

高温放射光 X 線回折による Li_2TiO_3 の結晶構造および相転移の解析

日大文理¹⁾、東大工²⁾、原子力機構³⁾、東工大総理工⁴⁾

○尾本 和樹¹⁾、橋本 拓也¹⁾、佐々木 一哉²⁾、寺井 隆幸²⁾、星野 毅³⁾、八島 正知⁴⁾

○Kazuki Omoto, Takuya Hashimoto, Kazuya Sasaki, Takayuki Terai, Tsuyoshi Hoshino, Masatomo Yashima

[緒言] Li_2TiO_3 は日本における ITER (国際熱核融合実験炉) テストブランケットモジュールに装荷するトリチウム増殖材料の候補材料として選定されている。本材料は ITER 運転中において高温に曝されるため、高温での結晶構造や相転移を把握することは非常に重要である。我々は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた高温 X 線回折およびマイケルソン干渉計を用いた熱膨張測定を用い、 Li_2TiO_3 には 450°C で高次相転移が存在することを示唆する結果を得た¹⁾。しかしながら、本結果の解析には回折シグナルのピーク分離を用いており、確定的な結果を得るにはより高い分解能での構造解析が必要であった。そこで本研究では、放射光を用いた高温 X 線回折測定を実施し Li_2TiO_3 の熱膨張および相転移挙動の解析を行った。

[実験] Li_2TiO_3 は Li_2CO_3 と TiO_2 または $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と H_2TiO_3 を原料とする固相反応法で作製した。得られた試料の室温 X 線回折パターンは単斜晶系で指数付けされた。高温放射光 X 線回折は高エネ機構・PF・BL-4B2 の多連装粉末回折計に、オリジナルに設計・製作した電気炉をセットして実施した²⁾。X 線は二結晶モノクロメーターを用いて単色化し、波長は CeO_2 の回折線を用いて 1.1978\AA と測定された。高温での測定は空气中で実施し、電気炉制御温度は室温 ~ 1000°C 、試料温度補正は試料に熱電対を直接接触させて行った。

[結果・考察] $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた回折測定と比較して、放射光を用いた回折測定ではシグナルが高 S/N 比で半幅が狭く、 $K\alpha_2$ 線の寄与がないため、高精度で格子定数の評価が可能となった。特に高温での測定では、Fig. 1 に示すように放射光線回折測定の高 S/N 比、高分解能の効果が顕著に観測され、 $\bar{1}35$ および $\bar{1}52$ のように近接したシグナルが分離し、より正確なブラッグ角測定が可能となった。また、 006 ピークは $\text{CuK}\alpha$ 線では観測が困難であったが、放射光を用いると明瞭に観測された。

放射光 X 線回折シグナルの位置より Li_2TiO_3 の格子定数・モル体積の温度依存性を算出した結果を Fig. 2 に示す。 450°C で熱膨張率に変化があることが明瞭に観測され、高次相転移の存在が示唆された。

1) T. Hoshino et al., J. Nucl. Mater., 367 (2007) 1052.

2) M. Yashima et al., J. Amer. Ceram. Soc., 89 (2006) 1395.

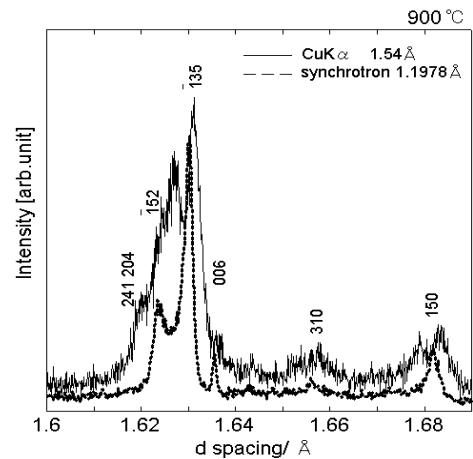


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Li_2TiO_3 using synchrotron and $\text{CuK}\alpha$ radiation at 900°C . d range is $1.6\text{-}1.7\text{\AA}$.

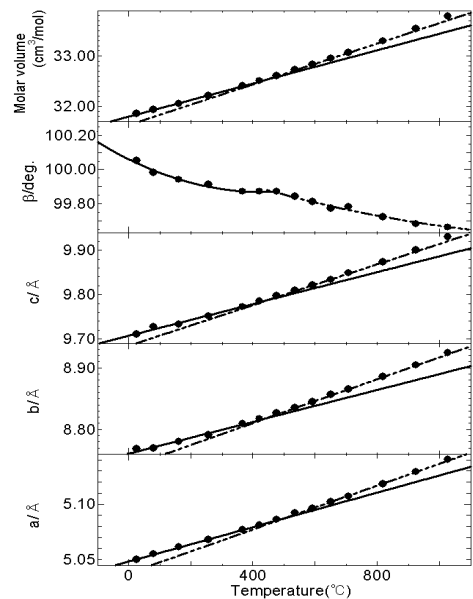


Fig. 2 Lattice constants and molar volume of Li_2TiO_3 calculated from synchrotron X-ray diffraction peak