☆

セラミックスの照射損傷

電子線照射下における点欠陥の挙動と相の安定性

(九州大学工学部) 木下智見

セラミックスの照射損傷に関し、点欠陥集合体の構造と形成機構ならびに照射下での組織変化の速度論的過程について解説する。特に電子顕微鏡を利用して、電子線照射下での微細組織変化を「その場(in situ)」観察した具体例を示しながら、照射下における点欠陥の集合過程、原子配列の不規則化過程および「結晶-非晶質」相変態の過程とそれらの機構を紹介する。

☆

☆

I. はじめに

物質に高エネルギー放射線を照射すると、種々の照射効果が誘起される。このような照射効果のうち、物質にとって好ましくない効果を、広い意味で照射損傷という。セラミックスのような非金属結晶の照射効果の研究は、古くは鉱物中の「高エネルギーイオンの飛跡」や「非晶質相」の観察に始まっている。その後、核分裂炉の開発に伴い、核燃料、減速材、中性子吸収材等の照射損傷に関する工学的研究が強力に進められ、多くの現象論的知識が蓄積された。最近では、放射性廃棄物の長期間安全保管のための材料や、核融合炉の各種要素材料として、セラミックスの重要性が認識され、極めて長期間の照射や、極めて過酷な照射環境に耐えるセラミックスが要求されている。これらの要求に対処するためには、照射損傷の現象論的理解だけでは不十分で、セラミックスの損傷機構を統一的に理解し、照射損傷量を定量的に評価することが必要である。

固体の照射損傷を記述するためには、大別して次の4つのことを知る必要がある。

- (1) 照射放射線から固体へ伝達されるエネルギー密度
- (2) 伝達エネルギー密度と点欠陥生成量との関係
- (3) 点欠陥の電子構造と安定性(格子欠陥、不純物原子との相互作用を含む)および点欠陥集合体形成の速度論的過程
- (4) 点欠陥の状態および集合体の構造と諸物性との関係

現在、(1)の情報はいかほどの精度で得られているが、(2)~(4)の情報は一般に乏しい。特にセラミックスに関する情報は、これらの固体が有する特殊性のために著しく不足している。

透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope;

TEM)、特に超高圧電子顕微鏡(High Voltage Electron Microscope; HVEM)は、照射損傷を研究する手段として有効に利用されている⁽¹⁾⁽²⁾。その理由は、微小領域に高密度の電子線照射ができ、電子線のエネルギー、照射温度および照射方位が容易に制御できることのほかに、電子線照射下での組織変化が直接観察できる点にある。電子線による照射損傷は、高速中性子や高速イオンによるそれと量的、質的に異なる点も多くあるが、複雑な照射損傷過程の素過程のいくつかを解明する手段として有効である。ゆえに、TEMおよびHVEMの特長を利用して系統的な照射損傷の研究が行われ、幾多の成果が発表されている。

本稿では、電子線照射によるセラミックスの照射損傷のうち、特に照射下で誘起される点欠陥集合体と集合過程で起きる析出、照射誘起不規則化および照射誘起非晶質化について解説する。また、必要に応じて、金属および合金に関する研究結果やイオンおよび中性子照射によって誘起される現象についても述べる。

II. 点欠陥集合体の構造とその形成機構

結晶に高エネルギー放射線を照射すると、弾性散乱により原子に運動エネルギーが伝達される。原子にしきい値以上の運動エネルギーが伝達されると、第1図に示すように、原子の置換を伴い(「置換連鎖衝突」という)、格子間原子と空孔のフレンケル対が形成される(非弾性散乱によってもフレンケル対が形成される場合があり、セラミックスの照射損傷や14 MeV 中性子照射による損傷を考える場合特に重要であるが、その機構については他の解説⁽³⁾を参照されたい)。このフ

Radiation Damage of Ceramics, Defect kinetics and phase stability under electron irradiation: Chicken KINOSHITA.

(1986年 9月4日 受理)

ンケル対の大部分は、再結合により短時間のうちに消失する。残りの一部の点欠陥は、離合集散の過程で転位ループ、積層欠陥四面体およびボイド等の点欠陥集合体を形成する。これらの点欠陥集合体の挙動は点欠陥の挙動を直接反映しており、例えば、電顕内での電子線照射下における点欠陥集合体の挙動を通じて、点欠陥の形成速度、移動度および格子欠陥との相互作用等の情報が得られる可能性がある。また、点欠陥集合体の構造およびその挙動は、結晶の巨視的性質にも密接に関係している。本章では、セラミックス中の点欠陥集合体の構造とその形成機構について述べる。

置換連鎖衝突を介して、空孔および格子間原子の対(フレンケル対)を形成する。2種の原子が規則的に配列している場合には、フレンケル対の形成のほかに、置換連鎖衝突により原子配列の不規則化が起きる。

第1図 高エネルギー放射線の弾性散乱による、結晶内原子のはじき出し過程を表わす模式図

一般に格子間原子の移動度は空孔のそれより著しく大きく、また格子間原子の間には強い相互作用が働く。それゆえに、照射によって形成された格子間原子は集合体を形成し、集合体の歪エネルギーを緩和して転位ループに変化する。特に、イオン性の強い2原子イオン結晶中の格子間原子型転位ループは、化学量論性を保ち、基地(matrix)の原子比と同じ比の陽イオンおよび陰イオン格子間原子からなり、また、ボイドは基地と同じ原子比の陽イオン空孔と陰イオン空孔からなると考えられる。しかし、2原子イオン結晶を照射した場合には、非弾性散乱により、一方の副格子上の原子のみがはじき出されることがあり、また弾性散乱による場合でも、いずれかの副格子上の原子がより多くはじき出され、いずれの場合にも、各副格子の原子のはじき出し速度は異なる。

Hobbsら⁽⁴⁾は、アルカリハライド結晶(NaCl型結晶)を、ハロゲン原子のみがはじき出される条件で照射しても、同数のアルカリ原子とハロゲン原子からなる化学量論性を保った $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle / \{110\}$ の格子間原子型完

全転位ループ(バーガスベクトルが $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ で $\{110\}$ 面上にあるループ)が形成されることを見出した。第2図は、彼らがこの事実を説明するために提案したモデルである。このモデルによると、はじき出されたハロゲン格子間原子がアルカリイオンを押し出して、アルカリ格子間原子を作り、自分自身はアルカリイオン格子点に入り、隣接するハロゲンイオンとハロゲン分子を形成する。

M^+ はアルカリイオンを、 X_2 はハロゲン分子を表わす。 $\{110\}$ 面(紙面に垂直)上に M^+ と X^- の格子間イオンが同数集合し、転位ループを形成する。

第2図 アルカリハライド結晶(NaCl型結晶)中のハロゲン原子(X)のみのはじき出しで形成される、 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle / \{110\}$ 格子間原子型転位ループのモデル⁽⁴⁾

また、アルカリイオン格子点に入ったのはじき出しハロゲン原子の対であるハロゲン空孔は集合体を形成し、第3図に示す過程を通じてコロイドを形成する。

一方、例えば金属酸化物結晶の陽イオン副格子上に空孔が集合すると、第3図の過程と同様な過程で気泡ができることになる。ここで強調すべきことは、イオン

(a), (b), (c)は、それぞれ完全結晶、ハロゲン原子空孔(F^- センター)の集合体、アルカリ金属のコロイドを模式的に示す。

第3図 アルカリハライド結晶中のハロゲン原子(X)空孔の集合によるアルカリ金属コロイドの形成過程

結晶中での点欠陥の集合は、それぞれの構成原子からなる相に分離することにつながる。このような相分離は、格子間原子および空孔とも十分に移動し、しかも、それぞれの相が急速に再固溶しない温度範囲で起きる。このように、高エネルギー放射線を照射したセラミックス中には、転位ループやボイドのほかに陽イオン原子または陰イオン原子が析出して気泡やコロイドに相分離する例がいくつか示されている⁽²⁾。しかし、照射金属に見られる積層欠陥四面体はセラミックスには発見されていない。

Ⅲ. 転位ループの核形成・成長過程

超高压電頭内照射中に形成される金属中の格子間原子型転位ループの系統的観察およびその理論的解析によると⁽³⁾、電頭試料のような薄膜試料中に核を形成して成長する転位ループの速度論は、格子間原子の移動度 M_I と、空孔の移動度 M_V および転位ループの核の大きさとで分類できる。格子間原子同士は一般に強い相互作用を持ち、したがって、複格子間原子対が転位ループの核(分解できない最小の単位を核という)になる。この場合には、格子間原子型転位ループが形成され、その密度は照射初期に飽和して一定になる。その後の転位ループの密度を C_L 、個々の転位ループの直径を D とすると、 C_L および D は、照射時間 t 、電子線束密度 ϕ 、照射温度 T の関数として次式のように表わすことができる。すなわち、一般には $M_I \gg M_V$ であり、

$$M_I \leq 10^8 \text{ jumps/s の比較的低温では} \\ C_L \propto \phi^{1/2} M_I^{-1/2} t^0, \quad D \propto t^{1/3} \quad (1)$$

$M_I \gg M_V \geq 10^8 \text{ jumps/s の高温では}$

$$D \propto \phi^{1/2} M_V^{-1/2} t \quad (2)$$

で表わされる。

イオン結晶に関しては、電子線照射下での MgO 結晶(NaCl 型結晶)中の転位ループの挙動が調べられている⁽⁴⁾。写真 1 は、MgO に電子線を照射した時に形成される $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle / \{110\}$ の格子間原子型転位ループの時間変化を示す TEM 写真の例である。種々の照射条件下での観察結果を整理すると、転位ループ密度およびループ直径の照射時間、電子線束密度および照射温度依存性は、(1)、(2)式によく似た式で記述できる。実験結果を理論的に解析した結果、MgO 中の転位ループの核は、実験誤差を含めて考えると、1 対または 2 対の Mg および O 格子間原子対である。また、O 空孔の移動の活性化エネルギーとして、 $2.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ が報告されている。一方、セラミックスには、不定比性や不純物原子により構造空孔(構造的な空位)が含まれていることが多い。構造空孔(濃度: C_{r0})を含む結晶の C_L 、 D は、格子間原子のみが移動し得る温度では、

$$C_L \propto \phi^2 t / (M_I C_{r0}), \quad D \propto \phi t / C_{r0} \quad (3)$$

で表わされる⁽⁵⁾。TiC₁₋₂ の C_L 、 D の t 、 ϕ 依存性は $T = 300 \sim 900 \text{ K}$ では(3)式に従う。これらの結果より、結晶の構造空孔は転位ループの形成に密接に関係していることがわかる。特に(3)式からわかるように、構造空孔は転位ループの核形成・成長を抑制するため、耐照射材料の設計上重要である。

以上の結晶の転位ループの挙動は、本質的には金属のそれと同じである。しかし、これらと質的に異なる

照射温度 1,085 K, 電子線束密度 $4.0 \times 10^{23} \text{ e/m}^2 \cdot \text{s}$ で、照射開始後 160, 220, 380, 635 s の同一場所の組織変化を示す。

写真 1 1 MeV 電子線照射下での MgO 結晶(NaCl 型結晶)中の転位ループの核形成・成長過程

現象もいくつか観察されている。MgAl₂O₄結晶中の転位ループの挙動、SiCの照射非晶質化等がその例で、SiCの非晶質化については第Ⅶ章に示す。

Ⅳ. 照射誘起不規則化

結晶における原子のはじき出し現象は、第Ⅱ章で述べたように、一般に置換連鎖衝突を介して起きる。第1図に示したように、結晶を構成する原子の種類が規則的に配列している規則格子結晶を、点欠陥が十分に移動しない低温で照射すると、原子配列の不規則化が起きる。照射誘起不規則化の機構として、

(1) 構成原子の混合原子列に沿っての置換連鎖衝突

(2) はじき出し原子と、その原子の副格子と異なる副格子点上の空孔との再結合

が考えられる。(1)の機構は、中性子または電子線照射したNi₃Mn, Mg₃Cd, Ni₃Al, Ni₃Si, Ni₃Feで有効であり、(2)の機構は、HVEMのような点欠陥形成速度の大きい場合に起きるといわれているが、まだ定説は確立されていない。また、セラミックスは規則格子の原子配列をとっているが、電気的中性条件の要請により、照射不規則化(Antistructure)は起こりにくいと考えられている。しかし、重照射下での原子配列は、相の安定性とも関連して興味のある問題である。

HVEMは、規則格子合金の照射不規則化の研究にも応用された。著者らは規則度をHVEMにより測定する方法を確立し、FeAl合金の照射不規則化の過程を調べた⁽⁹⁾。その結果、FeAlのように、構造空孔を含

む合金の照射不規則化は(2)の機構で起こり、特に、構造空孔がこの機構を支配していることがわかった。このように、構成原子の不規則化が構造空孔を介して誘起される可能性があり、NbOもその例である。NbOは、第4図に示すように、NaClの単位胞のうち、0, 0, 0の格子点をO空孔で占め、 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ の格子点をNb空孔で占めている。高エネルギー放射線の照射により、これら2種類の空孔の配列が不規則化し、単純立方晶の対称性からNaCl型の対称性に変化する⁽¹⁰⁾。このような不規則化は原子のはじき出しと異なり、比較的小さなしきいエネルギーで起きる。構造空孔を多量に含むセラミックスの場合には、期待される現象である。

Ⅴ. 照射誘起析出

合金に高エネルギー放射線を照射すると、熱平衡状態で安定に存在する相とは異なる相が析出することがある。この現象は照射誘起析出と呼ばれ、種々の合金で報告されている。微細構造変化は材料の性質と密接に関係しており、核融合炉材料の開発にとっても考慮する必要がある重要な現象である。セラミックスについても同様な現象が起きる可能性があるが、まだその報告はない。本章では、合金に関して、その現象と機構を述べた論文を紹介するとどめる⁽⁹⁾。

Ⅶ. 照射誘起「結晶-非晶質」相変態

最近、重照射を受けたジルコイ合金に非晶質相が観察され⁽¹¹⁾、合金、セラミックスを問わず、重照射を受ける材料にとって、照射誘起「結晶-非晶質」相変態は新しい重要な問題となってきた。照射によって誘起される原子配列位置の周期性の不規則化は‘Amorphous’のそれのように一義的にでたらめな原子配列をとることはなく種々多様である。そこで、Hobbsは‘Amorphous’の代わりに、‘Metamict’という語を使うべきであると主張している(私信)。しかし、ここでは、物理的な定義は曖昧であるが、今まで一般に受け入れられている‘Amorphous(非晶質)’を用いる。

照射誘起「結晶-非晶質」相変態の最初の発見は、 α 崩壊生成物を含む鉱物についてである。この研究の第1段階目の進展は、種々の非金属結晶に40 keVのXeまたはKrイオンを照射した系統の実験によって行われた。これらの実験結果から、対称性の悪い結晶は非晶質化し易く、対称性の良い立方晶結晶は非晶質化しにくいという一般則が提案された⁽¹²⁾。その後、この現象の研究は1960～70年代の前半に精力的に行われた。NaguibとKelly⁽¹³⁾は、次の段階の研究進展に貢献し

高エネルギー放射線の照射により、Nb原子およびO原子が空孔の位置を占めるため、NaCl型の対称性(NaClの完全結晶は、白で示した格子点がNaで、黒で示した格子点がClで占められている)に変化する。

第4図 NbO結晶の単位胞

た。彼らは、照射誘起非晶質化の難易度を決める3つの基準を提案した。すなわち、(1)結晶の融点 T_m と結晶化温度 T_c との比、(2)結合形態、(3)結晶の対称性である。

(1)の基準は、高エネルギー重イオンの照射によりカスケードが出来て局所的に温度が上昇して熔融するという仮定に基づいている。この熔融領域は急冷されて融点 T_m 以下で結晶化する。しかし、結晶化領域の移動距離 X_c が結晶の平均原子間隔より小さい間は非晶質状態のまま冷却される。NaguibとKellyは、この条件の下に熱伝導方程式を解いて X_c を計算した。その結果を T_c/T_m の比で表わし、さらに実験結果の対比から、 $T_c/T_m < 0.3$ では照射により非晶質化が起こらず、 $T_c/T_m > 0.3$ の時に非晶質化が起きることを示した。(2)の結合形態による基準は、より経験的な法則に基づくもので、NaguibとKelly⁽¹³⁾により改善され確認さ

れた。それによると、イオン性が0.47以下の結晶はイオン照射により非結晶化するが、イオン性が0.59以上の結晶はイオン照射により非晶質化しないことが示されている。

TEMによる照射および観察は、この現象の機構解明にも有効である。著者らは、黒鉛、SiC、ZrC、TaC、WC、BN、Si₃N₄、AlN、ZrO₂の電顕用薄膜試料を準備して、HVEM内で1MeV電子線を約 $2 \times 10^{18} e/m^2$ まで照射した。室温照射では、これらの結晶のうち黒鉛のみが非晶質化した。一方、液体チッ素温度で照射すると、黒鉛のほかにSiCも非晶質化する。写真2は、黒鉛の非晶質化の過程を示すTEM写真と電子線回折図形である。SiCの非晶質化は、電子線エネルギーの低下とともに遅くなり、主に弾性衝突に支配される照射誘起非晶質化現象であると結論できる。

$t=0$ $t=1,020$ s $t=2,690$ s
141 K で、エネルギーが1 MeV で電子線束密度 $1.2 \times 10^{18} e/m^2 \cdot s$ の電子線を照射した時の同一場所の組織変化を示す TEM 写真と電子線回折図形。 t は照射時間を表わす。

写真2 黒鉛の電子線照射誘起非晶質化の過程

第1表は液体チッ素温度で照射した結果をまとめたもので、結晶構造とイオン性とともに示してある。第1表より(3)の基準は成立せず、(1)および(2)の基準を満足している。しかし、1 MeV の電子線はカスケードによる非晶質領域を作るには不十分なエネルギーであり、カスケードは照射誘起非晶質化の条件ではない。

また、このことから、(2)の結合形態による基準がより有力である。しかし、この基準の物理的な意味付けについては更に研究を進める必要がある。

結晶質石英が、重イオン照射下でも、電子線照射下でも非晶質化することはよく知られている。Hobbs ら⁽¹⁴⁾は、TEM の「その場(in situ)」観察により2段階の非

第1表 照射試料の結晶構造, イオン性
および照射誘起非晶質化の有無

Specimens	Crystal structure	Pauling's ionicity	Amorphous(○) or crystal(×)
Graphite	Hexagonal	0	○
SiC	Wurtzite	0.12	○
WC	Hexagonal	0.15	×
TaC	NaCl	0.22	×
BN	Wurtzite	0.22	×
ZrC	NaCl	0.26	×
Si ₃ N ₄	Hexagonal	0.38	×
AlN	Wurtzite	0.43	×
ZrO ₂	CaF ₂	0.63	×

晶質化過程を示した。すなわち, 第1段階は, 3次元的な歪中心が不均一に核形成して数10 nmの大きさに成長する。この歪中心は非晶質の領域に相当し, これらは基地の結晶と非晶質の密度差により誘起される。同様な不均一非晶質化は転位芯でも起きる。第2段階目では, 基地が均一に非晶質化して不均一非晶質化領域と合体する。これら2段階の非晶質化はともに電子線エネルギーの増加とともに減少し, 電子の非弾性散乱による非晶質化現象である。さらに, Hobbsは非弾性散乱による電子励起 (radiolysis) により特殊な [SiO₄] 配列を取り, この単位配列がでたらめな方位に配列するという非晶質化のモデルを提唱している。

金属および合金の照射誘起非晶質化現象は, 古くには2~3の例が報告されているだけである。しかし, 最近, Moineら⁽¹⁵⁾はNiTiの形状記憶合金がイオン照射により非晶質化することを報告した。この照射誘起非晶質化現象は, HVEM内で電子線照射したZr₃Al, Fe₃BおよびNi-Al合金系にも観察された。この発見に刺激されて, 合金の電子線照射誘起非晶質化の系統的な研究が続けられており, 興味深い結果が報告されている。本質的には, セラミックスに関する現象と無関係ではないが, ここでは文献⁽¹⁶⁾を記すにとどめる。

Ⅶ. むすび

核融合炉材料や廃棄物固体体の照射損傷は, 未知の現象を含んでおり, また, その研究も, 実際の材料が受ける照射条件とは異なる条件での加速化した実験が主体になる。その意味でも, 照射損傷の機構の解明の重要性が強調されるべきである。また照射により, 電子材料や表面材料の改善が期待できるようになり, 照射効果は照射損傷にとどまらず, 重要な課題である。といっても, 本稿でも述べたように, 特にセラミックスの照射損傷過程は非常に複雑であり, その機構解明には長い道のりが待っている。系統的かつ精力的な研究が期待される。

—参考文献—

- (1) KIRITANI, M., TAKATA, H.: *J. Nucl. Mater.*, **69**/70, 277 (1978).
- (2) HOBBS, L.W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 267 (1979).
- (3) ITOH, N., TANIMURA, K.: To be published in *Rad. Eff.*
- (4) HOBBS, L.W., HUGHES, A.E., POOLY, D.: *Proc. Roy. Soc.*, **A332**, 167 (1973).
- (5) YOSHIDA, N., KIRITANI, M.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35**, 1418 (1973).
- (6) KINOSHITA, C., HAYASHI, K., KITAJIMA, S.: *Nucl. Instrum. Methods*, **B1**, 209 (1984).
- (7) KINOSHITA, C., MUKAI, T., KITAJIMA, S.: "Point Defects and Defect Interactions in Metals", (Ed. by TAKAMURA, J., et al.) 653 (1982), Tokyo Univ. Press.
- (8) MUKAI, T., KINOSHITA, C., KITAJIMA, S.: *Phil. Mag.*, **A47**, 255 (1983).
- (9) KELLY, R.: *Nucl. Instrum. Methods*, **182/183**, 351 (1981).
- (10) RUSSELL, K.C.: *Prog. Mater. Sci.*, **28**, 229 (1984).
- (11) GRIFFITHS, G.M., CARPENTER, G.J.C.: *J. Nucl. Mater.*, **135**, 265 (1985).
- (12) MATZKE, H.J., WHITTON, J.L.: *Can. J. Phys.*, **44**, 995 (1966).
- (13) NAGUIB, H.M., KELLY, R.: *Rad. Eff.*, **25**, 1 (1975).
- (14) HOBBS, L.W., PASCUCCHI, M.R.: *J. Phys.*, **41**(C6), 237 (1980).
- (15) MOINE, P., EYMERY, J.P., GABORIAUD, R.J., DELAFOND, J.: *Nucl. Instrum. Methods*, **209/210**, 267 (1980).
- (16) FUJITA, H.: *J. Electron Microsc. Tech.*, **3**, 45 (1986).

○名古屋大学 プラズマ研究所○

教 官 公 募

職名・人員 助手 若干名

研究内容 トーラス系プラズマの研究

応募資格 昭和62年3月博士課程(後期課程)を修了する者
またはそれと同等以上の学力を有する者

提出書類 ①履歴書, ②研究歴, ③能力を発揮できる研究分野
および抱負, 希望着任時期, ④論文リスト(主な論文につい
ては別刷3部ずつを添付), ⑤他薦の場合は推薦書

着任時期 決定後なるべく早い時期

応募締切 昭和61年12月25日(木)

選考方法 プラズマ研究所運営委員会で行います。(昭和62年
1月6日に当研究所において面接を行います。)

書類提出先 (〒464)名古屋市中区不老町

名古屋大学プラズマ研究所所長 内田信二郎
(封筒に「応募書類在中」と明記し書留で郵送のこと)

問合せ先

名大・工 奥田孝美教授 (Tel. 052-781-5111, 内線6480)

名大プラズマ研 藤田順治教授 (内線6963)