

機関番号：17102

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560617

研究課題名 (和文) 窒化物結晶の照射損傷の特徴：構造空位と選択的はじき出し損傷効果の検証

研究課題名 (英文) Characteristics of Radiation Damage in Metal Nitride Compounds: Role of Structural Vacancy and Selective Displacement Damage

研究代表者

安田 和弘 (YASUDA KAZUHIRO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80253491

研究成果の概要 (和文)：窒化ジルコニウム (ZrN) は、次世代原子炉燃料および核変換処理用の材料として期待されているが、放射線照射に伴う微細組織変化に関する知見は殆ど得られていない。本研究では、原子炉環境を模擬した電子ならびに各種イオン照射を施した ZrN の照射に伴う微細組織変化を透過電子顕微鏡法で調べ、その特徴を整理することを試みた。ZrN では蛍石型窒化物に見られる陰イオンの選択的はじき出し損傷に起因する照射欠陥集合体の形成は見られないことや、核分裂によって発生する高速重イオンによるイオントラック形成が起こり難いこと、高密度電子励起の重畳によりナノサイズの結晶粒が形成されることなどが明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：Zirconium nitride (ZrN) has potential applications for inert matrix of nuclear fuel and transmutation target. This work aimed to clarify the characteristic features of microstructure evolution of ZrN subjected a variety of radiation, such as electrons, MeV order heavy ions, and swift heavy ions, which were chosen to simulate radiation environment of nuclear fuel/target materials. Transmission electron microscopy was utilized to investigate the radiation-induced microstructure evolution. Main results obtained in the present work are the role of selective displacement damage of anion sublattice, the superior resistance to ion track formation, and the development of nano-size grains due to the overlap of high density electronic excitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：放射線物性、原子力材料

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：原子力材料、核変換処理、照射損傷、格子欠陥、電子顕微鏡、イオントラック、窒化物結晶、高密度電子励起

1. 研究開始当初の背景

使用済の原子炉燃料中に生成する長寿命放射線核種を原子炉において短寿命核種や安定核種に変換する核変換処理技術、ならびに余

剰プルトニウムを燃焼によって消滅させるための技術開発が日欧米で精力的に進められている。この目的に資する燃材料として、核的に不活性な元素によって構成される母相中に、

プルトニウムや長寿命核種を原子もしくは析出物として保持する形態が有望視されており、現時点では、安定化ジルコニア (ZrO_2)、マグネシア・アルミネート・スピネル ($MgAl_2O_4$) などの酸化物結晶が有力な候補となっている。

一方、窒化ジルコニウム (ZrN) などの金属窒化物結晶は、これらの酸化物結晶に比較して高融点、高熱伝導度などの優れた性質を有し、原子炉の熱効率の観点から優位となるが、点欠陥の形成や移動、照射欠陥集合体の形成・成長過程および安定性など、照射損傷の素過程に関する知見は殆ど得られていなかった。

原子炉燃料/不活性母相は、その使用中に高速中性子、核分裂によって発生する核分裂片 (100 MeV 程度の高速重イオン)、電子、ガンマ線など種々の放射線による照射損傷を受ける。その照射線量は、はじき出し損傷量にして 1000 dpa 以上にも達する過酷なものであり、不活性母相材料はこうした照射環境においても、微細構造および物理化学的性質を安定に保持することが要求される。従って、金属窒化物燃料材料の開発には、原子炉照射環境を模擬した放射線照射環境における照射欠陥の形成・成長過程に関する知見の蓄積が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では窒化ジルコニウム (ZrN) の照射損傷過程の特徴を整理することを主たる目的とし、電子顕微鏡を用いて照射欠陥集合体の形成・成長過程を調べる。この際、 ZrN 結晶の照射損傷過程に関する知見に乏しいという実情を踏まえ、まず (1) 最も単純な形態であるフレンケル対を導入し、かつその形成・成長に関する過程を動的に観察することが可能な電子顕微鏡による「その場」観察実験により、 ZrN 中の照射欠陥集合体の形成・成長過程を明らかにする。次いで、(2) 不活性母相の照射環境において、最も過酷な照射損傷を与える核分裂生成物および高速中性子の照射効果を、100 MeV 程度の高速重イオンならびに MeV 程度の重イオン照射によって模擬し、高密度電子励起とはじき出し損傷の付与に伴う微細構造発達過程を明らかにする。

3. 研究の方法

購入した焼結体 (試料 A)、および 2 種類の不純物濃度の異なる ZrN 原料粉末から熱間静水圧成形 (HIP) 法により作製した焼結体 (試料 B および試料 C) を準備した。焼結体の作製は超高温材料研究所にて行った。試料 A および B の原料粉末には、O および C 原子が比較的高濃度に含まれ、一方、試料 C の原料粉末は公称 99.5% 以上の純度であり、Hf 以外の不純物は微量の金属元素であり、O や C 原子は

ほとんど含まれていない。焼結体から作製した粉末を X 線回折法で構造解析すると、試料 A および B には、NaCl 構造の ZrN 相に加えて、単斜晶および正方晶の ZrO_2 相が存在していた。試料 C には ZrN 相のみの回折ピークが現れていた。作製した焼結体を円盤状に打ち抜き、機械研磨で鏡面仕上げを行った後に、日本原子力研究開発機構ならびに九州大学応用力学研究所のタンデム加速器を用いて、板面に垂直な方向から室温で 210 MeV の Xe イオン、873 K で 2.4 MeV の Cu イオンを照射した。イオン照射後の試料を機械研磨及びイオン研磨により加工し、透過型電子顕微鏡によって微細構造観察ならびに分析を行った。電子照射試料については、機械研磨およびイオン研磨による薄膜化処理を施した後、超高压電子顕微鏡内で 1000 keV 電子を照射しながら微細組織変化を「その場」観察した。微細組織観察・分析は、主として九州大学超高压電子顕微鏡室の装置を用いて行った。

4. 研究成果

本研究では、以下の放射線照射実験を行った。すなわち、(1) 比較的低い一次はじき出し原子を導入し、試料中に孤立したフレンケル対のみを導入する超高压電子顕微鏡を用いた電子照射 (1000 keV 電子)、(2) 核分裂片を模擬した高密度電子励起を誘起する高速重イオン照射 (210 MeV Xe イオン)、および (3) 高速中性子によるはじき出し損傷を模擬した主として弾性的はじき出し損傷を誘起する MeV 程度の重イオン照射 (2.4 MeV Cu イオン) である。以下に、得られた成果の概要を記す。

(1) 300 ~ 990 K の温度範囲で、超高压電子顕微鏡内にて 1000 keV 電子を $3 \times 10^{23} e/m^2 s$ の照射線束密度で照射しながら、微細構造変化の「その場」観察を行なった。370 K までの照射温度では、0.7 dpa (N 原子換算) まで照射しても照射欠陥は観察されなかった。650 K 以上の温度で微細なドット状コントラストが形成され、温度と共に照射欠陥のサイズは増加した。

ZrN 結晶では構成元素の質量差が大きいため ($M_{Zr}=91.22$, $M_N=14.01$)、電子照射下では窒素イオン副格子に選択的もしくは優先的なはじき出し損傷が生じると予想された。報告者らは、 ZrO_2 や CeO_2 などの蛍石型酸化物セラミックスにおいて、電子照射に伴って定比性の格子間型転位ループとは全く異なる特異な成長過程を示す照射欠陥が形成されることを明らかにし、この照射欠陥を (111) 面上に形成される酸素イオンの板状集合体と考察している。しかしながら、 ZrN ではこのような特異なコントラストや成長過程を有する照射欠陥は形成されなかった。すなわち、 ZrN においては陰イオン副格子の選択的ある

いは優先的はじき出し損傷の効果は現れないことがわかった。

(2) 210 MeV Xe イオン照射により高密度電子励起を付与した試料では、イオントラックと呼ばれる柱状の照射欠陥の形成が不均一に形成された。本照射条件では、電子顕微鏡で微細組織観察を行った試料表面近傍の電子の阻止能は 31 keV/nm であるのに対し、核的阻止能は 0.03 keV/nm と著しく小さい。すなわち本照射条件では、弾性的なはじき出し損傷の効果は無視できるほど小さいと考えられる。

図 1 は試料 B に 210 MeV Xe イオンを 1.0×10^{17} ions/m² の照射量まで照射した試料の走査透過電子顕微鏡 (STEM) 像である。図 1 (b) および (c) は、(a) 中の四角で囲った領域を拡大したものであり、それぞれ過焦点及び不足焦点条件で撮影している。イオンの入射方向は、撮影面 (紙面) に対して垂直である。図 1 に示されるように、イオン入射方向に対して垂直方向から観察した場合に、焦点条件に依存してコントラストが反転することは、イオントラックに観察される典型的な特徴であり、試料表面付近でのピットの形成もしくは原子密度の低下に起因するものと考えられる。イオントラックは、(b) および (c) において○で囲った領域にのみ形成されており、不均一に形成されていた。図 1 の領域にたいして EDX による元素マッピングを行ったところ、Zr および N 原子は試料に均一に分布していたのに対し、O 原子はイオントラックが形成された領域にのみ偏って分布していた。このようなイオントラックの形成は、原料粉末に混入していた ZrO₂ 相と考えられる析出物においても観察されており、不純物相および不純物濃度の高い領域においてイオントラックが形成されたと考えられる。他の領域についても観察を行ったところ、ほとん

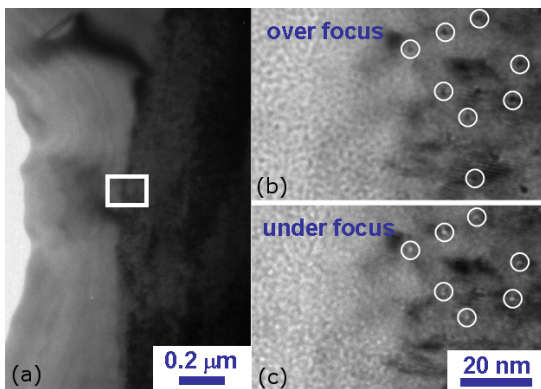


図 1 210 MeV Xe イオンを 1.0×10^{17} ions/m² の照射量まで照射した試料 B の走査透過電子顕微鏡像 (a)、および一部の領域の過焦点像 (b) および不足焦点像 (c)。

どの領域ではイオントラックならびに転位ループ等の照射欠陥は観察されず、図 1 のような領域は限られた領域であった。すなわち、ZrN 相においては、本照射条件ではイオントラック等の照射欠陥は形成されないものと考えられる。MgAl₂O₄、CeO₂、ZrO₂ 等の酸化物結晶に本照射条件と同様な電子的阻止能を付与した場合にはイオントラックが形成されることが報告されており、ZrN 結晶がイオントラック形成に対する耐性を持つことが示唆される。

図 2 は不純物濃度の低い試料 C に 210 MeV Xe イオンを 1×10^{18} ions/m² まで照射した試料の明視野像であり、それぞれ過焦点 (a) および不足焦点条件 (c) で撮影している。比較的高濃度の O および C 不純物原子を含む試料 A および B とは異なり、本試料には 1×10^{18} ions/m² の照射量までイオントラックや転位ループ等の照射欠陥は形成されなかった。すなわち、高密度電子励起に伴う ZrN 焼結体の照射欠陥の形成は不純物濃度に大きく影響を受け、ZrN 相は照射欠陥が形成され難いことを示唆している。イオントラックの形成は、電子系に付与されたエネルギーの格子系への伝達が重要な因子となる。ZrN は電気伝導度、熱伝導度ともに、酸化物セラミックスと比較して大きく、このことに起因して高密度電子励起により局所的に付与されたエネルギーが周辺領域へ散逸され易いためイオントラックが形成され難いと考察される。

図 3 は、試料 C に 210 MeV Xe イオンを 1×10^{19} ions/m² の高線量まで照射したの明視野像 (a) と不足焦点像 (b) である。 1×10^{18} ions/m² における微細組織とは大きく異なり、明視野像では転位や転位ループ等に起因する強い回折コントラストが試料前面に亘って形成されている。しかしながら、この場合においてもイオントラックのコントラスト

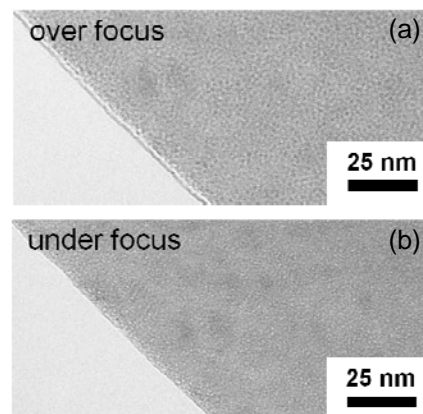


図 2 210 MeV Xe イオンを 1.0×10^{18} ions/m² まで照射した試料 C ときの明視野像。(a) 過焦点像および (b) 不足焦点像。

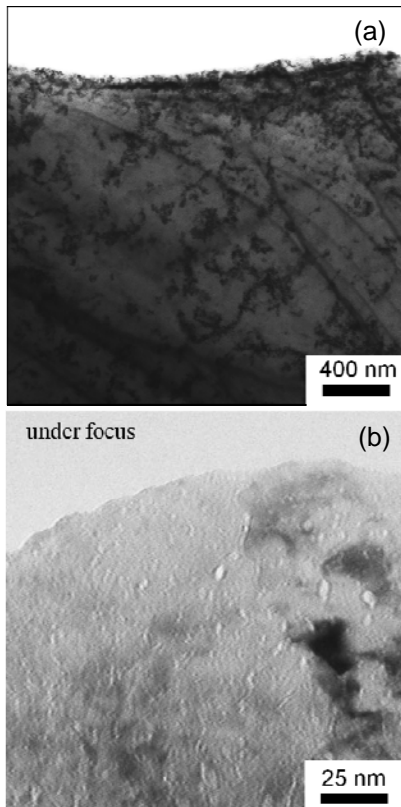


図 3 210 MeV Xe イオンを 1.0×10^{19} ions/m² の照射量まで照射した ZrN 試料 C の同一視野における明視野像(a)および不足焦点像(b).

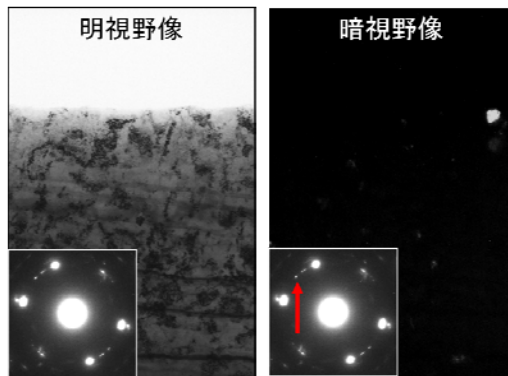


図 4 210 MeV Xe イオンを 1.0×10^{19} ions/m² の照射量まで照射した ZrN 試料 C の同一視野における明視野像(a)および矢印の回折斑点を用いて結像した暗視野像(b).

は観察されない。また、不足焦点像ではボイドと考えられる照射欠陥が高密度に形成されている。また、図 4 に示すように、暗視野法で観察すると、強い回折コントラストを伴う組織は、ナノ微細な結晶粒に分割されていることもわかった。この結果は、ZrN 相はイオントラックの形成は起こり難いものの、高密度電子励起の重畳により点欠陥が蓄積されていることを示唆している。酸化物セラミッ

クの報告に基づいて高密度電子励起が直径 10 nm の円柱状領域に付与されるものと仮定すると、 1×10^{19} ions/m² の照射量は高密度電子励起が平均 800 回程重畳照射される照射量に相当する。このような多数回に及ぶ高密度電子励起損傷の重畳に伴って蓄積された点欠陥が集合し、転位やボイド等の照射欠陥が形成されたものと考察される。高密度電子励起の重畳に伴う微細構造発達、特に微細結晶組織の形成は、軽水炉燃料のリム組織化と関連するものであり、燃料・核変換材料への ZrN の適用を考慮すると極めて重要である。本成果については、今後も継続して研究を行い、その機構を追及したいと考えている。

(3) 図 5 は、不純物濃度の低い試料 C に 2.4 MeV の Cu イオンを 873 K にて照射したときの微細組織変化を示している。照射量の増加に伴って、微細なドット上コントラストが出現し、 3×10^{19} ions/m² 照射した試料では数 nm 程度の照射欠陥が高密度に形成されている。このような微細組織変化は、試料全体に亘っており、イオントラック形成のように不純物相にのみ不均一に誘起される場合とは異なる。すなわち、照射欠陥形成に及ぼす不純物（不純物相）の効果は、高密度電子励起を誘起する 210 MeV Xe イオン照射において顕著に現れることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T. Kawase, K. Yasuda, K. Yasunaga and S. Matsumura, "Microstructure Evolution in ZrN Irradiated with Swift Heavy Ions", Annual Report of HVEM Laboratory, Kyushu University, 査読無, vol 33, (2009) 21.
- ② T. Koga, T. Kawase, K. Yasuda, K. Yasunaga, S. Matsumura and N. Ishikawa, "Microstructure

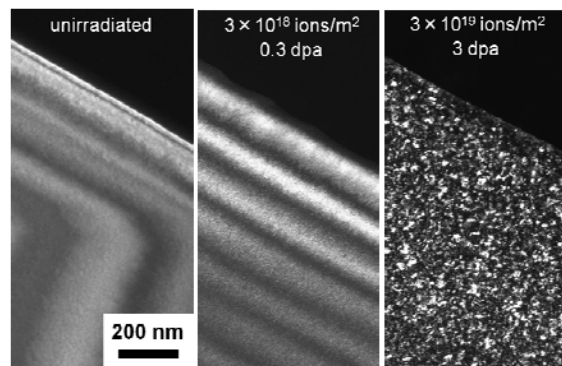


図 5 ZrN 試料 C に 2.4 MeV Cu イオンを 873 K にて照射したときの弱ビーム明視野像の照射量依存性。

Evolution in Ion-irradiated ZrN", Annual Report of HVEM Laboratory, 査読無, Kyushu University, vol 34, (2010) 31.

[学会発表] (計 6 件)

- ① K. Yasuda, "Radiation Stability of Fluorite Structure Ceramics", Workshop on *Radiation Stability of Complex Microstructures*, Santa Fe, USA, Sep.2-4, 2008.
- ② 川瀬徹、安田和弘、安永和史、松村晶、「高速重イオン照射した ZrN 中のイオントラックの微細構造」、日本原子力学会 軽水炉・材料・水化学夏期セミナー、松江、平成 21 年 7 月
- ③ 安田和弘、「放射線照射に伴う酸化物セラミックス中の欠陥形成と安定性」、平成 21 年度日本顕微鏡学会関西支部特別企画講演会、平成 22 年 1 月、岡崎
- ④ K. Yasuda, K. Yasunaga, K. Shiyama, S. Matsumura, Radiation-induced Defect Kinetics and Selective Displacement Damage in Fluorite Structure Oxides, Tenth Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering, 2010 年 11 月、宇治
- ⑤ 川瀬徹、古賀敬興、三宅翔、安田和弘、松村晶、安永和史、「イオン照射した ZrN の照射誘起微細構造の特徴」、日本原子力学会九州支部第 29 回研究発表講演会、2010 年 12 月、福岡
- ⑥ 古賀敬興、川瀬徹、三宅翔、安田和弘、松村晶、「イオン照射した窒化ジルコニウムの照射誘起微細構造変化」、日本金属学会 2011 年春季大会、2011 年 3 月、東京

[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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

所属研究グループ (九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門 量子線物性工学講座)
<http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab3/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 和弘 (YASUDA KAZUHIRO)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80253491

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

松村 晶 (MATSUMURA SYO)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60150520

椎山 謙一 (SHIYAMA KENICHI)

九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30243900