

2022 年度財団法人 JKA 研究補助事業
研究報告書

欠陥制御による耐照射性に優れる
セラミックス材料の開発補助事業
(2022M-222)

九州工業大学 工学部 マテリアル工学科 ナノ構造解析学研究室

石丸 学

2023 年 5 月 1 日

1 研究の概要

高レベル放射性廃棄物の処理用コンテナ材料としてのセラミックス固化体の可能性を検討するため、蛍石型類似構造を有する複合酸化物の照射挙動を調査した。放射性元素崩壊の際に発生する多量の放射線環境下における損傷を模擬するため、 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 系複合酸化物の化合物の一種である $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ に対して、高エネルギーイオン照射を行なった。照射試料の構造変化を X 線回折法および透過電子顕微鏡法により解析した。実験結果をモンテカルロシミュレーションの結果と比較することにより、損傷過程の詳細について検討を行なった。

2 研究の目的と背景

原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物を人類から長期間に渡って安全に隔離するため、地層処分が有力な候補となっている。この方法では、放射性廃液をガラス原料と混合して融解し、ステンレス容器、粘土などの人工バリアで囲った後に、天然バリアとして地下深くの安定した岩盤に閉じ込める。しかしながら、ガラス固化体の寿命は数百年～数千年程度であり、放射性元素崩壊の半減期(数万年～数億年)に較べるとかなり短い。放射性廃棄物を人類から長期間に渡って安全に隔離するには、新たなコンテナ材料の開発が急務である。

放射性元素崩壊の際には α 線、電子、中性子、核分裂片など種々の放射線が長期に渡って放出され、周囲の材料には格子間原子、空孔などの原子レベルの欠陥が導入される。欠陥の蓄積に伴い体積膨張(スエリング)やアモルファス化が誘発され、それに付随して発生したマイクロクラッキングなどにより材料強度が著しく劣化する。このため、照射環境下に曝されても、構造変化やそれに伴う材料劣化が起こらないことがコンテナ材料に対する1つの要求となっている。

欠陥は結晶粒界やポイドで消滅するため、ナノ結晶化やポーラス化による耐照射性材料の開発が試みられている。しかしながら、放射性崩壊に際して発生した多量の熱により結晶粒やポイドの粗大化が起こり、これらの組織は実操業への応用が難しい。2種類以上の酸化物を適当な組成比で混合したセラミックス($\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$)は複合酸化物と呼ばれる。陽イオンである A イオンと B イオンの価数が異なると、電気的中性条件を満たすために酸素空孔が導入される。酸素空孔は、照射時に導入された点欠陥(格子間原子や空孔)を吸収するため耐照射性の向上に寄与することが期待される。しかしながら、これまでの研究は多くの酸化物の組み合わせから、トライアンドエラーで材料探索が行われているのが現状である。このため照射誘起構造変化および照射欠陥の振る舞いに関する原子レベルの知見が求められている。

本研究では、蛍石型類似構造を有する複合酸化物の照射挙動を、回折結晶学的手法により明らかにすることを目的とした。

3 研究の遂行と成果

本研究は、Patel Maulik 博士(英国リバプール大学)、Gianguido Baldinozzi 博士(仏国国立科学研究センター)、Kurt E. Sickafus 博士(米国ロスアラモス国立研究所)との共同研究により推進した。共同研究者とは、電子メールや Zoom を用いて定期的にミーティングを行なった(図 1)。

δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 複合酸化物を焼結法により作製し、核分裂片による損傷過程を模擬するために高速重イオン(92 MeV Xe^{26+})照射を行なった。図 1 は、未照射および照射試料から得られた薄膜 X 線回折プロファイルである。X 線の入射角(ω)は(a) 1° と(b) 5° に設定している。弱い反射を強調するため、縦軸は対数スケールでプロットしている。照射前試料の X 線回折プロファイルでは、基本格子反射に加えて、酸素空孔の規則配列に起因する超格子反射が観察された。そのピーク位置は、図 1(b)の横軸に示す菱面体 δ 型構造のピーク位置と一致し、所望の構造が得られていることが確認された。

$1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 照射試料では、X 線の入射角度によらず、GIXRD プロファイルはほぼ同じである。 $3 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 照射試料では、 $\omega=5^\circ$ の GIXRD プロファイルでは超格子反射が明瞭に現れるが、 $\omega=1^\circ$ のプロファイルではその一部が消失している。これは、試料表面付近で構造変化が顕著であることを示唆している。照射量 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ では超格子反射が消失しており、規則相から不規則相への構造変化が起きていることがわかる。

δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ の高速重イオン照射による構造変化を調べるために、断面 TEM 観察を行なった。図 3 は、(a) 1×10^{13} 、(b) 3×10^{13} 、(c) $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ のイオン照射を施した試料の断面明視野像である。比較のため、図 3(d)に電子的阻止能(S_e)と核的阻止能(S_n)、およびそれらの比(S_e/S_n)も示している。図 3(a)では多結晶による回折コントラスト以外の目立った特徴

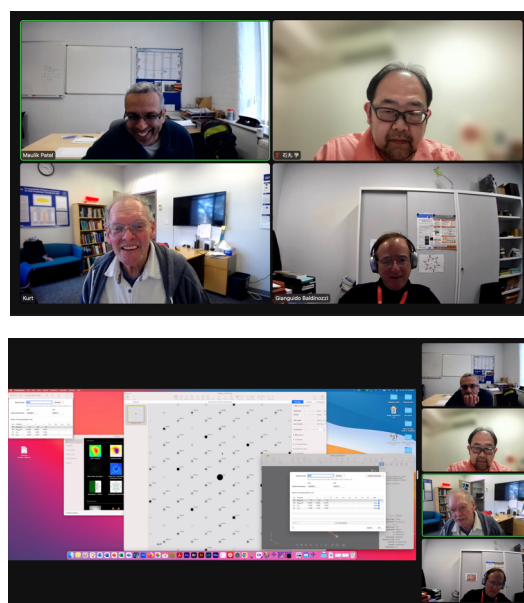


図 1. 研究協力者との研究打ち合わせの様子。

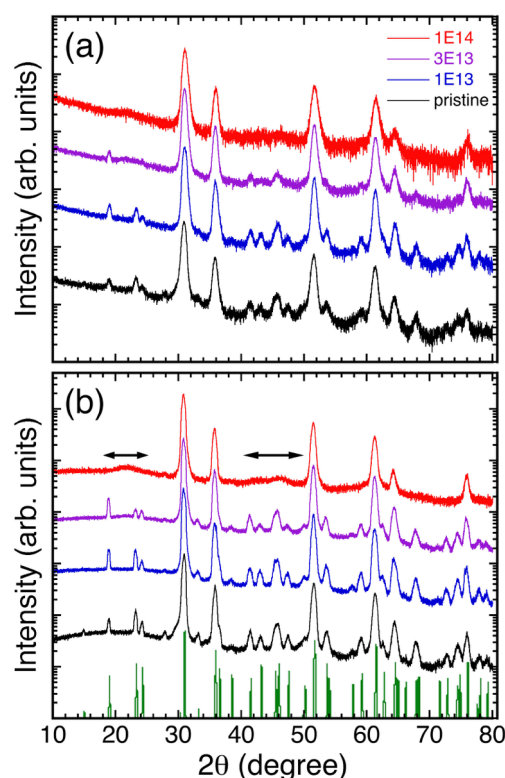


図 2. GIXRD 測定による照射誘起構造変化の調査。X 線の入射角は、(a) 1° および(b) 5° である。

は検出されないが、図 3(b)ではダメージ層が形成されていることがわかる。注目すべきは、図 3(c)の線で示すように、コントラストが $4.5 \mu\text{m}$ 付近で急激に変化していることである。これは、 δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ の表面から数 μm の深さに渡って顕著な構造変化が起きていることを示唆している。また、本研究の最大の照射量 ($1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) でも結晶性は維持され、非晶質化は起こらないことが確認された。照射環境下での構造変化は、「はじき出し」と「電離」の 2 つの効果によって引き起こされる。今回の照射条件では、 S_e は $4.5 \mu\text{m}$ で 10 keV/nm/ion となり(図 3(d))、 S_n の 20 倍程度の大きさであることから、ここで観測された表面の構造変化は、主に電離によって引き起こされたと考えられる。

$1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ で照射した試料の $4.5 \mu\text{m}$ 付近のコントラスト変化の原因を特定するために、電子線回折実験を行った。図 4 は、図 3(c)のコントラスト界面の(a)直上と(b)直下から得られた制限視野電子回折図形である。これらの回折図形は、図 3(c)に示すように、直径約 200 nm の電子線を用いて、同じ結晶粒から得られたものである。図 4(b)では、酸素空孔の規則配列に起因する超格子反射が消失している。一方、図 4(a)では超格子反射が見られるが、その位置は δ 型構造のものと一致しない。結晶構造を決定するために、運動論的近似に基づいて回折図形を計算した。その結果、図 4(b)の回折図形は螢石型構造の (011) 逆格子面に対応しており(図 4(b'))、 δ 型規則構造から螢石型不規則構造に変化していることが明らかとなった。一方、図 4(a)の回折図形はビクスビアイト型構造(C 希土構造)のシミュレーション結果(図 4(a'))と一致した。

図 5(a)は拡大した明視野像で、 $4.5 \mu\text{m}$ 付近のコントラスト界面が明瞭に観察される。ビクスビ

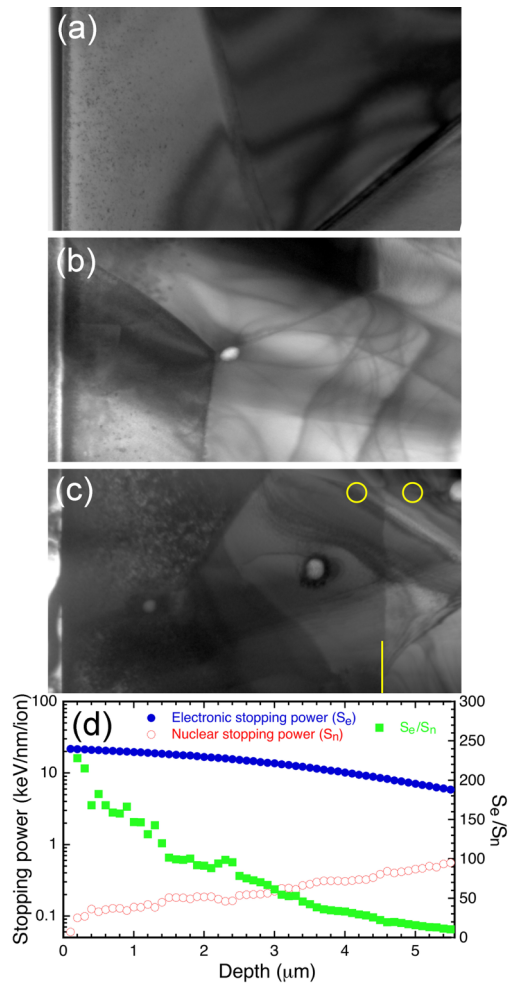


図 3. イオン照射 δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ の断面明視野像。照射量: (a) 1×10^{13} 、(b) 3×10^{13} 、(c) $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。(d)モンテカルロ法(SRIM)により求めた核阻止能(S_n)と電子阻止能(S_e)。

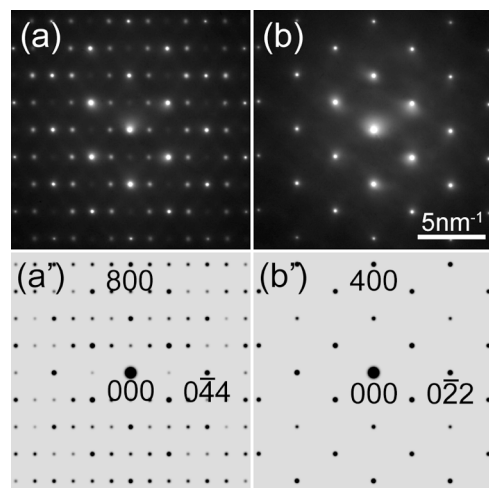


図 4. 図 3(c)のコントラスト境界の(a)直上および(b)直下から得られた電子回折図形。(a', b')実験結果に対応するシミュレーション結果。

アイト相の分布を調べるために、暗視野像を撮影した。図 5(b)の暗視野画像は、基本格子スポットを用いて撮影したものである。全体的に明るいコントラストを示し、この領域が単結晶であることを示している。一方、ビクスビアイト相による超格子反射を用いた暗視野像(図 5(c))では、界面直上の領域に輝点が見られる。これは、10nm 以下の大きさのビクスビアイトクラスターが蛍石型構造のマトリックス中に分散していることを示している。これに対して、界面直下は黒いコントラストを呈しており、不規則状態(蛍石型構造)になっていることが示唆される。

一般に照射により誘起される構造は、状態図の低温相から高温相への変化であり、 δ 型から蛍石型構造への変化はこれと一致する。これに対して、新たな規則相(ビクスビアイト)の出現はこれまで報告されている照射誘起構造変化では説明ができない現象である。今後はこの異常な構造変化を明らかにするため、研究を遂行する必要がある。

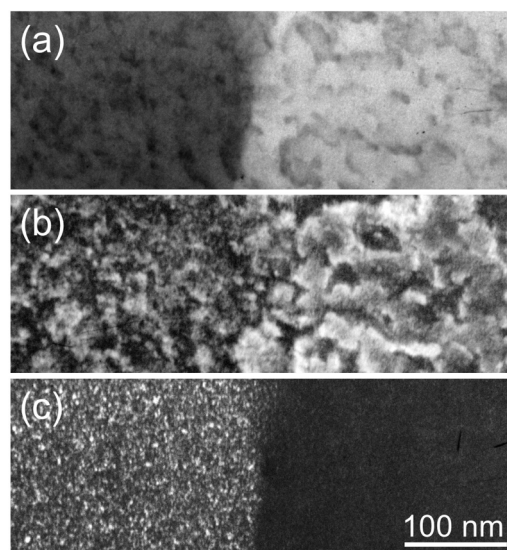


図 5. コントラスト界面付近から得られた拡大像。(a)明視野像、(b)基本格子反射による暗視野像、(c)ビクスビアイト型構造の超格子反射による暗視野像。

4 研究成果

原著論文

1. M. Iwasaki, Y. Kanazawa, D. Manago, P. Maulik, G. Baldinozzi, Kurt E. Sickafus, and M. Ishimaru, “Anomalous structural phase transformation in swift heavy ion-irradiated δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ ”, *Journal of Applied Physics* 132, 075901 (8 pages) (2022).

学会発表

国際会議

1. Y. Kanazawa, D. Manago, M. Iwasaki, M. K. Maulik, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, and M. Ishimaru, “Structural analysis of swift heavy ion irradiated complex oxides (Oral)”, 13th Polish–Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Ustroń, Poland (September 25–28, 2022).
2. M. Iwasaki, Y. Kanazawa, M. K. Maulik, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, and M. Ishimaru, “Anomalous phase transformation in swift heavy ion-irradiated δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (Poster)”, 26th International Conference on the Application of Accelerators in Research & Industry and 53rd Symposium of Northeastern Accelerator Personnel, Denton, Texas, USA (August 30–September 3, 2022).

国内会議

1. 泉 隆博、石丸 学、「希ガスイオン照射 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 系複合酸化物における構造変化の解析(口頭)」、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部令和 4 年度合同学術講演会、オンライン開催(2022.6.4)
2. 岩崎将成、金澤勇介、眞子大輝、石丸 学、「高速重イオン照射 $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ における構造変化の回折結晶学的手法による解析(口頭)」、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部令和 4 年度合同学術講演会、オンライン開催(2022.6.4)
3. 泉 隆博、石丸 学、「 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 系蛍石型類似構造における希ガスイオン照射誘起構造変化の解析(ポスター)」、日本金属学会 2022 年秋期講演大会、福岡工業大学(2022.9.20-23)
4. 岩崎将成、金澤勇介、石丸 学、「高速重イオン照射 $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ に出現する準安定相の解析(ポスター)」、日本金属学会 2022 年秋期講演大会、福岡工業大学(2022.9.20-23)
5. 泉 隆博、石丸 学、「Inert gas ion irradiation-induced structural changes of fluorite structural derivatives in $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system(ポスター)」、日本顕微鏡学会学際的顕微研究領域若手研究部会 2022 年度若手シンポジウム、京都大学宇治キャンパス(2022.10.11-12)
6. 岩崎将成、金澤勇介、石丸 学、「Anomalous structural changes in swift heavy ion-irradiated $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (ポスター)」、日本顕微鏡学会学際的顕微研究領域若手研究部会 2022 年度若手シンポジウム、京都大学宇治キャンパス(2022.10.11-12)

受賞

1. 岩崎将成、口頭発表優秀賞、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部令和 4 年度合同学術講演会(2022.6.4)
2. K. Kanazawa, Young Scientist Oral Presentation 2nd Award, 13th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Ustroń, Poland (September 25-28, 2022).