

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 6 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289249

研究課題名(和文)高レベル放射性廃棄物の処理用コンテナ材料の開発研究

研究課題名(英文)Development of container materials for disposal of high-level radioactive waste

研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU, MANABU)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00264086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射性元素は崩壊の際に多量の放射線を発生し、周囲の材料に原子レベルの欠陥を与える。このため、原子力産業に使用される材料は、照射環境下に曝されても構造変化やそれに伴う材料劣化が起こらないことが求められている。本研究では、イオンビーム技術および先端的電子顕微鏡技術を用いて、ナノ構造化を施した材料の照射挙動を調べた。その結果、多量の面欠陥を導入した炭化ケイ素において、耐照射性が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Energetic particles emitted in the decay of radioactive elements induce atomic damage such as vacancies, interstitials, and cascades, in materials. Long-term operations under such extreme environments lead to damage accumulation, and consequently severe degradation of the mechanical properties of the materials can occur due to volume swelling, amorphization, and concomitant micro-cracking. Nuclear materials are often exposed under harsh radiation environments that induce atomic displacement in materials, and therefore it is of technological importance to enhance radiation tolerance. Introduction of a large amount of interfaces into materials is expected to enhance radiation tolerance, since they act as effective defect sinks. In the present study, we prepared nanostructures SiC in which numerous stacking faults and twins are included and examined its radiation-induced amorphization resistance. As a consequence, we found the improvement of radiation tolerance in the materials.

研究分野：材料物性

キーワード：ナノ構造材料 照射効果 アモルファス化 先端的電子顕微鏡技術

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災での福島第一原子力発電所の事故を受け、原子力発電による電力供給について国民的議論が成されている。原子力発電の今後については経済との絡みもあり直ちに結論を得ることは難しいと思われるが、存続・削減・廃止のいずれの場合においても、原子力発電所から排出される放射性廃棄物、特に使用済み核燃料から出る放射能レベルの高い「高レベル放射性廃棄物」の処理が世界規模で問題となる。

現在、高レベル放射性廃棄物はガラスと共に融解され、ステンレス容器へ注入・固化されている。放射性元素は崩壊の際に多量の放射線を発生し、周囲の材料に原子レベルの欠陥(照射損傷)を与える。それに付随して体積膨張(スエリング)やアモルファス化が引き起こされ、材料の機械的性質は著しく劣化する。このため、照射環境下に曝されても、構造変化やそれに伴う材料劣化が起こらないことが、高レベル放射性廃棄物を安全かつ長期的に貯蔵するための材料に対して求められており、米国や欧州を中心に耐照射性材料の探査が精力的に行われている。しかしながら、耐照射性材料の開発はトライアンドエラーによって行われており、研究効率は極めて悪い。また、材料組織学の観点では、ナノレベルでの組織制御により、材料特性の高機能化が様々な分野で達成されている。ナノ組織は、欠陥の生成・消滅過程にも影響を与えるため、ナノ構造を導入することにより既存の材料の照射特性を改善出来る可能性があるが、その様な研究は殆ど成されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、既存材料にナノ構造を導入し、イオンビーム技術および先端の電子顕微鏡技術を駆使して、照射環境下における構造変化を調べ、ナノ構造と耐照射性の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

減圧化学気相蒸着法により炭化ケイ素(SiC)薄膜をSi(001)単結晶基板に堆積させた。主な原料ガスは、 H_2SiCl_2 、アセチレン(C_2H_2)およびアンモニア(NH_3)である。この試料に、室温あるいは低温(200K)においてエネルギー2MeVのSiイオンを照射した。イオン照射実験には、米国テネシー大学に設置してあるタンデム加速器を用いた。

試料をトライポッドポリッシャーによる機械研磨とイオンミリングにより薄片化し、透過電子顕微鏡(TEM)用試料に加工した。試料の評価には、高分解能透過電子顕微鏡JEM-3000F(九州工業大学工学部)および球面収差補正電子顕微鏡ARM-200F(東北大学金属材料研究所)を用い、加速電圧200kVで観察を行った。

4. 研究成果

図1(a)は、蒸着試料の断面明視野像である。電子線の入射方向は、Si基板に対して[110]方向である。回折コントラストより、Si基板上にコラム状にSiC薄膜が成長していることが分かる。電子回折図形には、Si基板からの反射に加えて、3C-SiCによる不連続なリングパターンが見られる。リング上の矢印に示した所に強度極大が存在し、SiCは(111)配向していることが明らかとなった。ナノロッド中には成長方向に対してほぼ垂直な線状コントラストが見られ、多量の面欠陥が含まれている。高分解能像観察の結果(図1(b))、面欠陥は(111)面上の積層欠陥や双晶であり、その間隔は10nm以下であることが明らかとなった。

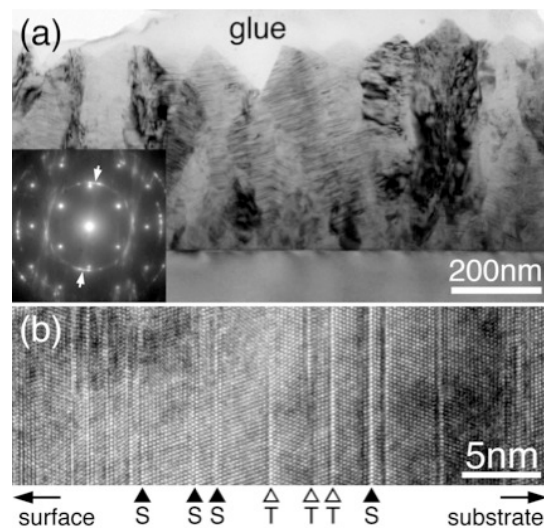


図1. 蒸着試料の断面 TEM 観察結果。(a)明視野像と電子回折図形。(b)1つのナノロッドから得られた高分解能像。「S」は積層欠陥、「T」は双晶を表す。

この試料に対してイオン照射実験を行った。図2は、(a)室温(照射量： $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)および(b)低温($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)でSiイオン照射を施したSiC/Si試料の断面暗視野像である。結像には、SiCの220反射を用いているため、Si部は黒くなっている。明るい領域は結晶性が保たれている領域に相当するが、照射後もコラム状のSiCが保たれ、面欠陥も存在する。一方、基板付近のSiCでは、全体的にコントラストが弱く、アモルファス化が生じていることが分かる。実際、電子回折図形においてもハローパターンが確認された。

室温および低温照射試料のアモルファス/結晶界面は、基板表面からそれぞれ0.4 μm および0.3 μm 付近に存在する。モンテカルロ法(SRIM2008)により見積もったダメージ分布を写真に重ねているが、横軸は1個当たりの原子が変位した回数(displacement of atom: dpa)で、ダメージ量に相当する。計算に際しては、SiおよびCのはじき出しエネルギーを、それぞれ35eVおよび20eVとした。実験結果との比較により、室温では3.5dpa、低温では

0.53dpa でアモルファス化が起こることが示唆される。バルク SiC に室温および低温で Si イオン照射を施した場合、それぞれ 0.5dpa および 0.2dpa でアモルファス化が生じることが報告されている。我々のナノ構造を導入した SiC では室温で 3 倍、低温で 2 倍程度、耐照射性が改善されていることが明らかとなった。

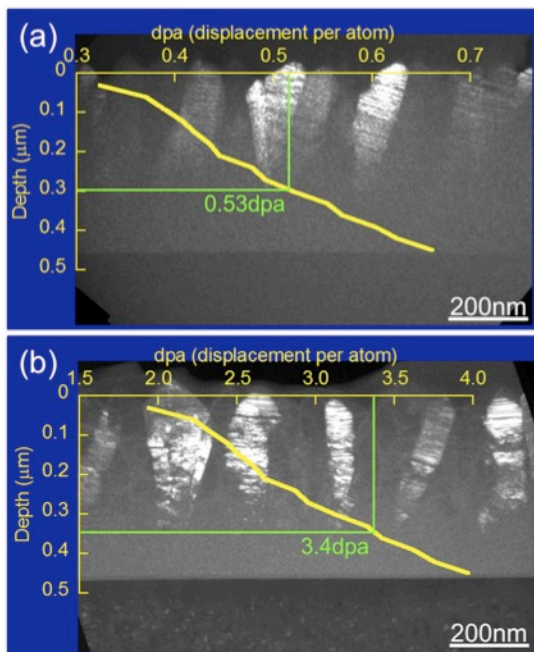


図 2. (a) 室温および (b) 低温イオン照射試料の断面暗視野像。グラフは、モンテカルロ法 (SRIM2000) により得られたダメージ分布。

耐照射性改善の起源を明らかにするため、面欠陥の極微構造解析を行った。[110] 方向に投影したときの Si と C の間隔は 0.13nm である。これに対して、通常の電子顕微鏡の分解能は 0.2nm 程度である。Si と C を分離して観察するには、より高い空間分解能が必要である。そこで、サブオングストローム (<0.1nm) の分解能を有する球面収差補正電子顕微鏡を用いて観察を行った。

図 3 (a) は、単結晶 3C-SiC から得られた環状明視野像である。シミュレーション (右上挿入図) との比較より、濃い黒点が Si、薄い黒点が C であり、球面収差補正電子顕微鏡法により両元素を区別できることが分かる。図 3 (b) は、ナノ構造化した SiC の環状明視野像である。電子線の入射方向は 3C-SiC の [110] 方向である。緑の線を境に原子配列がシフトしており、積層欠陥が存在している。

図 3 (b) の黄色および紫色で囲った領域の拡大図を、それぞれ図 4 (a) および 4 (d) に示す。前者は積層欠陥から離れた領域、後者は積層欠陥を含む領域である。図 4 (b, d) は実験結果に原子位置を模式的に重ねたもの、図 4 (c, f) は原子配列の模式図である。SiC の [110] 投影においては Si と C で構成された六角形の網目状の原子配列を見ることが出来

るが、積層欠陥から離れた領域ではそれと同様の原子配列が見取れる。一方、積層欠陥近傍では黄色に丸で囲った様に Si と C のコントラストが逆転している所が見られ、六員環も大きく歪んでいる。

炭素系材料においては、局所的な歪みが欠陥の消滅過程に寄与していることが報告されている。本研究では、積層欠陥近傍に局所的な歪みが存在することが確認されたことから、これが照射欠陥の動きに影響を与え、耐照射性が向上したと考えられる。

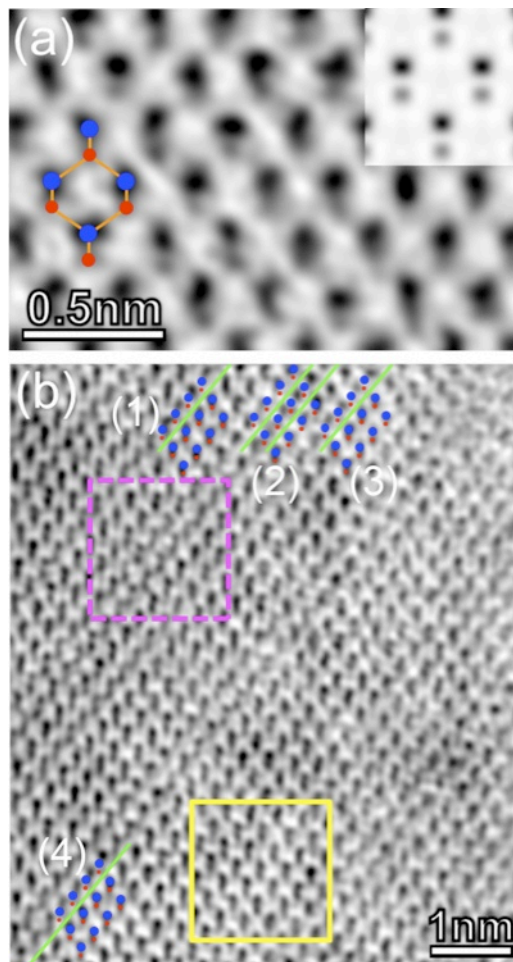


図 3. (a) 単結晶 3C-SiC の環状明視野像とシミュレーション像。(b) ナノ構造を導入した SiC の環状明視野像。緑の線は積層欠陥を示す。

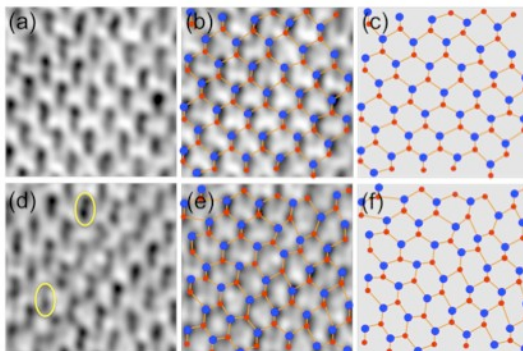


図 4. (a) 積層欠陥近傍および (d) 積層欠陥から離れた領域から得られた環状明視野像。(b, e) 実験で得られた原子配列を模式的に表したものの、(c, f) 原子配列の模式図。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① S. Adachi, M. Ishimaru, Y. Sina, C. J. McHargue, K. E. Sickafus, E. Alves, Corundum-to-spinel structural phase transformation in alumina, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 査読有り, 358, 136-141 (2015)
DOI: 10.1016/j.nimb.2015.06.005
- ② K. Imada, M. Ishimaru, K. Sato, H. Xue, Y. Zhang, S. Shannon, W. J. Weber, Atomistic structures of nano-engineered SiC and radiation-induced amorphization resistance, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有り, 465, 433-437 (2015)
DOI: 10.1016/j.nucmat.2015.06036
- ③ Y. Sina, M. Ishimaru, C. J. McHargue, E. Alves, K. E. Sickafus, Ion beam induced epitaxial crystallization of α -Al₂O₃ at room temperature, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 査読有り, 321, 8-13 (2014)
DOI: 10.1016/j.nimb.2013.12.012
- ④ Y. Zhang, T. Varga, M. Ishimaru, P. D. Edmondson, H. Xue, P. Liu, S. Moll, F. Namavar, C. Hardiman, S. Shannon, W. J. Weber, Competing effects of electronic and nuclear energy loss on microstructural evolution in ionic-covalent materials (invited), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 査読有り, 327, 33-43 (2014)
DOI: 10.1016/j.nimb.2013.10.095
- ⑤ M. Ishimaru, Y. Zhang, S. Shannon, W. J. Weber, Origin of radiation tolerance in 3C-SiC with nanolayered planar defects, *Applied Physics Letters*, 査読有り, 103, 033104(1)-033104(4) (2013)
DOI: 10.1063/1.4813593
- ⑥ W. Jiang, R. Devanathan, C. J. Sundgren, M. Ishimaru, K. Sato, T. Varga, S. Manandhar, A. Benyagoub, Ion tracks and microstructures in barium titanate irradiated with swift heavy ions: A combined experimental and computational study, *Acta Materialia*, 査読有り, 61, 7904-7916 (2013)
DOI: 10.1016/j.actamat.2013.09.029

[学会発表] (計14件)

- ① 安達省吾、石丸 学、Zr イオン照射による Al₂O₃ の相変態と熱的安定性 (ポスター)、日本金属学会 2015 年春期講演大会、2015 年 3 月 18 日、東京大学駒場 I 地区キャンパス (目黒)
- ② 赤司 樹貴、今田健太、石丸 学、佐藤和久、ナノ構造 SiC における欠陥構造の極微構造解析 (ポスター)、日本金属学会・日

本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 27 年度合同学術講演会、2015 年 6 月 6 日、北九州国際会議場 (北九州)

- ③ 岡 直正、安達省吾、石丸 学、Zr⁺イオン照射サファイアにおける準安定相の形成と熱的安定性 (ポスター)、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 27 年度合同学術講演会、2015 年 6 月 6 日、北九州国際会議場 (北九州)
- ④ 杉山 貴悟、石丸 学、ナノ結晶 ZrO₂ における照射誘起構造変化の透過電子顕微鏡観察 (ポスター)、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 27 年度合同学術講演会、2015 年 6 月 6 日、北九州国際会議場 (北九州)
- ⑤ 今田健太、石丸 学、ナノ構造 SiC のアモルファス化に及ぼす照射イオン種の影響 (口頭)、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2015 年 9 月 17 日、九州大学伊都キャンパス (福岡)
- ⑥ 杉山 貴悟、石丸 学、イオン照射ナノ結晶 ZrO₂ における結晶粒成長とそれに伴う構造変化 (ポスター)、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2015 年 9 月 16 日、九州大学伊都キャンパス (福岡)
- ⑦ 杉山 貴悟、石丸 学、ナノ結晶 ZrO₂ のイオン照射に伴う構造変化 (ポスター)、第 57 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2015 年 11 月 21 日、九州大学筑紫キャンパス (春日)
- ⑧ S. Adachi, M. Ishimaru, S. Younes, C. J. McHargue, K. E. Sickafus, E. Alves, Corundum-to-spinel phase transformation in Zr-ion irradiated Al₂O₃ (poster), 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Leuven, Belgium (September 14-19, 2014)
- ⑨ M. Ishimaru, K. Imada, Radiation-induced amorphization resistance of nanostructured SiC (invited), 10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Sapporo, Hokkaido (October 24-26, 2014)
- ⑩ M. Ishimaru, K. Imada, Y. Zhang, W. J. Weber, and S. Shannon, Structural changes of nanostructured SiC under radiation environments (invited), Materials Research Society 2014 Fall Meeting "Session: Defects and Radiation Effects in Advanced Materials", Boston, Massachusetts, USA (November 30 - December 5, 2014)
- ⑪ 安達省吾、石丸 学、イオン照射 Al₂O₃ における準安定相の形成と熱処理に伴う構造変化 (口頭)、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 26 年度合同学術講演会、2014 年 6 月 7 日、九州大学伊都キャンパス (福岡)
- ⑫ 今田健太、石丸 学、ナノ構造 SiC におけ

る照射誘起構造変化の透過電子顕微鏡観察（ポスター）、日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成 26 年度合同学術講演会、2014 年 6 月 7 日、九州大学伊都キャンパス（福岡）

⑬今田健太、石丸 学、炭化ケイ素のナノ構造化による耐照射性の向上（ポスター）、日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 25 日、名古屋大学東山キャンパス（名古屋）

⑭今田健太、石丸 学、ナノ構造化による 3C-SiC の照射誘起アモルファス化の抑制（口頭）、第 56 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2014 年 12 月 6 日、宮崎市民プラザ（宮崎）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU, Manabu)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00264086

(2) 研究分担者

佐藤 和久 (SATO, Kazuhisa)
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授
研究者番号：70314424

内藤 宗幸 (NAITO, Muneyuki)
甲南大学・理工学部・准教授
研究者番号：10397721