

令和元年6月10日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06961

研究課題名(和文) 蛍石型酸化物中のイオントラック原子構造とその重畳に伴う微細組織発達

研究課題名(英文) Structure of ion tracks and microstructure development in fluorite-type ceramics

研究代表者

安田 和弘 (Kazuhiro, Yasuda)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80253491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は高密度電子励起によって誘起されるセラミックス中のイオントラック構造と微細組織発達過程を電子顕微鏡法，X線散乱/分光法ならびにラマン分光法により多角的に調べたものである。イオントラック構造ならびに蓄積過程が電子的阻止能値に依存し，かつセリアと安定化ジルコニアでは著しく異なることを見出すと共に，その蓄積過程をモデル化してイオントラック形成を支配するパラメータの定量評価に成功した。さらに，XAFS法による酸化物中の陽イオン不規則化過程の解析法，電子照射下「その場」カソードルミネッセンス法による点欠陥形成の評価など，セラミックス中の点欠陥挙動評価法の開発にも取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は電子励起損傷に対して優れた耐性を持つとされる蛍石型酸化物中のイオントラックの構造とその蓄積過程を種々の実験方法により詳細に調べ，微細組織発達過程に関する基礎的知見を与えた研究である。電子顕微鏡法では直接観察されない回復領域のサイズが電子的阻止能値や材料に依存することなどを定量的に示すと共に，セラミックス中の点欠陥挙動に関する新たな実験手法を提案した。本研究により得られた成果は，原子力材料の微細組織安定性や格子欠陥による新奇材料開発など資する基礎的知見を与える意義ある研究である。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the structure and accumulation of ion tracks in ceramic compounds, which is induced by high density electronic excitation. A variety of techniques, such as transmission and transmission scanning electron microscopy, X-ray scattering/spectroscopy and Raman spectroscopy. It was found that the structure as well as the accumulation process of ion track depend on the electronic stopping power. The accumulation process of ion tracks were successfully modeled to reveal that the size, formation efficiency and recovery region of ion tracks are significantly different between ceria and stabilized zirconia. Furthermore, we tried to develop experimental techniques to understand fundamental behavior of point defects in ceramics, including analytical method of cation disordering in oxides by XAFS and "in-situ" cathodoluminescence technique under high energy electron irradiation.

研究分野：原子力材料

キーワード：照射損傷 核燃料・核変換処理材料 照射損傷 蛍石構造酸化物 走査透過電子顕微鏡法 動的観察・計測 カソードルミネッセンス 電子励起損傷

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

安定化ジルコニア、二酸化セリウムおよび二酸化ウラン等に代表される蛍石型酸化物は、優れた耐照射損傷性を有することが知られており、次世代不活性燃料や放射性廃棄物/核変換処理材料の母相の候補となっている。これらの燃材料は、その使用環境において高速中性子、核分裂片、 α 線、電子など種々の放射線による照射損傷を高照射量まで被る環境に置かれるが、その使用期間において健全性を損なわずに安定に構造を保つことが要求される。これらの放射線の中で燃材料中に最も苛酷な照射損傷を付与するものは核分裂片である。この時、70~100 MeVの運動エネルギーを持つ核分裂片は、ほとんどのエネルギー損失を電子的阻止能によって失い、その値は20 keV/nmにも達する。このように核分裂片は高密度電子励起損傷を誘起し、イオン飛跡に沿った領域の原子配列を著しく乱し、イオントラックと呼ばれる柱状照射欠陥を形成する。

核分裂片による高密度電子励起損傷は、燃料・材料の微細組織発達過程に大きく影響を与えることが報告されている、イオントラック構造の原子レベルでの詳細な理解は不十分であった。また、核分裂片による電子励起損傷領域はその使用期間中に 10^4 回以上もの多数回の重畳となると評価されるが、リム組織の形成など高燃焼度化燃料中に形成される微細組織と高密度電子励起損傷の重畳の相関に関する理解は全く不十分であった。申請者らは、高密度電子励起損傷は照射欠陥の回復にも寄与し、既存のイオントラックを消滅・回復させる効果を持つことを明らかにしているが、その詳細な機構や回復効果の材料による違いなどを明らかにするには至っていなかった。以上のように核分裂片による高密度電子励起損傷に起因するイオントラックの構造と微細組織発達の相関に関する理解は不十分であり、電子励起密度（電子的阻止能値）や照射量を実験変数とした系統的な実験研究から、現象を把握し機構を追及することが必要であった。

2. 研究の目的

本研究では燃料・核変換処理材料として期待される安定化ジルコニアおよびセリア中のイオントラックの原子構造を先進電子顕微鏡法、X線散乱/分光法、ラマン分光法を用いて詳細かつ多角的に調べる。イオン照射量依存性ならびに電子的阻止能 (keV/nm) 依存性に関する系統的な研究からイオントラックの原子構造とトラック重畳に伴う微細組織の発達機構を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

① 試料作製およびイオン照射実験

CeO₂粉末、あるいはイットリア添加安定化ジルコニア粉末 (8mol%Y₂O₃-ZrO₂) に一軸加圧および冷間静水圧縮を施し、これを大気中にて加熱して焼結体を作製した。理論密度95%以上、粒径5 μ m程度の焼結体を得た。また、市販のイットリア添加安定化ジルコニア単結晶も試料とした。

イオン照射実験は日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて、電子的阻止能の異なるイオンを室温にて照射した。イオン種は350 MeV Auイオン、200 MeVあるいは100 MeV Xeイオン、および100 MeV Krイオンであり、それらの電子的阻止能値は17~37 keV/nmの範囲であった。照射量は、電子励起損傷（影響領域）が孤立する低照射量 (1x10¹¹ cm⁻²) から10⁴回程度まで重畳する高照射量 (1x10¹⁵ cm⁻²) までの幅広い範囲とした。

② 電子顕微鏡観察・解析

イオントラックならびに転位組織を九州大学超顕微解析研究センターの透過および走査透過電子顕微鏡を用いて観察した。種々の手法（回折・構造因子コントラスト、位相コントラスト、高角散乱環状暗視野 (HAADF) 法、環状暗視野 (ABF) 法）を用いて、原子構造、原子密度、歪場等の情報を得た。

③ 超高圧電子顕微鏡内「その場」カソードルミネッセンス法の開発

九州大学に設置される HVEM-CL 装置 (Fig. 1) を用いて CL 発光スペクトルを連続的に取得し、その解析から酸化物中の点欠陥蓄積過程を理解するための手法開発に取り組んだ。電子エネルギー、フラックス、照射温度などを実験変数として系統的にスペクトルの取得を行った。

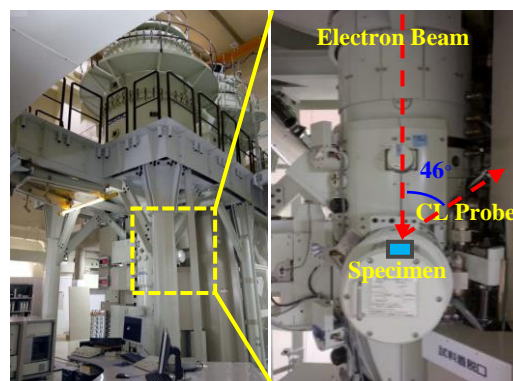


Fig. 1. 九州大学超顕微解析研究センターに設置される HVEM-CL 装置

4. 研究成果

① セリアおよび安定化ジルコニアのイオントラック構造

セリアおよび安定化ジルコニア中のイオントラックを明視野像で観察すると、いずれの試料もフォーカス条件に依存してコントラストが白黒反転するフレネルコントラストとして観察された。高分解能 STEM 観察の結果 (Fig.1) と合わせて、いずれの試料中のイオントラックもその

中心領域は結晶質を保つこと、および中心領域の原子密度が低下していることがわかった。

しかしながら、イオントラックサイズには両者に違いが現れた。200 MeV Xe イオン照射の場合で比較すると、セリアの 2.4 nm に対して、安定化ジルコニアでは 1.8 nm であった。②に示すイオントラック形成過程に関わる物性値にも顕著な差が表れることがわかった。

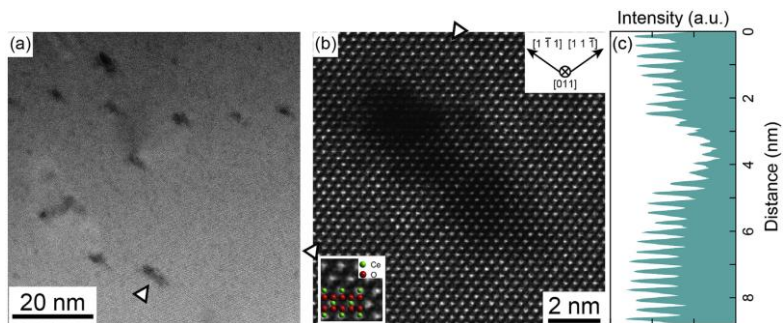


Fig. 2 200 MeV Xe イオンを $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ まで照射した CeO_2 中のイオントラックの HAADF-STEM 像 (a) およびその拡大像 (b)。像はイオン入射方向から傾斜して撮影している。(c) は (b) 中の矢印に沿って取得した HAADF 信号強度プロファイル。[発表論文: ①]

③ イオントラック蓄積過程の解析

イオントラックの蓄積過程に関する検討を行った。Fig. 3 はフレネルコントラスト密度のイオン照射量依存性を表している。イオントラック数密度は、低照射量域では照射量にほぼ比例して増加し、高照射量域で飽和した。このことはイオントラックが電子励起損傷から直接的に形成されていること、および高照射量ではイオントラックの形成と回復が平衡していることを示している。Fig. 3 の結果をモデル化した。図中の実線はフィッティングによって得られたものである。フィッティングから得たイオントラック形成効率、回復影響領域は電子的阻止能値に依存し、かつ安定化ジルコニアではセリアのイオントラックを表す値よりも小さい値を示した。すなわち、安定化ジルコニア中のイオントラックは熔融状態からの回復が起こりやすいことが明らかになった。

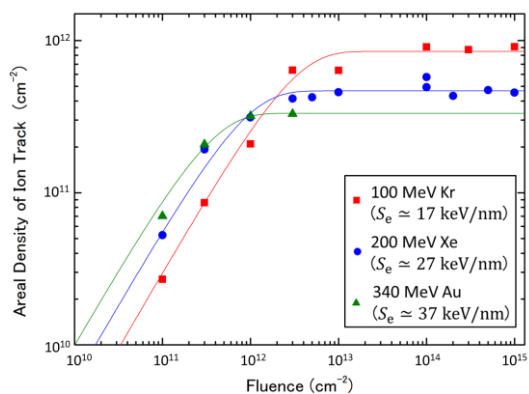


Fig. 3 100 MeV Kr, 200 MeV Xe および 340 MeV Au イオンを照射した CeO_2 中のイオントラック面密度の照射量依存性。図中のフィッティング曲線はモデル解析に基づくものである。

④ 陽イオン配列不規則化の定量評価

高速重イオンを照射したスピネル酸化物の陽イオン配列の不規則化を X 線吸収分光 (XAFS) 法により調べた。Fig. 4 に 200 MeV Xe イオンを照射したスピネル構造 MgAl_2O_4 試料の Mg K-edge 及び Al K-edge XANES を照射試料と非照射試料の差分値を示している。また、第一原理 FLAPW 法によって求めた理論スペクトルも示している。

イオン照射量 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ および $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 試料のいずれのスペクトルにおいても同様の変化が見られる。この変化は Mg と Al の不規則状態のモデルと規則状態 (正スピネル) モデルの差分スペクトルを示す計算スペクトルと同様の変化を示している。すなわち照射に伴う実験スペクトルの変化は、不規則化によるものであることがわかる。以上の結果に基づいて、本研究では XANES スペクトルの解析から陽イオン配列の不規則化度を表す手法を提案した。

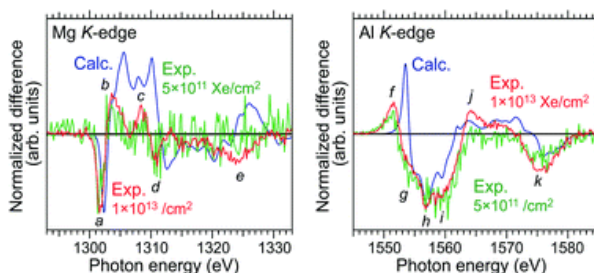


Fig. 4 Mg K-edge および Al K-edge XANES の差分スペクトル。計算スペクトル (青) は、不規則化モデルと規則モデルの差分。実験スペクトル (赤) は 200 MeV Xe イオンを照射した MgAl_2O_4 試料と非照射 MgAl_2O_4 試料の差分である。[発表論文: ⑦]

⑤ 超高压電子顕微鏡内「その場」カソードルミネッセンス計測法の開発

Fig. 5(a) は、九州大学の超高压電子顕微鏡 (HVEM) - カソードルミネッセンス (CL) 装置で取得した Al_2O_3 の CL スペクトルの電子エネルギー依存性である。3.8 eV に現れた F⁺ センターのブロードなピークの電子照射量依存性を Fig. 5 (b) に示した。これらの CL 蓄積過程の解析し、点欠陥の蓄積過程をモデル化することに成功した。また、本装置を安定化ジルコニアおよびセリアに

も適用し、点欠陥の蓄積過程ならびに点欠陥の電荷に関する情報を得た。本手法の解釈には現在研究を進めている電子エネルギーおよび照射温度依存性など明らかにすべきことはあるが、セラミックス中の点欠陥蓄積と電荷効果の情報を与える手法として発展させたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- ① S. Takaki, K. Yasuda, S. Yoshioka, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Structure of Ion Tracks in Ceria Irradiated with High Energy Xenon Ions”, *Progress in Nuclear Energy*, 92, (2016) 306-312.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.07.013>
- ② AKM S.I. Bhuian, T. Yamamoto, K. Kuwahara, K. Yasuda, S. Matsumura, H. Yasuda, “Temperature dependent evolution of dislocation loops in YSZ under high energy electron irradiation”, *Transaction of Materials Research Society of Japan* 41 (2016) 319, 41, 319-323.
- ③ J.M. Costantini, L. Gerald, G. Maxime, W.J. Weber, S. Takaki, K. Yasuda, “Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium aluminate spinel and ceria”, *Journal of Physics Condensed Matter*, doi:10.1088/0953-8984/28/32/325901, 28, (2016) 325901(9pages).
- ④ K. Yasuda, “Structure of defects and microstructure evolution in oxide ceramics -role of electronic excitation and selective displacement damage-“, *Proceedings on MINOS 2nd International Workshop, Irradiation of Nuclear Materials: Flux and Dose Effects*, ed by C. Galle, EPJ Web of Conferences 115, 02004 (2016), DOI: 10.1051/epjconf/201611502004.
- ⑤ J.M. Costantini, Y. Watanabe, K. Yasuda, M. Fasoli, “Cathodo-luminescence of Color Centers Induced in Sapphire and Ytria-stabilized Zirconia by High Energy Electrons”, *Journal of Applied Physics*, 121, (2017) 153101(10 pages), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4980111>.
- ⑥ J.M. Costantini, G. Lelong, M. Guillaumet, S. Takaki, K. Yasuda, “Color-center formation and thermal recovery in X-ray and electron-irradiated magnesium aluminate spinel”, *Journal of Applied Physics*, 124, 245901 (2018) (9pages), <https://doi.org/10.1063/1.5055230>
- ⑦ S. Yoshioka, K. Tsuruta, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa, E. Kobayashi, “X-ray absorption near edge structure and first-principles spectrum investigations of cation disordering in MgAl₂O₄ induced by swift heavy ions“, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 20, (2018) 4962-4969, DOI: 10.1039/c7cp07591j.
- ⑧ J.M. Costantini, T. Ogawa, AKM S.I. Bhuian, K. Yasuda, “Cathodoluminescence induced in oxides by high-energy electrons: Effects of beam flux, electron energy, and temperature” *Journal of Luminescence* 208 (2019) 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.045>.

〔学会発表〕(計 30 件)

- ① S. Yoshioka, K. Tsuruta, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Horide, N. Ishikawa, “Small Angle X-ray Scattering Investigations of Defect Structure in Ceria Irradiated with Swift Heavy Ions”, NuMat2016: The Nuclear Materials Conference, 2016 年 11 月
- ② AKM S.I. Bhuian, K. Kuwahara, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, H. Yasuda, N. Ishikawa, “Dislocation Loops in Ytria Saturated Zirconia: Role of e- and/or Ion Energy and Irradiation Temperatures”, 「東海・重イオン科学シンポジウム —タンデム加速器成果報告会—」, 2017 年 1 月.
- ③ K. Tsuruta, S. Takaki, S. Yoshioka, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Structure Investigations for Ion Tracks in MgAl₂O₄ by SAXS”, 「東海・重イオン科学シンポジウム —タンデム加速器成果報告会—」, 2017 年 1 月.
- ④ 安田 和弘, “酸化物中のイオントラック構造と微細組織発達”, 第 63 回放射線科学研究会, (招待講演) 2017 年 07 月
- ⑤ K. Yasuda, “Atomic Structure of Ion Tracks in Non-Amorphizable Oxides”, 2017 EMRS Fall Meeting Symposium E “Basic research on ionic-covalent materials for nuclear applications“, (招待講演) 2017 年 9 月.

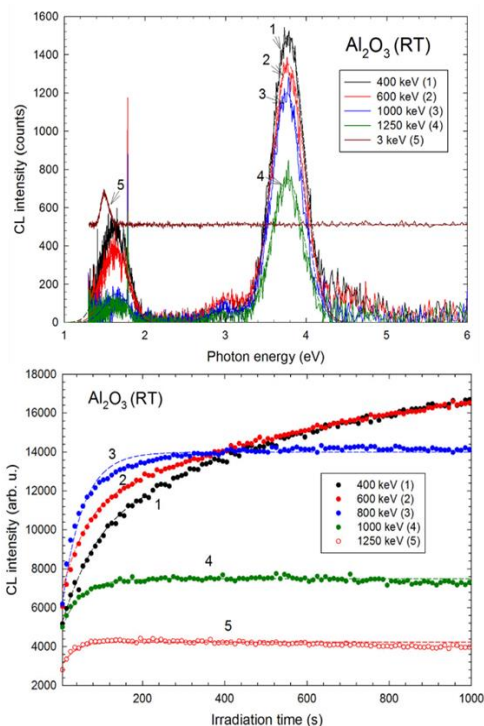


Fig.5 電子照射に伴う Al₂O₃ 試料の CL スペクトルの電子エネルギー依存性と F⁺ センタービークの蓄積過程. [発表論文：⑤]

- ⑥ S. Yoshioka, K. Tsuruta, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Yasuda, N. Ishikawa, and E. Kobayashi, “Small Angle X-ray Scattering and X-ray Absorption Spectroscopy Investigations of Ion Tracks in $MgAl_2O_4$ ”, International Conference on Radiation Effect in Insulators (REI 2017), 2017 年 9 月.
- ⑦ S. Matsumura, K. Yasuda, AKM S. I. Bhuiyan, S. Takaki, “High Voltage Electron Microscope Study of Lattice Defect Formation in Fluorite-type Oxide Crystals”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS 2017) (招待講演) (国際学会) 2017 年 10 月
- ⑧ AKM S.I. Bhuiyan, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, H. Yasuda, N. Ishikawa, “Dislocation loops on yttria stabilized zirconia induced by electron irradiation: role of electron energy and irradiation temperature”, Joint ICTP - IAEA Workshop on Fundamentals of Vitrification and Vitreous Materials for Nuclear Waste and Immobilization, 2017 年 11 月
- ⑨ 吉岡聰, 鶴田幸之介, 山本知一, 安田和弘, 松村晶, 石川法人, 小林英一, “高速重イオン照射に誘起された $MgAl_2O_4$ 中不規則配列の XAFS 構造解析”, 日本金属学会 2017 秋期講演会, 2017 年 9 月
- ⑩ 山口 芳明, 山本 知一, 吉岡 聰, 安田 和弘, 松村 晶, 高木 聖也, 石川 法人, “電子励起損傷に伴う安定化ジルコニアの微細構造発達”, 日本原子力学会 2018 春の年会, 2018 年 3 月
- ⑪ 安田和弘, 酸化物中のイオントラック構造と微細組織発達, 京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センター (QSEEC) 第 19 回公開シンポジウム (招待講演) 2018 年 10 月
- ⑫ Satoru Yoshioka, “Atomistic Structure Investigation on Ion Beam Induced Defects by X-ray Absorption Spectroscopy / First-principles Spectrum Calculation”, Materials Research Society Japan Symposium: “Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams” (招待講演) (国際学会) 2018 年 12 月
- ⑬ Pooreun SEO, AKM Saiful I. BHUIAN, Syo MATSUMURA, Kazuhiro YASUDA, Jean-Marc COSTANTINI, “In-situ Cathodoluminescence in Cerium Dioxide Induced by High-Energy Electron Irradiation”, Materials Research Society Japan Sympojium: “Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams” (国際学会) 2018 年 12 月 (若手研究奨励賞受賞)
- ⑭ M. M. Rahman, T. Yamamoto, Y. Yamaguchi, K. Yasuda, S. Matsumura, S. Takaki, and M. Takano, “In-situ Observation of Radiation-Induced Defects in ZrN under Electron Irradiation in HVEM”, Materials Research Society Japan Sympojium: “Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams” (国際学会) 2018 年 12 月
- ⑮ 山口芳明, 安田和弘, 吉岡聰, 松村晶, 高木聖也, 石川法人, “セリアおよび安定化ジルコニア中のイオントラックの構造と蓄積過程の比較”, 2019 年日本金属学会春季講演大会, 2019 年 3 月
- ⑯ 吉岡聰, 山本知一, 安田和弘, 松村晶, 大場洋次郎, 石川法人, 小林英一, 奥平幸司, “高速重イオン照射による $MgAl_2O_4$ の欠陥構造と不規則化過程”, 2019 年日本金属学会春季講演大会, 2019 年 3 月

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

九州大学工学研究院 エネルギー量子工学部門 エネルギー物質科学講座 量子線物性工学研

研究室 <http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab3/>

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：松村 晶

ローマ字氏名：MATSUMURA SYO

職名：九州大学・工学研究院・教授

研究者番号（8桁）：60150520

研究協力者氏名：吉岡 聡

ローマ字氏名：YOSHIOKA SATORU

職名：九州大学・工学研究院・助教

研究者番号（8桁）：50452818

研究協力者氏名：石川 法人

ローマ字氏名：ISHIKAWA NORITO

職名：日本原子力見空開発機構・原子力科学研究部門原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号（8桁）：90354828

研究協力者氏名：Jean-Marc Costantini

ローマ字氏名：JEAN-MARC COSTANTINI

職名：フランス原子力庁・サクレー研究所原子力エネルギー部門・研究部門長

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。