研究論文

964. 中性子照射 AlN の機械的性質

金 昌 三*, 井関孝善*,
矢野豊彦**, 手塚光晴**

(1991 年 5 月 13 日 受理), (1991 年 7 月 24 日 再受理)

Mechanical Properties of Neutron-Irradiated AlN

By Chang-Sam KIM, Takayoshi ISEKI,
Toyohiko YANO and Mitsuharu TEZUKA

Pressureless-sintered AlN was neutron irradiated using fluences of 8.3×10^{22} , 2.4×10^{24} and 5.2×10^{24} n/m^2 ($E > 1.0 \text{ MeV}$) at 100, 470 and 785°C, respectively. Both Vickers hardness and fracture toughness of the specimens which showed the largest swelling, increased by 54 and 33 %, respectively. Post-irradiation annealing caused decreases in both hardness and fracture toughness. After annealing above 1,200°C, fracture toughness of the irradiated specimen was almost the same as that of the unirradiated specimen. However, bending strength and Young's modulus were not effected by the irradiation. The increases in hardness and fracture toughness due to the irradiation are mainly caused by point defects. Grain bridging, which is one of the toughening mechanisms, was observed on the wake of the cracks in the irradiated specimens.

KEYWORDS : *aluminum nitride, neutron irradiation, post-irradiation examination, radiation doses, hardness, fracture toughness, annealing, bending strength, elasticity, swelling*

I. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) はウルツ鉱型構造の難焼結性物質であるが、最近粉末作製法と焼結技術の進歩により、高純度で高密度な焼結体が常圧焼結法で商業的に生産されるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。この高純度の AlN は熱伝導率が高く、電気絶縁性に優れ、さらに機械的強度が高い等の優れた特徴を有している。そのため半導体用基板材料だけでなく、核融合炉の構成材としても利用できると期待されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

核融合炉の構成材として利用するためには照射前の機械的性質だけではなく、中性子照射後の性質をよく知る必要がある。今まで発表されている AlN の中性子照射損傷に関する報告では、高速中性子を 470°C で 2.4×10^{24} n/m^2 以上照射した試料には、微

小な格子間原子型転位ループが生じること⁽⁵⁾、照射により格子定数の増加と長さの膨脹が起こること⁽⁶⁾⁽⁷⁾、熱伝導率が大きく減少すること⁽⁷⁾などが知られている。このような格子欠陥の形成と格子定数の異方的な膨脹は機械的性質の変化の原因になる^{(7)~(10)}。

しかし、照射により発生する格子欠陥の機械的性質への影響を正確に知るためには、照射後だけでなく、照射により形成した格子欠陥の一部が消滅する焼鈍後の機械的性質も調べる必要がある。中性子照射により、試料に導入された欠陥と、これに関係す

* 東京工業大学工学部無機材料工学科 (Dept. of Inorg. Mater., Tokyo Inst. of Technol.)

** 東京工業大学原子炉工学研究所 (Res. Lab. for Nucl. Reactors, Tokyo Inst. of Technol.)

る機械的性質の変化が焼鈍により回復する過程を調べることは、核融合炉材料設計に必要となるデータを得るだけでなく、機械的性質の変化を起こした原因を知るのに役立つと考えられる。

本報では未照射と照射後の性質だけでなく、照射後の焼鈍による寸法、ビッカース硬さ、曲げ強度、弾性率と破壊靱性の回復過程を調べた結果について記述する。

II. 実験方法

1. 試料

実験に使用した試料は常圧焼結 AlN(徳山曹達製)で、純度は 99.5 % 以上である。焼結密度は 3.25 g/cm^3 で、これは理論密度の 99 % に相当する。試験片の寸法は $2 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ で、 $4 \times 25 \text{ mm}^2$ の 2 面を鏡面に研磨した。この試験片をキャプセルにに入れて日本原子力研究所の材料試験炉(JMTR)で中性子照射した。報告された速中性子の照射量は $8.3 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ ($E > 1.0 \text{ MeV}$, 以下同じ)(AN-1 と称す), $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ (AN-2) と $5.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ (AN-3) である。照射温度は同時に照射した SiC 温度モニタの焼鈍による寸法変化曲線から求めた結果、照射量の順に 100, 470, 785°C であった。照射後の試料の焼鈍は、真空中 ($1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) で $100 \sim 1,200^\circ\text{C}$ に 100°C ごとに、各焼鈍温度での保持時間を 1 h として行なった。

2. 測定方法

スエリング量は、10 本の試験片について、同一試験片の照射前後の試験片の長さをポイント型マイクロメータを用いて測定して得た(スエリング以外の照射効果の測定に用いた試験片は、同一ロットの製品であるが同一試験片ではない。)

硬さの測定は、鏡面に研磨された試料面にビッカース圧子を 5 kg の荷重で 10 個打ち、くぼみの 2 方向の対角線の長さを光学顕微鏡により測定し、その平均値を用いて計算した。圧子の保持時間は 15 s であった。

曲げ強度の測定は、信頼性を上げるために試験片の数を増やして行なった。しかしながら、照射試料の体積が限られているため、試験片の寸法は小さくして行なった。試験片数は、未照射試料で 20 本、照射試料で 10 本であった。曲げ強度は 3 点曲げ法によ

り、室温、大気中で測定した。試験片の寸法は $1 \times 2 \times 12 \text{ mm}^3$ であり、この試験片は $2 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ の試験片から切り出した。試験片の表面粗さ R_{max} は $3.5 \mu\text{m}$ であった。曲げ試験の支点間距離は 8 mm であり、試験片のひずみ速度は $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。

弾性率は、長さ 5 mm のひずみゲージを $2 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ の試験片の最大引張り応力部に張り付けて、3 点曲げにより室温で測定した。この時の支点間距離は 22 mm であり、クロスヘッド速度は 0.01 mm/min とした。試験片数は、未照射で 5 本、照射試料で 2 ~ 3 本であった。

破壊靱性は主に簡便な IF (Indentation Fracture) 法で測定した。また、一部の試験片においては、より信頼性の高い方法として開発された、試験片に鋭い予亀裂を導入して破壊靱性を測定する SEPB (Single Edge Precracked Beam) 法を並行して行ない、実験方法の差により生じる測定値の差を調べた。IF 法による測定は、ビッカース硬さ試験機を用いて 5 kg の荷重を 15 秒間加えた後、圧痕の対角線長さと亀裂長さを顕微鏡を用いて測定して求めた。計算に利用した式は JIS R 1607 (ファインセラミックスの破壊靱性試験方法) の式で、この式の中に含まれている弾性率は今回測定した値を使用した。

SEPB 法による測定では予亀裂を導入するため、試験片の中央にビッカース圧痕を 5 kg または 10 kg で 1 個打ち、溝の幅が 3 mm のアンピルを使い、長さ 1.1 ~ 1.4 mm (予亀裂の長さ) と試験片幅の比が 0.28 ~ 0.35) の予亀裂を入れた後、支点間距離 16 mm の 3 点曲げにより測定した。予亀裂長さの測定は、試験片を折った後、破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から、試験片の厚さ方向に 4 分割する 3 本の線上での値を平均して求めた。試験片数は、未照射試料で 10 本、照射試料で 4 本であった。

また、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微構造観察を行ない、機械的性質の変化と微構造変化との相関関係を調べた。TEM 試料の作製方法および観察方法は既報⁽⁵⁾ と同様である。

III. 結果および考察

1. 照射による格子欠陥の形成およびスエリング

おのおのの試験片の照射による長さ変化を Fig. 1 に示す。スエリングが最も大きいのは AN-2 で、AN

Fig. 1 Effects of neutron irradiation on linear dimensional change

-3より照射量は少ないが照射温度が低いものである。温度が高くなると、照射により形成された格子間原子あるいは原子空孔が移動しやすく、照射中に再結合して消滅する頻度が高くなるため、スエリングが小さくなると考えられる。

未照射およびAN-2試料の焼鈍前後の高分解能TEM写真をPhoto. 1に示す。照射量が少ないAN-1では観察されなかった転位ループが、照射量が多いAN-2には焼鈍前後いずれの試料でも観察されている。AN-3でもAN-2と同じく焼鈍前後の試料で転位ループが観察された。照射により形成されたこれらの転位ループは格子間原子型であった⁽⁵⁾。

Photo. 2は1,200°Cで焼鈍したAN-2の破断面の表面近くのSEM写真である。1,000°C以下での焼鈍では観察されなかった1 μm 程度の薄い層が表面に生じていた。この表面層はAlNの酸化により生じた Al_2O_3 ⁽¹¹⁾と思われる。1,100°C以上での焼鈍により、AlNの酸化が

$AlN(s) + 3/4O_2(g) = 1/2Al_2O_3(s) + 1/2N_2(g)$ により起こると、酸化に伴い僅かな体積膨張が起こる。しかし、モル当たりの体積膨張は約1.4%で、しかも酸化層の厚さが1 μm 程度であるため、試験片長さへの影響は測定精度以下と考えた。

焼鈍による長さの回復過程をFig. 2に示す。1,200°Cまでの焼鈍の結果、長さが回復していることがわかる。転位ループが認められないAN-1試験片では、照射温度とほぼ同じ100°C付近から回復が始まり、温度に対してほぼ直線的に回復が進んでいた。またAN-1は転位ループが存在している試料とは異なり、1,100°C以上の焼鈍により、ほとんど照射前

Photo. 1 High-resolution $[11\bar{2}0]$ lattice image: (A) unirradiated, (B) irradiated ($2.4 \times 10^{24} n/m^2$) and (C) annealed at 1,200°C for (B).

Arrows indicate interstitial loops.

の寸法まで回復した。寸法の回復は格子欠陥が消滅することを反映していると考えられるため、AN-1は1,100°C以上での焼鈍により原子空孔と格子間原子が再結合し、格子欠陥がほぼ完全に消滅したと考えられた。

一方、転位ループが存在している試料の場合、回復開始温度は照射温度よりかなり高く、AN-2で約

Photo. 2 SEM micrograph of fracture surface after annealing at 1,200°C. Surface layer is composed of bright, small particles.

Fig. 2 Linear dimensional changes as a function of annealing temperature

800°C, AN-3 で約 900°C であった。これは転位ループが存在している場合でも、照射温度と回復開始温度がよく一致する SiC とは異なる結果である⁽¹²⁾⁽¹³⁾。すなわち、AlN は SiC に比べて、照射により導入された格子間原子が転位ループを形成する前に複格子間原子や複原子空孔、または 3 つ以上の集合体(転位ループまで成長していない 2 つ以上の格子間原子または原子空孔の集合体を、以下クラスタと称す)の形で存在し易いと考えられ、このクラスタの存在が AlN において焼鈍による回復の開始温度を照射温度より高くすると考えられる。回復開始温度が照射温度より高くなる現象は、イオン結合性が強い酸化物でよく観察される⁽¹⁴⁾。AlN は SiC に比べイオン結合性の割合が大きいことから⁽¹⁵⁾、酸化物に類似した現象が現れたと考えられる。

2. 硬さの変化

照射によるビッカース硬さの変化を Fig. 3 に示す。ここで注目されることは、長さの膨脹が 0.11 % で点欠陥だけが存在すると思われる AN-1 の硬さが、未照射試料の値より約 40 % 増加したのに対して、長さの膨脹が 0.21 % と大きい、転位ループが存在する AN-2 では、硬さの増加は 50 % 程度にとどまっていることである。これは転位ループに比べ、点欠陥が照射後の硬さを増加させる効果が大いことを示している。

焼鈍による硬さの回復過程を Fig. 4 に示す。長さの回復の場合と同じく、AN-1 は照射温度である 100°C 付近から回復が始まり、AN-2 と AN-3 は 800~900°C から始まっている。このことは長さ変化に寄与する欠陥種と硬さ変化に寄与する欠陥種が同一であることを示している。

Fig. 3 Hardness as a function of linear dimensional change

Fig. 4 Hardness changes as a function of annealing temperature

焼鈍温度が1,100°C以上では、長さや硬さの回復程度がやや異なっていた。硬さは試料表面の変化に影響され易いことから、この不一致は高温での焼鈍により生じた酸化層が測定硬さに影響したためと考えられる。

3. 曲げ強度と弾性率の変化

微小試験片により測定した曲げ強度と弾性率をTable 1に示す。曲げ強度は照射前後においてほとんど変化がなかった。また、試験片の数が20本である未照射試料の曲げ強度測定結果から求めたワイブル係数は7.3で、この値は16本の3×4×40 mm³の大きさの未照射試験片から求めた値7.8とよく一致していた。前報⁽⁷⁾に示したように、この照射試料では寸法の変化以外に熱伝導率も大きく減少したことから、照射により多くの格子欠陥が形成されていると考えられる。しかし、結晶構造の変化や密度の低下、また微小亀裂の発生が報告されていないこと⁽⁷⁾、さらにPhoto. 3に示すように、照射前後において破

壊モードもほぼ同じく粒界破壊であったことが、曲げ強度変化がなかった原因であると考えられる。

Photo. 3 SEM micrographs of fracture surfaces; (A) unirradiated and (B) irradiated ($2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$). Transgranular fracture is not observed in (A), but a few is in (B). Arrow indicates the grains fractured transgranularly.

Table 1 Young's modulus, bending strength and fracture toughness of AlN

Specimen	Fluence ($E > 1.0 \text{ MeV}$) (n/m^2)	Annealing temperature (°C)	Young's modulus (GPa)	Bending strength (MPa)	Fracture toughness [†] ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
AN-0	Unirradiated	—	305	368 ± 49	2.1 (2.6)
AN-1	8.3×10^{22}	—	295	376 ± 50	2.6
		800	—	436 ± 35	—
		1,200	—	363 ± 36	2.2
AN-2	2.4×10^{24}	—	310	371 ± 27	2.8
		800	—	348 ± 40	2.4
		1,200	—	362 ± 47	2.2
AN-3	5.2×10^{24}	—	305	—	2.7 (3.2)
		800	300	—	2.4
		1,200	—	—	2.2

† Parenthesized values are the results obtained by SEPB method, while the others by IF method.

セラミックスの破壊強度は試験片の形状と大きさ、特に材料製造プロセス、または試験片加工中に生じる亀裂の大きさに影響を受けるため、平均値を求めるときには多くの試験片を使用して求めるのが好ましい。しかし照射試料では正確な強度測定に必要な十分な数の大きな試験片(例 3 × 4 × 40 mm³)を得ることが難しい。このような問題点を解決するため、試験片の寸法を小さくし、試験片の数を多くした今回の試みは、照射試料の強度を評価するに当たって有効な方法であると考えられる。

弾性率も照射前後において有意な変化は認められなかった。なお、今回の測定方法では、平均値 305 GPa を与えた 5 本の未照射試料の測定値の範囲は 283~337 GPa であった。

4. 破壊靱性の変化

SEPB 法は予亀裂の先端が鋭いため、正確な破壊靱性値を求められるほか、IF 法で受け易い試験片表面の残留応力や析出物の影響を受けない利点がある。IF 法と SEPB 法の 2 つの方法による測定結果

が Table 1 にまとめてある。測定法によって測定値に差はあったが、AN-3 の破壊靱性は、同じ方法で測定した未照射の値より、IF 法では 29 %, SEPB 法では 23 % 高かった。

IF 法により測定した破壊靱性値とスエリングの関係を図 5 に、破壊靱性値の焼鈍による回復過程を図 6 に示す。破壊靱性も硬さと同じく照射量に伴い増加するが、転位ループの形成が始まる $\sim 1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以上の照射量では、増加率はその以前に比べて低くなっている。

焼鈍による破壊靱性の回復開始温度は長さや硬さの場合よりかなり低く、格子間原子がほぼ消滅したと考えられる $1,200^\circ\text{C}$ までの焼鈍により、照射量の異なる各試料の破壊靱性値が未照射試料の値とほぼ同じ値まで回復した。破壊靱性の回復が、格子間原子と原子空孔の再結合が主に起こると考えられる低い温度から始まることと、転位ループと原子空孔は

Fig. 5 Fracture toughness as a function of linear dimensional change

Fig. 6 Fracture toughness changes as a function of annealing temperature

残っているが、格子間原子はほとんど消滅したと考えられる $1,200^\circ\text{C}$ までの焼鈍によりほぼ未照射試料の値まで回復したことから、破壊靱性は点欠陥、特に、格子間原子に大きく影響を受けていると考えられる。

破壊靱性を上げる機構は、大きくプロセスゾーンあるいはブリッジングゾーンを作るものに分けられる⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。プロセスゾーンを作る機構には相転移、マイクロクラック、双晶などがあり、ブリッジングゾーンを作るものには粒子分散強化、ファイバー/ウィスカー分散強化、グレインブリッジング (grain bridging) などがある。この中で今回照射された多結晶 AlN で最も起こり得る破壊靱性強化機構は、次の理由によりグレインブリッジングと考えられる。すなわち、AlN がほぼ完全な粒界破壊をすること (Photo.3) と、照射により a 軸と c 軸の膨脹率が異なる異方性膨脹をするため、粒界に残留応力が生じることである⁽⁷⁾。

また照射により導入される点欠陥や転位ループが作るひずみ場は、近接した格子欠陥のひずみ場と相互作用をするが、最終的に粒界で吸収されるからである。これらの特徴は粒界を弱化させる作用をするほか、局部的に残留応力 (圧縮応力) を発生させて破壊靱性の強化機構の一つであるグレインブリッジングを起こす原因となると考えられる。Photo.4 は、ビッカース圧子の角から発生した亀裂の SEM 写真である。未照射試料の亀裂は粒界に沿って連続的であるが、照射試料の亀裂には不連続なブリッジングがかなり起こっていることがわかる (矢印)。また、Photo.3 の破断面の SEM 写真にも、照射後の試料に亀裂のウェイクでブリッジングしていた粒が破壊したと考えられる粒内破壊が観察される (矢印)。

照射後の試料にバブルやマイクロクラックが発生しなかったことや、破壊モードが未照射試料と照射試料で大きな差がなかったことから、破壊源になる欠陥の大きさは、未照射と照射試料でほぼ同じ大きさであると考えられる。このような場合、照射試料の破壊靱性が上がったため、照射試料の曲げ強度も上がると期待された。しかしながら強度の変化がなかったことは、破壊靱性と強度測定時の試験片の状態が違うからであると考えられる。一般的に破壊靱性測定の場合は破壊源になる亀裂の長さが長いいため、応力拡大係数 K が臨界応力拡大係数 K_c に等しくなり、線形破壊力学の関係が成り立つが、本実験

Photo. 4 SEM micrographs of crack fronts : (A) unirradiated and (B) irradiated ($2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$). Crack bridging is indicated by arrows.

における強度試験の場合のように亀裂が小さい場合は、 $K=K_c$ の関係からはずれて線形力学的に予測した値より低い強度を示したと考えられる⁽¹⁸⁾。

IV. 結 論

常圧焼結 AlN に高速中性子を照射すると、格子欠陥が生じてスエリングが起こった。 $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以上の照射を受けた試料には格子間原子型転位ループが生じた。スエリング量は照射量だけでなく照射温度にも影響を受けると考えられ、 470°C で照射量が $2.4 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の試料の方が、 785°C で $5.2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射を受けた試料より大きかった。照射前後の硬さ、曲げ強度、弾性率と破壊靱性を調べた結果、曲げ強度と弾性率はほとんど変化しなかったが、硬さと破壊靱性はスエリング量にほぼ比例して増加した。また照射した試料を 100 から $1,200^\circ\text{C}$ まで等時焼鈍して上記の物性値の回復過程を調べた。曲げ強度と弾性率は熱処理により変化が認められなかったが、寸法、硬さおよび破壊靱性には回復現象が見られた。照射によりスエリングを起こさせる原因と硬さおよび破壊靱性を増加させる原因は、主に点欠陥であると推定された。特に、破壊靱性を増加させる機構は、格子間原子が作るひずみ場がグレインプリッジングを起し易くするからであると考えられた。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金一般研究(A)、(C)および徳山科学技術振興財団の援助を受けて行なった。ここに記して感謝をいたします。原子炉

照射では東北金属材料研究所附属材料試験炉利用施設のお世話になった。また、微小試験片による曲げ強度測定について、有益な助言を頂いた東北大学工学部阿部勝憲教授に厚くお礼申し上げます。

— 参考文献 —

- (1) KURAMOTO, N. : *Ceramics Jpn.*, **22**[1], 29 (1987).
- (2) KOMEYA, K., *et al.* : *Yogyo-Kyokai-Shi (J. Ceram. Soc. Jpn.)*, **89**[6], 330 (1981).
- (3) HEIDINGER, R., KONIGER, F. : *J. Nucl. Mater.*, **155**~**157**, 344 (1988).
- (4) NODA, T., *et al.* : *ibid.*, **155**~**157**, 581 (1988).
- (5) YANO, T., ISEKI, T. : *Phil. Mag. Lett.*, **62**[2], 83 (1990).
- (6) JEANNE, A., *et al.* : *"High Tech Ceramics"*, (Ed. VINCENZINI, P.), 2981 (1987), Elsevier, Amsterdam.
- (7) YANO, T., ISEKI, T. : *J. Nucl. Mater.*, **179**~**181**, 387 (1991).
- (8) PRICE, R. J., HOPKINS, G. R. : *ibid.*, **108**~**109**, 732 (1982).
- (9) CLINARD, F. W. Jr., *et al.* : *ibid.*, **133**~**134**, 701 (1985).
- (10) CORELLI, J. C., *et al.* : *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**[7], 529 (1983).
- (11) LAVRENKO, V. A., ALEXEEV, A. F. : *Ceram. Int.*, **9**[3], 80 (1983).
- (12) PRAVDYUK, N. F., *et al.* : *"Properties of Reactor Materials and the Effects of Radiation Damage"*, (Ed. LITTLER, D. J.), 57 (1962), Butter Worths, London.
- (13) YANO, T., *et al.* : *J. Nucl. Mater.*, **155**~**157**, 311 (1988).
- (14) WILKS, R. S. : *ibid.*, **26**, 137 (1968).
- (15) CORMACK, A. N. : *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[9], 1730 (1989).
- (16) EVANS, A. G. : *ibid.*, **73**[2], 187 (1990).
- (17) BECHER, P. F. : *ibid.*, **74**[2], 225 (1991).
- (18) TAKAHASHI, I., *et al.* : *Yogyo-Kyokai-Shi (J. Ceram. Soc. Jpn.)*, **93**[4], 186 (1985).