

補助事業番号 2023M-310

補助事業名 2023年度 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

補助事業者名 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

## 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 $\alpha$ 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( $\delta$ )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ビ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。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。このため、ビクスビ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。

### 3 研究内容

(<http://w3.matsc.kyutech.ac.jp/nanochara/images/research/2023m-310.pdf>)

#### (1) 複合酸化物の合成と照射実験

複合酸化物を作製し、keV級及びMeV級のエネルギーを有するイオンを照射した。

#### (2) 準安定相の構造解析と安定性の調査

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 $\delta$ 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、 $300^\circ\text{C}$ 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 $\delta$ 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、 $\delta$ 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 $\delta$ 、暗い領域が蛍石型相に相当する。

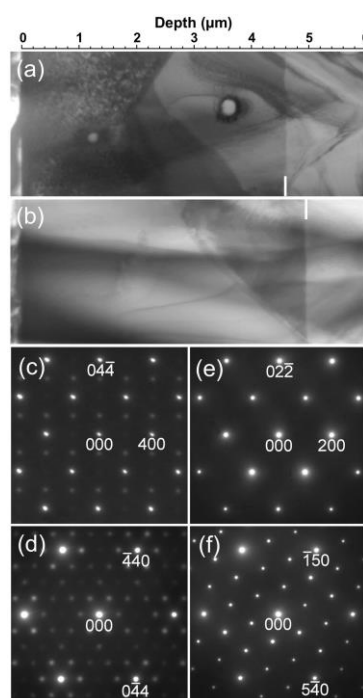


図1. 薄膜 X 線回折測定による照射誘起構造変化の調査。

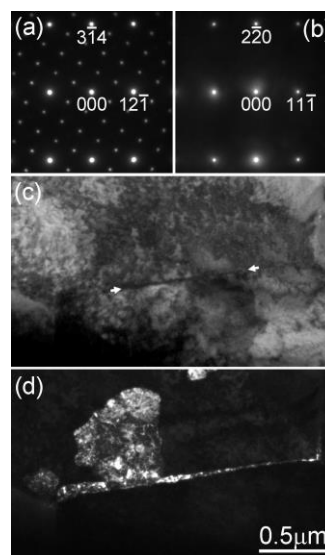


図2. (a,b) $300^\circ\text{C}$ で2時間の熱処理を大気中で施した試料の電子回折図形。熱処理試料の(c)明視野像と(d) $\delta$ 型構造の超格子反射を用いて結像した暗視野像。(c)の矢印は結晶粒界を示している。(d)の明るい領域は $\delta$ 相、暗い領域は蛍石型相に相当する。

域が蛍石型相に相当する。 $\delta$ 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 $\delta$ 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 $\delta$ 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、ビクスビイト相が蛍石相や $\delta$ 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。

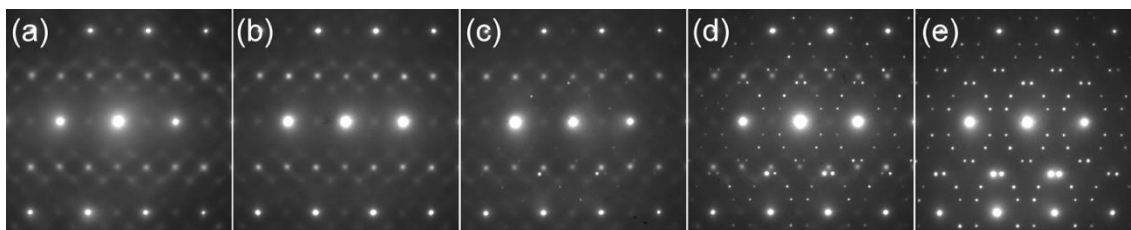


図3. 熱処理に伴う電子回折図形の変化の「その場」観察。(a)室温(熱処理前)、(b)180°Cx5分、(c)200°Cx5分、(d)200°Cx10分、(e)200°Cx15分熱処理。熱処理前は短範囲規則状態のビクスビイトに起因したスポット状散漫散乱が存在する。熱処理に伴いビクスビイトの反射は消滅し、 $\delta$ 型構造による超格子反射が出現する。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

高レベル放射性廃棄物の処理に用いられるガラス固化体は熱力学的に不安定であるため、より安全な固化体の開発が急務となっている。本研究ではガラス固化体の代替材料として結晶性複合酸化物が有効であることを示しており、安全・安心な地層処分技術の確立に寄与すると考えられる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

代表者は、長年にわたって照射場と材料の相互作用と材料創製に関する研究に従事している。特に耐照射性材料の開発にあたっては欧米の研究者と国際共同研究を推進している。本研究では、蛍石型類似構造の1つである $\delta$ 型構造を有する複合酸化物の損傷過程で出現する準安定相の安定性を調査したもので、本準安定相が従来の研究で見出されていない原因を明らかにした。準安定相は複合酸化物の耐照射性に影響を与える可能性があり、本研究で得られた知見は、耐照射性材料の開発指針を構築するのに寄与すると考えられる。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【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  $\delta$ -Sc<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>O<sub>12</sub> under heat treatments and electron beam irradiations”, Journal of the European Ceramic Society 44, 3131–3138 (2024).

#### 【学会発表】

##### ①国際会議

1. M. Iwasaki, M. Ishimaru, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, “Structural changes of radiation-induced bixbyite phase in  $\delta$ -Sc<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 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  $\delta$ -Sc<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Oral)”, TMS Fall Meeting 2023 at Materials Science & Technology 2023 (MS&T23), Columbus, Ohio, USA (October 1–4, 2023).

##### ②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  $\delta$ -Sc<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>O<sub>12</sub>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).

#### 7 補助事業に係る成果物

##### (1)補助事業により作成したもの

成果報告書(<http://w3.matsc.kyutech.ac.jp/nanochara/images/research/2023m-310.pdf>)

##### (2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

#### 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名：九州工業大学工学部

(キューシュウコウギョウダイガクコウガクブ)

住 所：〒804-8550

北九州市戸畑区仙水町1-1

担 当 者 教授 石丸 学(イシマル マナブ)

担 当 部 署：マテリアル工学科ナノ構造解析学研究室

(マテリアルコウガツカナノウゾウカイセキガクケンキュウシツ)

E - m a i l : [ishimaru@post.matsc.kyutech.ac.jp](mailto:ishimaru@post.matsc.kyutech.ac.jp)

U R L : <http://w3.matsc.kyutech.ac.jp/nanochara/>