

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：63902

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760815

研究課題名（和文）微視的ビーム誘起発光測定による核融合環境下セラミック特性変化の研究

研究課題名（英文）Study on property changes of ceramic materials under fusion reactor environment by microscopic beam induced luminescence measurement

研究代表者

田中 照也 (TANAKA TERUYA)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：30353444

研究成果の概要（和文）：核融合ブランケット用に開発研究を進めている各種セラミック機能材料について、その組成や結晶性などの結晶特性評価への電子ビーム誘起発光（カソードルミネッセンス）スペクトル測定の実用可能性を調べた。特に材料焼成温度の制限や照射損傷試験により結晶性が劣化し、発光強度の弱い状態での特性評価が重要であるが、走査型電子顕微鏡を用いることで概ね 10 秒以内に、 μm オーダーの空間分解能で CL スペクトルの取得が可能であることが分かった。本手法をセラミック被覆開発研究、照射効果研究、冷却材循環試験等の中で材料結晶状態の評価に有効に適用している。

研究成果の概要（英文）：Applicability of electron beam induced luminescence (cathodoluminescence) measurement has been examined for characterization of chemical composition and crystallinity of ceramic functional materials developed for a fusion blanket. While characterization of materials with low crystallinity and low luminescence intensity is significantly important due to limitation in baking temperature of materials or damages in irradiation tests, it was confirmed that cathodoluminescence spectra can be obtained almost within 10 seconds with a spacial resolution of $\sim 1\ \mu\text{m}$ by using a scanning electron microscope system. Microscopic luminescence measurements can be used effectively for ceramic coating development, study on irradiation effects, coolant circulation tests, etc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：カソードルミネッセンス、セラミック、核融合ブランケット

1. 研究開始当初の背景

核融合ブランケットにおける電気絶縁や水素燃料透過抑制を目的として開発が進められているセラミック被覆の成膜研究、材料特性・機能研究、ブランケット環境模擬試験後の材料特性研究では、これまで電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD)、X線光電子分光 (XPS) 等の材料評価手法を用いられてきた。しかし、表面の微視的 2 次元観察・元素分析データが取得できるが結晶情報は得られない、結晶性のデータが取得できるが空間分解能が低い、

元素の深さ分布のデータは取得できるが 2 次元分布や結晶情報は得られない等、各測定法には一長一短がある。一方で、特に被覆成膜研究やブランケット環境模擬試験においては、結晶性の微視的分布情報を取得する必要に迫られていた。具体的な例としては、焼成した被覆内の結晶性分布、被覆焼成時に基板金属表面の酸化が結晶性分布に与える影響、高温液体冷却材中における材料腐食の進展および結晶性変化の分布等が挙げられる。いずれも、 μm オーダーより高い空間分解能に

より、材料表面もしくは材料断面での結晶性の微視的な分布状態を取得する必要があった。

2. 研究の目的

核融合ブランケット用に開発研究が進められている各種セラミック材料を対象に、電子顕微鏡を利用したビーム誘起発光測定手法を導入し、 μm オーダーの空間分解能での結晶特性分布取得の可否と有効性を調べる。特に、製作時の焼成温度の制限や照射損傷試験により、結晶性が低くなったセラミック材料に対する本手法の有効性の確認に重点を置く。また、本手法の適用により、核融合ブランケット環境における材料特性変化の物理的・化学的機構解明に寄与しようとするものである。

3. 研究の方法

既存の電子顕微鏡にカソードルミネッセンス（電子ビーム誘起発光、以下、CL と略す）測定用の集光装置を設置し、各種ブランケット用セラミック材料の CL スペクトルを取得して、データベースの蓄積を進める。材料の微視的な結晶状態評価への適用については、セラミック被覆試料や粉末試料を対象とした CL スペクトル測定を行い、組成および結晶性の分布を μm オーダーの空間分解能で取得できることを確認する。特に、ブランケット用セラミック研究で必要となる、結晶性の低いセラミック材料に対する本手法の有効性や結晶特性評価の可否については、焼成温度の異なる試料やイオンビーム照射後試料の CL スペクトルを取得、比較することで調べる。

4. 研究成果

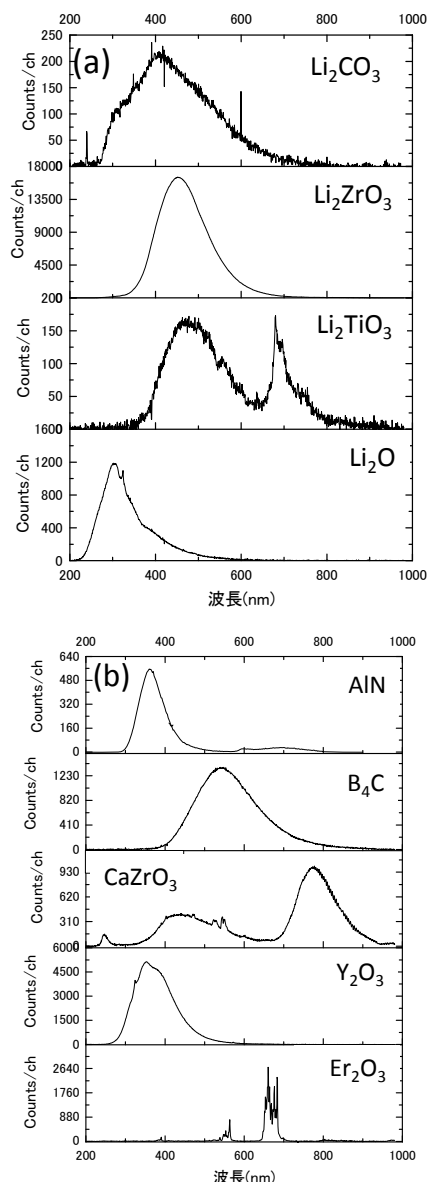
4.1 CL 測定システムの構築

既存の走査型電子顕微鏡システム（日本電子製、JSM-5600）の鏡筒に、電子ビーム誘起発光（カソードルミネッセンス、CL）を集光して鏡筒外に導くための、集光ミラーおよび光ファイバーを設置した。鏡筒外に導かれたビーム誘起発光のスペクトル（CL スペクトル）を冷却型 CCD 分光器（Ocean Optics 製 QE65000）により、200–980nm の波長領域で取得した。

4.2 ブランケット用セラミックの CL データ蓄積

CL 測定結果を材料特性評価に適用するためには、材料ごとの発光スペクトルデータを蓄積していく必要がある。本課題では、核融合ブランケットにおける固体トリチウム燃料増殖材候補である Li_2CO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2TiO_3 、 Li_2O 、MHD 圧力損失低減のために開発が進め

られている電気絶縁被覆の候補材料である AlN 、 CaZrO_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、中性子遮蔽材である B_4C 、熔融塩ブランケット冷却材である Flinak 及びその原料である NaF 、 LiF 、 KF について、CL スペクトルの取得を行った（図 1）。測定試料によっては、材料自体の発光の他に不純物や欠陥に起因すると考えられるピークが現れるものや、入手先による結晶性の違いが発光強度の違いとして現れるものがあるものの、いずれの材料についても、概ね 10 秒の測定時間で CL スペクトルの取得が可能であることを確認した。



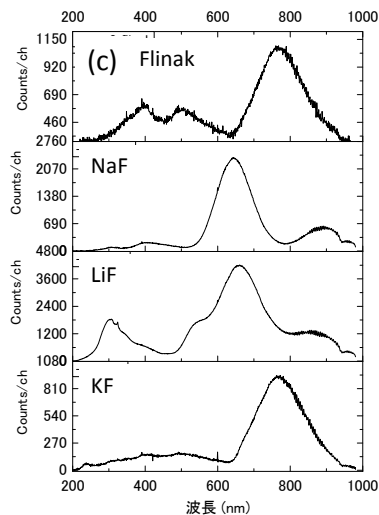


図 1. (a)、(b)各種ブランケット用セラミック材料、及び、(c)溶融塩材料の CL スペクトル

4.3 CL スペクトル測定による結晶性評価

CL スペクトル測定によるブランケット用セラミック材料の結晶性評価については、その有効性を Y_2O_3 、 B_4C 、 Er_2O_3 を対象に調べた。ブランケットにおける電気絶縁被覆の候補材料である Y_2O_3 については、表面に 200nm 厚の Pt 層を蒸着した SiO_2 基板上に、MOD (Metal Organic Decomposition) 法により成膜した MOD Y_2O_3 被覆層を対象として調べた。MOD 法は、金属材料を含有する有機溶液を基板に塗布した後、酸化雰囲気中で焼成することにより、酸化物セラミック層を得るもので、焼成温度により異なる結晶性の被覆層が得られる。図 2 に、結晶性が高いと考えられる粉末焼結バルク (ディスク) Y_2O_3 試料、600°C および 700°C で焼成した MOD Y_2O_3 被覆の CL スペクトルを示す。焼結 Y_2O_3 試料では 350nm 付近に発光ピークが観測される。これに対して、MOD Y_2O_3 被覆では 430nm 付近にもっとも大きなピークが見られるとともに、350nm 付近に小さなピークが重なっている。また、MOD Y_2O_3 被覆では、焼成温度が高い方が、350nm 付近に現れるピーク高さも増している。以上のことから、350nm の発光ピークは Y_2O_3 の生成に対応しており、430nm の発光については、結晶性が低いことによる欠陥等に起因しているものと考えられる。

核融合中性子に対する遮蔽材料である B_4C および、電気絶縁被覆の候補材料である Er_2O_3 については、粉末焼結バルク試料を対象に、イオンビーム照射を室温で行い、照射前後での CL スペクトルの違いを観測した。図 3 に各々の CL スペクトルを示す。 B_4C バルク試料については、550nm 付近に CL ピークが現れ、34keV H^+ ビーム照射後にピーク位置が長波長側にシフトすることが分かった。また、 Er_2O_3

バルク試料については、640-700nm の発光バンドの強度が Ar^+ ビーム照射後に低下している。共に、イオンビーム照射に伴う欠陥の導入や結晶性の低下に起因していると考えられる。

以上の結果により、CL スペクトルと結晶性の関係を、核融合環境下で特性が変化するセラミック機能材料の評価に利用することが可能であることを確認した。

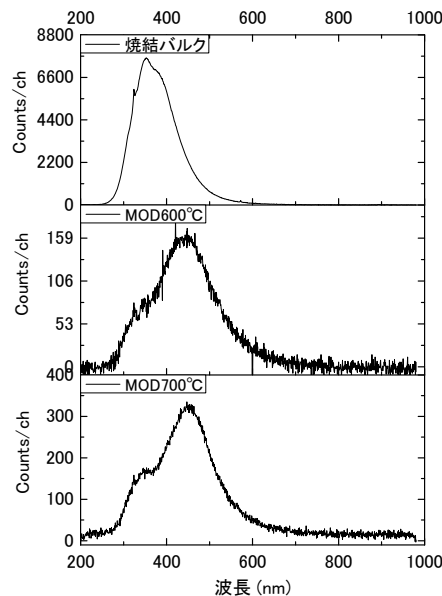


図 2. Y_2O_3 焼結ディスクおよび MOD Y_2O_3 被覆層の CL スペクトル

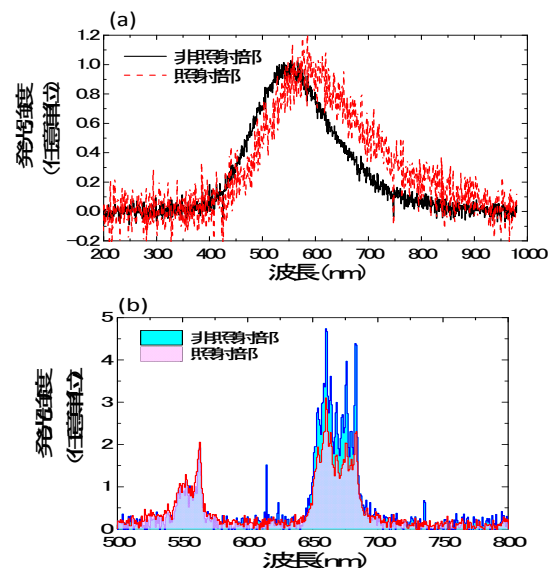


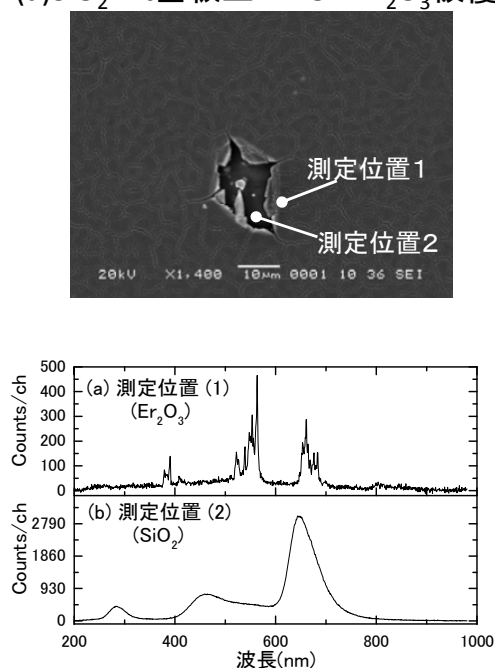
図 3. (a) B_4C 及び(b) Er_2O_3 焼結試料のイオンビーム照射前後における CL スペクトル比較

4.4 微視的 CL 測定の有効性

ブランケット用セラミック材料を対象とした、 μm オーダーの空間分解能での微視的結晶特性評価への適用について、MOD Er_2O_3 、

MOD Y_2O_3 被覆試料の観察により調べた。図 4 に、Pt 層を蒸着した SiO_2 基板上に成膜した被覆試料表面の SEM 観察像とともに、被覆上の測定位置 1、剥離部分の測定位置 2 において取得した CL スペクトルを示す。共に、焼成温度は 600–700°C に抑えられているため、結晶性が粉末焼結試料と比べて劣り、CL 強度も落ちる。そのため、若干空間分解能を犠牲にして、電子ビーム電流値を大きくする必要が生じたが、いずれの観察においても、1 μm 程度の空間分解能を維持し、1 点当たり概ね 10 秒の測定で CL スペクトルの取得が可能であった。測定位置 2 では、 SiO_2 の CL スペクトルのみが得られ、剥離していることが確かめられる。また、結晶性と CL スペクトルとの関係性を利用することにより、15mmx20mm の試料表面における結晶性の均一性の評価を行っており、被覆成膜条件の最適化に、非常に有効に適用している。

(a) SiO_2 +Pt 基板上 MOD Er_2O_3 被覆



(b) SiO_2 +Pt 基板上 MOD Y_2O_3 被覆

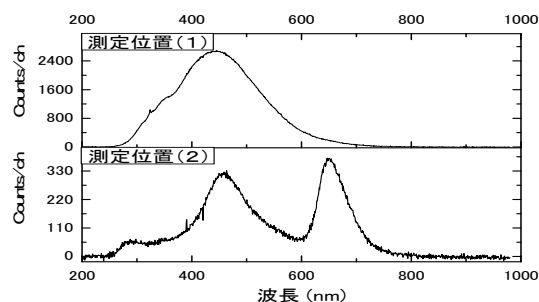
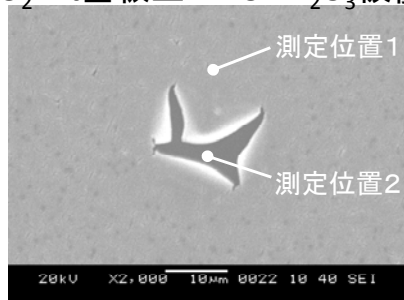


図 4. SiO_2 基板上に成膜した (a) MOD Er_2O_3 、(b) MOD Y_2O_3 被覆試料表面の SEM 観察像、及び、被覆上と剥離部分における CL スペクトルの比較

4.5 材料開発研究等における適用

その他、 Li_2CO_3 粉末試料の組成分布の取得、高温液体溶融塩 Flinak 循環試験装置の配管内における Flinak 付着状況の把握、入手先により結晶性や不純物濃度が異なる試験材料の選択など、ブランケット材料、システム開発研究の中で、約 1 μm の空間分解能で迅速に組成、結晶性の分布が取得できる本測定手法を有効に適用している。

4.6 まとめ

核融合ブランケット用に開発研究を進めている各種セラミック機能材料について、その組成や結晶性などの結晶特性を CL スペクトル測定により効果的に評価できることを確かめた。核融合炉用セラミック材料の開発では、特に材料焼成温度の制限や照射損傷試験により、結晶性が劣化した状態での評価が重要であるが、結晶性が低く、発光強度の弱い、試料についても、電子ビーム電流値を 2 桁以上変化させられる走査型電子顕微鏡の特徴を生かし、概ね 10 秒以内に、約 1 μm の空間分解能で CL スペクトルの取得が可能であった。

今後、CL スペクトル測定の実用材料を挙げ、データベースの蓄積を図るとともに、照射損傷模擬実験や化学腐食実験など、結晶性や化学組成が変化する核融合炉環境模擬実験において有効に適用する。発光スペクトル変化と結晶状態の結び付けについては、バンド状態の理論計算等による物理的な研究を進める必要がある。本課題で明らかにした微視的ビーム誘起発光測定の有効性は、将来の核融合発電炉における材料健全性モニタリングへの応用も期待できることを示している。

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 1 件)

(1) T. Tanaka et al., "Oxide coating

fabrication by metal organic decomposition method for liquid blanket systems, Fusion Engineering and Design, in press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.04.008>、査読有.

〔学会発表〕(計2件)

- (1) 田中照也他, 局所電子ビーム誘起発光測定 of 液体ブランケット用セラミック材料分析への適用研究, 日本原子力学会 2012 年秋の大会, (20120919-20120921), 広島大学.
- (2) T. Tanaka et al., "Oxide coating fabrication by metal organic decomposition method for liquid blanket systems, 27th Symposium on Fusion Technology (SOFT2012), Sept. 24-28, 2012, Liege, Belgium.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 照也 (TANAKA TERUYA)
核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授
研究者番号: 30353444

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし