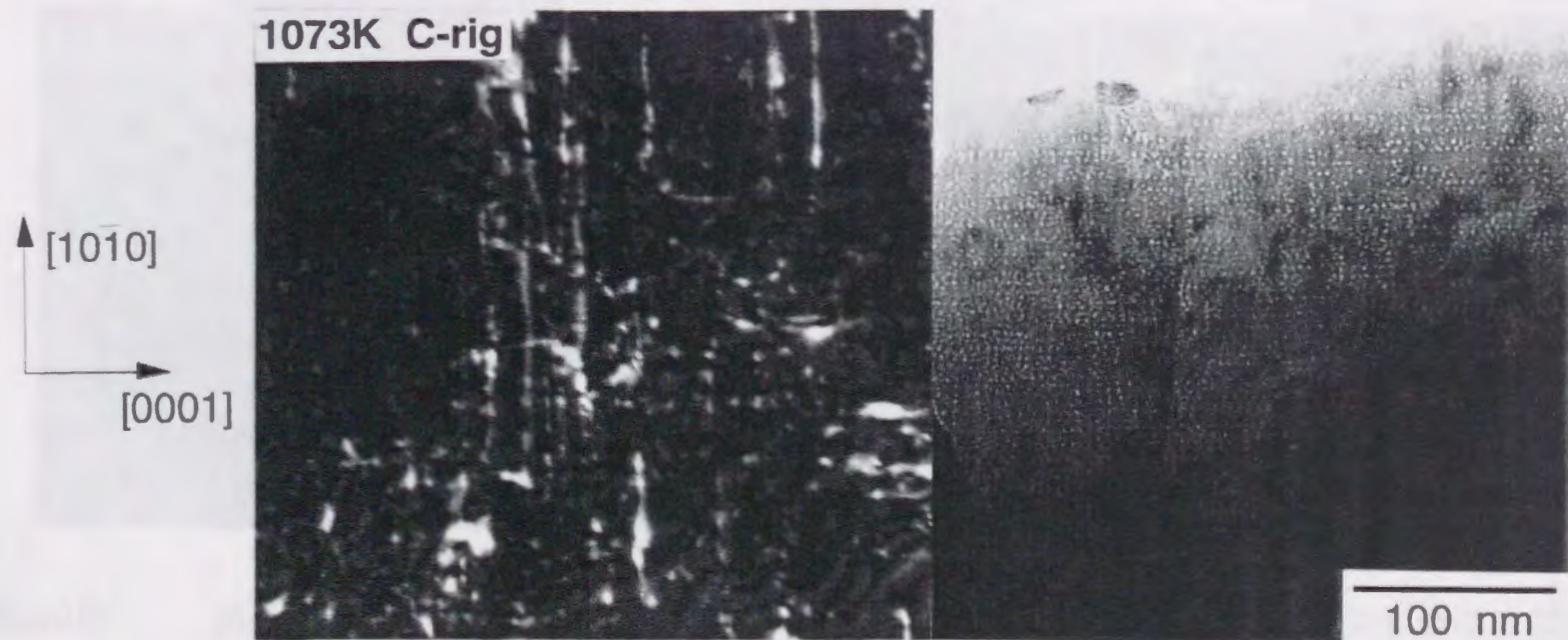


図2-19 高温用照射リグ-2を用いて1073K、 $6.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ にて従来型温度制御法による中性子照射を行った単結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の損傷組織。
左は転位ループ形成を示した弱ビーム暗視野像であり、右はボイド列形成を示した明視野像である。左右の写真は同じ領域で撮影されている。



図2-20 高温用照射リグ-2を用いて1073K、 $6.6 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ にて改良型および従来型温度制御法による中性子照射を行った多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の損傷組織。入射方向は[0001]である。
写真左および写真中はそれぞれ改良型および従来型温度制御法による照射を行った多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の転位ループ形成を示した弱ビーム暗視野像である。それぞれの結晶粒は $5\sim 7\mu\text{m}$ である。損傷組織に大きな差はみられない。
写真右は従来型温度制御法による照射を行った多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中のボイド形成を示した弱ビーム暗視野像である。結晶粒は写真左、中のものより小さく約 $2\mu\text{m}$ である。転位ループ形成はみられずボイドのみが観察される。

の転位ループとボイドが形成されているが、 $2\mu\text{m}$ 以下の結晶粒内部には転位ループは形成されず、ボイドのみが観察される。また単結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では $[0001]$ 方向(c軸方向)に沿ってボイドが列をなして形成されているのに対し(図2-19)、多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では結晶粒内部から結晶粒表面近傍までボイドが均一に形成されている(図2-20)。1073Kでの改良型および従来型温度制御照射において多結晶 Al_2O_3 での欠陥集合体の挙動に明確な差は確認できなかった。

図2-21は473K、573K、623Kおよび673K改良型温度制御法および573K、673K従来型温度制御法により中性子照射したMgOの照射損傷組織を示す明視野像であり、欠陥集合体に対応する点状のコントラストが観察される。欠陥集合体の体積数密度は極めて高く、結晶全体に歪が生じ等厚干渉縞による厚さ測定が行えなかったため、体積数密度の測定は行われていない。図2-22にそれぞれの照射条件において形成されたMgO中の欠陥集合体の直径分布を示す。改良型温度制御法による照射の場合、欠陥集合体の直径は照射温度とともに上昇し、その平均直径は、573Kでの改良型および従来型温度制御法による照射でほとんど差はない。673Kでの改良型および従来型温度制御法による照射では平均直径に大きな差は見られないが、従来型温度制御法による照射での直径分布では改良型温度制御法によるそれと比べ、大きく成長したループがわずかであるが形成されていることがわかる。平均直径は図2-23に示すように照射温度の上昇に伴い増加する。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の空孔の移動の活性化エネルギーは 2.0eV と高く[66]、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の空孔の移動が始まる温度は850Kで、空孔がループ形成に影響を与え出す温度は700K[67,68]以上であるとSatohらは報告している。一方、中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の焼鈍実験による光学吸収法の測定より、573Kから673Kにかけて酸素空孔の回復が著しいことから格子間原子の易動度は573Kから顕著に大きくなり出すとAtobeらは報告している[69]。このことから照射リグ-1の照射温度では格子間原子のみが移動できる。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の800K以下で形成されるループは格子間型転位ループであり、その性状は $1/30001$ および $1/3\langle 1100\rangle[1100]$ 型転位ループであるとStathopoulosらやHowittらは報告している[70,71]。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ およびMgOで見られる損傷組織はSi、Geで見られる損傷よ

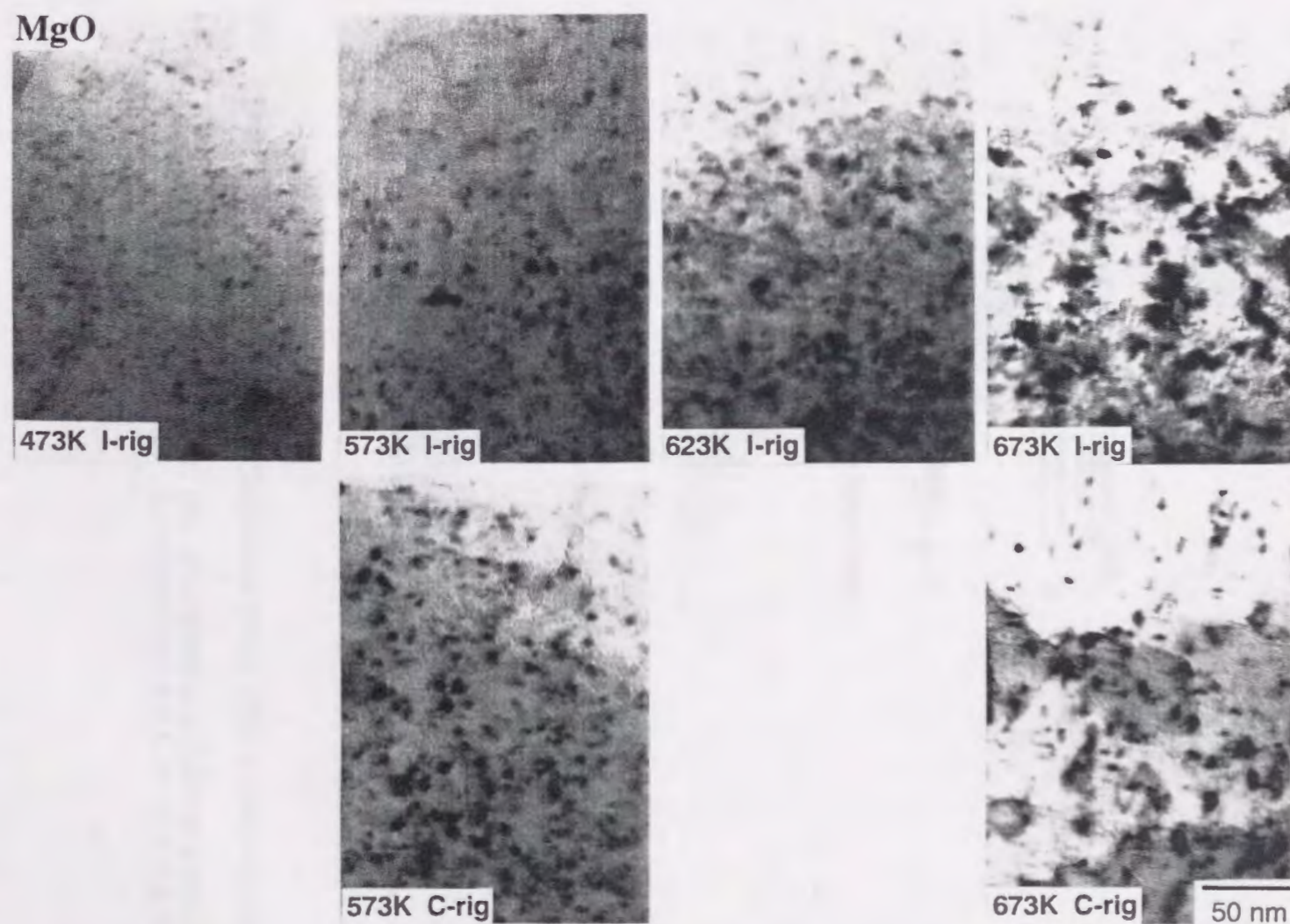


図2-21 改良型(I-rig)および従来型温度制御法(C-rig)により中性子照射したMgOの損傷組織の照射温度依存性。

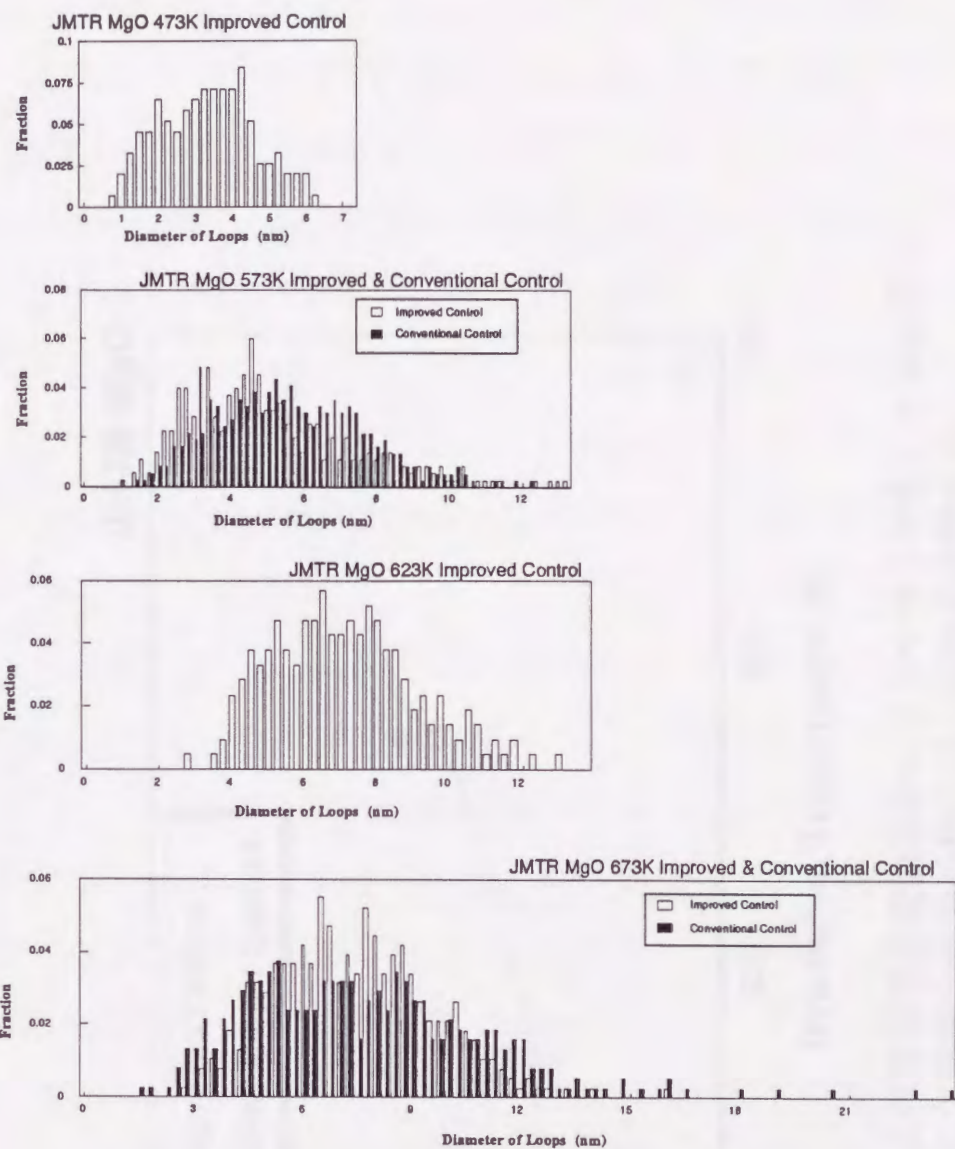


図2-22 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したMgO中に形成された欠陥集合体の直径分布。
 (A) 473K改良型温度制御、(B)、573K従来型および改良型温度制御、
 (C)623K改良型温度制御、および(D)673K従来型および改良型温度制御。

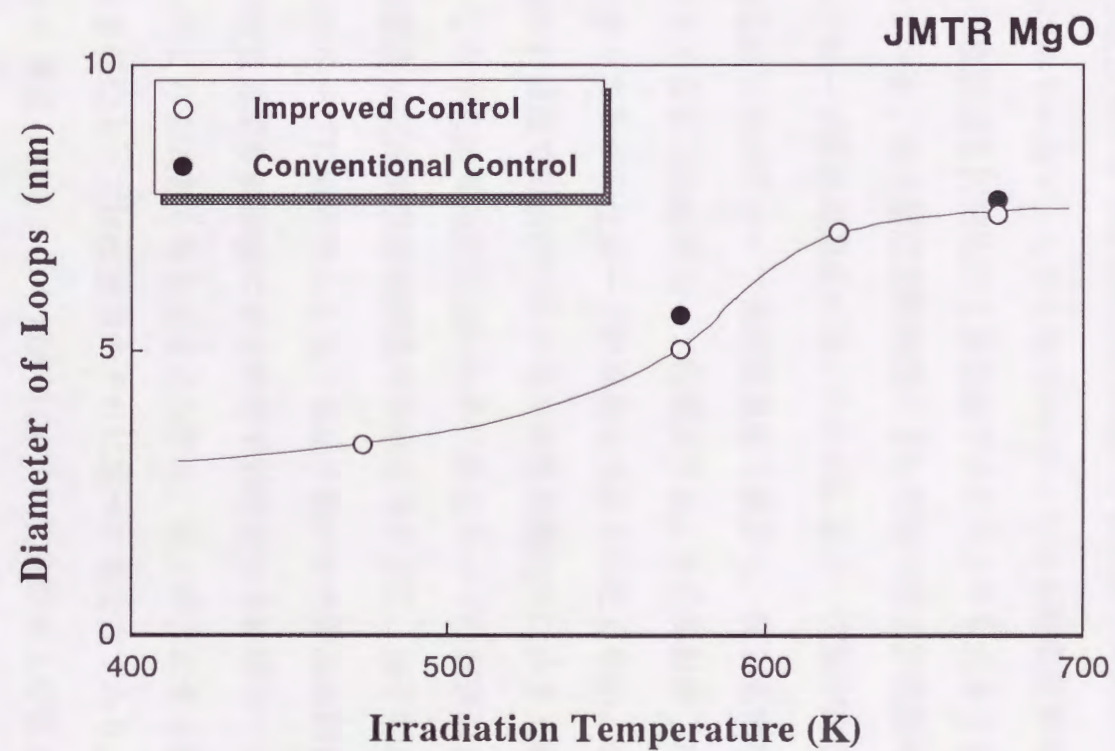


図2-23 改良型および従来型温度制御法により中性子照射したMgO中に形成された欠陥集合体の平均直径の照射温度依存性。

りもはるかに高密度である。これは α - Al_2O_3 および MgO 中での核形成速度が非常に速いためであると考えられる。 α - Al_2O_3 において照射温度の上昇に伴い転位ループ密度が減少する。これは照射温度の上昇により核形成速度が小さくなるためであると考えられる。一方照射温度の上昇とともに転位ループの直径は増加する。これは照射温度の上昇により成長速度が大きくなるためであると考えられる。この核形成速度と成長速度の温度依存性から α - Al_2O_3 の改良型および従来型温度制御法による照射での欠陥集合体の違いについて考える。573Kにおいて改良型および従来型温度制御による照射での転位ループの密度および直径には大きな差はみられない。しかし673Kにおいて従来型温度制御による照射での転位ループ数密度は改良型温度制御法による照射でのそれよりも大きくなり、転位ループの直径は小さくなっている。従来型温度制御法による照射で原子炉起動時の温度過渡期において α - Al_2O_3 の転位ループ核形成速度が速いために転位ループ核が高密度に形成される。その後所定の照射温度においてループ核形成速度は減少し、核形成頻度は小さくなる。一方で成長速度は大きくなるため転位ループは成長する。また照射終了時の温度過渡期で核形成速度は再び大きくなるが転位ループの成長は大きくは生じない。改良型照射では照射開始時から所定の照射温度で照射が行われるため核形成速度は小さく転位ループ数密度は大きくない。しかしながら成長速度は速いために転位ループの直径は大きくなる。このとき転位ループの数密度が従来型温度制御法のそれより小さく、格子間原子の易動度が大きいため、個々の転位ループに吸収される格子間原子数が従来型温度制御法のものより大きくなる。このため改良型温度制御法による照射で形成される転位ループの成長は従来型温度制御法によるものよりも大きくなると考えられる。以上のことから従来型温度制御による照射で形成される転位ループは改良型のそれに比べて高密度であり、転位ループの径は小さいものであると考えられる。この傾向はGeでの改良型および従来型温度制御法による照射での欠陥形成過程の違いとはほぼ同じである。

MgO では900K以下で形成される転位ループの性状は $1/2110$ 型の格子間型転位ループであり、 MgO の空孔の移動が始まる温度は900KからであるとKinoshitaらは報告している[32,33,40]。 MgO での改良型および従来型温度制御法による照射での転位ループの

平均直径に大きな変化が現われない。転位ループの直径の分布頻度を比較したとき、改良型および従来型温度制御法の違いがわずかに現われた。従来型温度制御法による照射で形成する転位ループの一部が改良型温度制御法による照射で形成するそれより大きく成長した。この大きく成長したループは、原子炉起動時に低温で核形成した転位ループが一定温度下での照射で大きく成長したものであると考えられる。この傾向はSiと同じものであるが、MgOの数密度についての情報が明らかでないため、傾向の一致があるかは確かでない。

高温での改良型および従来型温度制御法による照射をした多結晶 Al_2O_3 中での損傷組織には温度制御法による明確な差は現われなかった。1073Kでは格子間原子および空孔が顕著に易動できる温度領域であり、この様な点欠陥の易動度が大きい温度領域では温度履歴による違いが期待できる。しかしながら多結晶 Al_2O_3 は数 μ 程度の粒であるため表面へ逃げる点欠陥が、単結晶などのバルクと異なって多いものと考えられる。このため点欠陥の離合集散過程において、表面シンク強度が大きく影響を与え、結晶粒径による表面シンク強度によって欠陥集合体形成過程が支配されるものと考えられる。このため照射温度履歴効果が相対的に弱くなるため、際立って大きな温度制御法の違いが観察されなかったと考察される。この多結晶での温度履歴効果が観察されない理由についてはまだ十分ではないため、単結晶 Al_2O_3 での高温での改良型および従来型温度制御法による中性子照射での微細組織の変化について情報を得ることが必要である。

2-4-3 改良型および従来型温度制御法による $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の欠陥集合体の形成過程

定比性に近い $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と不定比性の $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ を改良型および従来型温度制御法で中性子照射し、それぞれの試料の各照射温度での典型的な弱ビーム暗視野像の例を図2-24および図2-25に示す。改良型温度制御法の場合には、623K以下の温度で照射した定比性に近い $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中には性状の同定ができない1nm以下の小さいコントラストが非常に高密度で形成されており、673K照射試料には直径10nm程度の転位ループに相当するコントラストが見られる。673Kで照射した試料中の転位ループについて性状解析した結果、バ-ガ-ズベクトル $1/6\langle 111 \rangle$ の格子間型転位ループが約60%、同じく $1/4\langle 110 \rangle$ の転位ループが約40%であった。一方、同じく改良型温度制御法で照射した不定比性 $\text{MgO} \cdot$

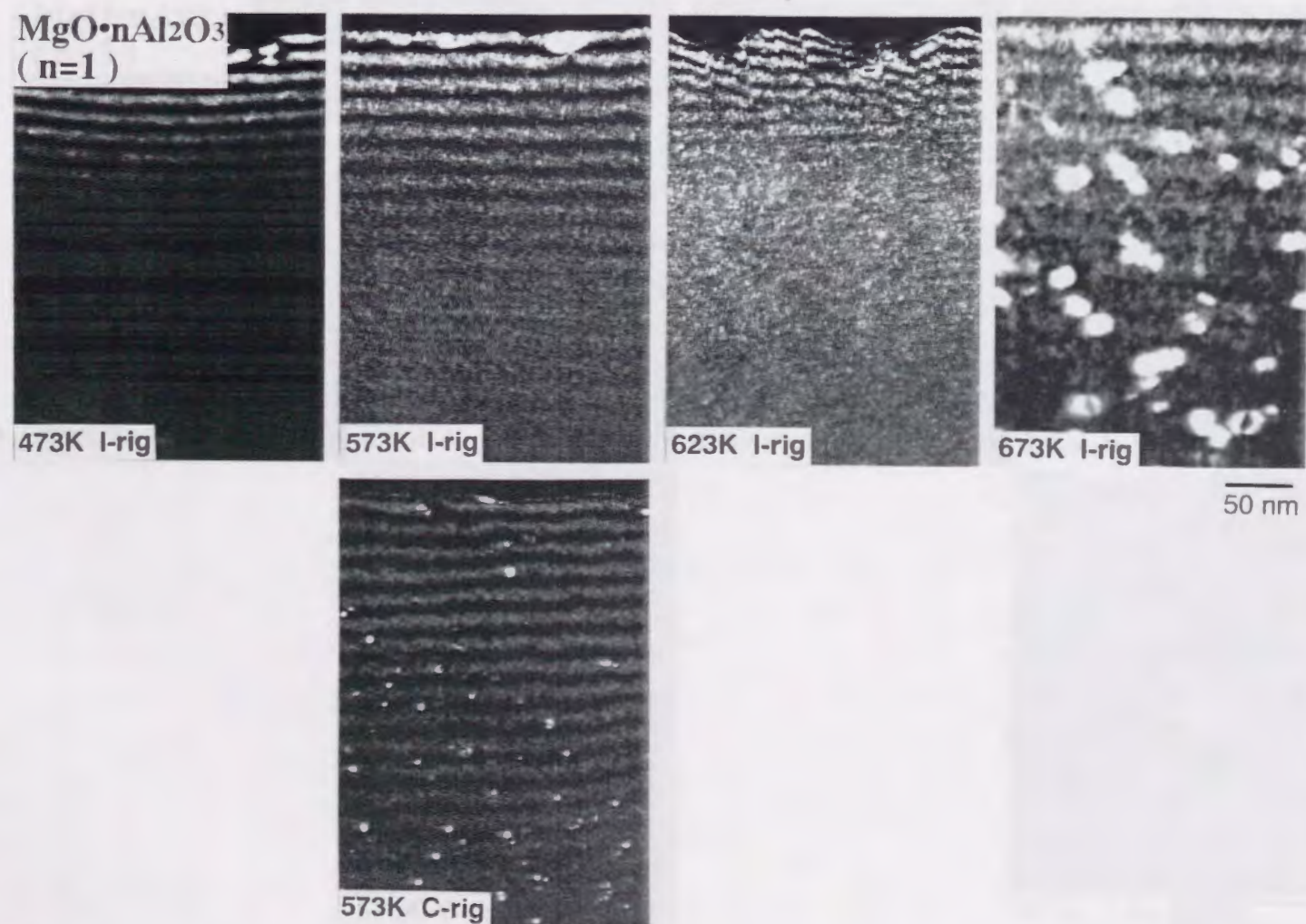


図2-24 改良型(I-rig)および従来型温度制御法(C-rig)により中性子照射した定比性に近い $\text{MgO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$ の損傷組織の照射温度依存性。

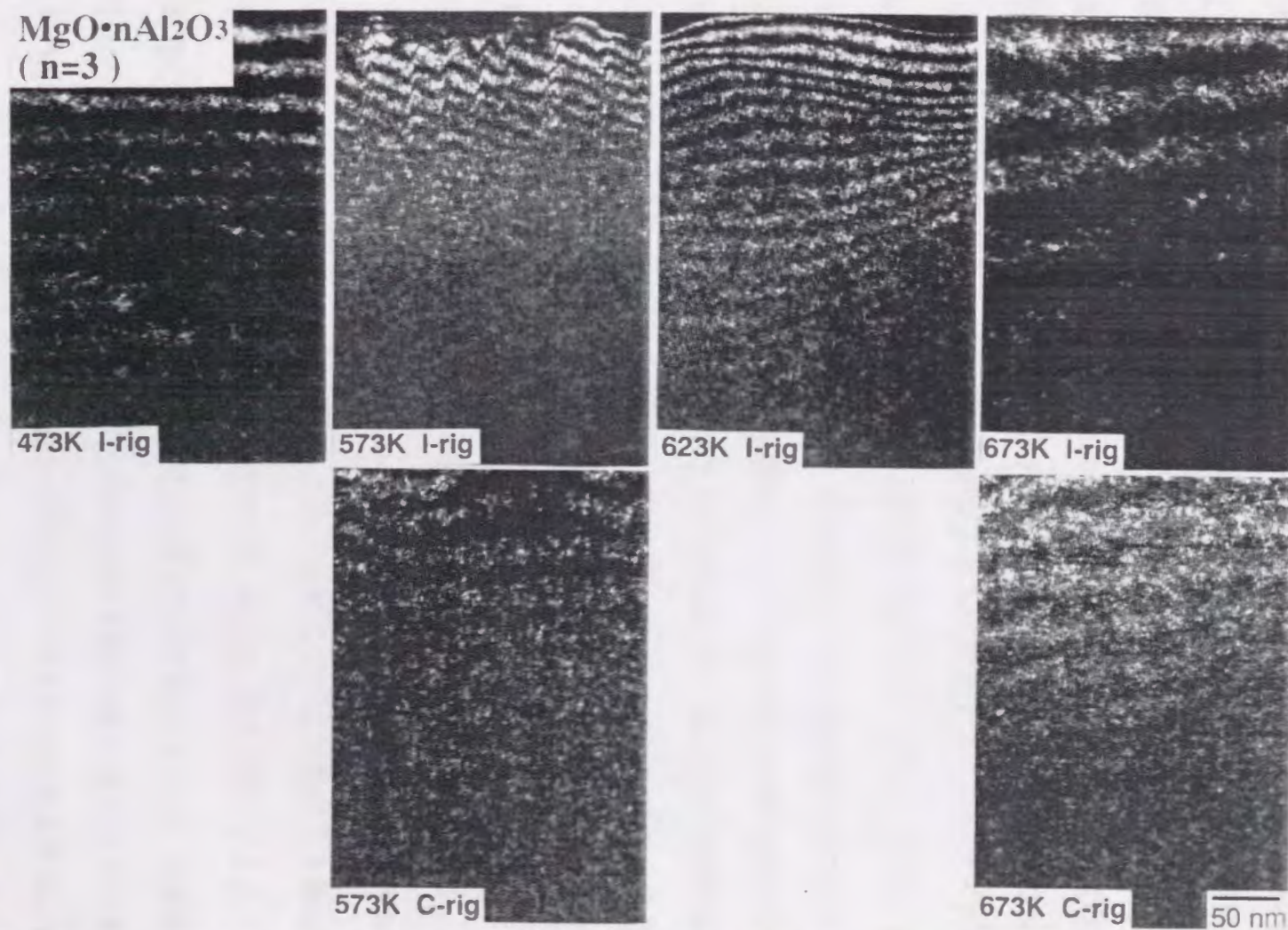


図2-25 改良型(I-rig)および従来型温度制御法(C-rig)により中性子照射した不定比性の $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の損傷組織の照射温度依存性。

$3\text{Al}_2\text{O}_3$ には同様な性状不明な直径1nm以下のコントラストが高密度に観察された。

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ に見られる直径1nm以下のコントラストの性状について情報を得るためにこれらのコントラストを示す $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ を東北大学金属材料研究所附属材料照射試験炉利用施設の透過電子顕微鏡JEM-4000FX-IIを用いて、室温で400keV電子照射を行い、照射によるコントラストの変化を観察した。典型的な例として623K改良型温度制御法による中性子照射 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の電子照射下での微細組織変化を図2-26に示す。電子照射照射を行うと試料の厚い領域でループ状コントラストが形成された。このループコントラストは回折像から析出物ではなく転位ループであることがわかった。したがって室温で格子間原子のみが移動することを考えれば、 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=1$ および $n=3$)で観察された1nm以下の小さなコントラストの内、400keV電子照射で成長するコントラストは格子間原子型の転位ループに相当する。このため高密度の1nm以下の小さなコントラストは格子間型転位ループの核であると考えられる。一方電子照射中に試料の薄い領域で小さなコントラストが消滅していることも肉眼で確認されたが、写真上にはその消滅過程が鮮明に現れていない。このコントラストの消滅過程から1nm以下のコントラストは電子照射によって分解される不安定な格子間型転位ループかあるいは格子間原子との再結合によって消滅する空孔型集合体であるとも考えられる。しかし、1nm以下のコントラストの成因についてはさらに実験的な研究を必要とする。

不定比性の $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ では転位ループはJMTR中性子照射では観察されなかった。この不定比性 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ での転位ループ形成抑制には不定比性による構造空孔が関与していると推察される。 MgAl_2O_4 の定比性のスピネルは、図2-27に示すように、酸素イオンが面心立方構造をとり、その四面体侵入位置の1/8をMgイオンが、八面体侵入位置の1/2をAlイオンが占める。図2-27の下図では001方向の8枚の面でのアニオンおよびカチオンの配列について示している。 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の不定比性スピネルでは、 n が増加するに従い、四面体侵入位置にAlイオンが配列し、Mgイオンの不足分は空孔としてスピネル構造に存在するようになる。このスピネル中の構造空孔の存在はスピネルの電気的中性条件から要請されるものである。不定比性のスピネル構造における構成原子数と構造空孔が

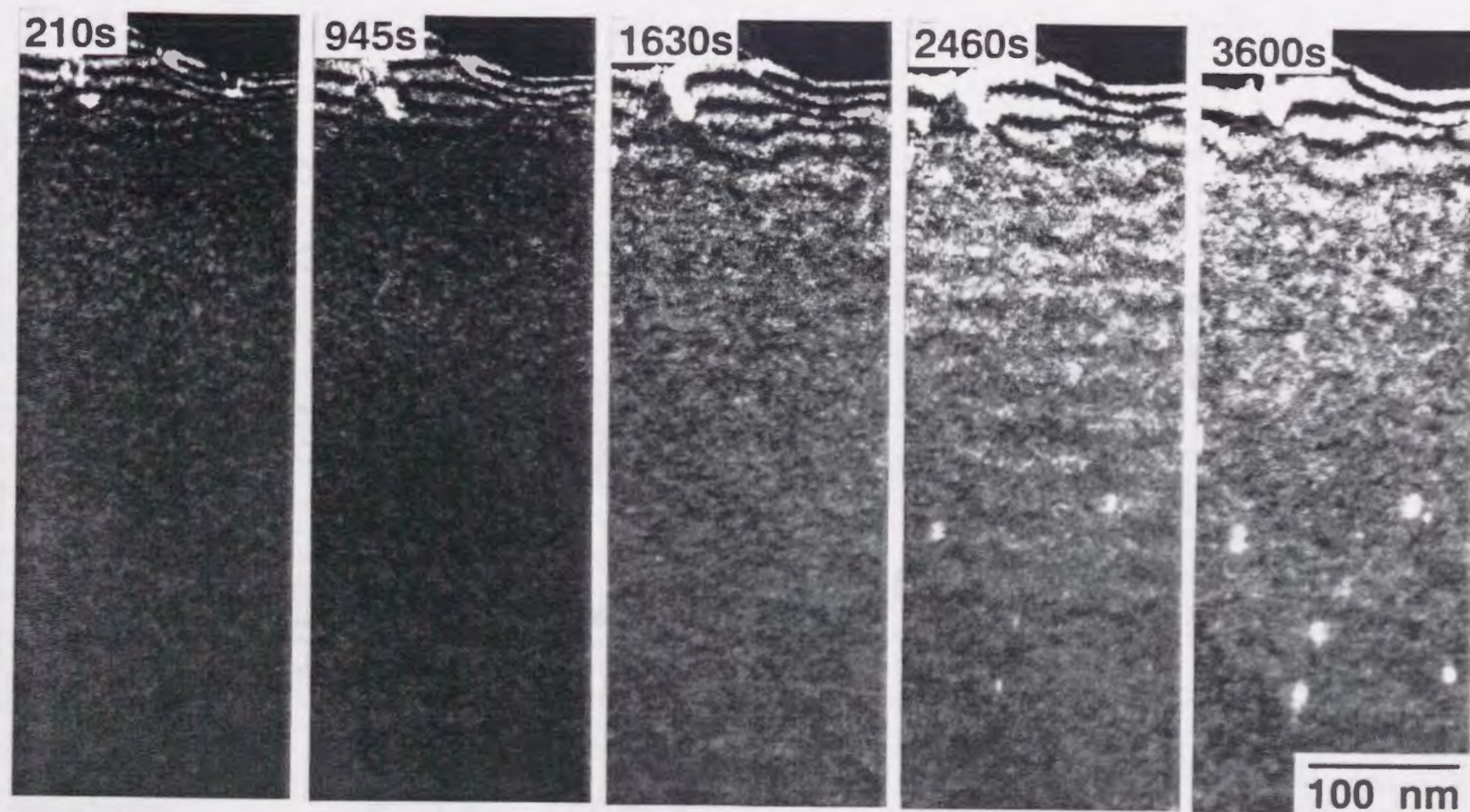
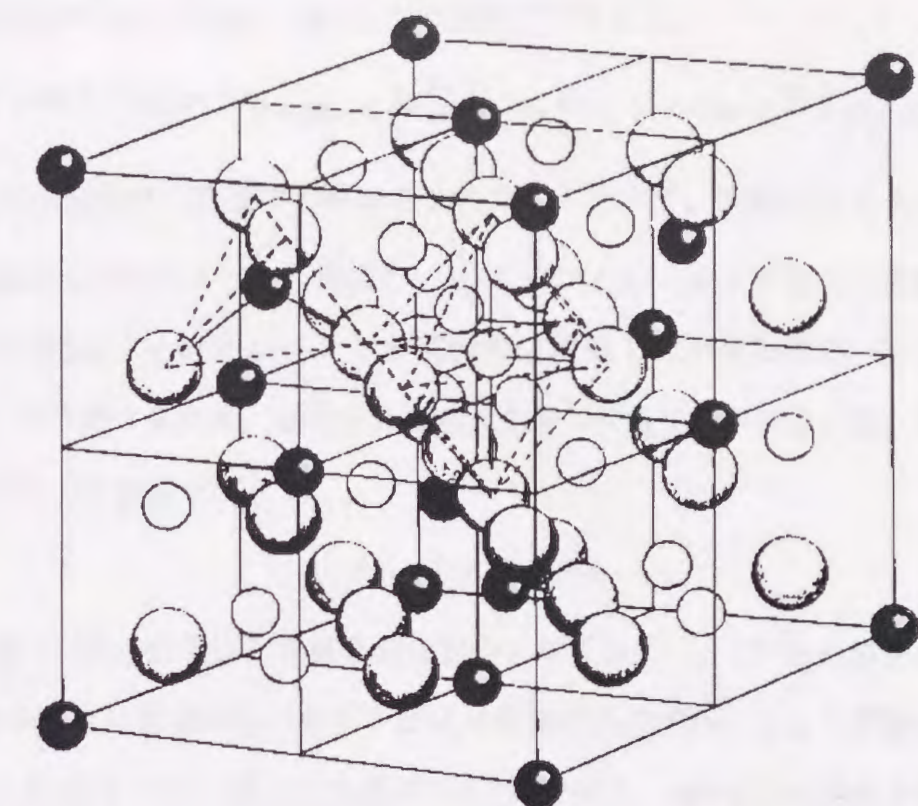
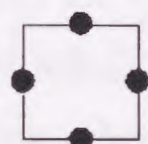


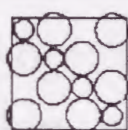
図2-26 中性子照射した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の、室温での400keV電子照射下での微細組織変化。
中性子照射は623K、 $0.9 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ で行われ、電子照射は $1.5 \times 10^{23} \text{ e/m}^2\text{s}$ の
線量率で行われた。図中の数字は電子照射開始後の時間経過を示す。



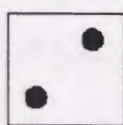
層の順序



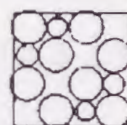
$1/2$



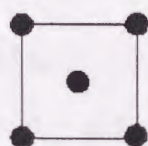
$5/8$



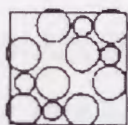
$3/4$



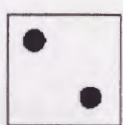
$7/8$



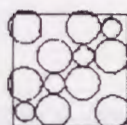
$Z = 0$



$1/8$



$1/4$



$3/8$

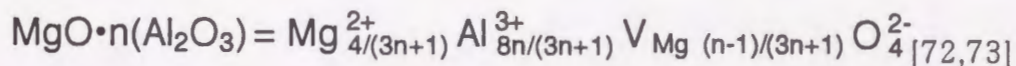
図2-27 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造

上図は $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶構造の俯瞰図。

図中の点線は四面体配位しているAカチオンと八面体配位しているBカチオンについて示している。カチオンの配列は Cu_2Mg 構造と同じである。スピネル構造ではアニオンは1個のAカチオンと3個のBカチオンによって囲まれる。

下図は001方向の8枚の面の原子配列について示している。

占めるMg格子位置数の比は、 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ では次式で示される。



ここで V_{Mg} は四面体侵入位置での構造空孔のサイトを示す。実際のスピネルにおいては通常の結晶構造を示す正スピネル構造と、MgイオンとAlイオンが完全に置換した逆スピネル構造およびMgイオンとAlイオンが部分的に置換した不規則構造 (Disordered spinel structure) が存在するため、構造空孔は八面体侵入位置にも形成される。構造空孔が単位胞中に占める原子数割合 $C_{\text{s.v.}}$ は、

$$C_{\text{s.v.}} = (n-1)/3\{3(n-1)+4\}$$

で与えられる。図2-28に構造空孔濃度と定比性からのずれ、 $(n-1)$ との関係を示す。図2-28からわかるように構造空孔はわずかな化学量論組成のずれによって多量に導入される。 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ のカチオン構造空孔濃度は6.7%と高く、JMTRでの中性子照射による一原子あたりのはじき出し回数(dpa)は約0.1dpaであることを考えると、照射によって導入される点欠陥数よりも高い構造空孔濃度を有している。照射によって導入される格子間原子はこの構造空孔によってその離合集散過程で再結合し、転位ループの形成までには至らない。このため不定比性 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ では転位ループ形成は抑制されることが考えられ、構造空孔は転位ループ形成抑制機構に重要な役割を与えると結論できる。

2-5 微細組織変化に及ぼす照射温度履歴効果

照射リグ-1での原子炉起動時および停止時の温度履歴による欠陥集合体の形成過程は各材料によって異なる。直径および数密度に大きく変化が現われたものはSi、Geおよび $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、大きく変化が現われなかったものはMgOおよび不定比性スピネル $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ である。この違いは各材料の欠陥集合体の核形成速度および成長速度の照射温度依存性によるものである。格子間型欠陥集合体の核形成速度および成長速度は格子間原子濃度とその易動度の積である有効易動度により決定され、また核形成速度はさらに欠陥集合体の結合力に依存する。ゆえに核形成速度 dC_L/dt は結合エネルギーを B ($B>0$) とする

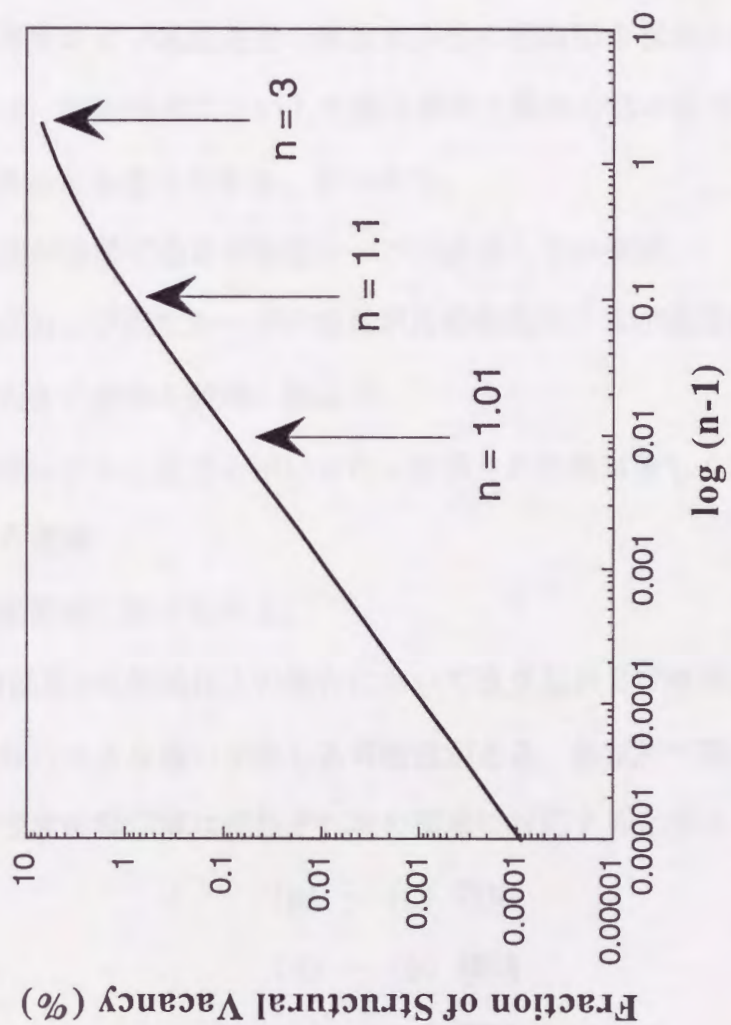


図2-28 $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル中の構造空孔濃度と化学量論組成 ($n=1$)からのずれを表わす $n-1$ との相関性。

と $\exp(B/kT)$ に比例し、格子間型転位ループ核を形成するための格子間原子の移動頻度 $\exp(-E_m^I/kT)$ に比例する。すなわち、

$$\frac{dC_L}{dT} = A \exp\left(\frac{B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m^I}{kT}\right)$$

が成り立ち、ある温度領域において核形成が顕著に生じることが示される。一方、格子間型転位ループの成長速度は $\exp(-E_m^I/kT)$ に比例し、照射温度の上昇と共に増加する。

しかしながら温度の上昇とともに空孔が動き出すため、格子間型欠陥集合体の空孔吸収放出機構が生じ、高温側では空孔の移動によって格子間型欠陥集合体の成長速度は小さくなる。この核形成速度および成長速度の温度依存性の概略図を図2-29に示す[25]。図2-29に見られるように、照射温度にたいして格子間型欠陥集合体の核形成・成長過程はいくつかの温度領域で異なると考えられる。すなわち、

- (A) 核形成が優勢であるが転位ループは成長しない領域、
- (B) 核形成および転位ループの成長が比較的進行するが温度変動によってその挙動が大きく変わる領域、および
- (C) 核形成はまれに生じるがいったん形成された核は著しく転位ループとして成長する領域

の3つの温度領域に分けられる。

従って照射温度がB領域以上の場合において改良型および従来型温度制御法による照射で欠陥形成過程に大きな違いが生じる可能性がある。各試料で得られた結果と比較すると、各試料での温度変動領域はそれぞれ次の領域に対応すると考えられる。

Si	:	(B) ~ (C) 領域
Ge	:	(A) ~ (B) 領域
α -Al ₂ O ₃	:	(A) ~ (B) 領域
MgO	:	(A) 領域
MgO · Al ₂ O ₃	:	(A) 領域
MgO · 3Al ₂ O ₃	:	(A) 領域以下の温度領域。

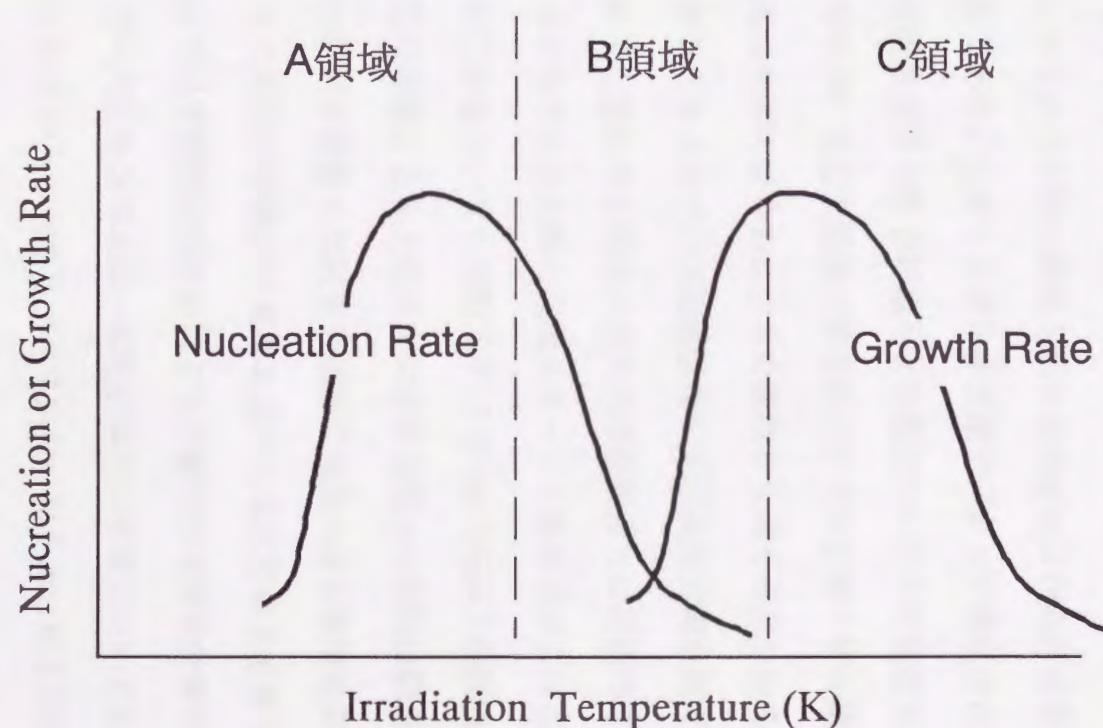


図2-29

照射によって形成される欠陥集合体の核形成速度および成長速度の温度依存性。

領域 (A) は、核形成が優勢であるが転位ループは成長しない領域を、

領域 (B) は、核形成および転位ループの成長が比較的進行するが
温度変動によってその挙動が大きく変わる領域を、

領域 (C) は、核形成はまれに生じるがいったん形成された核は著しく
転位ループとして成長する領域を示す。

以上のことから、核形成速度および成長速度が大きく変化するB領域を挟んで温度履歴が生じる場合において改良型および従来型温度制御法による照射で欠陥形成過程に違いが生じるといえる。このような核形成速度および成長速度の変化が著しい温度領域で照射中の温度変動が生じるときには欠陥集合体形成の温度依存性についての情報に量的な誤差を与えるものである。

核形成速度および成長速度は点欠陥の結合エネルギーおよび易動度によって決定される。このため点欠陥の挙動と核形成速度および成長速度の相関性について情報を得ることは重要である。しかしながら多種原子によって構成されるセラミックスでの点欠陥挙動は、各種構成原子の格子間原子と空孔についての易動度およびステージについて考えなければならない。また欠陥集合体形成にイオン結合や共有結合などの結合性が各セラミックスの欠陥集合体の結合力に大きな影響を及ぼす点についても考慮しなければならない。このためセラミックスでの欠陥集合体の形成過程は純金属でのそれより複雑となり、単純に格子間原子と空孔の2種類の点欠陥の易動度では説明できないと考えられる。本研究ではセラミックスでの点欠陥の回復ステージと核形成および成長速度の相関性については明らかにされていない。また照射リグ・1での673K以下の照射では格子間原子のみ移動するため、空孔の移動による欠陥集合体形成過程への影響は明らかでない。このことからセラミックスにおいて顕著な欠陥集合体形成過程の温度履歴効果を研究するためには酸化物セラミックスで空孔の移動が可能な高温での温度変動を必要とする。照射リグ・2を用いた改良型および従来型温度制御法による照射での欠陥集合体形成過程についての情報はセラミックスでの欠陥集合体形成への照射温度の影響について知見を得る上でますます重要性を増し、リグ・2からのセラミックス試料の取り出しおよび観察が早急に望まれる。

JMTR炉において従来型および改良型温度制御方法を用い、ほぼ同一の照射線束密度および線量で中性子照射した半導体を含む6種のセラミックスの微細組織変化を透過電子顕微鏡を用いて観察し、欠陥集合体の性状、サイズ分布および密度について情報を得た。これらの情報から以下のことが明らかとなった。

(1) 照射リグ-1を用いて改良型および従来型温度制御法により中性子照射したSiおよびGeにおいて、改良型温度制御法により照射したSiおよびGe中の欠陥集合体の密度は照射温度の上昇とともに減少し、平均直径は増加した。673Kでの従来型および改良型温度制御法による照射組織の差は、Siでは従来型温度制御法により欠陥集合体の成長が多く、Geでは逆に従来型温度制御法で欠陥集合体の密度が多い点に見られた。この差はSiでは従来型温度制御法での照射開始時の温度過渡期に核形成した転位ループが所定温度での照射時に大きく成長し、またGeでは照射終了時に形成された欠陥集合体の寄与による。このため従来型温度制御法による照射はSiおよびGe中の欠陥集合体形成の照射温度依存性の情報に量的な誤差を与える。

(2) SiやGeと同様な改良型温度制御法により照射した α - Al_2O_3 中の転位ループの密度は照射温度の上昇とともに減少し、平均直径は増加した。673Kでの従来型および改良型温度制御法による照射組織の差は、従来型温度制御法で転位ループの密度が多く、平均直径は小さい点に見られた。この差は従来型温度制御法での照射開始時および停止時の温度過渡期での高密度の転位ループの核形成により改良型温度制御法での転位ループ数密度よりも大きいものになったと考えられる。一方MgOにおいては改良型温度制御法による照射で転位ループの平均直径は増加した。MgOにおいては改良型および従来型温度制御法の違いによる平均直径および直径頻度の分布に大きな差は見られなかった。セラミックス用の照射リグ2で中性子照射した α - Al_2O_3 では照射リグ1では観察されなかったボイドが形成された。多結晶 α - Al_2O_3 では粒径の大きさによって転位ループの形成頻度が異なった。多結晶 α - Al_2O_3 において改良型および従来型温度制御法の違いは見られなかった。これは結晶粒径による表面シンク強度によって欠陥集合体形成過程が支配され照射温度の変動効

果が小さくなるため、温度制御法の違いが観察されなかったためと考えられる。

(3) 定比性に近い $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ において623Kまでの中性子照射では直径1nm程度の高濃度の性状不明の欠陥集合体が形成され、673Kでは転位ループが形成された。一方不定比性 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ では673Kでの照射によっても転位ループは形成されず、直径1nm程度の高濃度の性状不明の欠陥集合体が形成された。この性状不明の欠陥集合体に400keV電子照射を行ったところ、転位ループの形成が観察された。このため小さな欠陥集合体は $1/6\langle 111 \rangle$ 型転位ループ核である可能性が強い。不定比性 $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ において転位ループが形成されなかったことは不定比性によって生じる構造空孔が、照射によって形成される点欠陥の再結合を促進し転位ループの形成を抑制していると考えられる。

(4) 欠陥集合体の核形成速度および成長速度が大きく変化する領域を挟んで温度履歴が生じる場合において、改良型および従来型温度制御法による照射で欠陥形成過程に違いが生じる。核形成速度および成長速度の変化が著しい温度領域で原子炉の温度制御法での温度履歴が生じるときには欠陥集合体形成の温度依存性についての情報に量的な誤差を与えるものである。

セラミックスでの照射温度に対する欠陥集合体形成過程を明らかにするためにさらに高温での温度変動を必要とされ、高温用照射リグ-2を用いた改良型および従来型温度制御法による照射実験からの欠陥集合体形成の情報が重要となる。