

2023年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	複合酸化物における照射誘起構造変化の極微解析
重点課題	I－B（長寿命化と構造）
新規・継続	新規
研究代表者	イシマル マナブ
氏名	石丸 学
所属機関・ 部局・職名	九州工業大学大学院・工学研究院・物質工学研究系・教授

研究目的

原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物を地層処分するためのコンテナ材料には、ガラス固化体が用いられているが、その寿命は放射性元素の半減期に比べると圧倒的に短い。固化体には崩壊熱にも耐え得る熱的安定性、放射性成分が溶け出さない耐浸出性に加えて、多量の放射線に曝されても劣化しない耐照射性が求められる。セラミックス固化体は放射性元素を結晶中に固定することが出来るとともに、熱的安定性や耐浸出性にも優れる。一方、耐照射性に関しては構成元素により大きく変化するため、照射誘起構造変化に関する知見が求められている。本研究では、照射場におけるセラミックス固化体の損傷過程と安定性を明らかにし、高レベル放射性廃棄物処理用の長寿命コンテナ材料の開発を目指す。

実験内容と研究成果

δ -Sc₄Hf₃O₁₂ 焼結体に、92MeV の Xe イオンを室温にて照射した。得られた試料を機械研磨およびイオンミリング法、あるいは集束イオンビーム法により断面試料に加工し、透過電子顕微鏡により観察した。試料の観察には九州工業大学工学部に設置している電界放射型電子顕微鏡 JEOL JEM-3000F および九州工業大学機器分析センターの多目的電子顕微鏡 JEOL JEM-F200 を用いた。

図 1 は、(a)室温および(b)低温でイオンミリングにより作製した断面試料の明視野像である。いずれの試料も表面から 5 μ m 付近でコントラストが変化している。ただし、コントラスト境界の深さは前者の方が後者よりも浅くなっている。コントラスト変化の原因を明らかにするため、コントラスト境界の(c,d)直上（表面側）および(e,f)直下（基板側）から電子回折図形を撮影した。いずれの試料においても、表面側ではビクスバイイト型構造による電子回折図形が得られた。これに対してコントラスト境界直下（基板側）から得られた電子回折図形は、室温イオンミリング試料では蛍石型構造（図 1(e)）、低温イオンミリング試料では δ 型構造（図 1(f)）のものと一致していた。これより、コントラスト境界は照射により誘起された構造変化が原因であることが明らかとなった。イオンミリングの最中には温度上昇が生じるため、室温イオンミリング試料ではビクスバイイト型相が蛍石型相に変化したと考えられる。ビクスバイイト相の安定性を調べるため、加熱ホルダーを用いて「その場」観察を行った。その結果、ビクスバイイト相は 200 $^{\circ}$ C 付近で蛍石型あるいは δ 型相に変化することが確認された。

図 2 は、200kV の電子線照射下におけるビクスバイイト相の安定性を調べた結果である。(a)を初期状態（0 分）とし、そこから(b)1、(c)3、(d)5 分照射した時の電子回折図形である。初期状態では、ビクスバイイト構造の[001]入射に相当するスポット状の散漫散乱が存在するが、照射に伴い δ 型構造の超格子反射へと変化している。一方、原子のはじき出しが起こらない 80kV の照射では構造変化は生じなかった。このことは、酸素のはじき出しにより構造変化が生じていることを示唆している。

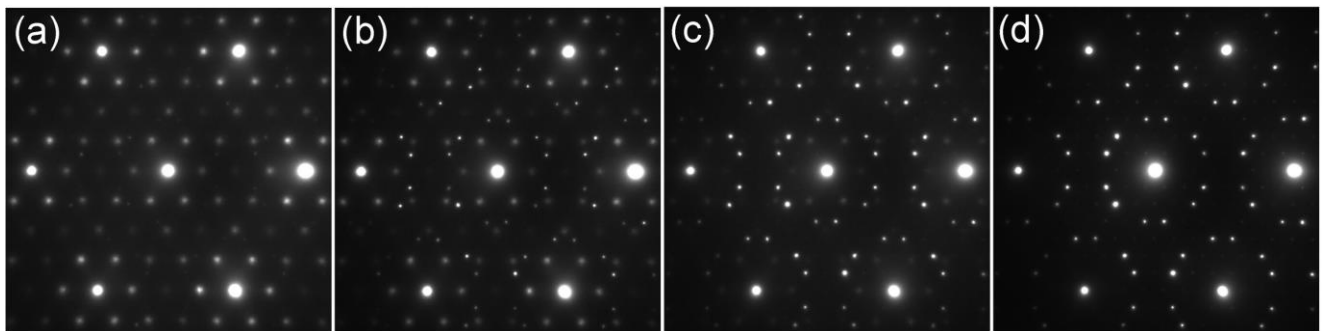


Fig. 2. 200kV の電子線照射下における構造変化。(a)0、(b)1、(c)3、(d)5 分照射後の電子回折図形。

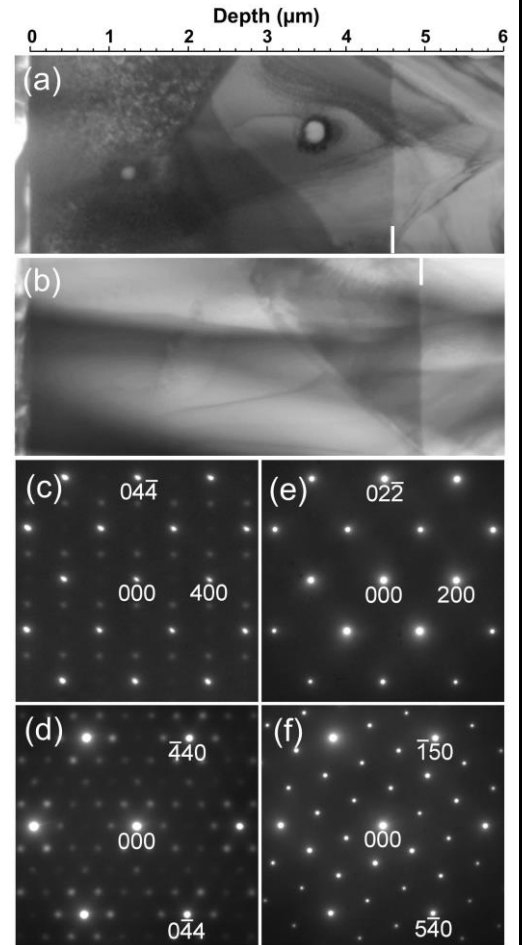


Fig. 1. (a,c,e)室温および(b,d,f)低温イオンミリング断面試料の透過電子顕微鏡観察結果。

研究成果の公表状況（論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

- [1] Stability of ion-beam-induced bixbyite phase in δ -Sc₄Hf₃O₁₂ under heat treatments and electron beam irradiations, M. Iwasaki, M. K. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, and M. Ishimaru, *Journal of the European Ceramic Society* 44, 3131-3138 (2024)
- [2] Structural changes of radiation-induced bixbyite phase in δ -Sc₄Hf₃O₁₂ by electron-beam irradiation and heat treatment (Poster), M. Iwasaki, M. Ishimaru, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, *21st International Conference on Radiation Effects on Insulators (September 3-8, 2023)*.
- [3] Stability of radiation-induced bixbyite phase in δ -Sc₄Hf₃O₁₂ (Oral), M. Iwasaki, Y. Kanazawa, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, M. Ishimaru, *TMS Fall Meeting 2023 at Materials Science & Technology 2023 (MS&T23), Columbus, Ohio, USA (October 1-4, 2023)*.
- [4] 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）、岩崎将成、石丸 学、M. K. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus、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)