

2023 年度財団法人 JKA 研究補助事業
研究報告書

高エネルギー照射場における複合酸化物の
損傷過程と安定性補助事業
(2023M-310)

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

2024 年 5 月 1 日

1 研究の概要

セラミックスは、高レベル放射性廃棄物を処分するための固化体として注目されている。固化体には熱的安定性、化学的安定性に加え、照射環境下に曝されても劣化しない優れた耐照射性が求められる。耐照射性材料の開発にあたっては、照射損傷の蓄積に伴う構造変化及び回復過程に関する知見が必要不可欠である。本研究では、 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 系複合酸化物の化合物の一種である $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ に対してイオン照射を行い、照射誘起構造及びその安定性を X 線回折及び透過電子顕微鏡技術により解析した。

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の処分には、ガラスと混合して地中深くに埋める地層処分が検討されている。しかしながら、ガラスは熱力学的に不安定であり、固化体から放射性元素が溶け出すと地下水を通して我々の生活環境を脅かすことになる。このため、ガラス固化体に代わる新規コンテナ材料の開発が急務となっている。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、周囲の材料に原子レベルが導入される。欠陥の蓄積によりアモルファス化やスエリングが生じ、材料特性が著しく劣化するため、固化体には熱的安定性、化学的安定性に加えて、優れた耐照射性が求められる。このため放射線環境下での構造変化に関する知見は、耐照射性材料を開発する上で重要である。

「酸素欠損型蛍石類似構造」の放射線挙動は、二酸化ウランや二酸化ジルコニウムなどの蛍石型構造を持つ酸化物セラミックスが卓越した耐放射線性を示すことから、多くの研究者によって精力的に研究されている。パイロクロア ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$; A, B は金属種、O は酸素を表す) では陽イオンと酸素空孔が完全に規則配列しており、両副格子の長距離秩序に及ぼす放射線の影響を調べる上で興味深い研究対象である。 $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$ 化合物では、酸素空孔が長距離規則配列するのに対し、A および B カチオンは弱い短距離相関しか示さない、デルタ (δ) 型と呼ばれる構造を持つ。この相は優れた耐照射性を示すが、パイロクロアに比べると研究例は少ない。

我々は $\delta\text{-Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 及び $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ の照射誘起構造を透過電子顕微鏡法により調査し、状態図中に存在しないビクスピアイト相が損傷の蓄積に伴い形成されることを見出した [1,2]。しかしながら、他の研究者による電子顕微鏡観察では、この相の形成は報告されていない [3]。このため、ビクスピアイトの形成過程及び安定性の詳細は明らかでない。本研究では、 $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ にイオン照射を施した際に形成される準安定相の安定性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。

[1] M. Ishimaru et al., J. Appl. Phys. **102**, 063532 (2007).

[2] M. Iwasaki et al., J. Appl. Phys. **132**, 075901 (2022).

[3] M. Tang et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **268**, 3243 (2010).

3 研究の遂行と成果

本研究は、Maulik Patel 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(a,b)は、室温にてエネルギー92 MeV の Xe イオンを $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 照射した $\delta\text{-Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ の断面明視野像である。イオンの照射方向を左側にし、表面を $0 \mu\text{m}$ としている。電子顕微鏡用断面試料の作製にあたっては、室温(図 1(a))あるいは液体窒素温度(図 1(b))でイオンミリングを行なった。結晶粒による回折コントラストに加えて、表面から深さ(a) $4.5 \mu\text{m}$ と(b) $5.0 \mu\text{m}$ 付近に白線で示した様にコントラスト境界が存在する。この領域では電子的阻止能が核的阻止能の 20 倍程度であり、この境界は電離により誘起された構造変化が原因であると考えられる。図 1(c,e)は室温ミリング試料、(d,f)は低温ミリング試料から得られた電子回折図形で、コントラスト界面の(c,d)表面側及び(e,f)基板側から取得した。表面側の回折図形には強い基本格子反射に加え、酸素空孔の規則配列による弱いスポット状散漫散乱が存在する。解析の結果、これらの回折図形はビクスビアイト型構造のものと一致することが確認された。一方、基板側では蛍石型構造(図 1(e))及び δ 型構造(図 1(f))に相当する回折図形が得られ、イオンミリング時の温度により構造が変化していた。この違いには、試料作製時の温度上昇が影響している可能性がある。

ビクスビアイト相の熱的安定性を調べるため、イオン照射試料に大気中で熱処理を施した。図 2(a,b)は、 300°C で 2 時間熱処理した試料の表面付近から得られた電子回折図形で、同じ結晶粒から取得している。熱処理前はビクスビアイト相が存在している領域であるが、熱処理後は δ 型構造(図 2(a))と蛍石型構造(図 2(b))に一致する回折図形が得られ、ビクスビアイトは消失していることが明らかとなった。図 2(c)は、電子回折図形を撮影した領域から得られた明視野像である。矢印で示した所に結晶粒界が存在している。図 2(d)は、 δ 型構造の超格子反射を用いて結像した暗視野像で、明るい領域が δ 、暗い領域が蛍石型相

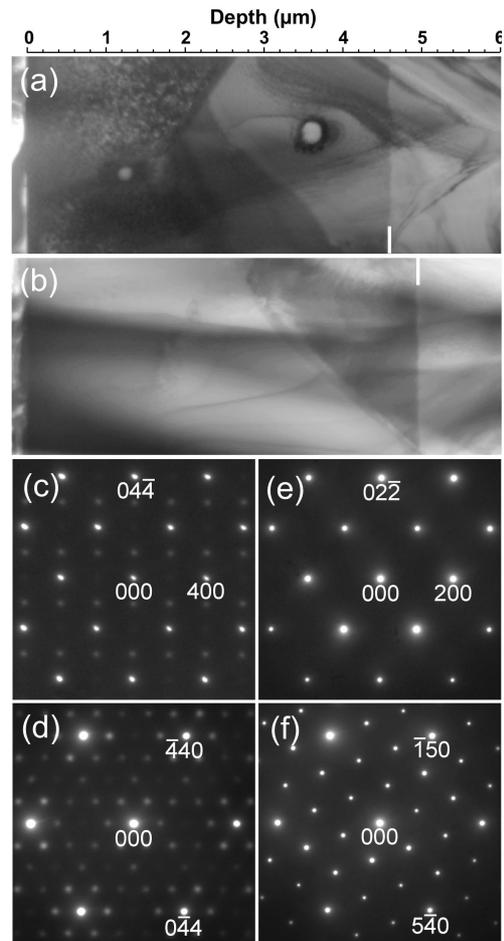


図 1. (a)室温及び(b)低温イオンミリングにより作製した断面試料の明視野像。深さ $4 \sim 5 \mu\text{m}$ にコントラスト境界が存在する。(c,e)室温及び(d,f)低温イオンミリング試料から得られた電子回折図形。(c,d)はコントラスト境界の表面側、(e,f)は基板側から取得した。

に相当する。 δ 相は結晶粒界から優先的に形成されており、一部の領域では δ 相の異常成長が起こっていることがわかる。

図3は、加熱ホルダーを用いて熱処理時の構造変化を「その場」観察した結果で、(a)室温、(b)180°Cx5分、(c)200°Cx5分、(d)200°Cx10分、(e)200°Cx15分の回折図形である。室温で得られた回折図形は、ビクスビアイト型構造の(103)逆格子面に相当する。回折図形は180°Cでは変化がないが、200°Cで熱処理を施すと新たな超格子反射が出現し、時間と共にその強度が大きくなる。図3(e)の回折図形では、ビクスビアイト構造による反射は消滅している。解析の結果、図3(e)は δ 型構造の2つのバリエーションの(1-12)回折図形が重なったものであることが明らかとなった。「その場」観察は電子顕微鏡内の真空中で行なっているのに対し、図2の熱処理は大気中で行った。雰囲気に関係なく、ビクスビアイト相が蛍石相や δ 相に変化することがわかった。このことは、今回の熱処理で観察された構造変化は、組成の変化によるものではなく、酸素空孔の再配列によるものであることを示唆している。

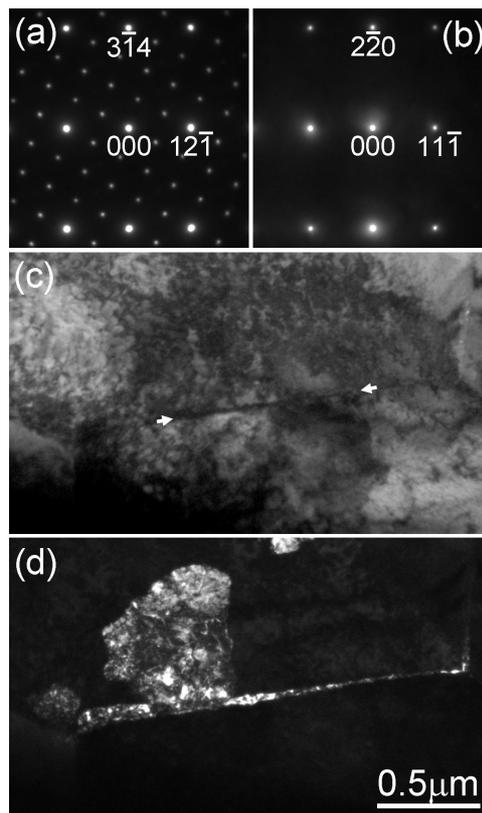


図2. (a,b)300°Cで2時間の熱処理を大気中で施した試料の電子回折図形。同じ結晶粒から取得した。熱処理試料の(c)明視野像と(d) δ 型構造の超格子反射を用いて結像した暗視野像。(c)の矢印は結晶粒界を示している。(d)の明るい領域は δ 相、暗い領域は蛍石型相に相当する。

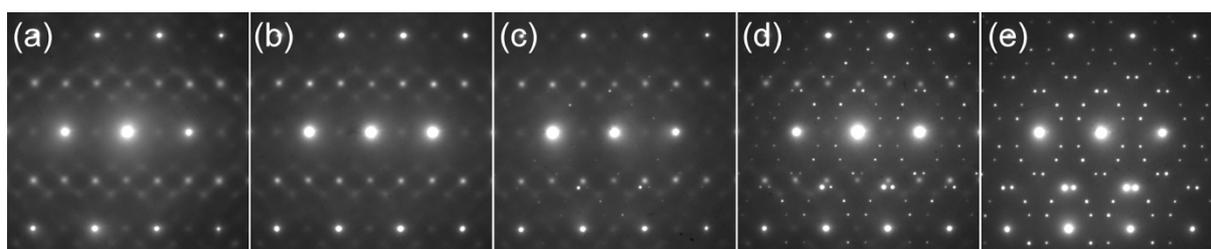


図3. 熱処理に伴う電子回折図形の変化の「その場」観察。(a)室温(熱処理前)、(b)180°Cx5分、(c)200°Cx5分、(d)200°Cx10分、(e)200°Cx15分熱処理。熱処理前は短範囲規則状態のビクスビアイトに起因したスポット状散漫散乱が存在する。熱処理に伴いビクスビアイトの反射は消滅し、 δ 型構造による超格子反射が出現する。

電子顕微鏡観察時には対象物は電子線に曝される。そこで、電子線照射下におけるビクスビアイト相の安定性を調査した。図4は、加速電圧200kVで観察した際の電子回折図形の変化を、「その場」観察した結果である。(a)の回折図形はビクスビアイト型構造の[111]入

射に相当し、これを照射時間 0 分とする。この状態に電子線照射を施すと、1 分以内に超格子反射が現れ、時間と共にその強度は大きくなる。図 4(d)の回折図形は、 δ 型構造の[001]入射に相当し、異なる 2 つのバリエントが重なったもので解釈できる。

電子線照射時の温度上昇は 20K 程度と見積もられ、ビクスビアイトが熱的に消滅する温度よりもかなり低い。電子線照射下での構造変化は、ノックオン効果と電子励起効果の 2 つの効果によって誘起される。前者は加速電圧を下げると抑制されるが、後者は顕著になる。電子線による構造変化のメカニズムを明らかにするために、加速電圧がビクスビアイトの安定性に及ぼす影響を調べた。加速電圧 E の電子が質量 M の原子に与える最大エネルギー T_m は、次式で求められる。

$$T_m = 2E(E + 2m_0c^2) / Mc^2$$

ここで、 m_0 は電子の静止質量、 c は光の速度である。 δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ の構成元素のノックオンエネルギーに関する報告はないが、セラミックスの典型的な閾変位エネルギーは 20–60eV の範囲である。200keV の電子は Sc 原子に 11.7eV、Hf 原子に 2.9eV、O 原子に 32.8eV のエネルギーを伝達することから、図 4 の照射条件では O 原子が他の原子よりもはるかに変位しやすいことが示唆される。閾変位エネルギーを 20eV とすると、130kV 以下の加速電圧ではノックオン効果は生じない。そこで、加速電圧 80kV で観察を行なったところ、構造変化は誘起されないことが確認された。このことから、電子線照射下でのビクスバイトから δ 相への相変態は、電子線励起によるものではなく、ノックオン効果によるものであることが示唆された。また、200keV の電子ビームはアニオンを優先的に変位させ、カチオンには大きな影響を与えない。このことは、今回観察された構造変化は陽イオンの再配列ではなく、ノックオン効果による酸素空孔の再配列により誘起されたことを示唆している。

従来の報告ではビクスバイト相が確認されていないが、これは(1)電子顕微鏡用試料作製時の温度上昇、(2)試料観察時の酸素原子のノックオンに伴う再配列が起因していることが、本研究より示唆された。

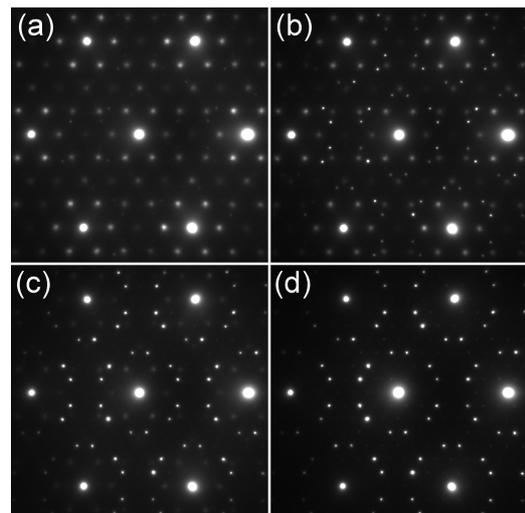


図4. 200keV 電子線照射下における制限視野電子線回折図形の時間変化。(a)を初期状態とし、照射時間は、(b)1分、(c)3分、(d)5分である。照射時間の増加とともにビクスバイトから δ 相への相変態が起こる。(d)の回折パターンは、 δ 型構造の異なるバリエントの(001)回折図形の重ね合わせである。

4 研究成果

原著論文

1. M. Iwasaki, P. Maulik, G. Baldinozzi, Kurt E. Sickafus, and M. Ishimaru, “Stability of ion-beam-induced bixbyite phase in δ -Sc₄Hf₃O₁₂ under heat treatments and electron beam irradiations”, *Journal of the European Ceramic Society* 44, 3131–3138 (2024).

学会発表

国際会議

1. M. Iwasaki, M. Ishimaru, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, “Structural changes of radiation-induced bixbyite phase in δ -Sc₄Hf₃O₁₂ by electron-beam irradiation and heat treatment (Poster)”, 21st International Conference on Radiation Effects on Insulators, Fukuoka, Japan (September 3–8, 2023).
2. M. Iwasaki, Y. Kanazawa, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, M. Ishimaru, “Stability of radiation-induced bixbyite phase in δ -Sc₄Hf₃O₁₂ (Oral)”, TMS Fall Meeting 2023 at Materials Science & Technology 2023 (MS&T23), Columbus, Ohio, USA (October 1–4, 2023).

国内会議

1. 岩崎将成、石丸 学、M. K. Patel、G. Baldinozzi、K. E. Sickafus、「イオン照射 δ -Sc₄Hf₃O₁₂ に生成した準安定規則相に及ぼす熱処理および電子線の影響(口頭)」、第 65 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、北九州(2023.12.9)

受賞

1. 岩崎将成、口頭発表優秀賞、第 65 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会(2023.12.9).