放射線照射下におけるリチウム酸化物セラミックス中の軽元素動的挙動

Dynamic Behavior of Elements with Low Atomic Numbers in Lithium Oxide Ceramics

under Irradiation

土屋文#,A),山本春也 B),高廣克己 C),永田晋二 D)

Bun Tsuchiya^{#,A)}, Shunya Yamamoto^{B)}, Katsumi Takahiro^{C)}, Shinji Nagata^{D)}

^{A)} Department of General Education, Faculty of Science and Technology, Meijo University

^{B)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency

^{C)} Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

^{D)} Institute for Materials Research, Tohoku University

Abstract

Hydrogen (H)- and water (H₂O)-storage and desorption characteristics of 10 keV D_2^+ ion irradiated Li₂ZrO₃ composite materials, exposed to normal air at room temperature, have been investigated by means of elastic recoil detection (ERD) and weight gain measurement (WGM) techniques. ERD spectra revealed that H and H₂O were absorbed into the D⁺ ion irradiated Li₂ZrO₃ with an ion fluence of approximately 5×10^{17} D/cm² in air at room temperature. In addition, WGM spectra indicated that the absorption characters of some gases such as H as well as H₂O into the Li₂ZrO₃ bulk were improved by D⁺ ion irradiation.

Keyword: Dynamic measurements, Hydrogen, Deuterium, Lithium-zirconium oxides, Elastic recoil detection

1. はじめに

リチウム(Li)酸化物セラミックス材料は、核融合炉 ブランケット内のトリチウム増殖の候補材料として 挙げられている。これらのセラミックス材料に捕捉 された水素同位体(H, D, T)および構成元素のリチウ ム(Li)等の軽元素の放射線照射効果による動的挙動 を理解し、トリチウムリテンション量および材料の 照射損傷による寿命を評価することは、プラズマ放 電時におけるブランケット中のトリチウムのモニタ リングやトリチウム増殖・回収技術の開発において 極めて重要な研究課題の一つである^[1-3]。本研究では、 高エネルギーのヘリウム(He²⁺)イオンビームを用い た軽元素分析(反跳粒子検出(ERD)法)により、Li酸化 物セラミックス材料中のHおよびDの深さ濃度分布 を測定し、イオン照射後に空気暴露された材料中の HおよびDの動的挙動について調べた。

2. 実験

これまでの研究成果に基づき、炭酸リチウム (Li₂CO₃)および酸化ジルコニウム(ZrO₂)粉末を 1300℃以上の高温および空気雰囲気において焼結す ることによって、直径8mm、厚さ1mmのディスク 状のLi₂ZrO₃試料を作製した。Li₂ZrO₃試料の結晶構 造、格子定数および密度はそれぞれ単斜晶 (monoclinic)、a=c=0.541 nm、b=0.903 nm および 3.46 g/cm³であった。これらの試料内部には、作製時に吸 収された水や二酸化炭素等による残留水素および 様々なガス種が多く含まれているため、この試料を 約 1x10⁵ Pa以下の高真空装置内に導入し、真空雰囲 気において室温から約 400℃までの各温度において 熱処理された。次に、室温においてコルトロン型加

#btsuchiya@meijo-u.ac.jp

速器からの 10 k eV の $D_2^+ (1 \pm 2)$ を試料表面に対し て垂直に約 5×10^{17} ions/cm² の照射量まで照射した。 次に、反跳粒子検出(ERD)法を用いた試料中の水素濃 度分 布測定が、約 1×10^5 Pa 以下の真空内に 30-55 %R.H.の相対湿度の空気(水蒸気)を導入しなが らその場で行えるように、既存の水素濃度分析装置 を改良した。ERD 法の場合、量子科学技術研究開発 機構高崎研究開発センターおよび東北大学金属材料 研究所に既設されたタンデム加速器からの MeV 領 域の 4 He⁺ (1 \pm 2) (1 + 2) (

3. 結果および考察

次に、室温および 30-55 %R.H.の相対湿度の空気 (水蒸気)を真空装置へ約 1×10⁵ Pa になるまで導入し た後、各空気暴露時間後に ERD 測定を行った。 Li₂ZrO₃試料作製後、約 5×10¹⁷ ions /cm²の照射量まで

[課題番号]16024

の 10 keVD⁺イオン照射後および約 290 hrs の空気暴 露時間後に得られた ERD スペクトルをそれぞれ図 2(a)および(b)に示す。 横軸は反跳された H⁺および D⁺ イオンのエネルギーに相当し、試料表面からの深さ の情報を与える(測定限界深さ:約400 nm)。縦軸は 反跳されたH⁺およびD⁺イオンの個数であり、Li₂ZrO₂ 試料中のある深さに対する H および D 濃度を表す。 図 2(a)より、残留 H が Li₂ZrO₃ 試料中に深さに対し て一様に存在することがわかる。この H 濃度は、 Li₂ZrO₃ 試料作製時に吸収された H₂O、あるいは H₂O が解離して吸収された H および OH を表すと考えら れる。図 2(b)より、D⁺イオン照射により試料表面に 捕捉されたDの濃度は、空気暴露によりどの深さに 対してもほぼ一様に減少するとともに、H 濃度が増 加することがわかる。この水素同位体置換反応は、 空気中の水蒸気が LizZrO, 試料中へ吸収されること を示す。この水素同位体置換のメカニズムについて は、空気中に含まれる H₂O が室温で活性化された最 表面において H と OH に分解(常温水分解)し、バル ク内へ拡散したHが捕獲されたDと置換すると考え られる。

次に、精密電子天秤を用いて各空気暴露時間に対 するLi₂ZrO₃およびD⁺イオン照射Li₂ZrO₃試料の重量 を測定した。23~26℃の室温および 30-40 %R.H.の相 対湿度の条件において、空気暴露時間に対する未照 射Li₂ZrO₃試料(〇)および約5×10¹⁷ ions /cm²の照射量 まで 10 keVD⁺イオン照射された Li₂ZrO₃ 試料(●)の 重量変化を図3に示す。図3より、試料の重量増加 の割合は、空気暴露時間の増加とともに増加するこ とがわかる。この重量増加の空気暴露時間依存性は、 空気暴露時間に対するH濃度の増加に対応するため、 空気中の水蒸気吸収が要因の一つであると考えられ る。特に、D⁺イオン照射 Li₂ZrO₃ 試料の重量増加の 割合は、約 2000 hrs で約 9~12 wt%に達し、未照射 Li₂ZrO₃ 試料の重量増加量の約 3~4 倍以上になるこ とがわかった。従って、試料表面における水分解特 性がイオン照射効果による表面改質によって向上さ れることが判明された。酸素欠損(酸素空孔、 Li₂ZrO_{3-δ}(δ:酸素不定比料))が D⁺イオン照射による 弾き出し効果により形成され、これらがH2Oの解離、 バルク内への H の移動および蓄積、OH 基の生成を 促進していると考えられる。

4. まとめ

10 keV の D_2^+ イオン照射された Li₂ZrO₃ セラミック ス材料の表面構造、欠陥生成による水分解および水 素吸収特性変化について調べた。ERD 法により、 Li₂ZrO₃ 試料に照射されて捕捉された D は、室温にお いて空気に曝すだけで H に変換することが判明され た。さらに、イオン照射された Li₂ZrO₃ 試料の重量増 加の割合は、約 2000 hrs で約 9~12 wt%に達し、未 照射 Li₂ZrO₃ 試料の重量増加量の約 3~4 倍以上にな ることがわかった。この重量増加について、イオン 照射効果により生成された酸素欠損(空孔)と H₂O と の反応(解離)速度、バルク内への H の移動速度およ び蓄積量、OH 基の生成量の増加が要因の一つとし て考えられる。



Figure 1. SEM micrographs of unirradiated Li_2ZrO_3 ((a) and (c)) as well as D^+ ion irradiated Li_2ZrO_3 ((b) and (d)).



Figure 2. Typical ERD spectra of recoiled H^+ and D^+ ions from Li₂ZrO₃ for (a) as-prepared and annealed at 623 K in vacuum and (b) irradiated with 10 keV D_2^+ ions of up to 5×10^{17} ions/cm² for the sample exposed to air at room temperature for 290 h measured using 2.8-MeV He²⁺ ion-probe beams.





参考文献

- [1] B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga and K. Morita, Physics Procedia, 66 (2015) 287.
- [2] S.C. Nagpure, R.G. Downing, B. Bhushan, S.S. Babu, and L. Cao, Electrochimica Acta 56 (2011) 4735.
- [3] K. Tzoganakou, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, U. Kreissig, E. Wieser, H. Habazaki, and K. Shimizu, Corros. Sci. 40 (2000) 1083.