

ISSN 1342 -0852

KURRI - KR -176

京都大学原子炉実験所
「第 47 回学術講演会報文集」

Proceedings of the 47th KURRI Scientific Meeting

開催日：平成 25 年 1 月 29、30 日
(January 29 & 30, 2013)

編集：学術公開委員会
Executive Committee on Disclosure of Research Results and Facilities

京都大学原子炉実験所
Research Reactor Institute, Kyoto University

はじめに

京都大学原子炉実験所では、毎年1月下旬頃に、学術講演会をおこなっています。主に原子炉実験所における共同利用・共同研究成果の一部を、所員、所外の共同利用研究者はもちろん、一般の方々にお知らせするのが開催の趣旨です。第47回京都大学原子炉実験所学術講演会は、平成25年1月29日と30日の2日間にわたって開催されます。その内容は、

1)	トピックス講演	4件
2)	新人研究者による講演	2件
3)	プロジェクト研究成果報告	1件
4)	特別講演（定年退職教員による）	4件
5)	ポスター講演	35件

です。この報文集が、原子炉実験所における研究活動の記録とともに、広報の一助となれば幸いです。なお、今年度から、この報文集をKURレポートとして出版することになりました。

平成25年1月

学術公開委員会 大久保嘉高、栗山靖敏、高橋佳之、中村秀仁、佐藤紘一、
茶竹俊行、谷垣 実、近藤夏子、田野恵三、阿部尚也、
丸山直矢、川原英司、藤永澄夫
メディア管理室 横田香織

Preface

Kyoto University Research Reactor Institute (KURRI) has held a scientific meeting about late January every year. The purpose of the meeting is to inform the public as well as researchers in and outside the institute mainly of a part of the results of joint usage and collaborative researches performed in the institute. The 47th KURRI Scientific Meeting will be held for two days on January 29 and 30 in 2013. The contents of the meeting are as follows:

1)	Topic lectures	4
2)	New comer lectures	2
3)	Presentations of the results of the project researches terminating this fiscal year	1
4)	Special lectures given by retiring faculty members	4
5)	Poster presentations	35

The numbers in the right column are those of the presentations.

We hope that this proceedings will contribute to keep records of and let the public know of the research activities in the institute. From this issue, the proceedings are published as a KUR series.

January, 2013

Executive Committee on Disclosure of Research Results and Facilities

Yoshitaka Ohkubo, Yasutoshi Kuriyama, Yoshiyuki Takahashi, Hidehito Nakamura, Koichi Sato, Toshiyuki Chatake, Minoru Tanigaki, Natsuko Kondo, Keizo Tano, Naoya Abe, Naoya Maruyama, Eiji Kawahara, Sumio Fujinaga

Support Office on Academic Information

Kaori Yokota

目 次

- 1) 中性子検出器の開発と応用 3
京大原子炉
八木貴宏、卞哲浩、三澤毅
- 2) 材料の組織変化に及ぼす高エネルギー粒子線の照射効果 9
京大原子炉、法政大¹、高知工科大²、産総研³、鳴門教育大⁴、京大⁵、東北大金研⁶、
大阪府大⁷、福井大⁸、広島国際大⁹、京大エネ研¹⁰、九大応力研¹¹、富山大¹²、KEK¹³
徐虬、栗山一男¹、谷脇雅文²、木野村淳³、栗田高明⁴、秋吉優史⁵、永井康介⁶、
堀史説⁷、福元謙一⁸、向田一郎⁹、笠田竜太¹⁰、土田秀次⁵、佐藤紘一、徳永和俊¹¹
波多野雄治¹²、中本建志¹³
- 3) 高エネルギー中性子による FCC 金属のカスケード損傷 21
京大原子炉
義家敏正
- 4) 金属材料研究に向けた KUR-SANS の整備 29
京大原子炉、茨大¹、物材機構²
大場 洋次郎、佐藤 信浩、杉山 正明、森 一広、日野 正裕、岩瀬 謙二¹、大沼 正人²
- 5) 有機シンチレーション物質の開発と国際動向 35
京大原子炉
中村秀仁
- 6) J-PARC BL06 用中性子スピネコー分光器群 (VIN ROSE) 建設の現状 41
京大原子炉、京大工¹、高エネ機構²
日野正裕、小田達郎¹、北口雅暁、川端祐司、山田悟史²、瀬戸秀紀²
- 7) 電子線加速器 (LINAC) を用いた生物影響研究用の中性子照射場の開発 47
京大院農、京大原子炉¹
徳永直也、高橋千太郎¹、八島浩¹、堀順一¹
- 8) KUR の微調整棒に対する粗調整棒による制御棒干渉効果の測定 51
京大原子炉
佐野忠史、藤原泰幸、張俚、高橋佳之、中森輝、山本俊弘、中島健
- 9) 中性子イメージングを用いたセメント硬化体中の水分測定 57
茨大工、京大原子炉¹、理研²、産総研³
沼尾達弥、舟川勲、手島直之、川端祐司¹、齊藤泰司¹、山形豊²、広田克也²、
森田晋也²、井上貴博³、鈴木雅人³

- 10) 加速器駆動未臨界システムによる中性子照射施設的设计…………… 63
京大原子炉、KAERI¹
三澤毅、林栽培¹
- 11) 高品質結晶生成を目指した、磁気力場中でのタンパク質結晶化…………… 69
京大原子炉
喜田昭子、沼本修孝
- 12) 天然方解石の照射誘起発光…………… 72
鳴教大、京大原子炉¹
栗田高明、岸野哲也、牧文哉、中島和也、徐虬¹
- 13) KUR 反応度測定システムの開発とその適用…………… 78
京大原子炉
中森輝、佐野忠史、張儉、藤原靖幸、山本俊弘、中島健
- 14) 中性子小角散乱シミュレーションによる水溶液中大規模籠状物質の構造解析…………… 84
京大院工、東大院工¹、京大原子炉²
上木祐太郎、藤田誠¹、佐藤宗太¹、大場洋次郎²、佐藤信浩²、杉山正明²
- 15) 超伝導線安定化材の極低温での中性子照射試験…………… 89
高エネ研、阪大理¹、京大原子炉²
吉田誠、中本建志、荻津透、菅野未知央、飯尾雅実、佐々木憲一、榎田康博、西口創、
三原智、吉村浩司、青木正治¹、板橋隆久¹、久野良孝¹、佐藤朗¹、栗山靖敏²、
宮田清美²、森義治²、秦斌²、佐藤紘一²、徐虬²、義家敏正²
- 16) トリウム水酸化物溶解度に及ぼす加熱の影響…………… 93
京大院工、京大原子炉¹
小林大志、佐々木隆之、藤井俊行¹、山名元¹、森山裕丈¹
- 17) 中性子照射による金属材料中の炭素 14 の生成とその溶出挙動…………… 98
京大工、京大原子炉¹
伊達海斗、佐々木隆之、高木郁二、秋吉優史、小林大志、藤井俊行¹、奥村良¹、
福谷哲¹、森山裕丈¹、山名元¹
- 18) KUR-SANS を用いたミセルのナノ構造計測…………… 103
九大院工、京大原子炉¹
原一広、柳野智、宮崎智博、吉岡聰、大場洋次郎¹、佐藤信浩¹、杉山正明¹
- 19) イオン吸着に伴う界面活性剤のミセル構造変化…………… 107
九大院工、京大原子炉¹
原一広、柳野智、宮崎智博、吉岡聰、大場洋次郎¹、佐藤信浩¹、杉山正明¹

- 20) ガンマ線照射による有機物質の機能化…………… 111
 九大院工、京大原子炉¹
 Nazia Rahman、柳野智、宮崎智博、吉岡聰、大場洋次郎¹、佐藤信浩¹、
 杉山正明¹、岡部弘高、原一広
- 21) 中性子反射率法及び水晶発振子マイクロバランス法を用いた油性剤吸着層の
 物理物性の把握…………… 115
 同志社大、京大原子炉¹
 前田成志、平山朋子、松岡敬、中野大輔、日野正裕¹、北口雅暁¹、小田達郎¹
- 22) Zr 基非晶質バルク合金への電子線照射効果に関する研究…………… 121
 大阪府大工、東北大金研¹、京大原子炉²
 小野寺直利、石井康嗣、岩瀬彰宏、横山嘉彦¹、徐虬²、佐藤紘一²、義家敏正²、
 堀史説
- 23) B2 実験孔照射装置の特性評価…………… 124
 京大原子炉
 高宮幸一、吉田悠矢、田中浩基、佐野忠史、吉野泰史、奥村良、飯沼勇人
- 24) KUR における中性子イメージングの工学的応用…………… 127
 京大原子炉
 伊藤大介、齊藤泰司、川端祐司
- 25) 液体金属気液二相流の乱流特性に関する研究…………… 133
 京大院エネ科、京大原子炉¹
 浅井勇吾、伊藤大介¹、齊藤泰司¹
- 26) フミン酸共存下におけるトリウムの見かけの溶解度とその解釈…………… 139
 京大院工、京大炉¹
 松浦由佳、佐々木隆之、小林大志、藤井俊行¹、山名元¹、森山裕丈¹
- 27) Li₂S-P₂S₅系リチウムイオン伝導ガラスの電気伝導特性と局所構造…………… 143
 京大院工、京大原子炉¹
 市田智晴、森一広¹、小野寺陽平¹、福永俊晴¹
- 28) KUR 低温照射設備 (LTL) を用いた Fe-Cu 合金の電気抵抗測定…………… 148
 京大原子炉
 佐藤紘一、横谷拓哉、徐虬、義家敏正
- 29) 中性子小角散乱による Ti-Cr-V 水素吸蔵合金の表面構造観測…………… 152
 京大原子炉、茨城大¹、京大院工²
 森一広、岩瀬謙二¹、大場洋次郎、市田智晴²、杉山正明、福永俊晴

- 30) 沸騰熱伝達におよぼす紫外線及び放射線照射の影響…………… 156
京大院エネ科、京大原子炉¹
西大樹、長谷一毅、伊藤大介¹、齊藤泰司¹
- 31) 200MeV 中性子による核反応断面積の測定…………… 162
京大院工、京大原子炉¹、阪大院理²、阪大 RCNP³、高エネ研⁴、カリフォルニア大⁵、
パデュー大⁶
鈴木啓仁、関本俊¹、八島浩¹、二宮和彦²、笠松良崇²、嶋達志³、高橋成人²、
篠原厚²、松村宏⁴、萩原雅之⁴、西泉邦彦⁵、M.W.Caffee⁶、柴田誠一¹
- 32) 研究炉安全に関する炉心模擬流路内気液二相流の界面積濃度輸送モデルの開発…………… 166
京大原子炉、米国パーデュー大学原子力工学¹
沈秀中、日引俊¹
- 33) メカニカルグライディング処理による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の非晶質化と電気伝導度の変化…………… 172
京大院工、京大原子炉¹
又野卓、森一広¹、小野寺陽平¹、福永俊晴¹
- 34) 京大炉電子ライナックによるコヒーレント THz 放射吸収分光実験…………… 176
阪府大地域連携、阪府大院工¹、京大原子炉²
奥田修一、下邨広元¹、高橋俊晴²
- 35) ラウエランジュバン研究所における極冷中性子を用いた高分解能 MIEZE 型
スピネコー分光器の開発…………… 181
京大院工、京大原子炉¹、ILL²
小田達郎、日野正裕¹、北口雅暁¹、川端祐司¹、Peter Geltenbort²、Thomas Brenner²
- 36) KURAMA-II の開発と展開…………… 183
京大原子炉
奥村良、谷垣実、高宮幸一、佐藤信浩、小林康浩、吉野泰史、吉永尚生
- 37) 高融点金属材料の高温下における応力負荷特性に及ぼす照射効果…………… 187
九大応力研、九大総理工¹、原子力機構²、京大原子炉³
徳永和俊、浮田天志¹、荒木邦明、藤原正、宮本好雄、長谷川真、中村一男、
江里幸一郎²、鈴木哲²、榎枝幹男²、秋場真人²、徐虬³、義家敏正³
- 38) 核融合炉トリチウム増殖材中トリチウムの移行過程に及ぼす照射効果…………… 190
静大理放射研¹、京大原子炉²
小林真¹、川崎淨貴¹、藤島徹夫¹、宮原佑人¹、藤井俊行²、山名元²、大矢恭久¹、
奥野健二¹

39) 小角散乱法による温度応答性 2 成分系多孔ゲルの構造解析	196
京大原子炉、京大院工 ¹	
佐藤信浩、大場洋次郎、上木祐太郎 ¹ 、杉山正明	
40) マイクロリアクターによる同位体分離	199
広大工、東工大炉 ¹ 、名大医 ² 、北大工 ³ 、広大ナノ・バイオ融合 ⁴	
裕隆太、佐久間洋一 ¹ 、緒方良至 ² 、渡慶次学 ³ 、三宅亮 ⁴ 、秋田誠広	
41) 放射線照射および加齢による水晶体タンパク質の異常凝集と異性体分析に関する研究	205
京大原子炉	
藤井智彦、藤井紀子	
42) 放射性廃棄物と関わって	213
京大原子炉	
小山昭夫	
43) 中性子電気双極子能率測定のための超冷中性子高密度輸送法の開発	221
京大原子炉、KEK ¹ 、京大化研 ² 、RIKEN ³ 、名大理 ⁴ 、東大素粒子セ ⁵ 、九大理 ⁶ 、ILL ⁷)	
北口雅暁、有本靖 ¹ 、今城想平 ² 、岩下芳久 ² 、関義親 ³ 、清水裕彦 ⁴ 、三島賢二 ⁵ 、 山下了 ⁵ 、吉岡瑞樹 ⁶ 、Peter Geltenbort ⁷ 、NOP collaboration	
44) 放射化学を志して四十余年	229
京大原子炉	
柴田誠一	
45) 液体リチウムターゲット加速器 BNCT 照射システム開発の現状と課題	237
京大原子炉、助川電気工業 ¹ 、東京工業大学 ²	
古林徹、三浦邦明 ¹ 、林崎規託 ² 、有富正憲 ²	
46) 新たなる高みに立ったホウ素中性子捕捉療法 (BNCT)	
- 30 年余の研究で学びしこと、伝えたきこと-	245
京大原子炉	
小野公二	

CONTENTS

1) Development and Application of Neutron Detectors	3
Takahiro Yagi, Cheol ho Pyeon and Tsuyoshi Misawa	
2) Effects of Irradiation with High Energy Particles on Microstructural Evolution in Materials	9
Qiu Xu, Kazuo Kuriyama, Masafumi Taniwaki, Atsushi Kinomura, Takaaki Awata, Masashi Akiyoshi, Yasuyoshi Nagai, Fuminobu Hori, Kenichi Fukumoto, Ichiro Mukouda, Ryuta Kasada, Hidestugu Tsuchida, Kouichi Sato, Kazutoshi Tokunaga, Yuji Hatano and Kenshi Nakamoto	
3) Cascade Damages in FCC Metals by High Energy Neutrons.....	21
Toshimasa Yoshiie	
4) Improvement of KUR-SANS for Metallic Materials	29
Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Kazuhiro Mori, Masahiro Hino, Kenji Iwase and Masato Ohnuma	
5) Development of an Organic Scintillation Material and International Trend.....	35
Hidehito Nakamura	
6) Current Status of Development of VIN ROSE Spectrometers at BL06 at J-PARC.....	41
Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Masaaki Kitaguchi, Yuji Kawabata, Norifumi Yamada and Hideki Seto	
7) Development of Neutron Irradiation Field by Using Electron Accelerator (LINAC) for Biological Effect Research	47
Naoya Tokunaga, Sentaro Takahashi, Hiroshi Yashima and Junichi Hori	
8) Measurement of Shim Rod Shadow Effect for Reactivity Worth of Regulating Rod in KUR	51
Tadafumi Sano, Yasuyuki Fujihara, Jian Zhang, Yoshiyuki Takahashi, Akira Nakamori, Toshihiro Yamamoto and Ken Nakajima	
9) Measurement of Water Content in Hardened Cement Paste by Neutron Imaging	57
Tatsuya Numao, Isao Funakawa, Naoyuki Teshima, Yuji Kawabata, Yasuhi Saito, Yutaka Yamagata, Katsuya Hirota, Shinya Morita, Takahiro Inoue and Masato Suzuki	
10) Design Study of Neutron Irradiation Facility Based on Accelerator Driven System	63
Tsuyoshi Misawa	

11) Protein Crystallization in the High Magnetic Forces Fields for Producing High Quality Crystals	69
Akiko Kita and Nobutaka Numoto	
12) Radiation Induced Luminescence of Natural Calcite.....	72
Takaaki Awata, Tetsuya Kishino, Fumiya Maki, Kazuya Nakashima and Xu Qiu	
13) Development and Application of Reactivity Measuring System for KUR	78
Akira Nakamori, Tadafumi Sano, Jian Zhang, Yasuyuki Fujihara, Toshihiro Yamamoto and Ken Nakajima	
14) Structural Investigation of $M_{24}L_{48}$ Complex in an Aqueous Solution by Small-Angle Neutron Scattering Simulation	84
Yutaro Ueki, Sota Sato, Makoto Fujita, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato and Masaaki Sugiyama	
15) Neutron Irradiation Tests of Superconductor Stabilizer Materials at Low Temperature	89
Makoto Yoshida, Tatsushi Nakamoto, Toru Ogitsu, Michinaka Sugano, Masami Iio, Ken-ichi Sasaki, Yasuhiro Makida, Hajime Nishiguchi, Satoshi Mihara, Koji Yoshimura, Masaharu Aoki, Takahisa Itahashi, Yoshitaka Kuno, Akira Sato, Yasutoshi Kuriyama, Kiyomi Miyata, Yoshiharu Mori, Bin Qin, Koichi Sato, Qiu Xu and Toshimasa Yoshiie	
16) The Effect of Heating on the Solubility of Thorium Hydroxide	93
Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama	
17) Dissolution Behavior of C-14 in Metallic Materials Produced by Neutron Irradiation	98
Kaito Date, Takayuki Sasaki, Ikuji Takagi, Masafumi Akiyoshi, Taishi Kobayashi, Toshiyuki Fujii, Ryo Okumura, Satoshi Fukutani, Hirotake Moriyama and Hajimu Yamana	
18) Nano-Scale Structure Measurements of Micelles by Utilizing KUR-SANS	103
Tomo Yanagino, Tomohiro Miyazaki, Satoru Yoshioka, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama and Kazuhiro Hara	
19) Structural Change of Surfactant Micelles by Ion Capturing	107
Tomo Yanagino, Tomohiro Miyazaki, Satoru Yoshioka, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama and Kazuhiro Hara	
20) Functionalization of Organic Material by γ -Ray Irradiation	111
Nazia Rahman, Tomo Yanagino, Tomohiro Miyazaki, Satoru Yoshioka, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Hirotake Okabe and Kazuhiro Hara	

21) Physical Properties of Adsorbed Oiliness Additive by Neutron Reflectometry and Quartz Crystal Microbalance	115
Masayuki Maeda, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Daisuke Nakano, Masahiro Hino, Masaaki Kitaguchi and Tatsuro Oda	
22) Study of Electron Irradiation Effect for Zr-Based Bulk Glassy Alloys	121
Naoto Onodera, Kouji Ishii, Akihiro Iwase, Yoshihiko Yokoyama, Qiu Xu, Koichi Sato, Toshimasa Yoshiie and Fuminobu Hori	
23) Evaluation of Neutron Irradiation Field for B2 Beam Hole Irradiation Apparatus.....	124
Koichi Takamiya, Yuya Yoshida, Hiroki Tanaka, Tadafumi Sano, Hirofumi Yoshino, Ryo Okumura and Yuto Iinuma	
24) Engineering Application of Neutron Imaging in KUR	127
Daisuke Ito, Yasushi Saito and Yuji Kawabata	
25) Experimental Study on Turbulence in Liquid-Metal Two-Phase Flow	133
Yugo Asai, Daisuke Ito and Yasushi Saito	
26) Apparent Thorium Solubility in the Presence of Humic Acid and Our Interpretation	139
Yuka Matsuura, Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama	
27) Electric Conduction Properties and Local Structure of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$: Lithium Ion Conducting Glasses.....	143
Tomoharu Ichida, Kazuhiro Mori, Yohei Onodera and Toshiharu Fukunaga	
28) Electric Resistance Measurements of Fe-Cu Alloy Using Low Temperature Irradiation Facility at Kyoto University Reactor	148
Koichi Sato, Takuya Yokotani, Qiu Xu and Toshimasa Yoshiie	
29) Small-Angle Neutron Scattering Observation of the Surface Structure of Ti-Cr-V Hydrogen Absorbing Alloy.....	152
Kazuhiro Mori, Kenji Iwase, Yojiro Oba, Tomoharu Ichida, Masaaki Sugiyama and Toshiharu Fukunaga	
30) Effect of Ultraviolet and Radiation on Boiling Heat Transfer.....	156
Daiki Nishi, Kazuki Hase, Daisuke Ito and Yasushi Saito	
31) Measurement of Neutron Induced Reaction Cross Sections at 200 MeV	162
Hirohito Suzuki, Shun Sekimoto, Hiroshi Yashima, Kazuhiko Ninomiya, Yoshitaka Kasamatsu, Tatsushi Shima, Naruto Takahashi, Atsushi Shinohara, Hiroshi Matsumura, Masayuki Hagiwara, Kunihiko Nishiizumi, M.W.Caffee and Seiichi Shibata	

32) Interfacial Area Transport Model Development for the Two-Phase Flow in Research Reactor Fuel Element	166
Xiuzhong Shen and Takashi Hibiki	
33) Electrical Properties of Amorphous $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Prepared by Mechanical Grinding	172
Suguru Matano, Kazuhiro Mori, Yohei Onodera and Toshiharu Fukunaga	
34) Absorption Spectroscopy Using the Coherent THz Radiation from the Beams of KURRI Electron Linac	176
Shuichi Okuda, Hiromoto Shimomura and Toshiharu Takahashi	
35) Development of High Resolution VCN-MIEZE Neutron Spin Echo Spectrometer in ILL	181
Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Masaaki Kitaguchi, Yuji Kawabata, Peter Geltenbort and Thomas Brenner	
36) Development and Prospect of KURAMA-II	183
Ryo Okumura, Minoru Tanigaki, Koichi Takamiya, Nobuhiro Sato, Yasuhiro Kobayashi, Hirofumi Yoshino and Hisao Yoshinaga	
37) Irradiation Effects on Stress Loading Property of Refractory Metal at High Temperature	187
Kazutoshi Tokunaga, Takashi Ukita, Kuniaki Araki, Tadashi Fujiwara, Yoshio Miyamoto, Makoto Hasegawa, Kazuo Nakamura, Koichiro Ezato, Satoshi Suzuki, Mikio Enoda, Masato Akiba, Qiu Xu and Toshimasa Yoshiie	
38) The Irradiation Effect on the Tritium Transport Processes in Tritium Breeding Materials	190
Makoto Kobayashi, Kiyotaka Kawasaki, Tetsuo Fujishima, Yuto Miyahara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana, Yasuhisa Oya and Kenji Okuno	
39) Structural Analysis of Thermoresponsive Porous Binary Hydrogels by Small-Angle Scattering Method	196
Nobuhiro Sato, Yojiro Oba, Yutaro Ueki and Masaaki Sugiyama	
40) Isotope Separation by Microreactor	199
Ryuta Hazama, Yoichi Sakuma, Yoshimune Ogata, Manabu Tokeshi, Ryo Miyake and Masahiro Akita	
41) The Increase of the Aggregation and Aspartate Isomerization in Aged and Irradiated Lens Proteins, Using a New Detection Method	205
Norihiko Fujii and Noriko Fujii	
42) A Study on Radioactive Waste	213
Akio Koyama	

43) Development of Transport Optics for Pulsed Ultra-Cold Neutrons for Neutron EDM Experiment	221
Masaaki Kitaguchi, Yasushi Arimoto, Sohei Imajo, Yoshihisa Iwashita, Yoshichika Seki, Hirohiko M. Shimizu, Kenji Mishima, Satoru Yamashita, Tamaki Yoshioka, Peter Geltenbort and NOP Collaboration	
44) Over Forty Years as a Radiochemist	229
Seiichi Shibata	
45) Development of Liquid Lithium Target for Neutron Capture Therapy Using Accelerator	237
Tooru Kobayashi, Kuniaki Miura, Noriyosu Hayashizaki and Masanori Aritomi	
46) Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) at a New High Stage	245
Koji Ono	

新人講演

(1) 中性子検出器の開発と応用

(京大原子炉) ○八木貴宏、卞哲浩、三澤毅

1. 背景

中性子は原子炉や加速器施設又は RI 中性子源から発生し、放射化分析などの様々な研究分野において利用されている。この中性子を測定することは中性子を用いた研究を行う上で必要であるばかりでなく、これらの装置の特性を調べたりする上でも重要である。例えば、原子炉の特性を評価するためには、中性子エネルギースペクトル情報を含めた精度の高い中性子束測定が必要であり、その結果を計算結果と比較することにより炉心解析手法の精度を評価することができる。そのため、これまでに様々な中性子検出器が開発されてきた。原子炉での中性子測定では、検出器のサイズおよびγ線との弁別の点から放射化箔法が広く使用されているが、炉心内のような数 mm の狭い空間に挿入が可能で空間分解能が高いなどの長所があるものの、中性子束をリアルタイムの測定ができないという欠点がある。一方 ^3He 等の比例計数管などを使用した場合には、リアルタイムで測定可能であるが、大きさの制限により狭い空間に挿入することができないという欠点がある。これらの問題を解決するため、特に熱中性子を測定に対して図 1 のような ^6Li とシンチレータ $\text{ZnS}(\text{Ag})$ を塗布した光ファイバーを用いた検出器が開発されている¹⁻⁴⁾ (以下「光ファイバー検出器」と書く)。しかし、高速中性子測定が手軽に行うことができなかつたこと、さらにサイズが小さいため検出効率が低いという欠点があった。

本研究では、(1)光ファイバー検出器の特長を利用して様々なコンバータ物質を用いることで異なるエネルギーの高速中性子に対して感度を持つ検出器の開発⁵⁾、(2)さらに検出効率の高い新しい光ファイバー検出器の開発を行なった⁶⁾。(3)また、原子炉や加速器での中性子測定以外の応用分野として核融合炉におけるトリチウム生成率分布測定への適用を行った⁷⁾。

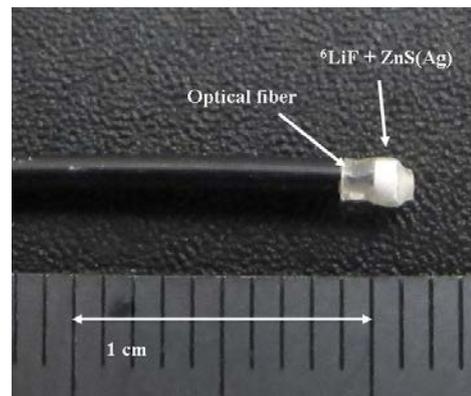


図 1 光ファイバー検出器の写真

2. 高速中性子測定のための検出器の開発

原子炉における高速中性子の測定や加速器のターゲットから発生する中性子の特性を詳細に評価する上では、高速中性子を熱中性子と分離して測定することが重要となる。そのためには閾値反応のような核反応で、しかも高速中性子に対しての断面積が高い核種を用いた検出器が必要になる。これまでに、 ^{232}Th が高速中性子に対してのみ核分裂反応を起こすことから ThO_2 をコンバータとした検出器が加速器施設および研究炉において使用されてきたが、 ^{232}Th は核燃料物質であり、取扱う場所が限られるという欠点を有する。そこで、 ^{232}Th を使用しない $^6\text{LiF}+\text{ZnS}(\text{Ag})$ 、 $\text{Al}+\text{ZnS}(\text{Ag})$ 、 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ の 3 種類の検出器を開発した。この検出器の発光メカニズムを調べるために KUCA の軽水減速架台において光ファイバーのみ、シンチレータのみの検出器を使用して、照射中・照射直後の波高分布を比較するための実験及び検出器

内のエネルギー付与の解析を行った。その結果、光ファイバー検出器で得られる波高分布が図2のように指数関数で近似可能であり、中性子からの信号を γ 線と電気ノイズの信号と弁別可能であることが分かった。さらに、D-T 加速器の 14MeV 中性子の実験・数値解析結果から、3 種類の検出器が高速中性子のみの測定が可能であること、また相対検出効率の比較からシンチレータ ZnS(Ag)のみの検出器が最も検出効率が高いことが分かった。今後、核燃料物質を使用できない加速器施設においても空間分解能が高く、体系への摂動が小さい高速中性子測定への貢献が期待される。

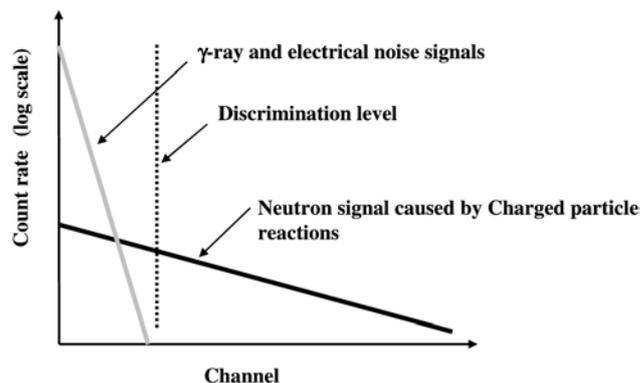


図2 光ファイバー検出器の波高分布

3. 検出効率の高い検出器の開発

近年、 BF_3 , ^3He 比例計数管の価格が高騰していることからこれらの検出器に代わる安価な中性子検出器が必要になっている。光ファイバー検出器の向上でこれらの検出器の代替も可能になることから、空間分解能はやや劣るものの、中性子検出効率の高い新しい光ファイバー検出器の開発を行った。検出効率の向上のため、波長変換ファイバー(WSF)の使用を検討した。WSF の利点は従来の検出方法と比較して、検出器の先端のみならずファイバー側面を有感領域として使用できるため、検出効率の向上が期待できることである。実験は、KUCA の固体減速架台にて、反応率分布測定、又は定点における中性子測定のために 1cm, 20cm の WSF を用いた 2 種類の検出器の性能を調べた。1cm の検出器で測定された反応率分布結果は、従来の検出器とほぼ同じであること、さらにモンテカルロ計算によってこの反応率が $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応によるものであり、実験値と計算値の差は数%であることが分かった。この差異は、金線を用いた放射化箔法の実験値と計算値の差と同程度であることから本検出器により反応率分布を精度良く測定することが可能であることが分かった。また、20cm の検出器の絶対検出効率を実験および数値計算による補正から求め、表 1 に示すように小型の BF_3 比例計数管と同程度の検出効率を有することが分かった。これらの結果から、 BF_3 比例計数管の代替の検出器としての使用、放射化箔を適用できないような低い中性子束の場合においても WSF を使用した新しい光ファイバー検出器が利用可能であることが分かった。

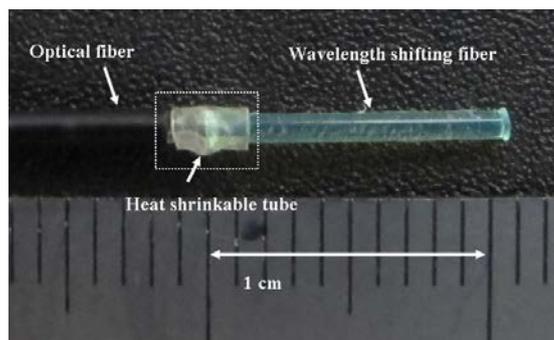


図3 波長変換ファイバーを用いた検出器

表1 中性子検出効率の比較

検出器	検出効率(cps/ ϕ_{th})
従来の検出器	0.17×10^{-2}
波長変換ファイバー(1cm)	1.6×10^{-2}
波長変換ファイバー (20cm)	16×10^{-2}
典型的な小型の BF_3 検出器 ¹⁾	
5EB/70/13M ($\phi 1.3 \times 5\text{cm}$)	53×10^{-2}

¹⁾ Centronic Ltd.

4. 核融合炉分野への応用としてトリチウム生成率測定への応用

DT 核融合炉において、燃料として利用するトリチウムの製造には ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$, ${}^7\text{Li}(n,n'\alpha)\text{T}$ 反応を利用することが考えられている。トリチウム生成比 (tritium production ratio, TPR) は核融合炉全体ではなく核融合ブランケットの局所的な生成比を表す指標として用いられ、核融合ブランケットの設計において重要である。原子炉と比較して中性子のエネルギーが高い核融合炉においては、中性子輸送の計算コードおよび核データの誤差が原子炉と比較して大きい。この誤差を低減させるために、これまでに Li を含むペレット照射法等による TPR 測定が FNS において行われてきたが、化学的処理を伴うため、測定校正や測定誤差評価に十分な注意を払うこと等の課題がある。そこで本研究では、核融合ブランケット核特性の精度向上のために TPR 測定手法として光ファイバー検出器をトリチウム生成率測定への適用を試みた。実験は、ブランケットで適用を検討されている酸化リチウム体系およびベリリウム体系において行い、体系内に光ファイバー検出器を挿入し反応率測定を行った。検出器には、 ${}^6\text{LiF}+\text{ZnS}(\text{Ag})$ 、及び ${}^6\text{Li}$ 以外の核種による反応率分布を調べるため ${}^7\text{LiF}+\text{ZnS}(\text{Ag})$ 、シンチレータ $\text{ZnS}(\text{Ag})$ のみの 3 種類を用いた。数値計算にはモンテカルロ法を用いて、検出器内の荷電粒子反応の評価を行なった。その結果、ベリリウムのような熱中性子の割合が多い体系内において ${}^6\text{LiF}$ 検出器を使用することで ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応の反応率測定が可能であることが分かった。しかし、酸化リチウムのような高速中性子の多い体系内においては、コンバータ物質、シンチレータに使用している物質が荷電粒子反応を起こし、目的の ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 以外の反応が多く含まれることが分かった。そこで、ns 程度のパルス中性子源を用いて時間依存の反応率を測定する手法を検討した。実験および数値計算による時間依存の反応率解析結果から、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応とそれ以外の反応の時間が異なり、時間依存のデータ処理を行うことで、 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 以外の反応を除去することが可能であることが分かった。さらに、 ${}^6\text{LiF}$ 検出器と ZnS 検出器を併用することで ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ 反応のみを精度良く測定可能であることが分かった。これらの検出器を利用することで核融合炉分野におけるブランケットの評価実験において、体系内への擾動を小さく、広範囲に渡って ${}^6\text{Li}$ による TPR 測定への適用が可能になることが分かった。

参考文献

- 1) C. Mori, et al, "Simple and quik measurement of neutron flux distribution by using an optical fiber with scintillator", J. Nucl. Sci. Technol., **31**, 248–249 (1994).
- 2) C. Mori, et al., "Measurement of neutron and γ -ray intensity distributions with an optical fiber-scintillator detector", Nucl. Instr. and Meth. A, **422**, 129–132 (1999).
- 3) Y. Yamane, et al., "Measurement of 14.1 MeV neutrons with a Th-scintillator optical fibre detector", Nucl. Instr. and Meth. A, **416**, 371–380 (1998).
- 4) Y. Yamane, et al., "Measurement of the thermal and fast neutron flux in a research reactor with a Li and Th loaded optical fibre detector", Nucl. Instr. and Meth. A, **432**, 403–409 (1999).
- 5) T. Yagi, et al., "Development of a small scintillation detector with an optical fiber for fast neutrons", Appl. Radiat. Isot., **69**, 539–544 (2011).
- 6) T. Yagi, et al., "A small high sensitivity neutron detector using a wavelength shifting fiber", Appl. Radiat. Isot., **69**, 176–179 (2011).
- 7) T. Yagi, et al., "Application of a ${}^6\text{LiF}$ small neutron detector with an optical fiber to tritium production rate measurement in D-T neutron fields", J. Nucl. Sci. Technol., **48**, 777–785 (2011)

Development and Application of Neutron Detectors
Takahiro Yagi, Cheol ho Pyeon and Tsuyoshi Misawa
takahiro@rri.kyoto-u.ac.jp

プロジェクト研究成果講演

(PJ1) 材料の組織変化に及ぼす高エネルギー粒子線の照射効果

(京大原子炉、法政大¹、高知工科大²、産総研³、鳴門教育大⁴、京大⁵、東北大金研⁶、大阪府大⁷、福井大⁸、広島国際大⁹、京大エネ研¹⁰、九大応力研¹¹、富山大¹²、KEK¹³)
○徐虬、栗山一男¹、谷脇雅文²、木野村淳³、栗田高明⁴、秋吉優史⁵、永井康介⁶、堀史説⁷、福元謙一⁸、向田一郎⁹、笠田竜太¹⁰、土田秀次⁵、佐藤紘一、徳永和俊¹¹、波多野雄治¹²、中本建志¹³

1. 始めに：本プロジェクト研究は金属・セラミックス・半導体などの幅広い固体材料に対して中性子、イオン、電子線、 γ 線などの高エネルギー粒子線により照射し、照射による材料の微細組織の変化及びそれが物性に及ぼす影響について調べることを目的とした。また、照射効果の実験結果に基づいて耐照射材料あるいは新しい物性を持つ機能性材料を開発した。さらに、研究対象が異なる研究情報を交換し、固体材料の照射効果の研究を推進した。

2. 主な研究成果：ここで報告された成果は主に KUR 中性子、イオン、電子線や γ 線照射によるものであった。以下に各分担者の研究成果の概要を述べる。

2.1 中性子転換注入 GaN 中の ^{14}C と ^3H の検出 — ^{14}C による DX-like center の補償 (栗山 一男)

GaN は電氣的、光学的、熱的性質からオプトエレクトロニクスやハイパワーデバイスの素材として注目されている。宇宙空間では放射線環境下でデバイス動作を行うため、キャリア・キラーとして深い欠陥準位の研究が重要となる。中性子転換注入(NTD: Neutron Transmutation doped)は熱中性子と、構成原子との核反応による制御性に優れた均一な不純物ドーピングが期待できる手法である。以前我々が行った研究において、NTD-GaN は(n, γ)反応により ^{69}Ga が ^{70}Ge に、 ^{71}Ga が ^{72}Ge に、 ^{14}N が ^{15}N に、 ^{15}N が ^{16}O にそれぞれ転換注入され、Ge がドナーとして働くことを示した。ただし、 ^{15}N の(n, γ)反応は、中性子捕獲断面積が 5 桁小さいため無視できる。

本研究では、熱中性子と ^{14}N の(n,p)反応により生じる ^{14}C が ^{14}N に崩壊する過程で放出される β 線と、5MeV 以上の中性子と ^{14}N による(n,t)反応によって生じる ^3H (トリチウム) が ^3He に崩壊する過程で放出される β 線を検出するために、液体シンチレーション法を用いた。照射した熱中性子束 Φ_{th} と高速中性子束 Φ_{f} はそれぞれ $\Phi_{\text{th}} = 8.15 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、 $\Phi_{\text{f}} = 3.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ であり、照射時間は 48 時間である。 ^{14}N の(n,p)反応において捕獲断面積 σ_{i} と存在比 n_{i} はそれぞれ $\sigma_{\text{i}} = 1.83 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ 、 $n_{\text{i}} = 99.6\%$ で、 ^{14}N の(n,t)反応では、 $\sigma_{\text{i}} = 4.0 \times 10^{-27} \text{ cm}^2$ 、 $n_{\text{i}} = 99.6\%$ である。転換注入濃度 N_{NTD} は $N_{\text{NTD}} = \Phi_{\text{th}} N_{\text{m}} \sum n_{\text{i}} \sigma_{\text{i}}$ によって求められる。算出した ^{14}C の転換注入濃度は、 $1.13 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、 ^3H の転換注入濃度は、 $1.19 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。転換注入された ^{14}C と ^3H から放出される β 線は、液体シンチレーション法により観測されたが、 ^3H の count が ^{14}C の count と比べて約 10 倍高かった。液体シンチレーションでは ^{14}C が ^{14}N に崩壊する過程で放出される β 線を検出する。 ^{14}C の半減期は 5,730 年で、 ^3H の半減期は約 12.33 年である。 ^3H は ^{14}C よりも半減期がはるかに短いため、 ^3H の転換注入濃度が少なくても、多くの β 線を放出しているものと考えられる。

転換注入された ^{72}Ge (ドナー)と ^{14}C (アクセプター)の濃度(計算値)は、それぞれ $1.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.13 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。 ^{72}Ge は DX-like center を形成する。DX-like center とは、Ge 原子が近隣のドナー不純物から電子を一つ捕獲し負に帯電した状態である。しかし、ラマン分光法によって自由電子のキャリア濃度を算出すると、 $5.69 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。これは、ドナー準位を ^{14}C のアクセプターが補償しているものと考えられる。

2.2 半導体イオン照射によって導入される点欠陥挙動の解明とナノセル技術の開発 (谷脇雅文)

バルク試料と薄膜試料の場合での構造変化の違い：GaSb および InSb 薄膜(200 kV 電頭において電子線が透過する程度の約 100 nm の厚さ)に 60 keV の Sn イオンを室温で照射した場合に形成される構造の照射量依存性を調べた。バルク試料に比べて、薄膜試料には小さなポイドが形成されている。ポイドの密度は照射したバルク試料より薄膜試料の方が高い。薄膜試料の場合、格子間原子が容易に表面シンクに到達することができるので、フレンケル対の再結合が抑制され、原子空孔濃度が大きくなり、ポイド形成が促進されるものと考えられる。ポイドのサイズは低照射量では、照射量の増加に伴い大きく変化し

たのに対し、高照射量ではその変化は小さくなっている。これは新しく形成されたボイドが格子間原子、原子空孔双方のシンクになりボイドの成長が抑制されたと考えられる。また、ボイドの密度は高照射量の方が小さかった。マトリックスには微結晶が形成されているものと考えられる。

イオン照射と電子照射との比較：照射する荷電粒子をイオンから電子に変え、形成される構造を比較した。つまり点欠陥の形成密度を変え、形成される構造を調べた。低温(イオン 103 K、電子 105 K)で GaSb に等損傷量(6 dpa (displacements per atom))の 60 keV の Sn イオンと 2 MeV の電子を照射した。イオン照射では、平均直径約 20 nm のボイドが一面に形成されている。一方、電子照射では、転位ループのみが観察され、イオン照射でみられるボイドの形成は見られなかった。ボイドの密度と転位ループの密度は同程度(8×10^{14} voids/m² と 3×10^{14} loops/m²)であった。転位ループは格子間原子型であると思われる。この結果から、照射時のカスケード損傷の有無がボイド形成に影響を与えていると考えられる。

規則的なナノ構造作製の試み：イオン照射した GaSb、InSb、(Ge)の異常な現象を支配しているのは、照射によって導入された点欠陥の挙動である。イオン照射によって半導体表面に形成される微細構造は様々なナノテクノロジーへの応用が可能であると考えられる。そこで先に提案した微細構造作製法によって、応用に耐えられるナノセル格子をつくることを試みた。まず FIB で規則的な初期構造—表面に浅い窪みあるいはボイドを規則的に配列する。その後、FIB のスキャンモードによって試料全体にイオン照射を行い、微細構造を発達させる。窪みを隔てる壁に形成される格子間原子、原子空孔は合体消滅あるいは表面シンクに抜けるので、構造発達にはほとんど寄与しない。しかしながら、窪みの下に形成された格子間原子と原子空孔は消滅しない。格子間原子は移動度が大きいので、一部は形成された場所から壁の下に移動する。ここには原子空孔が形成されないため合体消滅を免れ、壁の上方への発達に寄与する。消滅を免れ残された原子空孔は窪みに吸収されこれを深くする。このようにして初期構造を表面に垂直方向に発達させ、アスペクト比の高いセルからなる表面微細構造を作製する。これまでの研究で微細で規則的なセル構造作製のため初期構造作製時の照射量、スキャン照射量、スポット間隔(セルとセルの長さ)の選定を行ってきた。現在、InSb 上に 100nm 間隔の充分規則的な二次元格子を作製することに成功している。

2.3 結晶材料における照射損傷形成と回復過程の研究 (木野村淳)

イオンや中性子などの高エネルギー粒子を結晶材料に照射すると、結晶格子を構成する原子をはじき出して照射損傷が形成され結晶性が低下する。一方で、照射誘起欠陥の作用により損傷層が回復する現象がイオン照射の場合には、イオンビームアニーリングとして知られているが、同様の現象は中性子照射の場合にも観測されること(中性子増速アニーリング)がこれまでの研究で明らかになってきた。さらに、照射により生成される原子空孔が集合してできるボイドの形成にも、欠陥挙動は大きく関わっている。本研究では、照射下および熱処理中の欠陥の動的な挙動についての知見を深めるため、イオン照射損傷導入後に中性子照射した Si (中性子増速アニーリングを実施した試料)と、水素イオン注入と熱処理によりナノキャビティ(ナノボイド)を形成した Si 等の照射試料の評価を行った。

これまでに原子炉実験所で実施した共同利用研究の中で、イオン注入 Si 試料に対し、長期照射設備及び精密制御照射管を用いて炉心水温 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で高速中性子照射を行い、中性子増速アニーリングが起きることを確認している。また、水素イオン注入と熱処理によるナノキャビティを形成した太陽電池用多結晶 Si の中で、金属不純物のナノキャビティへの捕捉(ゲッターリング)が効率良く行われることを原子炉実験所で実施した放射化分析で確認している。本研究では、これら試料の損傷状態を透過電子顕微鏡で評価した。

透過電子顕微鏡観察用試料を作成するために、原子炉実験所の FIB (Focused Ion Beam) 加工装置を用いた試料作成を行った。中性子照射を行った試料は、試料の量が限られていることから、ミクロンオーダーの微細領域から薄片試料を切り出すことができる FIB 法は大変有用な方法である。また、多結晶 Si 中のように結晶粒を持つ試料の場合、結晶粒内または粒界の任意の領域から選択的に TEM 観察用試料を採取できるという点からも、FIB 法は有用である。

イオン研磨を行う過程で、表面保護のため予め堆積しておいた Pt 膜がほぼ失われたが、TEM 観察を行ったところ、水素イオン注入に起因するナノキャビティが観察された。単結晶 Si 中のナノキャビティの TEM 観察はこれまでも行われていたが、多結晶 Si 中でも同様にナノキャビティが TEM により観察できることが示された。また、Si イオン注入で照射損傷を導入した後、京都大学原子炉の精密制御照射管で 300°C の中性子照射を行った Si 試料から FIB 法で薄片試料を採取して TEM 観察を行った。照射損傷層(表面から約 200nm の深さに分布)の観察には成功したが、中性子照射固有の損傷層の特徴を捉えるには至っておらず、試料作成条件の最適化を進める必要がある。

2.4 高エネルギー粒子線による絶縁体の照射効果 (栗田高明)

(1) 希土類イオンをドープした天然テナルド石の光ルミネッセンス

テナルド石は 254nm の短波長紫外線照射下で白色のルミネッセンスを、360nm の長波長紫外線下で長寿命の燐光を発する。新疆ウイグル自治区トルファンアイディン塩湖で取れるテナルド石は不純物が極めて少ない。Eu イオンおよび Sm イオンをドープしたテナルド石について、光励起発光および光励起スペクトルを測定し、ガンマ線照射による燐光を測定した。テナルド石に希土類イオンのフッ化物を加え、900°C前後で 20 分間加熱し加圧成型後、京都大学原子炉実験所のガンマ線照射設備にて、⁶⁰Co ガンマ線を照射した。Eu イオンドープした試料で、ガンマ線照射した (46kGy) 試料は、していない試料と比べて発光強度が 3 倍となった。また Eu²⁺イオンに起因するルミネッセンスはガンマ線の照射によって増加したが、Eu³⁺イオンのそれは逆に減少した。これらはガンマ線照射によって Eu²⁺ から Eu³⁺への価数変化が起こると推察される。Sm イオンをドープしガンマ線照射した試料としていない試料の光励起発光の測定において、前者は Sm²⁺に起因すると考えられる 729nm の発光およびその 590nm を中心とする励起スペクトルを測定できたが、ガンマ線を照射しない試料では、測定できなかった。このことは Eu イオンと同様 Sm イオンにおいても、ガンマ線照射による価数変化が起こると推察される。

(2) 天然方解石の放射線誘起熱ルミネッセンス

光励起発光能をもつ天然方解石のガンマ線照射熱発光について、研究を行った。天然方解石 (短波長紫外線で橙色に発光がある) を京都大学原子炉実験所ガンマ線照射施設において、⁶⁰Co ガンマ線を液体窒素下で 20kGy 照射した後、液体窒素温度から室温程度までコントロール可能な装置を備えた測定チェンバーにおいて、可視域の熱ルミネッセンスを測定した。また不純物濃度は、蛍光 X 線分析(XRF)、誘導結合プラズマ原子発光分析装置(ICP-AES)、中性子放射化分析法 (NAA) を用いて測定した。熱発光スペクトルにおける 620nm(橙色)の発光は、以前からいわれている、方解石結晶中における Ca イオンに置換した Mn イオンの電離に続く電子の再結合によるものと結論づけられる結果を得た。ブルー方解石における 465nm の熱発光のピークは、不純物測定の結果から Fe イオンに起因するものと考えているが、希土類イオンの影響も考慮される必要があり、これからの研究で明らかにしたい。

2.5 電子線照射後セラミックス中の欠陥評価 (秋吉優史)

これまで照射時の熱拡散率を様々な研究により推定してきたが、照射温度が一定という条件ではなく、熱負荷一定の環境下で材料の温度が何度になるかの予測には、欠陥の導入により熱伝導が悪化して温度が上昇するファクターと、温度の上昇により欠陥が消滅するファクターの両方を考慮しなくてはならず、欠陥の導入と消滅を速度論的に考察する必要がある。このため、より詳細な欠陥挙動の解明を行う必要がある。さらに照射時のみに一時的に存在するtransientな空孔の存在はこれまで殆ど評価されてこなかったが、イオンビーム照射時の陽電子消滅測定法により評価を行っている途中である。この手法による照射時の熱拡散率評価には、熱拡散率と陽電子寿命との相関が不可欠であるが、これまであまり研究が行われておらず系統的な評価がされていない。本研究では、中性子照射後 α -Al₂O₃、AlN、 β -Si₃N₄、 β -SiC 試料と、30MeV の電子線照射によりほぼ点欠陥のみを0.01dpa まで導入した試料とで熱拡散率アニール挙動の比較を行い、さらに電子線照射後試料についてはアニールに伴う陽電子消滅寿命の回復挙動測定を行い、熱拡散率変化との比較も行った。AlNは熱拡散率と平均陽電子寿命の回復挙動は非常に良い一致を示した。いずれも400°C程度から回復が始まり、直線的に回復した後に1100°Cでほぼ未照射の値にまで回復した。AlNは熱拡散率と陽電子寿命の回復挙動がほぼ一致していたため、直線的な非常に良い相関を示した。それに対して中性子照射したAlNは900°Cから熱拡散率の回復が始まるが非常に回復量は小さく、1100°Cから急速に回復した。 α -Al₂O₃も同様の傾向を示した。一方、 β -Si₃N₄、 β -SiCは系統的な陽電子寿命変化を示さず、熱拡散率との相関を得ることは出来なかった。電子線照射した試料の熱拡散率は α -Al₂O₃、AlNと同様400°C程度からの回復挙動を示したが、これは500°C 以上の高温で中性子重照射した試料でも見られており、これらの試料中に点欠陥が残存していることを示唆している。この α -Al₂O₃、AlNと β -Si₃N₄、 β -SiCとの欠陥挙動の違いは、結晶構造に起因すると考えられ、今後の欠陥挙動解析を行う上で重要である。また、熱拡散率と陽電子寿命との相関も系統的に取得することが出来た。今後等温アニールによる欠陥移動や消滅の活性化エネルギーの評価や、高温での電子線照射試料などについても回復挙動を評価し、より詳細な欠陥導入状態評価を行うことで今後の材料開発指針を得ることが出来ると期待できる。

2.6 陽電子消滅と 3 次元アトムプローブ法を用いた先進原子力材料 (Zr-Nb と Cu-Cr-Zr 合金) における照射欠陥研究 (永井康介)

Zr-Nb と Cu-Cr-Zr は、それぞれ軽水炉の新型燃料被覆管と ITER のダイバーターヒートシンクの候補材であり、照射によるナノ組織変化を調べることは重要である。我々は陽電子消滅と 3 次元アトムプローブ法を用いて、照射による主に析出物関連の変化について調べた。

照射は KUR のライナックで 28MeV の電子線を液体窒素温度 (77K) で Zr-Nb (Zr-1.8Nb [wt.%]、なお不純物として 0.5wt.%以下の Fe および 0.05wt.%以下の Cr を含む)については $5 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$ 、Cu-Cr-Zr (Cu-0.78Cr-0.13Zr-0.008Fe-0.003Si [wt.%])については $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2$ の照射を行った。陽電子消滅法は陽電子寿命法と同時計数ドップラー広がり (Coincidence Doppler Broadening: CDB) 測定法を用いた。3 次元アトムプローブは、局所電極型レーザー補助 3 次元アトムプローブ (Ametek, LEAP3000XHR) を用いた。

純 Fe、純 Cr、Zr-Nb 未照射と電子線照射した試料に対して、陽電子寿命と CDB 測定を行った。未照射試料では $18 \times 10^{-3} \text{ mc}$ 付近に幅広いピークが観察され、純 Fe もしくは純 Cr の比率曲線の形状と似ていることから、陽電子は Zr-Nb 中の不純物である Fe 電子もしくは Cr 電子と消滅していることを示している。一方、照射した試料では、CDB 比率曲線において $18 \times 10^{-3} \text{ mc}$ 付近にピークは観察されなかった。陽電子寿命は、照射前は約 150ps であり、照射後は約 250ps であった。照射後の陽電子寿命値は Zr 中の単空孔における陽電子寿命 (252 ps) とほぼ同じであり、照射により多量の空孔が導入されたことを示唆している。アトムプローブによる観察結果から Fe は Zr マトリクスと Nb の析出物の間に偏析しており、Cr は析出物内部に存在していることがわかる。陽電子は、親和性により Nb 析出物内部に入れないことから、未照射では Fe が偏析している Nb 析出物の界面で捕獲され消滅するが、照射するとマトリクスに空孔が導入されるため、陽電子は析出物界面よりは空孔で消滅することを示唆している。

電子線照射した Cu-Cr-Zr における 3 次元アトムプローブによる Cr の元素マップから Cr 析出物が高密度で析出していることがわかる。Cr 析出物の平均直径サイズは 3.0nm で数密度は $2.1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であった。照射前の Cr 析出物の平均直径サイズは 2.8nm で数密度は $2.0 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、明らかな照射誘起析出物は確認されなかった。また、未照射と照射した Cu-Cr-Zr における特定の Cr 析出物を横切る 1 次元濃度プロファイルから、析出物における Cr 濃度は最大で 30 at.% 程度であり、析出物には Zr、Fe、Si も含まれている。Zr と Si は析出物とマトリクスの界面付近で濃度が高く、析出物周囲に偏析していることを示唆している。照射後の析出物における元素の濃度分布は、照射前とほぼ同じであり、照射による Cr 析出物の変化はほとんどないことがわかった。

2.7 金属合金への照射効果の研究 (堀史説)

金属合金への照射効果は対象とする合金種類、組成比、構造によって、また照射条件によって大きく異なる。また、照射効果も、結果として現れる特性の変化についても、例えば機械的特性、電気特性、構造変化など様々である。そのため、照射効果は一概に体系化することは困難であり、我々はこれまで未解明な以下に示す合金および照射条件に対する照射効果について明らかにするために、電子照射、中性子照射、イオン照射を行っている。中でも京都大学原子炉実験所では電子線照射、中性子照射を行った結果についてまとめる。

対象物質：(1)鉄銅合金 (Fe-Cu 系)、(2)バルク金属ガラス合金 (ZrCuAl)

照射条件：(a)電子線照射 (低温：77K)、(b)電子線照射 (室温～320K)、(c)中性子照射 (低温：4K)

(1) 鉄合金：Fe-Cu 系の合金は原子炉圧力容器の照射による銅析出物の形成による脆化が問題になっているモデル合金材料である。この問題に対する研究は非常に多くなされているが、固溶合金への照射による析出過程や、それによる強度変化に対してである。我々は過飽和に固溶した銅原子を時効析出させた Fe-Cu[0.6, 1.4at.%Cu]に電子、中性子照射を行った場合の照射効果について陽電子消滅および電気抵抗測定によって調べた。

結果：照射前の電気抵抗は銅原子が固溶している場合と析出している場合で異なるが、これに 4K で中性子照射した場合、照射初期の電気抵抗の増加率はいずれの場合もほとんど違いは見られないが、ある程度の照射量に達すると、電気抵抗の値は飽和しその値が照射前の状態に依存することが解った。これは、固溶合金ではマトリクスに固溶した銅原子と照射欠陥との相互作用が顕著に現れ、析出物を含む合金ではマトリクスから銅原子は枯渇しており相互作用が少ない事と、照射による析出物解離が起こっているのではないかと考えられる。この結果から、照射中に形成された析出物は、継続して照射されるとそれまでとは別の損傷過程が生じる事が示唆された。

(2) バルク金属ガラス合金：バルク金属ガラスは近年作製可能になったバルクサイズの非晶質金属合金である。作製過程で急冷することにより非平衡に凍結された構造であるために、照射によって生じる変化などは結晶金属とは大きく異なることがリボン状金属ガラスの研究でこれまでわかっている。しかしバルク材についての知見はほとんど得られていない。我々は $\text{Zr}_x\text{Cu}_{90-x}\text{Al}_{10}$ ($x=50\sim65$) 3 元系バ

ルクサイズ金属ガラス合金に電子線照射を行い、陽電子消滅法での自由体積の変化およびビッカース硬さの変化について調べた。

結果：イオン照射では自由体積の空隙サイズが減少することがこれまで解っているが、電子線照射では逆に空隙サイズの上昇が確認された。すなわち、電子線の場合は単純な弾き出し効果のみが生じ、緩和や原子の安定構造への再配列が起こらない事などがわかった。また、硬さに関してもイオン照射の場合の軟らかくなる変化とは異なり、電子線照射では硬くなる傾向があることがわかった。このため、バルク金属での照射効果は電子励起による損傷と弾性的弾き出し損傷での局所構造と機械的特性の変化に大きな違いが現れる事などがわかった。しかしながら、組成比によって照射による自由体積の変化が見られたため、この照射効果に対する組成比の違いの由来の究明は今後の課題である。

2.8 低放射化バナジウム合金の照射及び熱による機械的特性変化に関する研究（福元謙一）

緒言：低放射化バナジウム合金は低誘導放射能、高温強度そして高温下での耐照射損傷性において優れており、核融合装置の第一壁およびブランケットの候補材として研究されている。高温照射において照射誘起析出物形成による延性の低下も重要な問題である。この照射誘起析出物の情報は少なく、調査する方法も少ないことが現状である。照射誘起析出物の情報や調査する方法が確立できれば、照射誘起析出物の発生メカニズムの解明が行え、今後の低放射化バナジウム合金における材料研究・開発に繋がる。本研究では析出物の情報を得る方法として抽出レプリカ法が挙げられる。本研究では抽出レプリカ法をV合金で確立し、熱時効材ならびに照射材で試料作製を行った。作製した試料はTEMやEDS分析により析出物を調査し、照射誘起析出物の構造を明らかにした。

バナジウム合金における抽出レプリカ法：抽出レプリカ法は試料表面にカーボン蒸着させ、電解研磨により試料の付着したカーボン膜を試料表面から剥離させる。剥離させた試料をTEMにより観察する方法¹¹⁾であり、本研究もこの方法を基本とし試料作製を行った。電解研磨に用いる研磨溶液は、メタノール：2-プトキシエタノール：過塩素酸=8：1：1であり、試料はV-4Cr-4Ti合金を600°Cで20hr熱時効した析出物を剥離させた。剥離させた試料をTEMで観察し、EDSにより析出物形成元素の同定を行った。照射誘起析出物の観察を行うため、450°Cで5.1dpaと593°Cで21.6dpaなどで照射した試料を用いた。レプリカ法の試料作製は京大原子炉にて作製した。作製した試料はTEM観察を行い、EDS分析で析出物形成元素分析を行うことにより、照射誘起析出物形成元素を調査した。

バナジウム合金における抽出レプリカ法の確立：抽出レプリカ法で試料作製を行った場合、バナジウム合金では上手く剥離せず析出物を観察することは出来なかった。そこで本研究では試料にカーボン蒸着の前にエッチングを、その後カーボン蒸着を行い、抽出レプリカ法を行った。エッチングはフッ酸溶液（フッ酸 15ml+硝酸 35ml+水 75ml）を使用した。エッチングを行った試料で抽出レプリカ法を行った結果、試料からカーボン膜が剥離した。剥離した試料をTEM観察で析出物であることを確認した。

抽出レプリカ法による析出物観察：抽出レプリカ法の確立に伴い、600°Cで20hrの熱処理を行ったV-4Cr-4Ti合金ならびに中性子照射されたV-4Cr-4Ti合金を用いて析出物の観察を行った。593°C照射材の抽出レプリカ法は未照射材に比べ、微細な析出物が抽出された。確認された析出物からそれぞれ単独の析出物に対しEDS分析を行い、析出物形成元素と特定を行った。未照射で形成されていた析出物はTiが多く含まれていることが確認できた。しかし、450°C照射材EDS分析結果では、基本的にTiが最も多く形成されている析出物を形成しているが、Vの割合が増加している。593°C照射材EDS分析結果においてはさらにVの割合が増加し、未照射材で確認されたようなTi析出物と思われるものはほとんど形成されていなかった。また、0.3 μ m以上の大きさを持つ析出物から電子回折パターンを確認した。593°C照射材においては確認された析出物サイズが0.3 μ m以下であり、電子回折パターンを確認することは出来なかった。電子回折パターンから格子定数を求めた結果、未照射ならびに照射材ともに0.43~0.45nmだった。過去の文献と比較するとNaClタイプのfcc構造を有するTi(O,C,N)と推測され、格子定数も0.43nmであり一致した。しかし、Vが含まれている析出物に関しては電子回折パターンが得られず、結晶構造における情報は得られなかった。

以上の結果から、熱影響により形成される析出物はTi(O,C,N)析出物であり、照射影響により形成される照射誘起析出物はバナジウムを含んで形成すると推測される。最近行われた研究から、3次元アトムプローブ(3DAP)を用いて照射誘起析出物の情報を得る研究が行われた。3DAPを用いた照射誘起析出物の形成元素分析にもバナジウムを含んでいる結果が得られており、本研究と一致した。

まとめ：バナジウム合金における抽出レプリカ法を行うには、フッ酸によるエッチングが重要であることがわかった。バナジウム合金における抽出レプリカ法の確立に伴い、未照射材ならびに照射材で形成される析出物の元素分析を行った。EDS結果ならびに電子回折パターンから、未照射ならびに450°C照

射材の一部で形成された析出物はTi(O,C,N)だった。照射材のEDS分析からTi(O,C,N)析出物だけでなく、VやCrを含んだ(Ti,V,Cr)(O,C,N)析出物が確認された。これは3DAPで行われた研究結果とも一致し、(Ti,V,Cr)(O,C,N)が準安定な照射誘起析出物と推測される。これらの成果は2012年3月に特許に出願された。

2.9 高温での中性子照射金属中の点欠陥集合体動的挙動と損傷組織発達過程（向田一郎）

通常の金属・合金においては原子が結晶構造的に規則正しい配列を起こすとそれらの電気抵抗は一般に減少する。しかしながら、それらの中にも規則的配列をすると電気抵抗が増加するという異常な振る舞いを示す合金がある。Au₃Cu合金もその種の合金のひとつである。(等温焼鈍では不規則状態から規則状態へ変態する初期に電気抵抗が増加し、さらに規則化が進むと抵抗極大を示した後に減少する。)

本研究では高温より急冷したAu₃Cu合金について、種々の熱処理後(等温焼鈍、等時焼鈍)の電気抵抗を焼鈍温度、0°C、液体窒素温度、液体ヘリウム温度でそれぞれ測定し、電気抵抗の変化の様子から、不規則→規則過程を調べた。

1. 等温焼鈍 400°Cから急冷した試料を150°C(規則化領域)で等温焼鈍した場合の電気抵抗の等温焼鈍を行った。電気抵抗は焼鈍初期に増加し、極大を経て減少する。抵抗極大の焼鈍時間位置は異なるが抵抗の測定温度に関係せず全て極大を経て減少する。この極大の焼鈍時間位置は測定温度の減少と共に短時間側へシフトする。この結果をHillelらの理論計算と対比させると、微小な規則化したドメインが形成される場合、それらの形状は球状でなく扁平状であることを示唆している。

等温焼鈍温度は一定(150°C)で急冷温度が種々異なる場合の等温焼鈍挙動を調べた。急冷温度の増加と共に焼鈍曲線は短時間側にシフトしている。この結果は急冷により凍結された原子空孔がこの合金の規則化を促進していることを示している。

2. 等時焼鈍 400°Cから急冷した試料を種々の速度で加熱した場合の電気抵抗の等時焼鈍を行った。測定温度が液体窒素温度と液体ヘリウム温度であった。これらの焼鈍曲線は1個の過程の単純な増加、減少でなく、2個のサブピークからなっているように見える。それは測定温度が低温ほど、また、各温度での焼鈍時間の増加と共にこれらのサブピークは顕著になっている。もしこれらが190°C付近に1個のピークを持つ曲線ならば単純に規則化による電気抵抗増加と不規則化による電気抵抗減少と考えられる。また、急冷温度が増加すると低温側のピークがより顕著になる。この等時焼鈍曲線変化の原因を明らかにするため抵抗の平均の温度係数を調べた。等温焼鈍の場合にはこの温度係数は焼鈍時間と共に常に増加し、規則化と共に温度係数が増加することを示している。10K/minの加熱速度の等時焼鈍の場合、温度係数は150°C付近をピークとして温度と共に増大するがそれ以降は温度と共に減少する。従って、等時焼鈍曲線は見かけ上、規則化に2個のステージを持つかのように増減する(平衡状態図では190°C付近が遷移温度なので)が、実際には規則化初期に電気抵抗が増加し、極大後に減少する規則化と、焼鈍温度上昇により開始する不規則化による抵抗増加とその後の減少に対応すると解釈される。

2.10 鉄クロム系合金の相平衡に及ぼす照射影響（笠田竜太）

原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ事業「原子力機器用鉄クロム系材料の相分離現象に関する基礎的研究」(笠田竜太、佐藤紘一)に採択され(H22-23年度)、Fe-Cr合金の相分離挙動を陽電子消滅法によってナノスケールで検出可能であるという画期的な成果を得ることができた。また、当該事業では鉄クロム系材料の相分離現象に及ぼす照射効果について、京都大学エネルギー理工学研究所のイオン加速器施設DuETによる照射材料を対象として評価を行ったが、イオン照射法は、照射効果の迅速な評価において有利であるが、損傷領域が表面から数マイクロメートルに限られるため、陽電子消滅測定法による照射後試験において制約となっている。そこで、本計画においては平成23、24年度にKURによる中性子照射実験を行ったFe-Cr合金の照射前後の陽電子消滅(PAS)同時計数ドップラーブロードニング(CDB)測定法を行い、相分離の初期過程におけるナノ構造変化に及ぼす照射影響を明らかにすることを目的とした。

KURにおいて、クロム量を系統的に変化させたFe-x%Cr(x=0,9,15,30,45,50,70,85,91,100)合金を、照射温度:300°C、高速中性子照射量:5.1×10¹⁸n/cm²、照射時間:200h、損傷量:2.1×10⁻³dpa、の条件で照射した。照射試料は、それぞれの供試材から加工した3mmφ×0.25mmtのディスク状試料である。照射後試験として、陽電子消滅測定(CDB法および消滅寿命測定法)を行った。

陽電子消滅寿命測定の結果によると、純Crを除いた他の合金では、照射による変化は見られなかった。これは、今回のKUR照射実験では照射量が低く、消滅寿命測定において検出可能な空孔型欠陥が形成されなかったためと考えられる。一方、CDB測定の結果によると、今回実験した全ての二元合金に

において、中性子照射によって Fe との消滅割合が増加することが明らかとなった。これは、中性子照射によって、ナノスケールにおいては相分離が進行していることを示唆している。すなわち、通常の熱時効条件よりも相分離が早く進行する中性子照射促進現象が生じたと考えられる。現在、照射量を変えた実験を進めているところである。

2.11 ナノ結晶材料の照射損傷からの自己修復機構に関する研究（土田秀次）

ナノ結晶材料は、多くの結晶粒界を有し、それが照射欠陥のシンクとしてはたらくため、照射損傷に対して耐性を示す材料として知られている。最近、米国 Los Alamos 国立研究所の研究者によって、ナノ結晶材料の照射損傷低減に繋がる新たな機構が計算機シミュレーションによって提案された。これによると、ナノ結晶の粒界面において、照射欠陥の自己修復が効率よく起こる機構があり、これが照射欠陥蓄積の低減に重要な役割を果たすと述べられている。他方、実験的研究において、ナノ結晶材料が照射損傷耐性に優れた材料である多くの結果が得られているが、この要因の解明には至っていないのが現状である。本研究では、ナノ結晶材料の照射損傷耐性の鍵となる結晶粒内および粒界近傍での照射欠陥を同定する新しい試みとして、陽電子消滅法と気体吸蔵昇温脱離法を組み合わせた実験を行う。これまでの研究成果（陽電子消滅法による照射中に生じる欠陥のその場探査）

ナノ結晶の照射欠陥に関する殆どの研究は、照射後の欠陥状態を調べ、照射中に生じる欠陥状態を推定していた。これらの結果は、照射後に残留する熱的に安定な欠陥は殆ど生じないことを明らかにしている。しかしながら、照射中の照射欠陥状態を直接観測した例は無く、照射中の欠陥緩和機構については全く解明されていないのが現状であった。我々は照射中の欠陥状態を実験的に調べるため、イオンビーム照射下での陽電子消滅ドップラー拡がり測定を行った。この実験から明らかになったことは、照射中の欠陥状態は、結晶粒径が大きい場合、照射中にのみ存在する熱的に不安定な空孔型欠陥が生成するが、ナノ結晶の場合、そのような欠陥は生じないことが分かった。すなわち、ナノ結晶の場合、照射下において常に欠陥蓄積を阻害する機構が働いているが、照射損傷耐性を示す一つの要因になっていることが分かった。更に詳細な陽電子解析を行った結果、高照射量を受けたナノ結晶は、粒界の微細構造が著しく変化することが分かり、照射損傷耐性は照射量に上限が存在することが分かった。以上のように、ナノ結晶の照射損傷耐性機構は、結晶粒界の微細構造が関連していることが示唆された。

H24 年度の研究成果（陽電子消滅法と水素吸蔵昇温脱離法による結晶粒界近傍の欠陥探査）

これまでの研究結果を踏まえて、照射に伴う粒界の微細構造変化を調べるため、ナノ結晶における欠陥のトラップサイトを特定することに焦点を絞り研究を進めた。欠陥トラップサイトを特定する方法として、水素吸蔵昇温脱離法を選択した。ナノ結晶の水素トラップサイトは、結晶粒界 2 つ存在することが分かった（約 400°C の水素が弱くトラップするサイトと約 600°C の安定なトラップサイト）。更に、水素を吸蔵したナノ結晶試料に対して、陽電子寿命計測を行った。これは、水素吸蔵された粒界での陽電子の消滅サイトを調べることに相当する。水素吸蔵した粒界にトラップされた陽電子寿命値は、水素吸蔵が無い場合に比べて短くなることが分かった（平均寿命値で 10 ps 程度の変化）。これにより、今回用いた方法が、ナノ結晶の粒界近傍での構造解析に有用であることが分かった。今後は、中性子照射試料に対して同様の解析を行い、ナノ結晶の粒内に生じた照射欠陥の解析を行う予定である。

2.12 電子照射した W の重水素放出挙動（佐藤紘一）

核融合炉のプラズマ対向材料には高 Z 材であるタングステンが用いられることが検討され、最近では最も可能性が高い材料として多くの研究者により特性が調べられている。タングステンの利点は、スパッタ率が低い、水素蓄積が少ない、融点が高い、の 3 点であるが、工業的にも一般的に使われる材料ではないことから、材料特性の理解が不十分であり信頼性に欠ける点が問題である。本研究では、タングステンの材料特性の中で、空孔型欠陥と重水素の相互作用に注目した。まず、陽電子消滅寿命測定により、タングステン中に導入された空孔型欠陥の大きさと密度に関する情報を得る。次に、昇温脱離ガス分析により、昇温による重水素の放出挙動を調べる。以上の結果から、重水素のトラッピングサイトとその結合エネルギーの同定を目標とした。

（株）アライドマテリアル製の純度 99.95% のタングステンを用いた。試料サイズは $\phi 5\text{mm}$ 、厚さ 0.2mm であった。いずれの試料も 1773 K、1 h の条件で焼鈍を行い、できる限り欠陥を取り除いた。その後、電子照射、重水素イオン照射により欠陥を導入した。電子照射は京都大学原子炉実験所電子線型加速器を、重水素イオン照射も京都大学原子炉実験所の低エネルギーイオン加速器を用いた。電子照射は 8MeV の電子を $9.4 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ (1.3×10^4 dpa) まで照射した。照射温度は室温であった。損傷量 (dpa) の計算には弾き出ししきいエネルギーとして 42eV を用いた。重水素イオン照射は 5keV の D_2^+ イオンを 1.0×10^{18}

/cm² (損傷ピーク位置で 20dpa) まで照射した。照射温度は室温と 673K であった。電子照射したものと 673K 照射したものについては、5keV の重水素イオン照射で用いた加速器を用いて、弾き出し損傷が起きない 1keV で重水素の注入を行った。最後に、昇温脱離ガス分析 (TDS) 測定を行い、タングステンからの重水素の脱離挙動を調べた。

電子照射した試料、5keV の D₂⁺イオンを室温と 673K で照射した試料の TDS スペクトルと 1273K で 5 時間焼鈍した試料に重水素を注入した時のスペクトルから以下のことが分かった。電子照射では主に原子空孔が形成し、550 K から 600 K に見られるピークは原子空孔からの重水素放出ピークであると考えて間違いない。室温 5keV の D₂⁺イオンを照射した試料の TDS スペクトルを汎用のデータ分析・グラフ作成ソフトウェア Origin を用いてピークを分離した。D₂⁺イオン照射した試料は 450 K, 560 K, 640 K 付近にピークを持つ 3 つのガウス関数に分離できた。約 450K での重水素放出は酸化膜も含め表面近傍にトラップされた重水素のピークを表すと考えられる。560K 付近のピークは電子照射のスペクトルと比較して原子空孔からの重水素放出であると考えられるが、照射温度、照射量からすると、ある程度空孔集合体が成長していることが予想され、小さな空孔集合体からの放出もこの温度付近で起こるのではないかと考えているが、検討が必要である。次に、640K 付近のピークは 1273K で 5 時間焼鈍した試料でも見られ、転位からの重水素放出ではないかと考えている。1273K, 5 時間の焼鈍では陽電子消滅寿命測定から空孔型欠陥の検出はされず、TEM 観察からは転位の存在が確認されている。上述の 450 K, 560 K, 640 K 付近のピークについて重水素の解離エネルギーを求めたところ、それぞれ 1.19eV, 1.45eV, 1.63eV となる。原子空孔、転位からの重水素の解離エネルギーは過去の研究とほぼ一致している。

2.13 高融点金属材料の高温下における応力負荷特性に及ぼす照射効果 (徳永和俊)

目的: 高融点金属材料の中でもタングステンは損耗が少なく高温特性に優れていることから、国際熱核融合実験炉(ITER)、核融合原型炉のダイバータの表面材料(アーマ材)として使用される予定である。このダイバータのアーマ材の表面は 10MW/m² 程度の定常的な高熱負荷に加え、ディスラプションや ELM 時にはパルス高熱負荷を受け、これらによる損傷・損耗はダイバータの寿命やプラズマ放電に大きな影響を与えることが予想されている。この熱負荷はプラズマの電子に加え、燃料である水素同位体や核融合反応により発生するヘリウムの照射による表面熱負荷である。特に、ヘリウムはタングステン中に注入されると欠陥等と非常に強く相互作用しバブル等を形成し、高温までタングステン中に残留することが知られている。その為、注入されたヘリウムは高熱負荷による損傷に影響を及ぼすことが予想される。そこで、本研究では、タングステンにおける水素同位体・ヘリウムと高熱負荷の相乗効果を調べることを目的として、高熱流束の水素同位体及びヘリウム照射実験やこれらに加え、ヘリウムを予照射したタングステンに対して電子ビーム照射によるパルス高熱負荷実験を行い、熱分布により発生する応力負荷を与えた。

実験方法: 試料はアライドマテリアル(株)製の粉末焼結タングステン(20 x 20 x 5 mm)で、応力除去処理材と再結晶処理材の 2 種類の熱処理の異なるもの等を用いた。ヘリウムビーム照射は、原子力機構のダイバータ受入試験装置(DATS)を用いた。照射したヘリウムビームのエネルギーは、18.7 keV で、ビーム中心部での熱流束及びヘリウムビームのフラックスは、~6MW/m² 及び ~2 x 10²¹ He/m²s である。ヘリウムビームの照射時間は、2.8~3.0 s で、130~151 回の照射を繰り返し、照射フルエンスとしては、10²²~10²⁴ He/m² まで照射を行った。それぞれの試料表面でのヘリウムビーム照射域は 16mmΦ である。また、照射中、表面温度を放射温度計により測定した。これらの試料に対して、原子力機構の高熱負荷試験装置(JEBIS)を用いて電子ビーム照射によるパルス高熱負荷実験を行った。70keV のエネルギーで、熱流束 1GW/m² の電子ビームを 4mmΦ のビームリミターを通して、試料表面に照射した。照射時間は 1.0 ms, 1.5 ms 及び 2.0 ms で、また、1.0 ms の場合は 10 回までの繰り返し負荷を行った。照射後、試料を取り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用い表面形状等を観察した。

結果: 未照射試料では、1GW/m², 1ms の電子ビーム熱負荷では電子ビーム照射域の表面は平滑化している。これは、高温時の原子移動によるものと考えられる。一方、ヘリウムの照射量が 3x10²³ He/m² で、ヘリウム照射時の最高到達温度が 973K 程度のものであれば、電子ビーム照射域の中心部分は、溶融凝固している。これは、ヘリウム注入により表面層の熱伝導率が低下したことによるものと考えられる。また、この境界部分では、直径 10 μm のブリストアや 100nm 程度の深いホールが観察された。このブリストアは、注入ヘリウムが 1 ms のパルス負荷により巨大なバブルを形成することで発生したものと考えられる。この溶融凝固部分の外側では、直径が数 μm 程度のくぼみや粒界に沿う亀裂等が観察された。しかし、未照射材に観察された表面の平滑化は見られず、ヘリウム注入により高温時の原子移動が阻害されたものと考えられる。これらの結果は、ヘリウム注入によりタングステンのパルス熱負荷特性が変化

することを示している。また、熱負荷による温度分布により発生する応力負荷は、これらの結果に大きな影響を及ぼしていることが考えられ、今後、熱解析により応力分布を求め、損傷との関係を考察する。また、これまで、ディスラプションや ELM 時の熱負荷模擬実験では、主に、電子ビームが用いられてきたが、今後、熱源としてのヘリウム効果を明らかにする必要がある。さらに、W ダイバータ材には、プラズマからの水素同位体及びヘリウム照射に加え、14MeV 中性子の照射を受けることから、この照射効果について、今後、研究を進める必要がある。

2.14 VPS タングステン中の水素同位体捕獲機構 (波多野雄治)

緒言: 減圧プラズマ溶射法 (VPS法) は、真空中で目的金属粉末を高圧の不活性ガスプラズマと共に基板に吹き付ける成膜手法であり、複雑形状への被覆に適するため、核融合炉プラズマ対向機器表面へのタングステン(W)膜形成法として有望である。核融合炉を運転すると燃料であるトリチウムの一部が炉心内壁に保持される。安全性の観点から、炉内のトリチウム蓄積量は制限される(ITERでは700 g)。VPS法で形成したW被膜(VPS-W)は欠陥を比較的に多く含む多孔質体であるため、これらの欠陥が水素同位体の捕獲サイトとなる可能性がある。また、中性子照射欠陥も同様に水素同位体を捕獲する。そこで我々はVPS-W中の水素同位体保持量とその低減方法を明らかにすることを目指して研究を進めており、今回は重水素保持量に及ぼす電子線照射の影響を調べた結果を報告する。電子線照射を選んだのは、中性子照射と同様に、多孔質なVPS-W層中にはほぼ均一に欠陥を導入できるためである。

実験: 試料には炭素繊維材料(CX2002-U)上に形成されたVPS-W(プランゼー社製)を用いた。VPS-W層の厚さは0.6 mmである。メーカーにより組織を安定化させるため1300°Cで熱処理されている。基板炭素繊維材料を研磨により除去し、VPS-W層のみを試験に供した。大気中で長期保管されていたので、実験前に 10^{-5} Paの真空中で1000°Cに加熱し、いわゆる脱ガス処理を行った。この試料に室温近傍で8 MeVの電子線を約 10^3 dpaまで照射した。電子線照射時に冷却水との反応により形成した酸化膜を軽い研磨により除去したのち、試料を0.1 MPaのD₂ガスに400°Cで10時間曝露し、水素同位体保持量を昇温脱離測定で求めた。昇温速度は0.5°C/sとした。DプラズマではなくD₂ガスを用いたのは、VPS-Wは多孔質であり、ガスの方が空隙内部へ浸透しやすいためである。

結果及び考察: 電子線を照射していないVPS-W試料では、1030 K付近に小さな脱離ピークが見られた。保持されていたDがVPS-W中に均一に分布していたと仮定してWに対する濃度に換算すると3 appmであった。W中の水素の溶解度に関するFrauenfelderの報告値[J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388]を低温側に外挿して本実験条件下(673 K, 0.1 MPa)での溶解D濃度を求めたところ、0.1 appb程度あることがわかった。すなわち、たかだか3 appm程度ではあるが、保持されていたDは何らかの欠陥に捕獲されていたと考えられる。ちなみに、脱ガス処理温度が低いとD保持量が数倍大きくなり、同時に質量数12および28(CO)の放出も見られた。大気中で保持すると開気孔の内部にCやOが吸着し、大部分のDはCやOと結合を形成することで保持されていたと考えられる。電子線照射試料では820 K付近に遥かに大きな脱離ピークが見られた。保持されていたD量を濃度に換算すると28 appmであった。すなわち、 10^3 dpa程度のわずかな電子線照射でD保持量が約一桁増大したことになる。昇温脱離スペクトルを拡散計算コードTMAP4で解析したところ、大部分のDは脱捕獲エネルギーが1.5 eV程度の欠陥に捕獲されていることがわかった。これは単空孔に水素同位体が捕獲されているときのエネルギーに近く[H. Eleveld, A. van Veen, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 433]、電子線照射で形成された空孔が捕獲サイトとして働いたものと考えられる。高温側へのテール部分は不純物や、673 KでのD₂ガスへの曝露中に単空孔の集積によって形成されたナノボイドによるDの捕獲であろう。すなわち、VPS-W中の開気孔に吸着した不純物やその他の製造時に導入された初期欠陥は溶解量に比べるとはるかに大きな量の水素同位体を保持するが、照射効果はこれら初期欠陥の影響をはるかに凌駕する可能性が高い。

2.15 超伝導磁石材料の極低温における中性子照射試験 (中本建志)

目的: J-PARCやCERN-LHC加速器アップグレードなどの素粒子物理実験の将来計画では、超伝導磁石による強力な磁場を用いて目的とする粒子を捕獲または輸送を行う。しかし、極めて大量の放射線に曝されるため、磁石材料の劣化が危惧されている。その中でも超伝導線材中の安定化材として用いられる銅とアルミは、磁石が運転される極低温(約5K)では、 10^{21} n/m²以下の中性子照射でも電気伝導度が劣化することが予想されており、最も低い線量で性能劣化が現れる材料の1つと言える。安定化材の劣化は、超伝導磁石の安定性やクエンチ保護を損なうため、放射線シールドを含めた超伝導磁石システムの設計及び運転計画に大きく影響を与える。以上の理由から、我々の研究グループでは、極低温中性子照射中

に安定化材の電気抵抗変化を同時計測し、劣化開始が起きる中性子フルエンスや電気抵抗の増加率を測定してきた。また照射後常温までの昇温過程におけるアニール効果による電気伝導度の回復を観察した。実験：極低温での中性子照射は、水平照射孔 E-4 (LTL) 及び付属するヘリウム冷凍設備を利用して実施した。5N グレードの純アルミに異なる添加材 (Cu-Mg または Y) を添加し、かつ冷間加工を加えて機械的強度を高めつつ (耐力 70MPa 以上)、併せて残留抵抗比 (RRR300 以上) を保持した、超伝導磁石用の特別なアルミを母材として試料を準備した。また比較のため、5N 高純度アルミをそのまま試料として別に準備した。銅試料は、一般的な NbTi 超伝導線に用いられる無酸素銅 (RRR300 程度) から準備した。試料の寸法は 1 mm x 1 mm x 70 mm の四角く細い棒状で、両端に電流通電用信号線を、その内側に 45mm の間隔で電圧測定用信号線を、それぞれ銅製スリーブと圧着しながら接続している。信号線は、耐放射線のためポリイミド被覆されている。精密電源とナノボルトメータ (Keithley 6221, Keithley 2182A) を組み合わせ、四端子法による電気抵抗測定を行った。常温からの冷却中、低温での照射中、また昇温中と、全ての過程において試料の電気抵抗を連続測定した。10Hz で極性を変えながら 100mA 通電し、100 回読み込んだ値を平均化している。温度測定として、試料間近に金鉄クロメル熱電対と Cernox 温度計 (CX-1050-SD) を設置した。さらに、中性子フルエンスの低い下流側に別の Cernox 温度計を設置し、温度計の劣化を観察した。

結果：2011 年 11 月の照射試験の結果を Fig. 1 に示す。10K に冷却後、出力 1MW で原子炉運転を開始した。連続 52 時間照射により、高速中性子フルエンスとして $2.6 \times 10^{20} \text{ n/m}^2$ が得られた。運転開始直後 (経過時間 0 分) に、放射線による入熱のため、試料温度が 10K から 12 K に跳ね上がっている様子が分かる。照射中、試料間近に設置した金鉄クロメル熱電対がおよそ一定温度を示しているにも関わらず、Cernox 温度計の読み値が最終的に 15K まで上昇しているのは、中性子照射による影響だと考えられる。

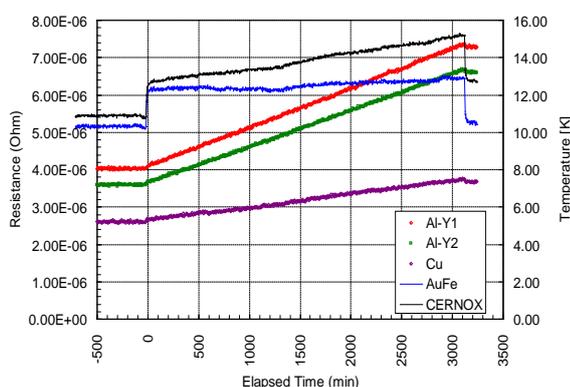


Fig. 1. Resistance and temperature of the aluminum stabilizer sample during irradiation.

2つの Y 添加アルミ試料を照射したが、照射前後で電気抵抗が $3.0\text{-}3.3 \mu\Omega$ 上昇していることが判る。照射による抵抗率増加に換算すると、 $\rho_i = 0.067\text{-}0.070 \text{ n}\Omega\text{m}$ に相当する。図から判る様に、抵抗率増加は、経過時間、すなわち中性子フルエンスに比例しており、 10^{20} n/m^2 当たりの抵抗率増加は $\Delta\rho_i = 0.027 \text{ n}\Omega\text{m}$ となった。銅試料もアルミ試料と振る舞いは良く似ているが、劣化の度合いは小さく、 10^{20} n/m^2 当たり $\Delta\rho_i = 0.009 \text{ n}\Omega\text{m}$ だった。

なお、これに先立つ 2011 年 9 月の照射試験では 5N 高純度アルミ試料と銅試料を測定したが、雑音が多く、また測定装置の不具合で照射中のデータが一部欠損してしまった。予備的な実験結果として、5N アルミ及び銅について、それぞれ 10^{20} n/m^2 当たり $\Delta\rho_i = 0.025 \text{ n}\Omega\text{m}$ 及び

$0.008 \text{ n}\Omega\text{m}$ が得られた。このことから、1)異なるアルミ試料間で照射効果の大きな違いが見られない、2)アルミよりも銅が劣化しにくい、ことが判った。

まとめ：耐放射線超伝導磁石の開発のため、材料の中でも特に超伝導線の安定化材に注目し、極低温における中性子照射効果を研究している。2011 年度は、Y 添加高強度化純アルミ、無酸素銅を試料として 20K 以下において中性子照射を行い、電気抵抗率上昇を測定した。添加物や冷間加工を施したにも関わらず、中性子照射による高強度化アルミの劣化は、5N 高純度アルミのそれとほとんど変わらない結果となった。一方、無酸素銅試料については、アルミと比べて約 3 倍劣化しにくいことが判った。しかしながら、照射後に低温から常温に昇温する過程において、アルミはほぼ 100% 電気伝導度が回復するのに対し、銅の回復は 80-90% 程度に留まることが予想されている。このため、銅試料については、今後も低温中性子照射と熱サイクルを複数回繰り返して、特性変化を観察することが大変重要となる。

Effects of Irradiation with High Energy Particles on Microstructural Evolution in Materials

Qiu Xu, Kazuo Kuriyama, Masafumi Taniwaki, Atsushi Kinomura, Takaaki Awata, Masashi Akiyoshi, Yasuyoshi Nagai, Fuminobu Hori, Kenichi Fukumoto, Ichiro Mukouda, Ryuta Kasada, Hidestugu Tsuchida, Kouichi Sato, Kazutoshi Tokunaga, Yuji Hatano and Kenshi Nakamoto
xu@rri.kyoto-u.ac.jp

特別講演

(S1) 高エネルギー中性子による FCC 金属のカスケード損傷

(京大原子炉) ○義家敏正

1. はじめに

加速器を含めて原子力材料の特徴は放射線場で使われることである。特にエネルギーの高い量子ビームの照射は材料に多様な変化を引き起こす。ビームによりエネルギーが付与された領域は、短時間で局所的にはエネルギー最小の状態になるが、材料全体としては非平衡状態である。

原子力材料の構造変化は、多くの場合原子の弾き出しによって引き起こされる。従って必然的に点欠陥過程を含む。点欠陥過程は熱活性化過程であるので、照射温度、損傷速度、試料中の既存欠陥、試料の形状等の影響を受ける。これらの条件を考慮して構造変化を解析することにより、点欠陥過程が抽出できる。本講演ではその1例として Au や Ni などの FCC 金属のカスケード損傷と、それに起因する損傷構造発達過程について述べる。

2. FCC 金属におけるサブカスケード構造

高エネルギー中性子や重イオンの照射では単純なフレンケル対の形成ではなく、原子空孔と格子間原子が局在した損傷が起きる。これは、最初に入射した粒子が何であれ、まず材料中の原子と衝突し、そのエネルギーを与える。衝突された原子 (primary knock-on atom, PKA) は材料中を非熱的に移動するが、他の原子との相互作用は基本的にはクーロン相互作用であるのでラザフォード散乱となる。ラザフォード散乱では散乱の断面積が粒子のエネルギーのマイナス 2 乗に比例する。従ってエネルギーの高いうちは殆ど散乱しないが、エネルギーが下がると急速に断面積が増加して多くの散乱 (原子の弾き出し) が起きる。これがカスケード損傷である。

PKA エネルギーが十分高ければ、カスケードはサブカスケードに分裂する。サブカスケードの形成は分子動力学法による照射損傷のシミュレーションでも示されている。¹⁾ また分裂する理由は Satoh らにより説明されている。²⁾ 点欠陥反応は各サブカスケード内で起きる。図 1 は 14MeV 中性子を室温で予め研磨して透過電子顕微鏡(TEM)試料とした Au、Ag、Cu に照射したものである (薄膜照射)。FCC 金属の場合、室温付近では積層欠陥四面体 (SFT) を形成し易い。これはサブカスケードの中心に原子空孔濃度の高い領域があるためである。従って SFT は 1 つのサブカスケード、そのグループはカスケード損傷領域を示す。図 1

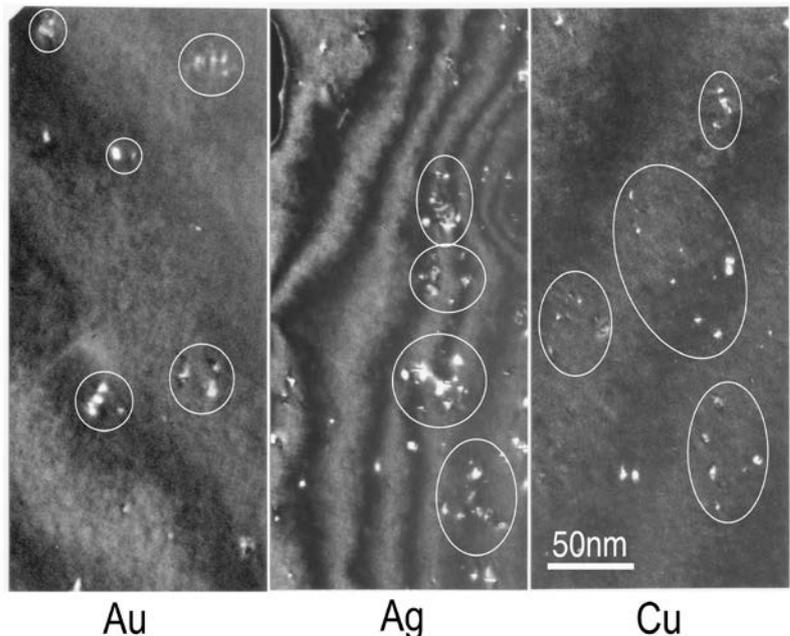


図 1 14MeV 核融合炉中性子の薄膜照射により形成した損傷構造。図中の白まるは 1 つのカスケード損傷領域。

の白まるは1つのカスケードである。Au、Ag、Cuと原子量が減少するに従って、カスケードは大きくなるのが分かる。これは中性子からPKAが得るエネルギーが、軽い原子ほど大きいこと、また材料中の自己原子であるPKAが他の原子との相互作用がラザフォード散乱であるので、その断面積が原子核の電荷の4乗に比例して大きくなるため、原子番号の低い原子は散乱し難く、移動する距離が長くなることによる。

中性子のエネルギーが高くなると、PKAエネルギーも高くなるため、カスケードも大きくなり、従ってサブカスケードの数も増加する。図2上段はKEKのKENSにより最高500MeVの核破碎中性子を照射したAuの例である。³⁾ 下段の14MeVの核融合中性子に比べて大きなカスケードが生成していることが分かる。核破碎中性子による照射損傷では、このような大きなカスケードを扱わなければならない。

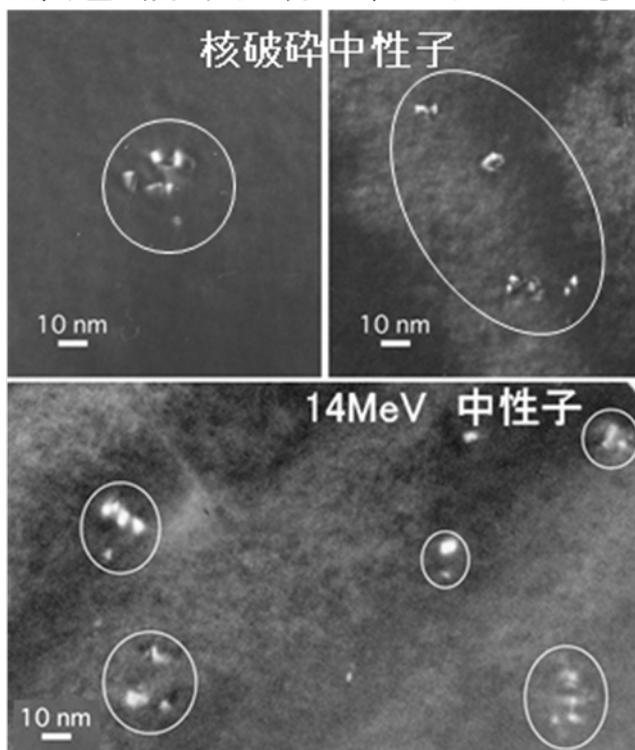


図2 上段 KENS で最高 500MeV の中性子照射した Au のサブカスケード構造。下段 14MeV の核融合中性子照射した Au。

3. 核分裂・核融合中性子照射相関

14MeV 程度のエネルギーで中性子照射された Au のカスケードは小さく、473K 以上で照射すると各サブカスケードで SFT が生成せず、カスケードで1つの大きな SFT を形成する。その例を図3に示す。473K 以上では各カスケードから1つの大きな欠陥が生成していることが分かる。図4は Au

を 14MeV の核融合中性子と 1~2MeV にピークをもつ核分裂中性子で各温度において薄膜照射したものである。dpa (displacement per atom) という単位は、照射中に材料中の原子が1回弾き出しを受け

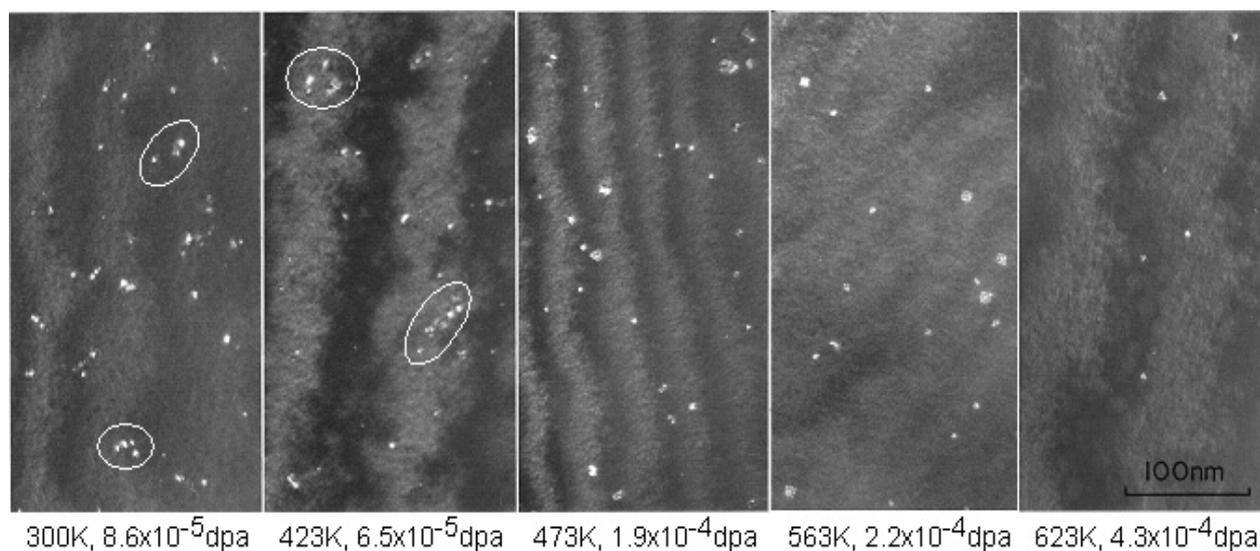


図3 14MeV 核融合中性子照射した Au のサブカスケード構造の照射温度依存。300K、423K の白い楕円は1つのカスケードを示す。

れば 1dpa と定義されたものである。核分裂中性子照射した試料の dpa で示す損傷量が高いにも関わらず、形成した欠陥 (SFT) は核融合中性子照射した試料の方が大きくまた多い。

これは PKA エネルギースペクトルを考慮すると説明できる。即ち、SFT を形成する PKA にはしきいエネルギー E_{TH} があり、更に α の割合で SFT を形成すると考えると、SFT の数 N_{SFT} は以下の式で表される。

$$N_{SFT} = \alpha \phi \int_{E_{TH}}^{\infty} \frac{d\sigma(E)}{dE} dE$$

ここで $d\sigma/dE$ は図 5 に示す PKA エネルギースペクトルである。核融合中性子と核分裂中性子の 2 つの場合の式を連立に解いて α と E_{TH} を決めると、図 4 の場合 $\alpha = 0.05$ 、 $E_{TH} = 80$ keV となる。これは照射損傷構造が dpa では比較できないことを示している。原子炉による核分裂中性子照射結果から核融合中性子照射の結果を予測する、核分裂・核融合中性子照射関連の一例である。現在核融合炉が存在しない状態で、核融合炉材料の開発を行わなければならない。このような場合、高速増殖炉による重照射のデータを有効に使うために必要なものである。

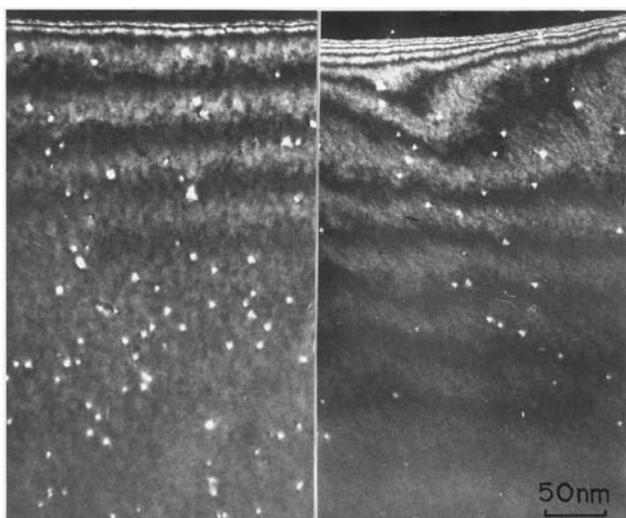


図 4 563K で核融合中性子を 0.017dpa (右)、573K で核分裂中性子を 0.044dpa (左) 薄膜照射した Au。

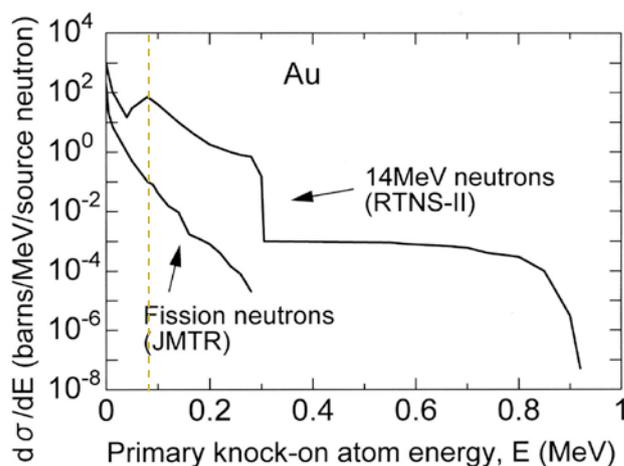


図 5 核融合中性子と核分裂中性子の PKA エネルギースペクトル。

次に核融合中性子と核分裂中性子の照射中に形成する自由点欠陥量の比較について述べる。自由点欠陥とは材料中を拡散し、材料表面、界面、転位あるいは照射欠陥等と消滅する点欠陥である。照射によって形成したボイド等の点欠陥集合体の成長を決定するものである。転位には熱平衡状態で、図 6 に示すようにジョグが存在する。らせん転位のジョグは刃状転位となる。そのため点欠陥を吸収して上昇運動ができる。刃状転位は点欠陥を吸収するが、原子空孔より格子間原子の方が吸収し易い。これは刃状転位のひずみ場は圧縮場と引張場で大きさは同じであるが、格子間原子の周りのひずみが原子空孔のそれより遥かに大きいためである (バイアス効果)。バイアスの差により刃状転位は上昇運動を行い、結果としてヘリカル転位に変化する。その成長により、カ

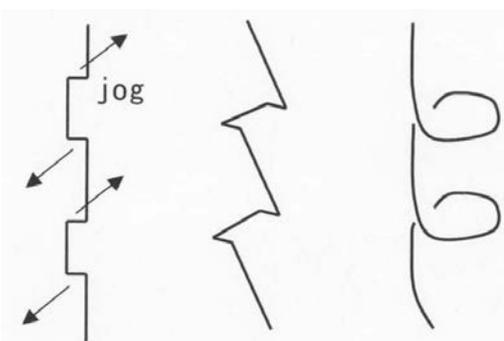


図 6 ジョグをもつらせん転位のヘリカル転位化の模式図。

スケードから逃れて材料中を自由に拡散する自由点欠陥量を評価することができる。図7は核融合中性子と核分裂中性子によるヘリカル転位の成長を示したものである。図8はヘリカルの直径の dpa 依存を示す。核融合中性子でも核分裂中性子でも殆ど差がなく dpa で整理できる。

以上のことは前項で述べた Au の場合と矛盾するように見えるが、サブカスケード形成のしきいエネルギーの値による違いとして理解できる。Fe や Ni の場合のサブカスケード形成しきいエネルギーは計算により 10keV と求められている。²⁾

表1は核融合中性子と核分裂中性子スペクトルを用いて、サブカスケード形成のしきいエネルギーと dpa 当たりのサブカスケード数を計算したものである。サブカスケード形成のしきいエネルギーが 20keV 程度までは、核融合中性子でも核分裂中性子でもその比はほぼ一定である。従って図8の横軸 dpa はサブカスケードの数と見なすことができ、サブカスケードの形成がカスケード損傷の基本であるという考えはここでも当てはまる。なお、このようなヘリカル転位の成長が観察できるのは Ni の他には Al 合金ぐらいに限られた金属であり、その理由は明らかではない。

図7から分かるように高照射量になるとヘリカル転位の近くに格子間原子型転位ループが形成される。

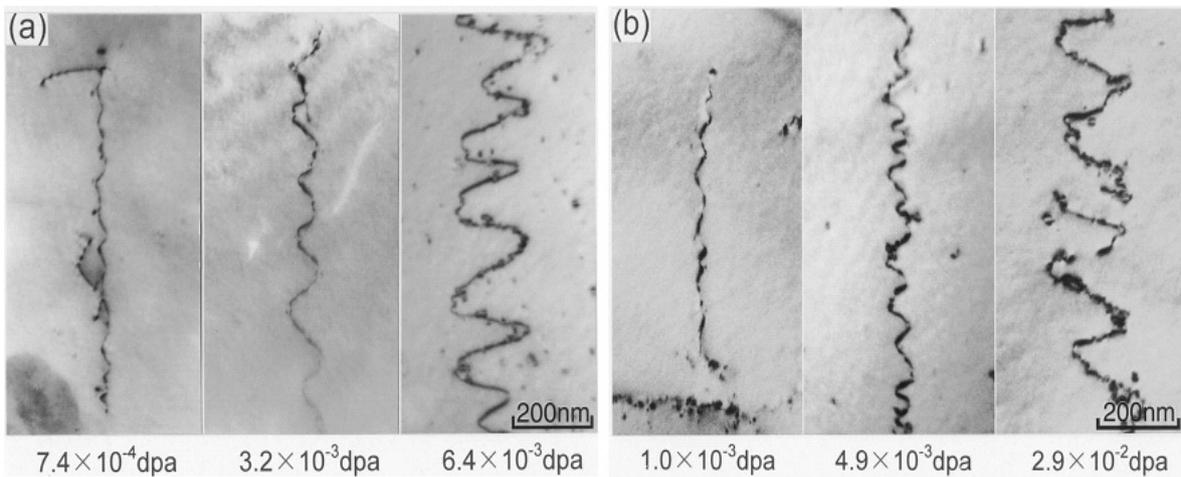


図7 563Kでの核融合中性子(a)、573Kでの核分裂中性子(b)照射した Ni 中のらせん転位のヘリカル転位化。

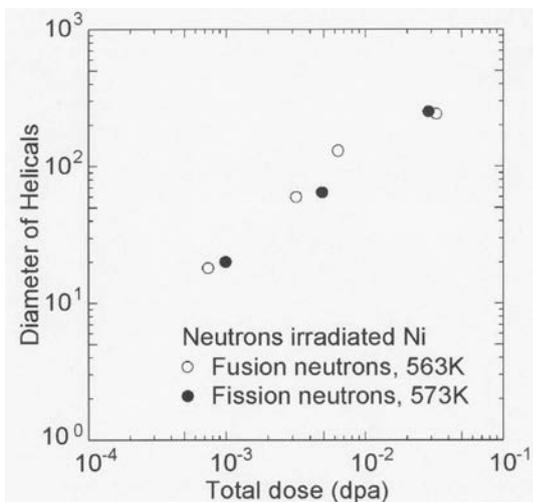


図8 ヘリカル転位の成長と照射損傷量。

表1 サブカスケード形成のしきいエネルギーと dpa 当たりのサブカスケード数。

サブカスケード生成のしきいエネルギー (keV)	サブカスケード数/dpa	
	核融合中性子 14MeV	核分裂中性子 1~2MeV
1	3.0×10^{-2}	2.9×10^{-2}
10	3.0×10^{-3}	2.6×10^{-3}
20	1.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}
50	5.8×10^{-4}	3.4×10^{-4}
100	2.8×10^{-4}	1.1×10^{-5}
500	2.9×10^{-5}	9.7×10^{-7}

これは転位の引張応力場に流れ込む格子間原子の方が原子空孔より多いため、格子間原子型転位ループの成長が促進されるからである。

4. 核破碎材料への応用

核破碎中性子の照射損傷構造を考えるうえで、カスケードの影響は重要である。現在、損傷構造の計算機シミュレーションコードが数多く作られているが、PKA エネルギーが高くなると、そのシミュレーションに掛かる時間は急激に増大する。しかし照射損傷の基本がサブカスケードであると見なすと、1つのサブカスケード内での現象のみをシミュレーションし、それをカスケード内で足し合わせ、その後各カスケード間の相互作用を評価すれば良いことになる。

このような考えに基づいて、3GeVの陽子照射による照射欠陥構造とその機械的性質変化までのマルチスケールモデリングが行われた。図9に示すように、各種の核反応から生成するPKAはPHITSコード、⁴⁾原子衝突は分子動力学法、点欠陥の拡散と集合過程は反応速度論、照射欠陥による材料の強度変化は離散型転位動力学法を用いて計算がなされた。⁵⁾

これはまだまだ改良する多くの点はあるが、高エネルギー粒子の照射による核反応から照射後特性試験結果までの一貫した計算ができることを示したものである。

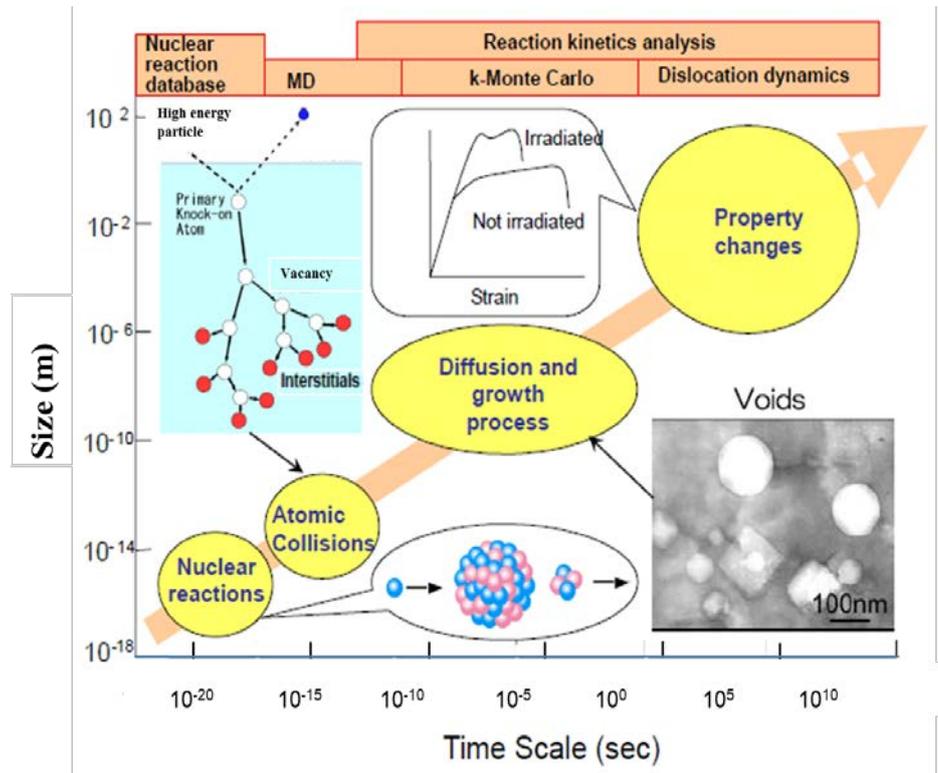


図9 高エネルギープロトンによる照射損傷のマルチスケールモデリング。

5. おわりに

原子力材料の照射効果の研究は、いわゆるマルチスケールの事象を扱っている。時間スケールでは、核反応の起きる 10^{-22} 秒から原子炉材料のように40年以上の長期の使用による経年変化の解明が要求される。空間スケールでは原子核のサイズから原子炉や核融合炉の10mオーダの構造物も扱わなければならない。原子力材料の照射試験には原子炉や加速器などの大型装置が必要である。しかし、何十年にも亘る長期の照射実験は困難である。また特殊な条件下での照射実験も容易ではない。更に照射された材料自身が放射化し、その取扱いには制限がある。

このような現状において、計算機シミュレーションが大きな役割を果たすことが期待される。計算機の中に仮想的な照射場と試験装置を作り、高エネルギー粒子の種類、照射時間、材料組成、形状、温度、応力などの環境を入力することにより、強度特性変化等の物性変化が求まることが理想である。しかし、

その前に理解されていない数多くの点欠陥反応の素過程があり、それらを解明することが必要である。そのためには材料の使用期間に対応する照射量の重照射実験だけでなく、KUR、FFAG 加速器、電子ライナックを用いた照射損傷初期過程の研究が今後ますます必要になるであろう。

原子炉実験所における材料照射研究が更に発展することを心から希望する。

参考文献

- 1) R. E. Stoller, L. R. Greenwood, J. Nucl. Mater. 271/272 (1999) 57.
- 2) Y. Satoh, S. Kojima, T. Yoshiie, M. Kiritani, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 901.
- 3) Y. Satoh, to be published.
- 4) H. Iwase, K. Niita, T. Nakamura, J. Nucl. Sci. Technol. 39 (2002) 1142.
- 5) T. Yoshiie, T. Ito, H. Iwase, Y. Kaneko, M. Kawai, I. Kishida, S. Kunieda, K. Sato, S. Shimakawa, F. Shimizu, S. Hashimoto, N. Hashimoto, T. Fukahori, Y. Watanabe, Q. Xu, S. Ishino, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res B 269 (2011) 1740.

Cascade Damages in FCC Metals by High Energy Neutrons
Toshimasa Yoshiie
yoshiie@rri.kyoto-u.ac.jp

新人講演

(2) 金属材料研究に向けた KUR-SANS の整備

(京大原子炉、茨大¹、物材機構²) ○大場 洋次郎、佐藤 信浩、杉山 正明、森 一広、日野 正裕、岩瀬 謙二¹、大沼 正人²

1. はじめに

金属材料は結晶粒組織や転位、析出物等の多様な微細組織を持ち、これらの微細組織が強度や靱性、加工性等の特性に大きく影響する。したがって、高性能な金属材料を開発するためには、微細組織を精密に評価し、制御する技術が重要な役割を果たす。最先端の金属材料には力学特性に加えてレアメタル・レアアース使用量の削減や製造中および使用中の CO₂ 排出量削減等も同時に求められており、これを達成するためには、より高度な微細組織の評価・制御技術が必要となる。

小角散乱法は、散乱角の小さな領域 (約 10° 以下) に現れる散乱を解析し、数 nm〜数 μm 程度の構造の情報を得る実験手法である。このサイズには金属中の様々な微細組織が含まれることから、小角散乱法は微細組織の評価技術として有望視されている。同様の構造解析手法である電子顕微鏡等と比較すると、小角散乱法は広い領域を測定することができ、定量性が高いことが大きな特徴である。従来の解析手法は電子顕微鏡が主流であり、微細組織の直接観察等の定性的評価には威力を発揮してきたが、定量性には難があった。最先端の金属材料では作製条件と特性を正確に評価し、精密に制御することが増々重要となり、小角散乱法による定量的評価の有効性は今後増大すると考えられる。

金属材料の中でも鉄鋼分野では小角散乱法の利用が進んでおり、茨城大学の友田陽教授や物質・材料研究機構の大沼正人研究員の研究グループ等によって、鉄鋼中の析出物・介在物等の評価に小角散乱法が有効であることが示されてきた。^{1,4)} 析出物・介在物は転位の運動を妨げて強度を増大させ、応力集中源として破壊の起点となり、また快削性に寄与すること等が知られており、いずれも材料の特性に深く関わる要素である。さらに、中性子小角散乱法 (SANS) と X 線小角散乱法 (SAXS) を併用することで、析出物・介在物の組成評価が可能となる。^{1,3,4)} これは、各元素による X 線の散乱長が原子番号に比例するのに対し、中性子の散乱長は比例しないことを利用し、SAXS と SANS の強度比を取ることで散乱長の情報を抽出し、組成を解析する手法である。^{1,5)} 鉄鋼材料の高度化に伴って析出物は 2-3 nm 程度にまで微細化されており、分析電子顕微鏡等の従来の測定手法では母相の鉄鋼が妨害となること等から評価が困難であった。一方、小角散乱法は析出物と母相の散乱長密度差を定量的に解析できることから、微細な析出物の組成の定量的解析が可能となる。この手法は合金コントラスト変調 (ACV) 法と呼ばれ、現在本研究グループでは様々な金属材料へと ACV 法の適用範囲の拡大を進めている。

以上のように、金属材料における SANS と SAXS の利用は非常に有効であり、実験・解析方法等のノウハウは蓄積されてきたものの、まだ課題も残されている。その一つがマシンタイム不足であり、特に SANS で顕著である。SANS と SAXS の両者とも、ポリマーやゲル等のソフトマター分野では広く普及しており、多様な研究がなされている。このため、国内の SANS および SAXS 装置には、金属材料分野の拡大を受け入れるだけのキャパシティはあまり残されていない。これまでに金属材料測定用の環境が整備された共用の SANS 装置は、国内では JRR-3 に設置された SANS-J と J-PARC に設置された TAIKAN

のみであり、2011年3月以降 SANS-J は稼働していない状態にある。この状況を打開するため、幾つかのプロジェクトが進められている。例えば、JRR-3 では新たな SANS ビームラインとして小型集光型 SANS 装置 mf-SANS が開発中である。また、中・小型中性子源の積極的活用も進められており、北海道大学加速器施設 HUNS における SANS 測定ユニットの作製や、理化学研究所で開発中の加速器中性子源における SANS 装置の検討がなされている。KUR に設置された SANS 装置 KUR-SANS も、中・小型中性子源の活用例の一つに数えられる。JRR-3 や J-PARC 等の施設と比較して中性子強度は弱いものの、有用な SANS 装置であり、これまではソフトマターを中心とした研究がなされてきた。本研究グループでは、KUR-SANS にも金属材料の測定環境を整備し、一層効果的な利用を目指して研究を進めている。本講演ではこの活動の状況を報告する。

2. KUR-SANS

KUR-SANS の基本的な構成と性能は参考文献⁶⁾に記されている。現在は KUR の出力変更と冷中性子源の停止により、加速器等の小型中性子源と同等の中性子強度となっている。本研究グループでは昨年度から標準試料の測定や鉄鋼材料測定の検証実験等を行い、現在の中性子強度で有意な測定が可能であるとの知見を得た。図1は散乱強度の標準試料として用いられるグラッシーカーボンの KUR-SANS での測定データと、アルゴンヌ国立研究所の Jan Ilavsky 博士より提供された基準データである。⁷⁾KUR-SANS の測定データは基準データと一致しており、散乱強度の定量的な解析に耐え得るデータが KUR-SANS で取得できている。典型的な測定時間は数時間～1 晩程度であり、ノイズレベルを抑えて長時間測定することで解析に充分な統計精度が得られる。

3. 磁場

鉄鋼材料のような磁性体を測定する場合、核散乱に加えて磁気散乱も生じるため、両者を分離した解析が必要となる。単純には、磁気散乱が磁化方向と垂直方向にしか生じないことから、磁化が飽和する程の磁場を試料に印加することで、磁化と平行方向の散乱から核散乱成分を観測し、垂直方向の散乱から磁気散乱成分を抽出するという方法が用いられる。鉄鋼材料の場合、磁化を飽和させるためには約 0.3 T 以上の磁場が必要であり⁸⁾、一般的には 1 T 程度の比較的大きな磁場が印加される。磁場印加装置としては電磁石や超伝導電磁石が主流である。これらの装置は磁場の大きさを変えられる等の利点があるものの、クレーンを用いる程の重量物であり、

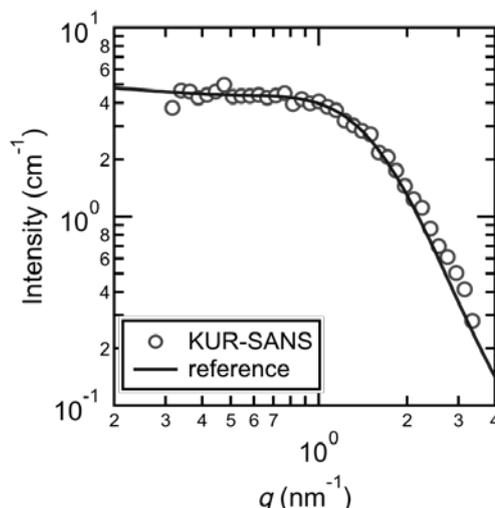


図1 標準試料(グラッシーカーボン)の SANS プロファイル. 白抜き丸プロットは KUR-SANS で得られたデータで、実線はアルゴンヌ国立研究所の放射光施設 Advanced Photon Source で測定された基準データ。⁷⁾

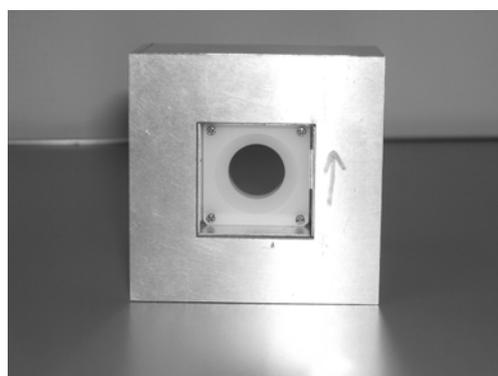


図2 ハルバツハ型磁気回路を用いた磁場印加装置. 矢印は磁場方向. 中央のギャップ部分に、樹脂製の押え板と Ti 製ネジで固定した試料を取り付ける。

大電流や冷却水、冷凍機等を要するため、インターロック等の高い安全性が求められる大掛かりな実験となる。本研究グループでは、より簡便に磁性体の測定ができるように、永久磁石を用いた磁場印加装置を KUR-SANS に採用した。ネオジム磁石と磁気回路設計技術を用いることで、大電流等を使わずに永久磁石でも十分な磁場を作ることができる。本研究グループではこれまでに JRR-3 や J-PARC 等の SANS 装置でも永久磁石を用いた実験を行っており、良好な結果を得ている。図 2 に KUR-SANS で用いる磁場印加装置を示す。表面はアルミの保護板であり、内部はネオジム磁石を用いたハルバッハ型磁気回路である。中心の磁場は 0.5 T であり、ビームに垂直な面内における磁場の不均一は、ギャップ中心から±6 mm の範囲では無視できる程度となるように設計されている。

4. 試料環境

小型の SANS 装置では、装置の構成の自由度が高いことも特徴の一つである。また、中性子は高い透過能を持つため、適切な窓材を用いることで雰囲気制御チャンバー等を容易に設置できることも利点となる。KUR-SANS でも、試料周辺のレイアウト変更が容易であることを活かして、試料環境を制御したその場測定が進められている。一例として、圧力セルを用いた水素吸蔵合金における吸蔵状態のその場測定が行われている。圧力セルはステンレス鋼製で窓材は厚さ 5mm の石英ガラスであるが、実験に十分な中性子の透過率が得られている (図 3)。この実験は原子炉実験所の森一広准教授と茨城大学の岩瀬謙二助教を中心として遂行されており、性能の良く把握された所内の装置で水素吸蔵させた試料を、直ちに SANS 測定に供することができる。このため、装置性能の違いや経時変化を気にすること無く、吸蔵条件と構造の関係をより正確に検討することが可能である。また、神戸製鋼所の中山武典首席研究員の研究グループとの共同研究により、鉄鋼さびの濡れ・乾燥実験も行われている。これらの実験は、中性子の水素検出能力が高いという特徴とも適合し、小型 SANS 装置の活用方法の好例であると言える。

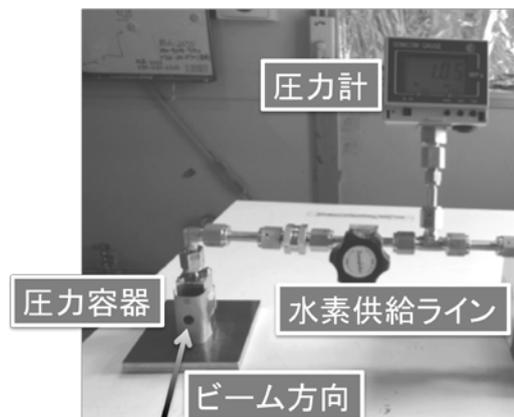


図 3 水素吸蔵合金用圧力セル。

5. 光学系の高度化

以上のように、現在の KUR-SANS の装置構成とビーム強度でも多様な金属材料の測定が可能であり、特に定常状態の測定であれば適用範囲は広い。しかしながら、まだ幾つかの課題は残されており、これに対処するための装置の高度化を進めている。その一つが多重回折である。金属材料の多くは結晶であることから、Bragg カットオフ (結晶格子中最大の面間隔 d_{\max} に対して $\lambda=2d_{\max}$ となる波長。bcc Fe の場合 0.4 nm) よりも短い波長では回折が生じる。多重回折を起こしたビームは小角散乱領域に現れ、結晶粒径が大きくなると無視できない強さとなって SANS 測定を妨げる。そこで、より波長の長い中性子を利用できるようにするため、日野正裕准教授によってモノクロメーターの改良が進められている。KUR-SANS のモノクロメーターは 2 つの多層膜ミラーによる 2 回反射方式であり、この多層膜ミラーの膜厚を変更することで、光学系の配置を変えることなく長い波長を使うことができる。現在、鉄鋼材料

の測定に焦点を合わせ、bcc Fe および fcc Fe の Bragg カットオフよりも長い 0.47 nm の中性子を取り出すための多層膜ミラーを作製中である。

KUR-SANS で利用できる中性子スペクトルは約 0.2 nm 付近にピークを持ち、これよりも長い波長では強度が減少する。⁹⁾そこで、北海道大学の古坂道弘教授と共同して、集光光学系を導入し、ビームサイズを拡大することでビーム強度の増強することを計画中である。コンバージングコリメータを用いることで、既存の光学系のレイアウトを大きく変えずに集光光学系を導入する。

6. まとめ

以上のように、増大しつつある金属材料の SANS 測定のニーズに応えるため、本研究グループは KUR-SANS において金属材料の測定環境の整備等を進めている。既に粉末試料等で良好な結果を得ることができ、KUR-SANS の有効性が示された。今後は、長波長中性子の利用や集光光学系の導入による強度増大を遂行し、より広範な研究に対応出来るように整備を進める予定である。

謝辞

KUR-SANS での研究に際しては、北海道大学の古坂道弘教授、神戸製鋼所の中山武典首席研究員、コベルコ科研の若林琢巳博士、稲葉雅之博士、横溝臣智博士、高梨泰幸氏、池田孝氏、常石英雅氏、京都大学工学研究科の上木祐一朗氏、市田智晴氏に多大なるご協力を頂いた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa, *Acta Mater.* **57** (2009), 5571.
- 2) M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota, *Scr. Mater.* **59** (2008) 313.
- 3) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara and J. Suzuki, *ISIJ Int.* **51** (2011) 1852.
- 4) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato and T. Shiraga, *ISIJ Int.* **52** (2012) 457.
- 5) V. Gerold, J. E. Epperson and G. Kostorz, *J. Appl. Cryst.* **10** (1977) 28.
- 6) M. Sugiyama and Y. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 6396.
- 7) F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen and P. R. Jemian, *Metal. Mater. Trans. A* **41A** (2010) 1151.
- 8) 大沼正人、非破壊検査 **60** (2011) 86.
- 9) M. Sugiyama, T. Kawai, T. Ebisawa, S. Tasaki and Y. Maeda, *Annu. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.* **27** (1994) 12.

Improvement of KUR-SANS for Metallic Materials

Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Kazuhiro Mori, Masahiro Hino, Kenji Iwase and Masato Ohnuma
oba@rri.kyoto-u.ac.jp

トピックス講演

(1) 有機シンチレーション物質の開発と国際動向

(京大原子炉) ○中村秀仁

1. はじめに

20世紀初頭、プラスチックを放射線の検出に使えないかと検討されていた。しかしながら、プラスチックは放射線との相互作用により放たれる光の波長が紫外光域に偏っており、受光波長域がほぼ可視光に限られていた当時の光センサーでは信号を検出できなかった。それらの問題を解決するため、1940年代になり、プラスチックに特殊な添加剤（波長変換剤）を混入させることで、プラスチックからの紫外光を可視光（青色）へと変換し、当時の光センサーで放射線を検出する手法が見出された。その報告をきっかけに、産業界を中心に波長変換剤に関する研究開発が進められ、現在では様々な波長変換材を混入させたプラスチックシンチレータ（以下、従来品と呼ぶ）が開発されている。しかし、波長変換剤の添加は、光の変換効率を低くし検出感度を下げるといった弱点を生み出した。

本研究は、従来品らの弱点を克服し、従来品と代替しうる新素材の開発に取り組んだものである。『プラスチックは、そのままでは放射線のスペクトロスコーピーに使えない』という常識に反し、様々なプラスチックの性能を評価したところ、国際的にも大量に使われ低価格なポリエチレンテレフタレート（PET）は、放射線との相互作用により現在の光センサーで十分にとらえられる強度の光を発するなど、放射線検出素子として優れた性能を有していることを突き止めた。しかし、PETは放射線との相互作用により放つ光の量が従来品と比して少なかったため、従来品の代用にはなり得ず、さらに研究を継続し、従来品と代替しうる性能を有する有機シンチレーション物質の開発に至った。

2. 従来品の原材料¹⁾

第一ステップとして、単なるプラスチックでの放射線計測を実証するため、従来品の原材料の一つとしてよく使用されているポリビニルトルエン（PVT）に着目した。ここでは、応用光研工業株式会社の協力の基、高純度のPVTを製作した。その際、PVTの蛍光波長が紫外領域（330 nm）にある事は周知の事実であったが、1940年代からの光センサーの進歩も併せて検証したいため、敢えて、紫外光領域に感度のある特別な光センサーではなく、市販されている通常スペックの光電子増倍管を採用し、PVTの性能を評価した。各種放射線（アルファ線、ベータ線、ガンマ線、内部転換電子など）をPVTへ入射したところ、スペクトロスコーピーに成功し、単なるプラスチックで放射線を検出できると実証した。

3. 身の回りにある素材²⁾

従来品の製造は、海外企業のノウハウによるところが非常に大きく、添加される波長変換剤の量や種類など、詳細な情報は全て企業秘密となっている。更に、製造できる企業も数少ないことから市場はほぼ海外企業に独占されている。

そこで、第二ステップとして、手軽に入手できる身の回りにある様々なプラスチックで従来品の技術的なブレイクスルーを試みた。ここでは、下敷きや定規やクリアファイルなど数多くのプラスチックについて、シンチレータとしての性能を評価した。その中で、ペットボトルを蛍光分析器にて解析したところ、その最大蛍光波長（380 nm）が、通常スペックの光電子増倍管の受光波長（量子効率）のピークと重なるという、驚くべき結果が出た。つまり、ペットボトルは光電子増倍管の量子効率が最も高い波長域の光を放つため、放射線を検出できる性能があると示されたのである。そこで、ペットボトルを溶かして固めた5mm厚のPET樹脂に各種放射線を当てたところ、スペクトロスコープに成功し、身の回りにある素材でも十分に放射線を検出できると実証した。

さらに、日立アロカメディカル株式会社と共同で、国内で市販されているペットボトルの放射線検出に対する性能を評価した。ここではペットボトルに入った飲料水を36種類購入し、その側面の一部を切り取り、放射線を当てることで性能を比較した。その結果、製造元の違いだけでなく、同じ製造元のPET樹脂でも、種類により大きな性能差があることが分かった。

これらの結果が、英国より論文として出版されたのち直ちに、海外で追試が行われ、同様の結果が次々と報告されたが、PETに従来品の代替を望んだ場合、従来品と比べて放射線との相互作用により放たれる光の量が少なく、かつ蛍光波長が紫外光であるため、総合的に放射線検出感度が劣る、という弱点もまた明らかとなった。

4. 有機シンチレーション物質の開発³⁾

上記の弱点を克服し、また従来品を凌駕する新素材を開発するため、第三ステップとして、京都大学と独立行政法人放射線医学総合研究所を拠点とする研究グループを立ち上げると共に帝人化成株式会社と協力し、2011年1月に文字通り『産・学・官連携』を成立させた。

そこで、炭素と水素から成る従来品と異なり、PETには酸素も含まれる点に着眼し、プラスチックの分子構造を決定するモノマーを選択しながら重合触媒や分子量を種々変更することで多種のプラスチックを合成した。その結果、最終的に高純度のポリエチレンナフタレート（PEN）が極めて高い性能を示した。従来品は、放射線との相互作用により放たれる紫外光を数種類の波長変換剤で青色の光へ変換する多段階方式を採用している。しかし、PENは波長変換剤を使わずとも放射線との相互作用でダイレクトに青色（425nm）の光を放つ。また、PENは従来品と同じ炭素と水素より重い酸素を主要な構成要素の一つとするため、その密度は従来品と比べ高く、それに伴い放射線を検出する感度も向上し、従来品に代替しうる高い可能性を秘めた有機シンチレーション物質となった。

5. おわりに

本研究成果の発表以降、従来品の市場価格が下落するとともに、長年独占が続いてきた従来品の市場への介入の糸口が切り拓かれた。現在、国内外で複数の企業が、新たな有機シンチレーション物質の開発を進めている。現在販売されている従来品と代替しうるこれらの検出素子は、今後多くの放射線計測技術へ応用できると期待されている。

参考文献

- 1) H. Nakamura, H. Kitamura and R. Hazama, "Radiation measurements with heat-proof polyethylene terephthalate bottles", *Proceedings of the Royal Society A*, 466, 2847-2856 (2010).
- 2) H. Nakamura, Y. Shirakawa, S. Takahashi and H. Shimizu, "Evidence of deep-blue photon emission at high efficiency by common plastic", *EPL (Europhysics Letters)*, 95, 22001 (2011).
- 3) H. Nakamura, Y. Shirakawa, S. Takahashi, T. Yamano, Y. Kobayashi, R. Hazama, C. Takagi and O. Hasebe, "Cheap educational materials for understanding radiation", *Physics Education*, 47, 17-18 (2012).

一 般 講 演
(ポスター発表)

(P1) J-PARC BL06 用中性子スピネコー分光器群 (VIN ROSE) 建設の現状

(京大原子炉、京大工¹、高エネ機構²) ○日野正裕、小田達郎¹、北口雅暁、川端祐司、山田悟史²、瀬戸秀紀²

1. はじめに

低速中性子は、物質の原子レベルにおける静的・動的構造を研究する有効なプローブとして、X線と並んで認められている。これは、近年大型のパルス中性子源がアメリカ (SNS) と日本の茨城県東海村 (JSNS/J-PARC) で稼働を開始したこと、2019 年のビーム取り出しを目指してヨーロッパ連合体がスウェーデンの Lund に建設計画を加速していることから、近年ますます重要になってきているのは明らかです。今まで中性子のサイエンスの中心は原子炉を用いた定常中性子源であったが、今後は J-PARC に代表される大強度パルス中性子源の出現により、中性子科学は新しいステージに入り、様々な成果が期待されている。

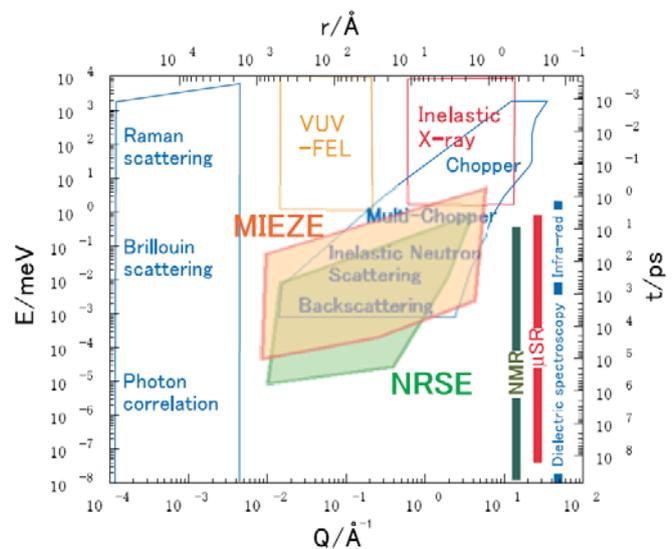
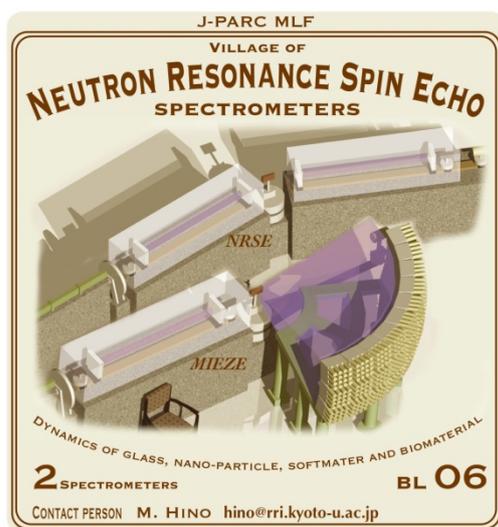


図1 VIN ROSE のエチケット風イラストとカバーする時空間領域

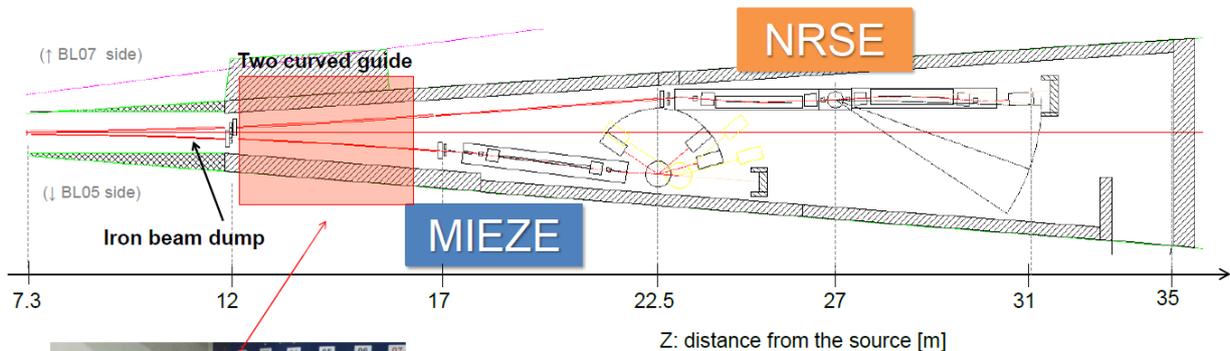
京大炉では、中性子応用光学の一つとしてスピン干渉原理・制御技術の高度化を進めて、2004 年から 2010 年までは JST 先端計測分析技術・機器開発事業の支援を受け、世界最高クラスのパルス中性子源を擁する J-PARC への移設を目指して、日本原子力研究開発機構 (JAEA) の研究炉 JRR-3 の C3-1-2-2(MINE1)ポートで中性子共鳴スピネコー装置群 VIN ROSE (Village of Neutron ResOnance Spin Echo Spectrometers)を開発してきた (京大炉の中性子応用光学グループは JRR-3 にこの MINE1 と反射率計、干渉計を設置した MINE2 の 2 本のビームラインを維持管理している)。

H23年度、KEKのS型課題(2009S07)「中性子スピネコー分光器群(VIN ROSE)のための高輝度ビームラインの建設」代表：日野正裕)を通じて、国内2台目の本格的なNSE分光器として、J-PARC/MLFのBL06ポートにVIN-ROSEの建設をスタートした(図1)。

2. BL06 VIN ROSE 用ビームライン建設の現状

VIN ROSEではNRSE(Neutron Resonance Spin Echo)型とMIEZE(Modulated Intensity by Zero Effort)型の2つのNSE分光器を併設するが、本格的なMIEZE分光器の建設は国際的にも初めてのものとなる。MIEZE分光法は1992年にR.Gähler[1,2]によって提案されたが、パルス中性子源におけるTOF-MIEZE分光法はスピン干渉法に基づいて我々京大炉のグループが独自に定式化した新しい手法である。ここでの最大の発見はTOF-MIEZE法では、NSE、NRSEや定常炉のMIEZEのようにエコー条件を満たす必要がないことである、(ただし時間振動の周期(角振動数)は距離の関数で変化し、最大の性能を出すのはやはりエコー条件が満たされた時である)。MIEZE分光器は、スピントリップ散乱や水素などの非干渉性散乱もコントラスト良く測定できる。試料より下流にはそのため広い範囲をカバーするように検出部を配置することも出来、アナライザーの後に試料を配置するため(つまり試料には一つのスピン状態の中性子しかないため)、通常のNSE分光器では大変困難な(ほとんど無理な)試料に強磁場をかけた測定も可能等、様々な試料環境が可能である。

Schematic top view of BL06



Guide	NRSE	MIEZE
Length	4.7 m curve(a) (z=7.3→12m) 4.8 m curve(b) (z=12.3→17.1m) 5.4 m straight*(c) (z=17.3→22.7m)	4.7 m curve(a) 4.8 m curve(b)
Radius	140 m	140 m
cross section	30(w) × 48-120(h) mm	15 (w) × 50(h) mm
Mirror	m = 2.5	m = 3.0
Focus	Vertical: (a), (b), (c) :ellipsoidal Horizontal: (c) ellipsoidal	—

図2 J-PARC BL06 中性子スピネコー分光器群(VIN ROSE)の概観図とビームライン諸元

このような特徴を活かして、MIEZE では 低分子及び磁性のダイナミクス、NRSE では (生体)高分子の高分解能ダイナミクスをターゲットとする。なんといっても MIEZE は磁場を含む試料環境の自由度が魅力であり、今まで不可能であった実験を行い、新奇分光法を確立していく。ただし、高エネルギー分解能をさほど重視しない。高分解能は、NRSE が主役となる。エネルギー分解能はフーリエ時間という物理量で定義でき(時間が大きい方が高分解能)、波長の 3 乗に比例して高分解能になるため、長波長中性子の利用が重要である。そのため、VIN ROSE のためのビームラインは結合型冷減速材を見込んでいる必要がある。また中性子源より 2.3m から 7.2m の位置までのシャッター及び生体遮蔽内の部分はソースを大きく見込める 10×10cm のサイズで $m=2$ スーパーミラーで長波長中性子は大きな発散角を持てるようにビームを輸送する。そして、7.3m の位置で 2 本の曲導管に分岐し、それぞれ MIEZE、NRSE に適した中性子ビームとなるようにスーパーミラー導管を用いて、実験スペースを確保しながら輸送する。図 2 にビームラインの概観図とビームラインの諸元、また H23 年度に製作した上流部遮蔽体(12-16m)を設置した時に写真を示す。なお上部遮蔽体を設置するために生じた BL05-BL06 間の BL05 の隙間も埋めている。

3. KUR-IBS における BL06 用スーパーミラーの量産

京大炉ではイオンビームスパッタ装置(KUR-IBS)を用いて世界最高クラスのスーパーミラーの製作を可能にし、様々に物理実験や分光器にキーデバイスとして利用されてきたが[3]、導管のような大規模なもの製作は行わなかった。一般に導管の長さは 10m を超え、その製作には多大な労力と予算がかかる。京大炉には、KUR-IBS 導入以前に日本初の Ni 導管である E-3、世界初のスーパーミラー導管である B-4、冷中性子源を見込む Ni 導管の CN-2、スーパーミラー導管の CN-3 と古い中型炉としては希有なことに 4 本も導管も整備されており、これ以上の必要性 (と予算とマンパワー) が無かった。

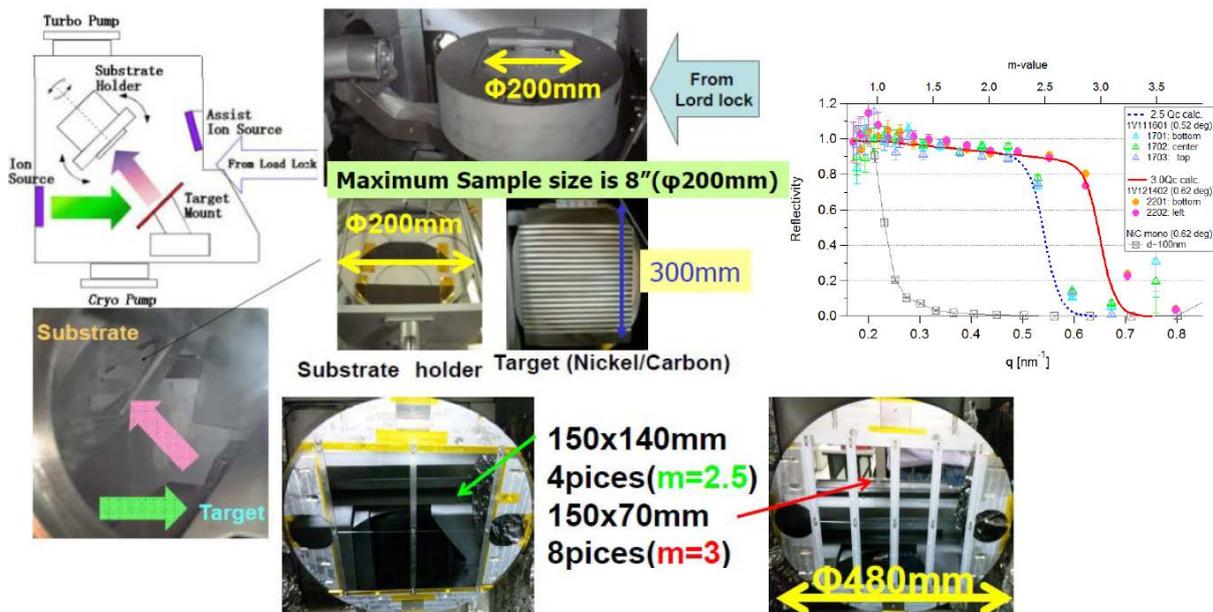


図 3 大面積化に成功した KUR-IBS における導管用等スーパーミラー製作の様子

KUR-IBS の最大製膜面積が $\Phi 200\text{mm}$ 以下であることの制約も大きかった。しかし、京大炉の将来計画である複合原子力科学研究の推進の実現を考えると、高性能の導管を in house で素早く安価に製作出来ることは大変重要となる。このような時、J-PARC という世界最高クラスのパルス中性子源に、我々の開発した VIN ROSE を設置するという機会を得たので、KUR-IBS を用いた大面積ミラー製造の可能性を検討した。製膜エリアは真空ベッセルの大きさから物理的に $\Phi 500\text{mm}$ までが限界であり、これ以上は真空チェンバーを含む大幅な改造を伴うため、装置の作り直しとなる。またイオンガンの大きさも変更ない。基板ホルダーやスパッタ条件の最適化を行っていくことにより(図 3)、 $\Phi 400\text{mm}$ 程度の製膜が可能とした。この製膜サイズは大面積用に開発された JAEA のイオンビームスパッタ装置とほぼ同程度の大きさである。そして $m=4$ 以下の NiC/Ti スーパーミラーに関しては、 $\Phi 200\text{mm}$ の時と比較してもほとんど遜色ないレベルまで、量産可能となっている。図 3 中の反射率は $m=2.5$ と $m=3$ のスーパーミラーの実験値(実点)がほぼ理想的な反射率(実線)を実現していることを示している。2012 年 11 月下旬の段階で生体遮蔽を除く 7.3-22.7m の導管部分($m=2.5$ のほとんどすべて)が完成しており、今後 KUR-CN3 や J-PARC BL16(SOFIA)で反射率評価を引き続き行い、量産手法を確立させると共に、可能なかぎり全数チェックをしてより性能の高いミラーを選び設置していく。また生体遮蔽内の $m=2$ のミラーについても今年度中に完成させる予定であり、これで約 29m におよぶ BL06 導管で利用するすべてのスーパーミラーは KUR-IBS で製作完成することになる。

4. NRSE の高分解能&高輝度化

世界に高分解能な高性能スピンエコー装置は原子炉にも数台ある。J-PARC の NRSE はそれらとくらべて同レベルの高分解能を目指すものであり、TOF を用いることによる試料との同期、異なるフーリエ時間(エネルギー分解能)による同時測定のパテンシャルは大きい。原子炉においても長波長中性子の利用と大きな試料を用意できれば、その優位性は小さくなる。そのため、さらに J-PARC のメリット、つまり高輝度、低バックグラウンドを活かし、微量試料に対応させる。そして、集光で高輝度と高分解能を同時に達成する。これには 2 次元集光ミラー(回転楕円体ミラー)が必須だが、その実現は容易ではない。そこで多角近似の回転楕円体ミラーでどこまで性能が評価できるかシミュレーションを行った。図 3 に計算の体系図と結果のエッセンスを示す[4]。

これより多角近似の楕円ミラーにおいてもスピンエコーの位相補正が機能することが示された。すでに実現可能な数字として、ピンホールサイズ 5mm、ミラーの分割幅 $u=10\text{mm}$ 、ミラー間のずれ $dv=10\mu\text{m}$ において、2nm の中性子を使うと 60ns のフーリエ時間がコントラスト 0.8 以上で出来ることを示している(この時の共鳴スピンプリッパーの実効振動数が 0.8MHz とそれほど高くない値で)。これは大きな発散角のビームからピンホールスリットで良い経路だけが選択されるためであり、スピンエコーのコントラストを崩す経路分散の効果は多角近似や重力の影響では大きな問題ではないことが示された。また、もしコントラストが 0.75 以上で良いならば、100ns が可能となる。これらの結果は楕円ミラーのミスアライメント等の影響についても、位相補正としては影響が小さいことを意味している。しかし、中性子強度に関してはピンホールサイズが 5mm といえども、上記図のように影響(ロス)が大きい。このロスはバックグラウンドの元にもなるので、多角近似でない理想的な回転楕円ミラーの製作も進めている。

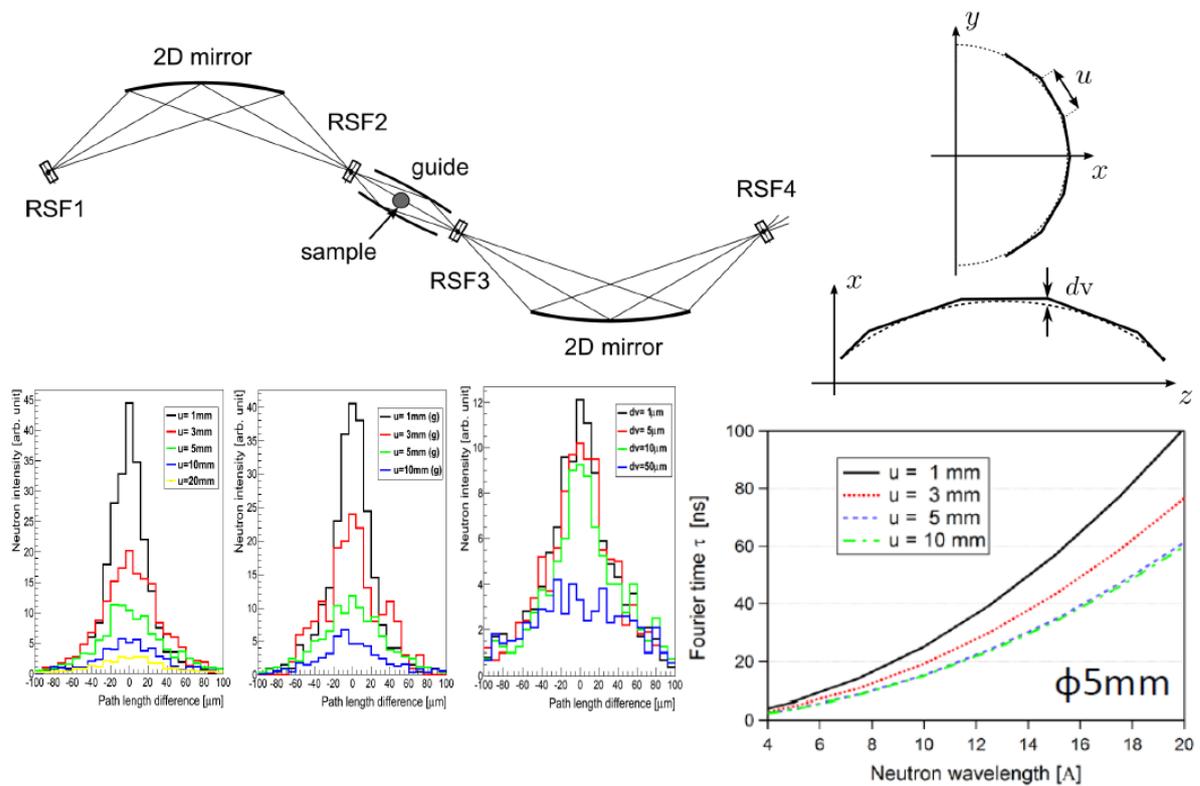


図4 多角近似2次元集光ミラーによる計算の体系図とミラー分割サイズを用いた場合の中性子強度（ここでは縦の u 方向のみ）と達成可能なフーリエ時間のシミュレーション（焦点でのビームサイズが $\phi 5\text{mm}$ の場合 NRSE のコントラストが 0.8 以上として計算）

5. まとめと今後の展開

BL06 のビームライン建設も大詰めになってきた。H24 年度中に中性子源から 35m の位置までの装置全体を含む遮蔽体を完成し、今までに製作してきた導管等と共に J-PARC が長期シャットダウンである、H25 年の夏に設置作業を行う。そして H25 年度中に中性子を取り出し、ビームラインの評価をし、MIEZE 分光器のコミッショニングを開始する。H26 年度には MIEZE 分光器を用いた共同利用研究を行いつつ、2次元集光ミラー備えた NRSE の調整を開始する。H27 年度には、当初の目標値であるフーリエ時間 $\tau > 50\text{ns}@20\text{\AA}$ を達成し、2 台の装置のどちらとも本格的に共同利用を開始することを目指す。VIN ROSE は、最新の中性子光学技術が活かされているが、手作り感満載の大変熊取らしい装置であり、J-PARC という世界最高クラスの日本の中性子源で、そのヨーロッパ的な名前にも関わらず、最も日本らしい中性子分光器として、世界に知られるようになる事を目指している。実際、他と違うことをしている我々は（どうなるのか）関係者から注目されており、彼らの予想を良い意味で裏切りたい。また J-PARC でビームラインから分光器まで一貫して開発を行うことで、かなり泥臭く大変ながらも、それ故に様々な知見を得て、京大炉の将来計画である次期中性子科学施設の実現へ繋げていきたいと考えている。

謝辞

本研究における J-PARC のビームライン建設は KEK-S 課題 2009(S07)「中性子スピネコー分光器群 (VIN ROSE) のための高輝度ビームラインの建設」の支援を受けている。スーパーミラー生産にかかわる KUR-IBS のオーバーホール費用もここから出して頂いた。VIN ROSE の装置開発は科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業「中性子スピン干渉原理に基づく中性子スピネコー装置開発」、集光・偏極・大面積化等のスーパーミラー製作の高度化は文部科学省科学研究補助金 (No. 19560841, 21656237, 23360428) による援助を受けた。なお KUR-IBS 本体は 10 年以上前の科学技術振興調整費知的基盤整備推進制度「中性子光学素子の開発と応用」(NOP) の支援により導入された。その他、実験の実施に当たって、京大炉はもちろん、東大物性研付属中性子散乱研究施設、日本原子力研究開発機構等、中性子散乱実験のための諸研究機関の支援が不可欠であった。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] R. Gähler, R. Golub and T. Keller, *Physica B* **180-181**(1992) 899.
- [2] 瀬戸秀紀、日野正裕、山田悟史、波紋, 21, 239 (2011).
- [3] 日野正裕, 第45回学術講演会報文集(2011)「中性子光学と新奇分光法開発」
- [4] T.Oda, *et al.*, to be published in *Physics Procedia*.

Current Status of Development of VIN ROSE Spectrometers at BL06 at J-PARC

Masahiro Hino, Tatsuro Oda, Masaaki Kitaguchi, Yuji Kawabata, Norifumi Yamada and Hideki Seto

hino@rri.kyoto-u.ac.jp

(P2) 電子線加速器 (LINAC) を用いた生物影響研究用の中性子照射場の開発

(京大院農、京大原子炉¹⁾) ○徳永直也、高橋千太郎¹⁾、八島浩¹⁾、堀順一¹⁾

1. はじめに

中性子線は原子力の利用において重要な放射線の1つである。ICRP 勧告では図1のように、中性子の放射線荷重係数はエネルギーによって異なり、エネルギーが0.1~2.0 MeVの範囲で高くなる。しかし、中性子線被ばくの線量率効果や線質効果については不明な点が多く、リスクの判断が困難であるのが現状である。そのため、中性子線の中でも特に生物学的効果の大きい中速中性子（エネルギーが0.1~2.0 MeVの中性子）による実験を行うための照射場が必要とされている。放射線医学総合研究所ではHIMACやNASBEE¹⁾を用いた中速中性子照射が行なわれているが、京都大学原子炉実験所には研究炉の重水設備を用いた熱中性子照射設備はあるものの生物照射用中速中性子の照射設備が無いので、本研究では京都大学原子炉実験所の電子線加速器 (LINAC) を用いて、生物影響研究用の中性子照射場の開発が可能であるか追究する。

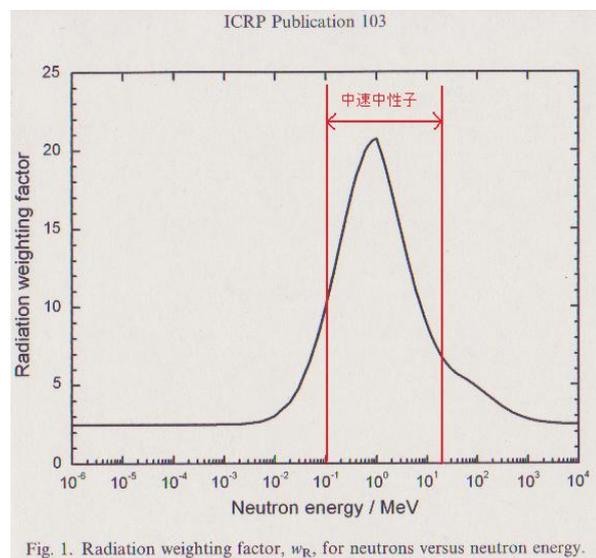


図1 中性子の放射線荷重係数

2. 実験概要

本研究における実験装置概要を図2に示す。LINACから照射された電子の進行方向にアルミニウム製の筒を置き、その内部にはビームがターゲットの中心に当たるようにターゲットを設置した。また、ビームの進行方向に対して 0° 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 90^\circ$ 、 $\pm 135^\circ$ の位置に来るよう筒表面上にアルミニウム箔で包んだ金属箔を固定した(図3,4,5)。

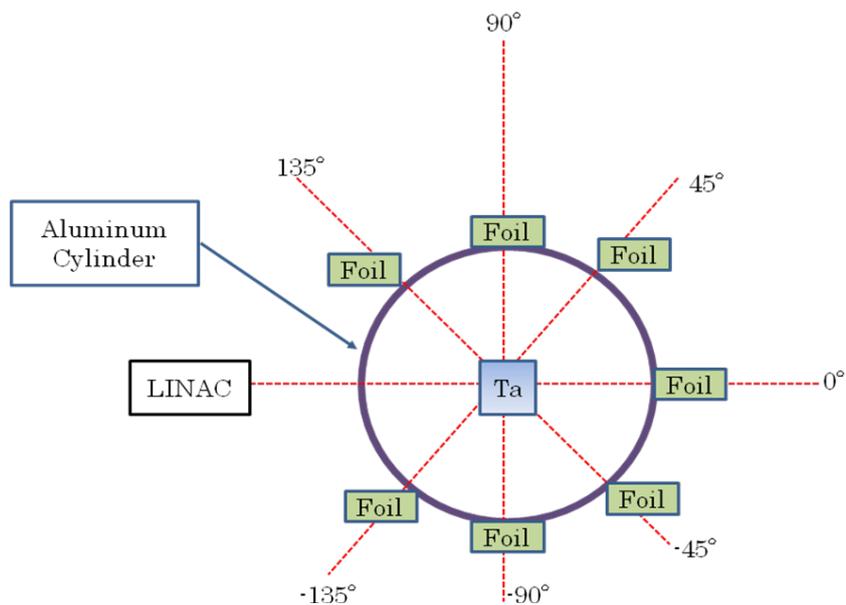


図2 実験装置の概要

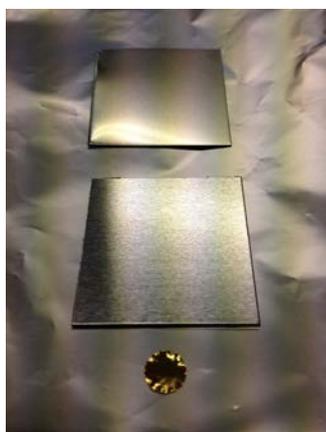


図3 金属箔
(上から Ni, Al, Au)



図4 包んだ箔



図5 筒に張り付けた箔

今回、ターゲットの物質として Ta を用いた。 $^{181}\text{Ta}(\gamma, n)^{180}\text{Ta}$ の核反応を利用し、中速中性子だけを照射できれば照射場として理想的であるが、実際には中性子線だけではなく γ 線が大量に放出される。これらの放射線と筒に固定した金属箔との核反応から γ 線と中性子線の比率を測定し、中性子照射場開発の可能性を追求する。筒に固定した金属箔は Au、Ni、Al の 3 種類で、次の 4 つの核反応に注目する。



中性子のエネルギーに応じて(1.1)と(1.3)、(1.4)の反応が起こることを利用している。放射性同位体であるこれらの生成核の放射能を測定することで、Ta ターゲットから放出される中性子とγ線の比率を、角度分布と共に求めることができる。また、中性子のエネルギーはモンテカルロコード MCNP を用いてシミュレーションする。要約すると、以下の手順で実験を行う。

(i)金属箔の放射化

(ii)Ge 検出器を用いて式(1.1)~(1.4)の生成核 ^{198}Au 、 ^{196}Au 、 ^{58}Co 、 ^{24}Na の放射能の測定

(iii)Ta ターゲット由来の中性子のエネルギー及び角度分布計算

なお、(a)の放射化は4月と10月の2回行なったが、1回目の照射では 0° 、 $\pm 90^\circ$ 、 $\pm 135^\circ$ の位置に3種類の箔を設置した。2回目の照射では 0° 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 135^\circ$ の位置に3種類の箔を設置し、 $\pm 90^\circ$ の位置にニッケル箔を同様に設置した。MCNPで得られたエネルギーとフラックス、JENDL-4.0のデータを合わせて放射能を計算し、実測値と比較する。

3. 実験結果

(i) 放射能の測定結果について

1回目と2回目の結果を合わせて図6~9に示す。なお、単位はBqではなく照射電子1個、箔の原子1個あたりの核反応[reaction/(electron*atom)]で表し、1stと2ndはそれぞれ1回目、2回目の結果を、

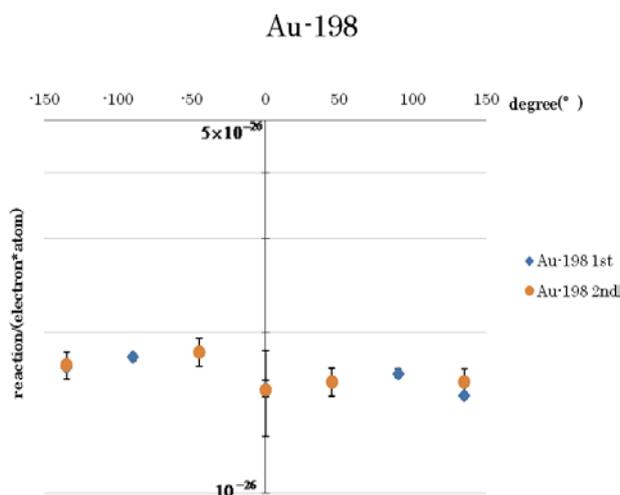


図6 Au-198 放射能測定結果

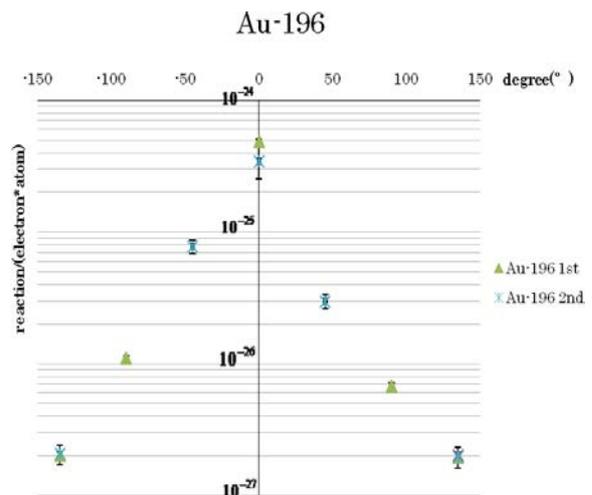


図7 Au-196 放射能測定結果

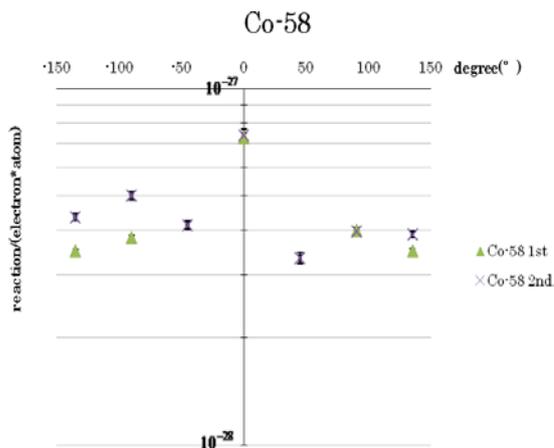


図8 Co-58 放射能測定結果

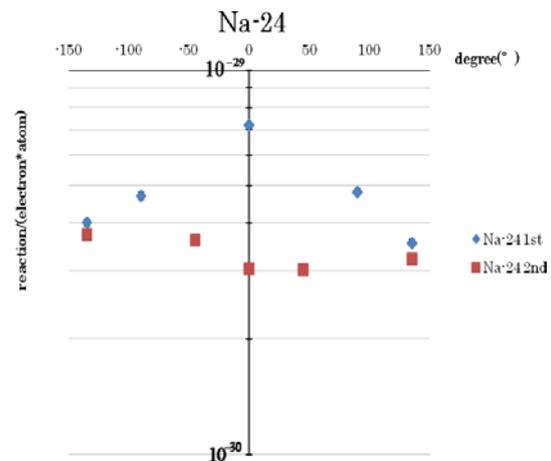


図9 Na-24 放射能測定結果

4. 考察

^{198}Au と ^{196}Au の放射能測定結果は想定していた結果に近いものが得られた。図6のように、 ^{198}Au の放射能はどの位置でも 1×10^{-26} から 2×10^{-26} の間にあり、方向依存性が弱いことが分かる。その一方で ^{196}Au の放射能が電子線入射方向で大きくなっていることから、前方に対する方向依存性が強いことが分かる。また、どちらの結果も再現性があると言える。次に、図8のように ^{58}Co の放射能は 0° 位置だけ他と比べて高くなっているが、これは $^{60}\text{Ni}(\gamma, np)^{58}\text{Co}$ といった光子入射の核反応により ^{58}Co が生成したため、他の位置よりも放射能が大きくなったと考えられる。 ^{24}Na については、 $\pm 135^\circ$ の位置では再現性があるが、他の位置でも特に 0° の位置では大きな差が見られた。図9から分かるように2回目の実験では方向依存性が小さいが、1回目の実験では大きくなっている。これらの原因については不明である。

発表ではモンテカルロコード MCNP で計算されたエネルギースペクトルと核データライブラリから得られた放射能の計算値と実測値と比較するとともに中性子照射場の可能性について検討する。

参考文献

- 1) M. Takada and et al, "Neutron Exposure Accelerator System For Biological Effect Experiments (NASBEE)", AIP Conf.Proc. 1336(2011), 401-405
- 2) 飯田 博美, "放射線概論", 第6版, (株)通商産業研究社
- 3) MCNPTM-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code Version 4C, ed. by Judith F. Briesmeister (April 10, 2000)

Development of Neutron Irradiation Field by Using Electron Accelerator (LINAC) for Biological Effect Research
 Naoya Tokunaga, Sentaro Takahashi, Hiroshi Yashima and Junichi Hori
 tokunaga.naoya.46u@st.kyoto-u.ac.jp

(P3) KUR の微調整棒に対する粗調整棒の制御棒干渉効果の測定

(京大原子炉) ○佐野忠史、藤原泰幸、張俚、高橋佳之、中森輝、山本俊弘、中島健

1. はじめに

KUR は 4 本の粗調整棒と 1 本の微調整棒で制御される。この内、粗調整棒は 2~4(%dk/k)の反応度値を持ち、微調整棒の反応度値は 0.1~0.5(%dk/k)である。各制御棒の間隔は燃料要素 1 体分(約 8cm)しかなく、ある制御棒の反応度値は隣接する制御棒によって中性子束空間分布が歪められる効果により、隣接制御棒が引き抜かれた状態に比べ、即ち制御棒が独立して作用している場合と比べ、増加または減少する。このような効果を制御棒干渉効果と呼ぶ。特に微調整棒は炉心の端に設置されているため、近くの粗調整棒(A rod)により、大きな干渉効果を受けていると考えられる。即ち、制御棒干渉効果を把握することは、KUR の炉心特性を知る上で重要な要素となる。そこで、微調整棒に対する粗調整棒の干渉効果を測定した。更に本報告では、得られた測定値を理論曲線でフィッティングすることで重要な炉物理パラメータである外挿距離を求める。

2. 制御棒干渉効果の測定

2. 1 測定日における KUR の状態

制御棒干渉効果の測定は、H24 年 5 月 30 日に行われた。図 2.1.1 に当日の炉心配置図を示す。この炉心は LEU19F-PI2.H24 炉心と呼ばれ、標準燃料要素が 19 体、特殊燃料要素 5 体(A-rod~R-rod)、水プラグ 1 体(PI)、中性子源入り水プラグ 1 体(NS)、反射体要素 23 体(G)で構成されている。図 2.1.2 に数値計算によって得られた実験日当日の各燃料要素の燃焼度を示す。数値計算は核データに JENDL-3.3^[1]、計算コードに SRAC-COREBN^{[2],[3]}を用いた。炉心の平均燃焼度は 5.1%であり、微調整棒(R-rod)が挿入される特殊燃料要素の燃焼度は TC 側で 6.3(%)、D2O 側で 6.5(%)、粗調整用制御棒である A-rod が挿入される特殊燃料要素の燃焼度は TC 側で 6.2(%)、D2O 側で 6.3(%)である。表 2.1.1 に測定日の臨界制御棒位置を示す。臨界制御棒位置より測定日の過剰反応度は 3.80(%dk/k)であった。また、表 2.1.2 に自主検査で測定された各制御棒の反応度値を示す。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
い	G	R-rod					SSS	G	G
ろ	G	G		A-rod		B-rod		G	NS
は	G	PI			Hyd			G	G
に	G	G		C-rod		D-rod		G	Pn-2
ほ	G	G						G	Pn-3
へ	G	G	G	G	G	G	G	G	Pn-1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
い	G	R-rod	6.4	4.3	4.6	6.2	SSS	G	G
ろ	G	G	4.4	A-rod	2.6	B-rod	5.1	G	NS
は	G	PI	4.5	2.5	HYD	4.2	4.6	G	G
に	G	G	4.5	C-rod	3.9	D-rod	4.9	G	Pn-2
ほ	G	G	6.3	4.6	4.8	4.8	6.4	G	Pn-3
へ	G	G	G	G	G	G	G	G	Pn-1
		A-rod	B-rod	C-rod	D-rod	R-rod			
TC側		6.2	3.2	5.3	5.8	6.3			
D2O側		6.3	4.7	6.9	7.2	6.5			

図 2.1.1 LEU19F-PI2.H24 炉心配置図

図 2.1.2 測定日当日の燃焼度分布

表 2.1.1 測定日の臨界制御棒位置

炉心温度(°C)	A-rod	B-rod	C-rod	D-rod	R-rod
30.24	38.73 cm	38.74 cm	38.73 cm	38.74 cm	25.00 cm

表 2.1.2 各制御棒の反応度値

A-rod	B-rod	C-rod	D-rod	R-rod
2.73*	2.26	2.78	2.62	0.29

*(%dk/k)

2. 2 測定

測定は、A-rod を上限位置(case1)または下限位置(case2)とし、R-rod を下限位置より上限位置まで段階を設けて引き抜き、それぞれペリオド法を用いて反応度を測定した。この時、case1 での測定においては、B-rod と C-rod はそれぞれ 34.99(cm)、35.00(cm)で固定し、D-rod を用いて臨界調整を行った。一方、case2 の測定では B-rod を 50.97(cm)、C-rod を 50.98(cm)とした。

表 2.2.1 に case1 での測定結果、表 2.2.2 に case2 での測定結果を示す。これらの表より、明らかに case2 の状態では、R-rod の制御棒値が減少していることが分かる。図 2.2.1 及び図 2.2.2 に測定された R-rod の積分反応度曲線及び微分反応度曲線を示す。その結果、A rod が上限位置での R rod の制御棒値は 0.34 ± 0.01 (%dk/k)であり、A rod が下限位置での R rod の制御棒値は 0.22 ± 0.01 (%dk/k)であった。すなわち、A rod 挿入により R-rod の制御棒値は約 64%に減少することが分かった。

表 2.2.1 A-rod 上限位置における R-rod 制御棒値の測定結果

Step	R rod position (cm)	Draw distance (cm)	Average Doubling Time (sec)	Average Period (sec)	Reactivity (%dk/k)
1	0.0	15.87	98.01	141.39	$5.61 \times 10^{-2} \pm 0.05 \times 10^{-2}$
2	15.87	7.92	100.29	144.68	$5.51 \times 10^{-2} \pm 0.04 \times 10^{-2}$
3	23.79	8.42	73.50	106.03	$7.08 \times 10^{-2} \pm 0.06 \times 10^{-2}$
4	32.21	8.69	76.57	110.47	$6.85 \times 10^{-2} \pm 0.19 \times 10^{-2}$
5	40.90	25.68	57.55	83.03	$8.55 \times 10^{-2} \pm 0.17 \times 10^{-2}$
6	40.90	9.13	107.17	154.61	$5.21 \times 10^{-2} \pm 0.03 \times 10^{-2}$
7	40.90	17.54	65.58	94.60	$7.74 \times 10^{-2} \pm 0.07 \times 10^{-2}$
8	0.0	8.59	319.19	460.49	$1.97 \times 10^{-2} \pm 0.03 \times 10^{-2}$

表 2.2.2 A-rod 下限位置における R-rod 制御棒値の測定結果

Step	R rod position (cm)	Draw distance (cm)	Average Doubling Time (sec)	Average Period (sec)	Reactivity (%dk/k)
1	0.0	15.74	180.76	260.78	$3.32 \times 10^{-2} \pm 0.03 \times 10^{-2}$
2	15.74	8.24	157.68	227.48	$3.74 \times 10^{-2} \pm 0.02 \times 10^{-2}$
3	23.98	8.20	123.80	178.61	$4.61 \times 10^{-2} \pm 0.02 \times 10^{-2}$
4	32.18	9.90	103.73	149.65	$5.34 \times 10^{-2} \pm 0.09 \times 10^{-2}$
5	42.08	24.50	102.17	147.40	$5.42 \times 10^{-2} \pm 0.02 \times 10^{-2}$
6	42.08	7.88	202.40	292.00	$3.00 \times 10^{-2} \pm 0.05 \times 10^{-2}$
7	42.08	16.60	115.58	166.75	$4.89 \times 10^{-2} \pm 0.03 \times 10^{-2}$
8	0.0	10.03	398.52	574.94	$1.60 \times 10^{-2} \pm 0.02 \times 10^{-2}$

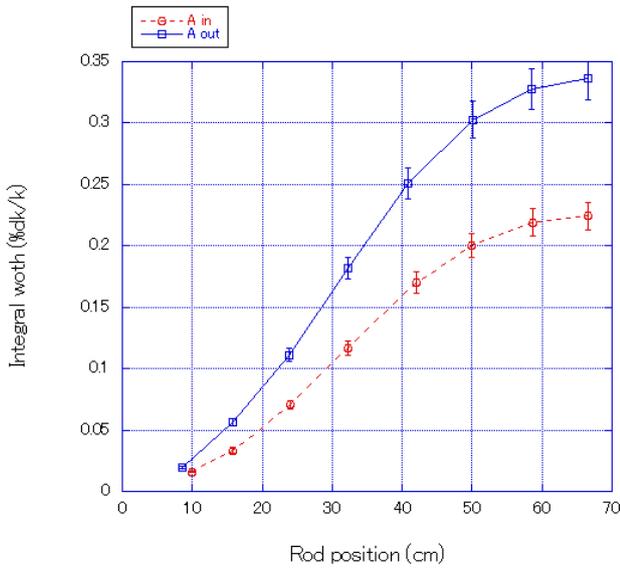


図 2.2.1 R-rod の積分反応度曲線

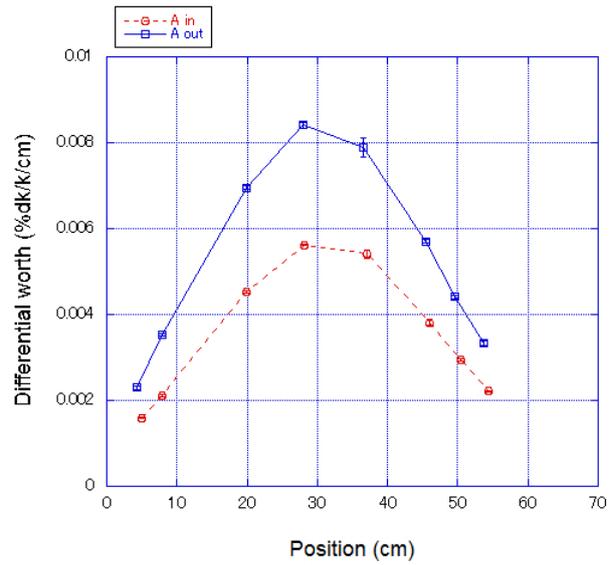


図 2.2.2 R-rod の微分反応度曲線

2. 3 数値解析

数値計算を用いて本実験を解析した。核計算に連続エネルギーモンテカルロ計算コード MVP2.0^[4]、核データに JENDL-4.0^[5]を用いた。可能な限り LEU19F-PI2.H24 炉心を模擬するために、各燃料要素の縦方向の燃焼度分布を考慮し、炉心管理と同様に、ノード毎に合計 193 核種の TRU、MA、FP を考慮した。但し、統計誤差の観点及びモンテカルロ計算の特徴として微小な反応度変化を取り扱うことは難しいため、R-rod が下限位置及び上限位置での実効増倍率の差を R-rod の制御棒価値とした。この時、A-rod 以外の制御棒位置は、case1 では B-rod:34.99(cm)、C-rod:35.00(cm)、D-rod:33.17(cm)、case2 では B-rod:50.97(cm)、C-rod:50.98(cm)、D-rod:49.27(cm)とした。

表 2.3.1 に結果を示す。case1、case2 共に C/E は 10%以内で一致している。この事より、本計算モデルの制御棒干渉効果解析適用の妥当性が示された。

制御棒干渉効果はある制御棒によって中性子束空間分布が歪められることで着目する制御棒の制御棒価値が変化する効果である。ここで、炉心内の反応度について考える。炉心内における反応度は式(1)の様に断面積の変化量を中性子束と随伴中性子束によって重み付けすることで得られる^[6]。ここで、 ϕ は随伴中性子束、 ϕ は中性子束、 ν は核分裂当たりの平均中性子放出数、 Σ_f はマクロ核分裂断面積、 Σ_a はマクロ吸収断面積、 V は炉心体積である。また δ は断面積の微小変化を表す。

$$\rho(r) = \frac{\int_V \psi (\nu \delta \Sigma_f - \delta \Sigma_a) \phi dV}{\nu \int_V \psi \Sigma_f \phi dV} \quad (1)$$

今、炉心内の制御棒による反応度に注目しているので、 $\nu \delta \Sigma_f = 0$ である。更に、随伴演算子が自己随伴であるとすると、随伴中性子束 ψ は中性子束 ϕ に比例する。

$$\rho(r) = - \frac{\int_V \delta \Sigma_a \phi^2 dV}{\nu \int_V \Sigma_f \phi^2 dV} \quad (2)$$

即ち、式(2)のように炉心内に設置された中性子吸収体の反応度効果はその位置での中性子束の2乗に比例することが分かる。図 2.3.1 に R-rod が挿入される部分の中性子束空間分布を示す。case1 と case2 の中性子束空間分布を積分した値の2乗の比は約 0.66 であり、測定された制御棒価値の比と一致する。

表 2.3.1 数値計算結果と実験値の比較

A-rod 位置	Calculation	Experiment	C/E
case1	0.318±0.005*	0.34±0.01*	0.94
case2	0.223±0.004	0.22±0.01	1.01

*(%dk/k)

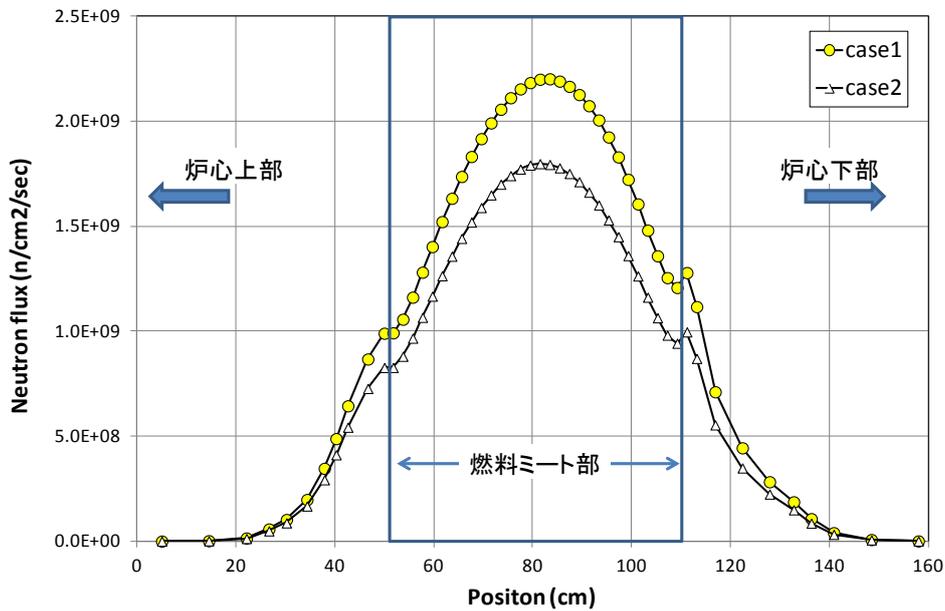


図 2.3.1 case1 及び case2 における R-rod 挿入部分の熱中性子束空間分布

3. 外挿距離の検討

実験で得られた測定値を制御棒反応度曲線の理論曲線でフィッティングし、フィッティングパラメータより、KUR 炉心の外挿距離を求める。制御棒積分反応度曲線の理論曲線は外挿距離を考慮した 1 群拡散方程式より摂動論を用いて導出することができる。

$$\rho_{int}(x) = m3 \times \left[\frac{x - m2}{m1} - \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi(x - m2)}{m1} \right] \quad (3)$$

ここで、m1 は実効的な炉心長（燃料ミート長+上限反射体の外挿距離）、m2 は R-rod 下限位置から外挿距離を含む実効的な炉心下端までの距離、m3 は制御棒価値である。制御棒価値は既に求まっているため m3 は固定であり、m1 及び m2 をパラメータとして、測定値を式(1)でフィッティングする。表 3.1 に得られたパラメータを示す。

表 3.1 各フィッティングパラメータ

A-rod 位置	m1	m2
case1	79.12±0.48	-8.89±0.24
case2	78.50±0.29	-7.83±0.15

同様に制御棒微分反応度曲線は以下の式となる。但し、微分反応度曲線の各パラメータは式(3)で求めたフィッティングパラメータを使用した。

$$\rho_{diff}(x) = \frac{m3}{m1} \left[1 - \cos \frac{2\pi(x - m2)}{m1} \right] \quad (4)$$

ここで、フィッティングパラメータについて考察する。case1 での積分反応度曲線のフィッティングパラメータに着目すると、m1=79.12±0.48、m2=-8.89±0.24 である。燃料ミート部は 59.4cm なので、炉心上下の外挿距離の和は 79.12cm-59.4cm=19.72cm となる。炉心上下の外挿距離が等しいとすると、外挿距離は 19.72cm/2=9.86cm となる。R-rod の下限位置は燃料ミート部より 1.5cm 下に位置する。即ち 9.86cm-1.5cm=8.36cm となり m2 にほぼ等しくなることから、これらのフィッティングパラメータは妥当であると判断できる。

次に R-rod が下限位置での反応度値を考える。フィッティングパラメータの議論より R-rod の下限位置は外挿距離内に位置することが明らかである。そこで式(3)より下限位置での反応度値を求めると、A-rod 位置が case1 の場合、 $3.06 \times 10^{-3}(\%dk/k)$ 、case2 の場合 $1.43 \times 10^{-3}(\%dk/k)$ となる。これらの値は今回得られた制御棒値に比べ約 1%未満である。従って、近似的に下限位置での制御棒値を 0 とすることは可能である。また、積分反応度曲線は燃料要素の縦方向の構造が同じであれば、式(3)より制御棒値により絶対値は変化するが、その形状は相似となる。従って、例えば制御棒値が 3.0(%dk/k)近傍となる粗調整用制御棒であったとしても、下限位置での反応度は十分に小さいと推定でき、下限位置での反応度値を 0 と近似することは妥当である。

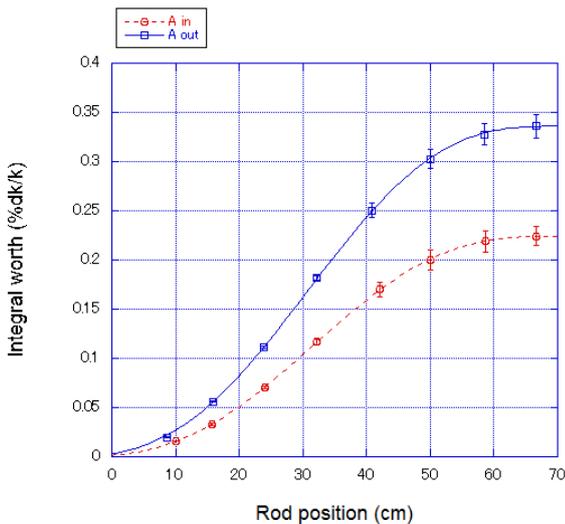


図 3.1 積分反応度曲線をフィッティングした例

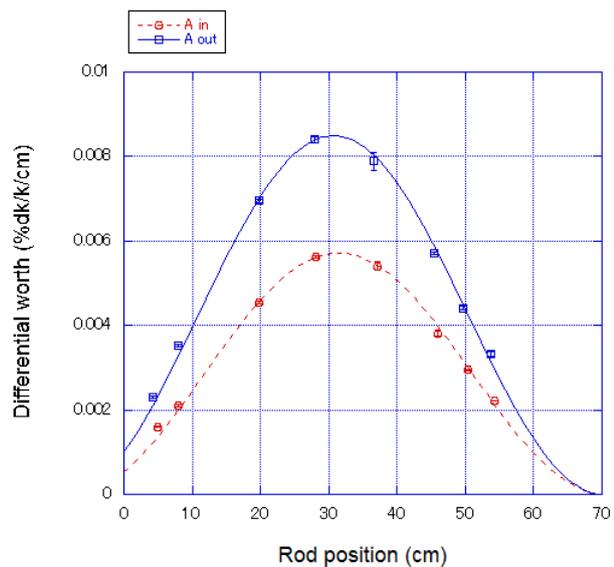


図 3.2 微分反応度曲線をフィッティングした例

5. まとめ

KUR の特性試験において粗調整用制御棒の微調整棒に対する制御棒干渉効果を測定した。その結果、A-rod の全挿入時と全引抜き時における R-rod の制御棒価値は、それぞれ $0.22 \pm 0.01(\%dk/k)$ と $0.34 \pm 0.01(\%dk/k)$ となることが分かった。すなわち、A rod により $0.12(\%dk/k)$ の差が生じることが分かった。

連続エネルギーモンテカルロ計算コードを用いた数値解析の結果は実験値を良く再現しており、本研究で使用した計算モデルが制御棒干渉効果の解析に使用可能なことが明らかとなった。更に理論式によるフィッティングから、外挿距離を求めることに成功し、制御棒下限位置において反応度価値を 0 とする近似は妥当であることが示された。今後、これらの結果を KUR の炉心管理にフィードバックすることで、特に制御棒価値予測精度の向上が見込まれる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、通常とは異なる KUR の運転をして頂きました。KUR の関係者の皆様に厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] [8] K. Shibata, et al., "Japanese Evaluated Nuclear Data Library Version 3 Revision-3: JENDL-3.3", J. Nucl. Sci. Technol., 39, 1125(2002),
- [2] Keisuke OKUMURA, Teruhiko KUGO, Kunio KANEKO and Keichiro TSUCHIHASHI, "SRAC2006 : A Comprehensive Neutronics Calculation Code System, " JAEA-Data/Code 2007-004 (2007),
- [3] Keisuke OKUMURA, "COREBN : A Core Burn-up Calculation Module for SRAC2006," JAEA-Data/Code 2007-003 (2007),
- [4] [12] Y. Nagaya, K. Okumura, T.Mori, M.Nakagawa, MVP/GMVP II: General Purpose Monte Carlo Codes for Neutron and Photon Transport Calculations based on Continuous Energy and Multigroup Methods, JAERI 1348, Japan Atomic Energy Research Institute (2005),
- [5] K. Shibata, O. Iwamoto, T. Nakagawa, N. Iwamoto, A. Ichihara, S. Kunieda, S. Chiba, K. Furutaka, N. Otuka, T. Ohsawa, T. Murata, H. Matsunobu, A. Zukeran, S. Kamada, and J. Katakura: "JENDL-4.0: A New Library for Nuclear Science and Engineering," J. Nucl. Sci. Technol. 48(1), 1-30 (2011),
- [6] ラマーシュ、「原子炉の初等理論 (下)」、吉岡書店、1976.

Measurement of Shim Rod Shadow Effect for Reactivity Worth of Regulating Rod in KUR

Tadafumi Sano, Yasuyuki Fujihara, Jian Zhang, Yoshiyuki Takahashi, Akira Nakamori, Toshihiro Yamamoto and Ken Nakajima

t-sano@rri.kyoto-u.ac.jp

(P4) 中性子イメージングを用いたセメント硬化体中の水分測定

(茨大工、京大炉¹、理研²、産総研³) ○沼尾達弥、舟川 勲、手島直之、川端祐司¹、
齊藤泰司¹、山形 豊²、広田克也²、森田晋也²、井上貴博³、鈴木雅人³

1. はじめに

中性子ラジオグラフィとは、中性子が物質を透過する際に原子核と中性子の相互作用により生じる減衰特性を利用し、水分存在状況の測定に適した非破壊可視化技術である¹⁾。ここで、中性子ラジオグラフィでの画像撮影においては、散乱中性子成分の影響をなくすために、試験体をコンバータからある程度離して撮影をする必要がある。さらに、中性子ビームの非並行性の影響も無視できないため、被写体とコンバータの距離が大きくなるにしたがい、空間解像度が低下する。

本研究では、水セメント比および含有水量を変化させたセメント硬化体および含有水量（自由水）を変化させたセラミック試験体を用いて、試験体-コンバータ間距離と水の質量減衰係数の関係を実験回帰式から得ることを目的とした。

さらに、実施した実験（KUR での実験および JRR-3、HANARO での実験²⁾）から得られた水の質量減衰係数値を用いて、恒温恒湿環境下における、セメント硬化体の乾燥による水分逸散について、含有水量（自由水）および含有水率の定量的評価を試み、その妥当性を検討した。

なお、一般に、セメント硬化体中の水は様々な空隙中に自由水（free water）として存在し、また、C-S-H ゲル中に結晶水（water of crystallization）としても存在する。一方、水酸基は C-S-H ゲルや $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶構造内に存在する。結晶水や水酸基等の結合状態にある水は、自由水（free water）に対して結合水（bond water）と呼ぶ²⁾。なお、自由水はセメント硬化体を 105℃、24 時間の乾燥状態において蒸発可能な水とする。

本研究においてセメント硬化体中の全水量を、自由水と結合水に区別し、自由水を研究対象としている。ここで、含有水量とは自由水の量と定義し、飽和状態の場合を含有水率 100%とし、105℃、24 時間で乾燥させ、自由水が無くなった状態を含有水率 0%とする。また、水のかさ密度とは、任意の含有水量を試験体の容積(体積) で割ったものである。

2. 実験概要

2.1 中性子ラジオグラフィ概要

本研究における中性子ラジオグラフィの測定は京都大学原子炉実験所, KUR E2 ポート内にて実施した。装置の諸元を表 1 に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 セメント硬化体中の含有水量測定における試験体とコンバータ間距離の影響

表 1 中性子ラジオグラフィ装置の諸元

中性子束	$3.2 \times 10^5 \text{ (n/cm}^2 \cdot \text{sec)}$
コリメーション比 L/D	100
Cd 比	400
n/γ 比	$1.1 \times 10^6 \text{ (n/cm}^2 \cdot \text{mR)}$
コンバータ	蛍光コンバータ (${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$)
冷却型 CCD カメラ画素数	2048×2048pixel (16bit)
空間解像能	80~100μm/pixel 程度
レンズ	85mm
原子炉出力(MW)	1
画像取得ソフト	理研システム
撮影時間 (秒/枚)	30

(1)実験1：予め既知の含有水量を有するセラミック試験体および容器に入れた水の透過画像の撮影を行い、含有水量と中性子強度減衰量の関係について、それぞれの水分検定曲線を取得し水の質量減衰係数を求めた。なお、含有水量は移動可能な自由水の量と定義する。飽和状態（全て水）の場合を含有水率 100%と表して、試験体と同形程度の円柱アルミ容器を水で満たしたものとした。実験水準を表2に示す。セラミック試験体は、細孔を任意に設定した焼成アルミナ (Al_2O_3)、形状は半径13mm、高さ10mm程度の円柱供試体である。撮影に際し、各試験体の含有水分が逸散しないようにアルミ箔で覆って水の蒸散を防止することで、試験体断面の水分分布を各試験体で均一とした。

(2)実験2：試験体のコンバータ距離への影響について考察するため、本実験では表3に示す含有水率を変化させたセメント硬化体による試験体を用い、コンバータの距離を3、8、10cmとして撮影を行い、含有水量と中性子強度の関係性を求め、それぞれの質量減衰係数を比較した。試験体は普通ポルトランドセメントを用いて作製した図1に示す標準水中養生28日のタブレット型試験体（直径10mm、厚さ3mmのペースト硬化体）を含有水率0～100%までの16段階で調整を行った。

2.2.2 セメント硬化体中の含有水量の定量的評価

本実験では、セメント硬化体の水分乾燥過程において時々刻々と変化する含有水量を中性子強度から定量化する手法を検討した。また、同環境条件下において、同時に重量測定、体積変化を測定し、本手法の妥当性を検討する。測定システムの概要を図2に示す。計測方法は、水分逸散量は中性子ラジオグラフィによる撮影および電子天秤による重量測定、乾燥収縮量は接触型の変位計を用いて行う。また、実験水準を表4に示す。試験体は図3に示すように W/C=30、40%の薄肉円筒試験体（厚さ約1mm、長さ100mm、外径15mm）のペースト硬化体を用いた。試験体は普通ポルトランドセメントを用いて作製し、打設24時間経過後に水中養生を行い、材齢28日後以降に実験に使用した。中性子ラジオグラフィによる測定では、アルミチャンバー内に試験体を設置し、前方向より中性子を照射し、CCDカメラにより透過画像を取得する。それと同時にデシケーター内にて収縮量および重量を測

表2 実験1の水準

試験体	記号	備考
水	WATER	水を容器に入れたもの
セラミック試験体	C50	Al_2O_3 により焼成。数値は作製時の目標気孔率（含有水率）を示す。
	C30	
	C10	
コンバータとの距離(cm)		1

表3 実験2の水準

水セメント比 (W/C) (%)	30
含有水率 (%)	100, 97, 94, 90, 85, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5, 0
コンバータとの距離(cm)	3, 8, 10

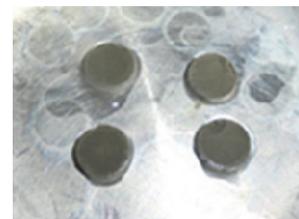


図1 タブレット型試験体

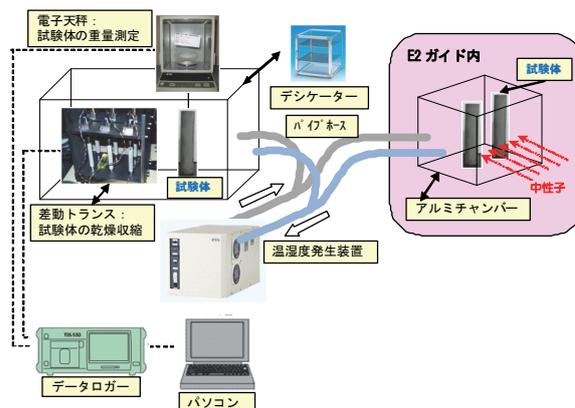


図2 測定システムの概要

表4 実験水準

薄肉円筒試験体の緒元	W/C (%)	30, 40
	形状 (mm)	高さ:100, 厚さ:1, 外径 15
	使用セメント	普通ポルトランドセメント
各測定に使用する試験体数	中性子照射	30% 1本, 40% 1本 ※コンバータとの距離: 3cm
	重量測定	30% 1本
	乾燥収縮量測定	30% 2本, 40% 2本
実験環境温湿度		25°C, RH55%

定した。それと同時にデシケーター内にて収縮量および重量を測

定する。なお、恒温恒湿装置からパイプを通して、アルミ製チャンバー、デシケーターの空気を恒温高湿状態（25°C、RH55%）にて循環させた。試験体とコンバータの距離は3cmである。

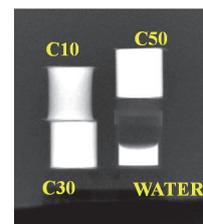


図3 薄肉円筒試験体 図4 水およびセラミック試験体の透過画像

3. 実験結果および考察

3.1 セメント硬化体中の含有水量測定における試験体とコンバータ間距離の影響

(1)実験1：中性子ラジオグラフィによるセラミック試験体の透過画像を図4に、図5にはそれぞれの試験体の各位置における質量減衰係数を示す。含有水量により中性子が吸収・散乱されていることが色の濃さ（白に近いほど、水素による吸収・散乱量が多い。）から、また、含有水量が増加するに伴い、質量減衰係数が上昇している。なお、各試験体は含有水量が一定のため、断面内は均一の含有水量の分布となるはずであるが、水分を多く含む試験体（WATER、C50）では質量減衰係数は中心部で小さくなっている。この理由は、含有水量が多いため水素の吸収・散乱量が多く、中性子線が透過しにくいこと、また試験体とコンバータ間が1cmであったため、測定系の散乱が画像に影響していると考えられる。水のかさ密度(含有水量/容積)と質量減衰係数の関係を図6に示す。直線近似式 ($Y=2.353X$; $R^2= 0.9836$) により、良い相関が得られている。直線近似式の傾きが水の質量減衰係数 λ_w を表し、本実験においては、水の質量減衰係数 λ_w は $2.353 \text{ (cm}^2/\text{g)}$ となった。

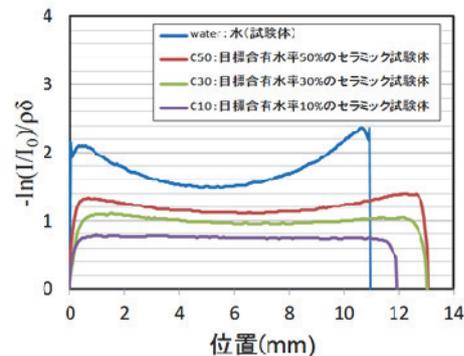


図5 各位置における質量減衰係数

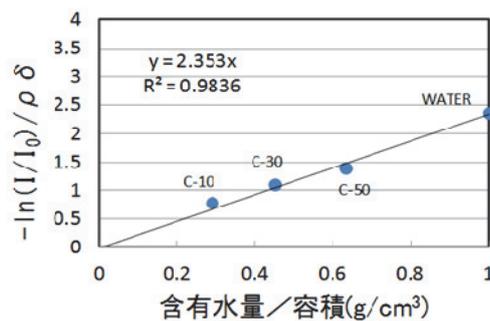


図6 水のかさ密度と質量減衰係数の関係

(2)実験2：差分中性子強度と試験体の面積当たりの含有水量（自由水）の関係を図7に示す。縦軸は、含水状態における中性子強度から絶乾状態での中性子強度（結合水）を差し引いた、差分中性子強度 $\Delta \ln(I/I_0)$ である。また、横軸は単位面積当たりの水分量 $\rho_w \delta_w \text{ (g/cm}^2\text{)}$ を表し、この値は、実験後の重量測定で実測した試験体の含有水量を試験体の面積（中性子線の照射面積）で除した値を用いている。実験の結果、図8に示す様に、試験体とコンバータの距離が大きくなると質量減衰係数が大きくなり、7、8~10cm 以降で一定となることが分かる。なお、本実験では、式(1)に示す多項式近似式で表すこととしたが、今後は、よりデータ数を増やし、より詳細に論ずる必要があると考える。

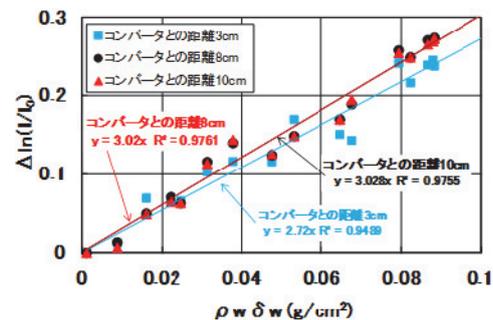


図7 差分中性子強度と試験体の面積当たりの含有水量の関係

$$\lambda_w = 0.0009d^3 - 0.0281d^2 + 0.2844d + 2.0958 \quad (1)$$

ここで、 λ_w : 水の質量減衰係数 (cm^2/g)、 d : 試験体とコンバータの距離 (cm) とした。

散乱効果の影響を検討した報告 3)では、試験体とコンバータの距離を 10cm とすれば、散乱効果の影響が薄れることに言及している。本実験結果でも同様な結果を得ていることから、水の質量減衰係数は、距離 10cm の場合を基準とすることとし、式(1)によって得られた質量減衰係数 λ_w は、 $3.030 (\text{cm}^2/\text{g})$ となった。なお、質量減衰係数とは単位質量当たりの吸収係数であり、物体の材質にかかわらずほぼ一定となるが、Von der Hardt らの文献 4)では、水の質量減衰係数は $3.482 (\text{cm}^2/\text{g})$ となっている。この差の理由として、①各研究原子炉により、中性子束の大きさやコリメーション比、 γ 線の含有率、装置の仕様などによって計測結果の差異が生じるため、②測定した自由水はセメント硬化体内の空隙内に存在するため、水単体と比較してその空間密度が異なる(中性子線が水分を透過する厚さが異なる)ためと考えられる。

3.2 セメント硬化体中の含有水量の定量的評価

中性子ラジオグラフィによる薄肉円筒試験体の透過画像を図 9 に示す。W/C=30%、40%の試験体側面方向における水分の減衰曲線を図 10 に示す。縦軸は中性子強度、横軸は試験体の測定位置(幅)を表している。この図には、試験開始直後(0時間)と水分逸散が収束近い試験終了付近(521時間後)での比較を示した。水セメント比ごとの比較では、W/C=40%、30%の順で、水分の減衰率が大きくなっていることがわかる。また、同じ飽和および乾燥状態の比較においても、W/C=30%のセメント硬化体と比較して、当初から多くの水分を保有するW/C=40%の試験体が大きな減衰率となっていることが明確に表れている。

また、W/C=30%の試験体について、電子天秤によって測定したセメント硬化体中の水分逸散量(重量法)と中性子ラジオグラフィによる手法により得られた水分量との比較検討を行った。なお、中性子ラジオグラフィでの撮影では、試験体とコンバータの距離が 3cm のため、中性子散乱等の影響を受けない距離である 10cm まで割り戻す必要がある。そこで、実施した実験(KURでの本実験および日本原子力研究開発機構 JRR-3、Korea Atomic Energy Research Institute HANAROでの実験)2)で得られた結果の 10cm における水の質量減衰係数 $\lambda_w = 3.0154 (\text{cm}^2/\text{g})$ を用いた。質量減衰係数は物質の固有の値であり、試験体の厚さが変化しないとすれば、単位体積当たりの含有水分の変化量(逸散重量) $\Delta\rho_w$ (=ペースト中の水のかさ密度 (g/cm^3)) を算出可能である。 $\Delta\rho_w$ は式(2)のようになる。

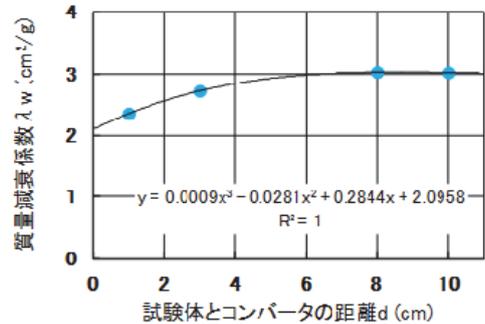


図 8 コンバータとの距離と質量減衰係数の関係

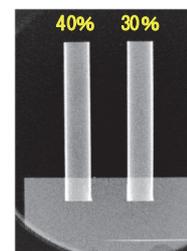


図 9 試験体の透過画像

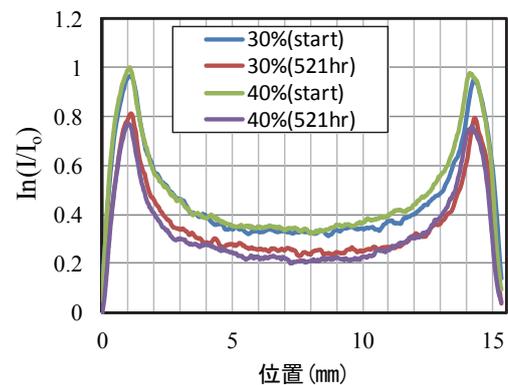


図 10 セメント硬化体中の水分(自由水)の減衰曲線

$$\Delta\rho_w = \frac{\Delta P_w}{\lambda_w \delta_w} \quad (2)$$

ここで、 ΔP_w ：減衰率の変化量（時刻 $t=0$ 時間と時刻 t 時間の差分）、 λ_w ：水の質量減衰係数 (cm^2/g)、 δ_w ：水のかさ厚さ (cm)

また、式(3)により、含有水率を表すことができる。ここでいう含有水率とは、セメント硬化体中の空隙部分における自由水の含有量を定義したものである。

$$M = \left(\frac{\rho_w - \Delta\rho_w}{\rho_w} \right) \times 100 \quad (3)$$

ここで M ：含有水率(%)、 ρ_w ：自由水の飽和状態でのかさ密度水量 (g/cm^3)

$\Delta\rho_w$ を図 11 にプロットしてみると、初期の段階では重量法で得た水分逸散曲線とよく一致していることがわかる。しかし、実験終了時間付近では、同様な傾向を示しているものの完全には一致していなかった。この理由として、CCD カメラによる撮影画像には暗電流値が加算されるため、この値を差し引く暗電流補正、入力中性子強度の画像との比を取るためにシェーディング処理等が必要である。しかし、試験体を長期にわたって撮影する必要があるため、測定開始時の処理値を基準としていることにより、イニシャル値にずれが生じたためと考えられる。

式(3)により算出した、含有水率と経過時間の関係を図 12 に示す。本研究において、中性子ラジオグラフィを用いることにより、このように刻々と変化するセメント硬化体の含有水率を示すことが可能となった。

W/C=30%における乾燥収縮ひずみと含有水率の関係を図 13 に示す。実験では含有水率が約 80%を境に勾配が異なっていたが、重量逸散が少なくなった以降も収縮ひずみは増大していることが伺える。

4. まとめ

測定する試験体とコンバータの距離により、透過画像に反映される中性子強度が減衰するため、質量低減係数が異なってくる。従って、水の質量低減係数を決定するにあたり、この影響を考慮しなければ

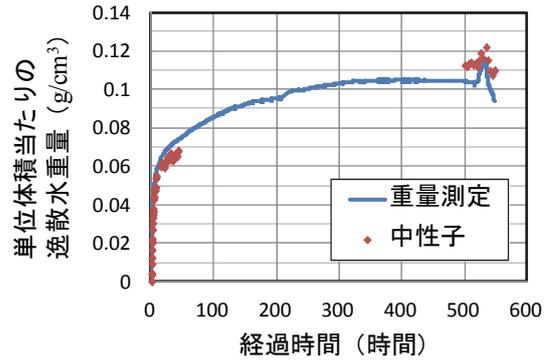


図 11 重量測定と中性子ラジオグラフィより算出した単位体積あたりの水分逸散重量の経時変化比較 (W/C=30%)

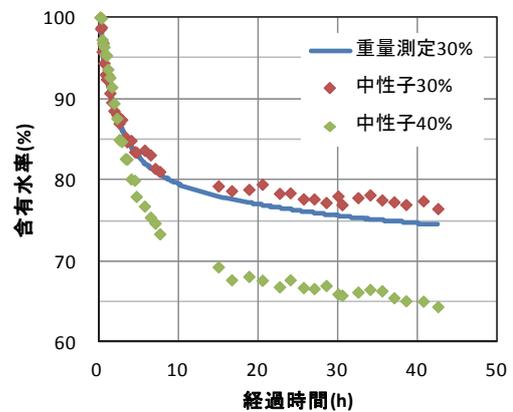


図 12 含有水率と経過時間の関係

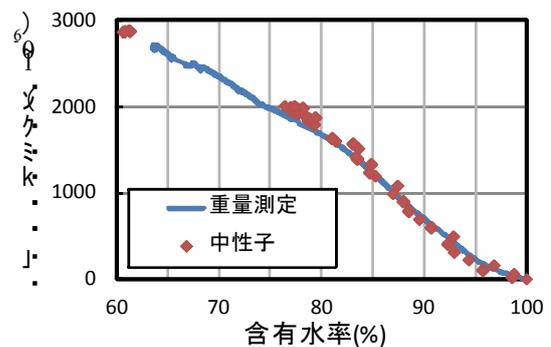


図 13 乾燥収縮ひずみと含有水率の関係 (W/C=30%)

ならない。本研究では、水分検定曲線によるコンバータとの距離と質量低減係数の関係を整理し、実験式を得ることができた。

また、セメント硬化体の乾燥過程における試験体内の含有水量について、実験で得られた水の質量減衰係数の実験式を用いて算出した水分量と、重量法による逸散水分量では、一致の傾向が得られた。中性子ラジオグラフィは水分量の定量化を可能にすると考えられる。

参考文献

- 1) 舟川 勲、沼尾達弥、飯倉 寛、”中性子ラジオグラフィを用いたセメント硬化体中の水分評価に関する基礎的研究”、土木学会論文集 E2、Vol. 67, No. 4(2011)596-604
- 2) 舟川 勲、”中性子ラジオグラフィを用いたセメント硬化体内の水分挙動に関する研究”、博士学位論文、茨城大学、2012
- 3) 兼松 学、野口貴文、丸山一平、飯倉 寛、”中性子ラジオグラフィによるセメント硬化体中の水分定量に関する研究”、第 61 回セメント技術大会講演要旨(2007)152-153
- 4) Von der Hardt, P. and Rottger, H., “ Neutron Radiography Handbook”, D. Reidel, Holland, 1981.

Measurement of Water Content in Hardened Cement Paste by Neutron Imaging

Tatsuya Numao, Isao Funakawa, Naoyuki Teshima, Yuji Kawabata, Yasuhi Saito, Yutaka Yamagata, Katsuya Hirota, Shinya Morita, Takahiro Inoue and Masato Suzuki

numao@mx.ibaraki.ac.jp

(P5) 加速器駆動未臨界システムによる中性子照射施設的设计

(京大炉) ○三澤 毅、林 栽培¹

1. はじめに

加速器駆動未臨界炉 (Accelerator Driven Subcritical System、以下 ADS と呼ぶ) とは未臨界状態の原子炉、即ち装荷された燃料が少ないなどのため核分裂で発生する中性子以外の中性子の供給が無ければ定常状態を維持することができない体系に対し、加速器を用いて発生させた高エネルギー中性子を打ち込むことにより核分裂の連鎖反応を持続させることができるようにするシステムである。加速器と原子炉とを組み合わせたシステムは原子力開発の初期より考えられ原子炉実験などに利用されてきたが、近年の加速器技術の進歩により核破砕反応により大量の中性子を発生することができるようになったため成立の可能性が拓けた新しい原子力ハイブリッドシステムといえる。

ADS は未臨界状態の原子炉であるため、このシステムの出力は未臨界度 (臨界状態からどのくらい離れているかを示す指標) と中性子源の強度に依存し、出力の調整には加速器中性子源の強度、または加速粒子 (通常は陽子) のエネルギーを調整することにより行われる。運転を停止する際には通常の原子炉のように制御棒を挿入するなどの操作は不要で、加速器の運転を停止することにより外部からの中性子の供給を止めれば良く、さらに未臨界状態であるため超過臨界状態となって出力が急上昇するような事故に至る可能性が非常に低く、安全性の高い原子力システムであると考えられている。また、臨界状態を維持する必要が無いため使用できる核燃料の幅が広がり、さらに高エネルギーの中性子が大量に存在するために、トリウムなどを用いた核燃料の増殖、原子力の重要な課題である長寿命の核廃棄物の処分 (核変換処理) のために利用できるといった特徴があり、これらの目的のために世界各国で研究が進められている。国内では日本原子力研究開発機構をはじめ大学において核変換処理を目的とした ADS の設計研究や安全解析などが進められており¹⁾、J-PARC の 2 期計画では ADS の基礎研究を行うための実験施設の建設も計画されている。

一方、ADS から取り出される中性子は加速器からの中性子、核分裂で発生する中性子、減速された中性子などの様々なエネルギーを有しており、原子炉や単なる加速器中性子源とは異なる新たな強力な中性子源としての可能性を秘めている²⁾。

本研究では中性子源としての ADS の設計を行ったので、その結果について述べる。

2. ADS 中性子源の特徴

ADS 中性子源の特徴を研究用原子炉の中性子源と比較してみる。まず施設としての特徴をまとめ、その後で法的な観点での特徴を述べる。なお、後述の通り ADS は原子炉の範疇に入らない可能性があるが、以下において ADS 中性子源の燃料領域を研究用原子炉の慣例に倣って「炉心」と記載する。

¹ 現在 KAERI (Korean Atomic Energy Research Institute)

長所

- ・ 運転を停止する際に制御棒操作は不要で、加速器の運転を停止することにより外部からの中性子の供給を止めれば核分裂の連鎖反応を停止させることができる。また未臨界状態であるため、超過臨界状態となって出力が急上昇するような反応度事故に至る可能性が非常に低い。
- ・ 臨界状態に対する余裕が十分に大きければ、正の反応度係数を持つ炉心を組むことも可能かもしれない（最終的には判断は規制当局の判断になるが）。例えば、炉心内に中性子束が局所的に高い領域を作るためには、燃料に囲まれた水領域（以下、水トラップ領域と呼ぶ）を置くこと有効であるが、その場合炉心の温度反応度係数、ボイド反応度係数が正になってしまう可能性があり、原子炉施設として規制上このような炉心を構成することはできない。しかし、未臨界体系で臨界に至るまでの反応度に余裕があればこのような水トラップ領域を設置することが可能となる。
- ・ 上記と同様に、炉心内に挿入する照射物が正の反応度を持つ場合（例えば核燃料など）であっても照射が可能になる。
- ・ 照射位置でのみ中性子束を高くすることができるのであれば、それ以外の位置における中性子束を低くして炉心内の全積分中性子束を低く抑えることができる可能性がある。その場合は炉心出力を低くすることができるため、使用済燃料の発生量を抑えることができる。

短所

- ・ 中性子束分布および中性子エネルギースペクトルが炉心内で大きく変化するため、均一な条件で照射できる広い中性子照射領域を取ることが難しく、また照射場の内部における照射条件（例えば中性子エネルギースペクトル）の位置依存性が大きくなってしまう。
- ・ 照射物を炉心に出し入れすることで反応度が印加される場合、それに応じて出力が変動してしまう。
- ・ 炉心内での中性子束分布が臨界の原子炉のようにコサイン分布（上に凸）ではなく指数関数的（下に凸）の形状となるため、炉心外に漏えいする中性子流が少なくなり、中性子をビームとして取り出すことが難しい。また同じ理由により、外側反射体での熱中性子束のピークが低くなってしまい、外側反射体領域に照射場を設置しても十分な熱中性子束を得ることができない。
- ・ 原子炉を臨界状態で運転する場合と比べて、加速器を安定に連続的に運転することが難しい。
- ・ 加速器のターゲットを定期的に交換する必要があること、また使用したターゲットは線量が非常に高いためその取り替え方法が難しい。
- ・ 加速器からのビームを炉心に入射するためのビームラインを通じて炉心内で発生する中性子とガンマ線が外側に漏えいしてしまうため、これらの放射線の遮蔽の問題、漏えい中性子による加速器装置（本体、ビームライン、マグネット等）の放射化の問題、空気中アルゴンの放射化の問題（これは加速器室を窒素雰囲気にすることで解決できるが）、等を検討する必要がある。ただし、この加速器ビームラインを通じて漏えいする中性子を、逆に中性子を炉心外に取り出すビームとして活用することも考えられるかもしれない。
- ・ 停止後の炉心冷却の問題、使用済燃料の取り扱いの問題は研究炉の場合と変わらない。

ADS 中性子源はこれまでに建設されたことがないため、実際に設計段階となってこれ以上に様々な問題が生じてくる可能性はある。

ADS を設置する際には、法的に原子炉施設として考えるか否かが最も重要な検討項目となる。研究用原子炉と同様に原子炉施設として取り扱った場合には以下のような長所と短所が考えられる。

長所

- ・ 臨界に非常に近い未臨界状態（例えば実効増倍率が 0.99）でも運転が可能であるので、大幅な中性子増倍が期待できる。さらに試験段階で臨界とすることができれば炉特性を予め正確に測定することができ、そのため運転中の未臨界度管理の精度を大幅に向上させることができる。
- ・ 設置を審査する上で法律体系が既に整っている。

短所

- ・ 停止装置を取り付け、その安全性について検討する必要がある。
- ・ 設置申請書において臨界を超えた場合の事故想定も行なう必要があるため、そのための安全設備（非常用冷却装置、放射性物質の閉じ込め機能等）を整える必要がある。
- ・ 加速器施設と原子炉施設とを切り離して考えることが難しいため、加速器本体も原子炉施設として取り扱われてしまい、加速器設置における手続きが非常に難しくなる。
- ・ 設置および施設の変更のために原子炉施設における設工認申請書、使用前検査申請書のような複雑な手続きが必要となり、さらに年に 1 回の施設定期検査も義務づけられてしまう。

上記のような短所を考えると、研究用原子炉を中性子源として用いる場合と比較したとき、ADS を中性子源として設置することの利点はほとんど見いだすことができない。

一方、ADS を原子炉施設ではなく核燃料施設として設置した場合、上記の短所をすべて避けることができる可能性があるが、実際には様々な問題があると考えられる。

- ・ 核燃料施設の設計審査基準として「実効増倍率が計算誤差を考慮しても 0.95 を上回らないこと」となっているため、ADS を核燃料施設としたとき、仮に設計誤差として 1%を見込んだとすると設計上の実効増倍率は約 0.94 以下とする必要がある。そのため、加速器からの発生中性子量に対する炉心内での中性子の増倍は最大でも $1/(1-0.94)=16.6$ 倍しか望むことができない。
- ・ 法律上の原子炉の定義は「核燃料物質を燃料として使用する装置で、原子核分裂の連鎖反応を制御することができ、かつ、その反応の平衡状態を中性子源を用いることなく持続することができ、又は持続するおそれのある装置」となっているが、ADS 中性子源がこの「～持続するおそれのある装置」でないと切り切るには設計上の工夫などが必要となる。
- ・ そもそも核燃料施設審査指針では、核燃料からエネルギーを取り出すことを想定しておらず、ADS の設置のためには新しい審査指針を整備することが必要となるかもしれない。

3. 設計条件

前節で述べたとおり、ADS の設置に至るまでには様々な問題が生ずると考えられるが、現時点で開発要素をできるだけ少なくして設置することが可能な ADS 中性子源として、以下のような仕様のものを検討した。

- ・ 燃料としては天然ウランまたは濃縮度 5%未満の濃縮ウランを用い、燃料の形状としては金属または酸化物の棒状燃料を考える。これは現在の KUR で使用しているような約 20%の濃縮ウランに比べて入手が容易であること、酸化物ウランの棒状燃料は発電所において十分な実績を有していること、金属棒状燃料は高速炉の開発において使用実績があること、再処理が可能であること、等の理由のためである。なお、棒状燃料の被覆管には軽水炉において使用実績があるジルコニウム合金を用いる。ただし、金属燃料においてジルコニウム合金が使用可能であるかについては、今後検討する必要がある。
- ・ 中性子実効増倍率は安全上の十分な余裕を見込んで 0.9 以下とする。
- ・ 炉心は直径 1m 以下、高さ 1m 以下とし、出力を監視するために複数の中性子検出器を設置する。
- ・ 安全上の観点からは制御棒は不要であるが、出力を調整するために制御棒を設置する。
- ・ 減速材としては軽水を使用する。また外側反射体としては炉心外部の中性子照射領域を広く取るために黒鉛を使用する。
- ・ 炉心内に中性子照射設備を設置し、圧気輸送管を用いて外部から照射物を出し入れできるようにする。
- ・ 炉心の強制循環冷却が不要となるように出力は 100kW 以下とする。ただし、炉心内で発生する熱を除去するための冷却装置（炉心タンク内の水を熱交換器等を通じて冷却する装置）は必要となるかもしれない。
- ・ 加速器とそのターゲットとしては、京都大学原子炉実験所において BNCT 用に開発している医療用陽子サイクロトロン（陽子エネルギー 30MeV、最大電流値 2mA、約 1mA で運転時の中性子発生量は約 1.9×10^{14} n/sec）とそこで用いているベリリウムターゲットを使用する。この加速器からの陽子ビームを炉心内に設置したターゲットに導き中性子を発生させる。なお、ターゲット周辺には強制冷却ラインを設置してターゲットの冷却を行なう。

4. 解析結果

上記の仕様に基づく ADS 中性子源の設計を、連続エネルギーモンテカルロコード MCNPX を使用して行った³⁾。なお、核データには ENDF/B-VII を用いた。

サーベイ計算の結果、以下のような条件で炉心を設計することにより、できるだけ中性子束を高くした中性子照射場を持つ ADS 中性子源を設計することができた（体系を図 1 に示す）。

- ・ 実効増倍率を高くするために燃料棒の直径を PWR 軽水炉の 2 倍にする。
- ・ ターゲットに近い炉心中心領域では燃料間ピッチの狭い硬

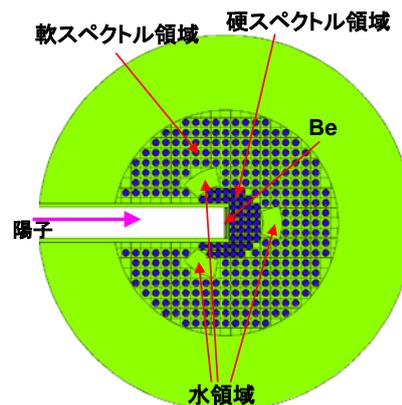


図 1 ADS 中性子源の水平断面図

い中性子エネルギースペクトルの領域を設け、外側の水トラップ領域における熱中性子束を高くするようにする。さらにその外側に燃料間ピッチを広くした無限増倍率が大きな柔らかい中性子エネルギースペクトルの領域を設け、体系全体の実効増倍率を高くするようにする。

- 硬い中性子エネルギースペクトルの領域の外側の3箇所に幅5cmの水トラップ領域を設け、そこに圧気輸送管を設置して中性子照射ができるようにする。これは照射場における熱中性子束を高くするとともに、照射位置においてできるだけ平坦な中性子束分布となるようにするためである。
- ターゲットの約5cm真上の軽水領域にも圧気輸送管を設置して照射ができるようにする。

2種類の大きさの炉心について、酸化燃料と金属燃料を用いた場合の計算結果を表1に示す。なお、KURにおいて圧気輸送管(Pn-1)における熱中性子束は1MW運転時で約 3.8×10^{12} n/cm²/secであり、以下この値と比較してADS中性子源の特性について考察する。

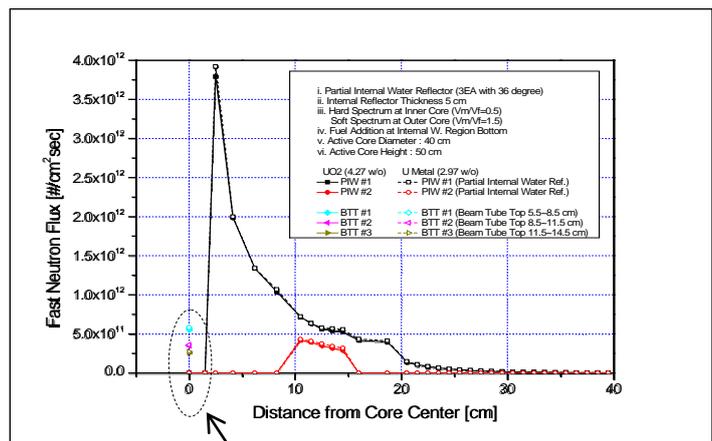
天然ウランを用いた場合、炉心を小さくすると実効増倍率が下がってしまい加速器から発生する中性子を炉心で増倍することができないため、直径100cmの結果のみを示している。その場合、実効増倍率は金属ウランを用いた場合であっても0.86までにしかなることができず、そのためターゲット真上(表1の「中心」)においても熱中性子束の値はPn-1の約20%しかなく、炉心内部では十分な強度の中性子束を得ることはできない。

それに対して、濃縮ウランを使用した場合には実効増倍率は0.9として炉心サイズを小さくすることができる。この炉心の中性子束分布を図2に示す。高速中性子束分布はターゲット近傍で高い値を示し、半径方向に単調に減少している。それに対して熱中性子束は

表1 計算結果

炉心直径 (cm)	100		40	
炉心高さ (cm)	100		50	
燃料	UO ₂	U-metal	UO ₂	U-metal
濃縮度 (%)	Nat.	Nat.	4.3	3.0
k-eff	0.78	0.86	0.90	0.90
熱出力 (kW)	13.0	26.0	33.6	38.6
熱中性子束(中心)	0.61	0.71	1.7	1.9
熱中性子束(トラップ)			1.4	1.5
高速中性子束(中心)	3.3	3.5	3.7	3.9

中性子束: 10^{12} /cm²/s



Above the target

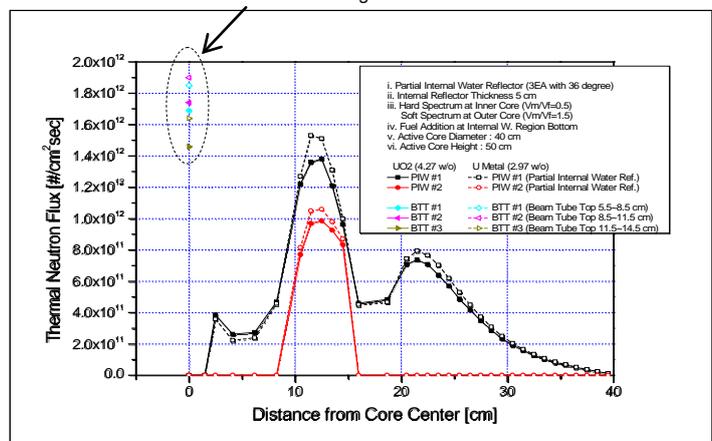


図2 半径方向の中性子束分布(横軸のゼロが炉心中心(上:高速中性子束分布、下:熱中性子束分布))

ターゲット真上（表 1 の「中心」）において高い値となり、炉心内においては水トラップ領域で盛り上がり（表 1 の「トラップ」）、さらに反射体においても水トラップ領域の約 1/2 の高さのピークを持ったような分布をしている。ターゲット真上において、高速中性子束と熱中性子束ともにそれらの傾きが急であるため、位置が少しでも変わると中性子束とスペクトルが大きく変化するため実験上は使いづらい照射場ではあるため、それを理解した上で利用する必要がある。それに対して、水トラップ領域は熱中性子束が比較的平坦で高速中性子束の変化も緩やかな領域となっている。その位置における熱中性子束の最大値は金属ウランを用いた場合に Pn-1 の約 40% となり、中性子照射場として十分に利用可能であると思われる。また外側反射体領域での中性子束は水トラップ領域に比べて低いものの、広い領域で中性子照射設備を設置できると考えられる。

炉心出力は濃縮ウランを用いた場合でも約 40kW 以下であり、設計目標の 100kW 以下という条件を満足しており、自然対流のみで炉心冷却を行うことができる体系となっている。

5. まとめ

低濃縮の棒状ウラン燃料を用いた軽水減速炉心と BNCT 用に開発された陽子サイクロトロンを組み合わせた ADS 中性子源の検討を行った。その結果、出力が 40kW 以下であっても KUR を約 400kW で運転したときの圧気輸送管に相当する熱中性子束照射場を持つ ADS 中性子源を設計することができることが判った。

今後は炉心体系等の再度検討し、できるだけ KUR の 1MW 運転時と同程度の中性子束の中性子照射設備を備えた ADS 中性子源を実現できるように設計研究を継続する予定である。

参考文献

- 1) K. Tsujimoto *et al.*, "Feasibility of lead-bismuth-cooled accelerator-driven system for minor-actinide transmutation", Nucl. Technol., **161** (2008) 315-328.
- 2) S. Shiroya *et al.*, "Accelerator driven subcritical system as a future neutron source in Kyoto University Research Reactor Institute(KURRI)-Basic study on neutron multiplication in the accelerator driven subcritical reactor," Prog. Nucl. Energy, **37** (2000) 357-362.
- 3) J. S. Hendricks, G. W. McKinney, L. S. Waters *et al.*, "MCNPX User's Manual, version 2.5.0," LA-UR-05-2675, Los Alamos National Laboratory (2005).

Design Study of Neutron Irradiation Facility Based on Accelerator Driven System

Tsuyoshi Misawa

misa@rri.kyoto-u.ac.jp

(P6) 高品質結晶生成を目指した、磁気力場でのタンパク質結晶化

(京大原子炉) ○喜田昭子、沼本修孝

1. はじめに

タンパク質は、生体内でのほとんどの化学反応を直接担う重要な生体高分子である。それぞれのタンパク質の機能メカニズムを詳細に解明し、これに基づいて医薬品や機能性分子の開発などへ応用するためには、詳細なタンパク質の立体構造情報が必要不可欠である。タンパク質の構造決定の手法の一つに、X線結晶構造解析法がある。X線結晶構造解析は、決定すべきタンパク質の大きさに制限がなく、現在最もよく用いられている方法である。しかしながら、タンパク質の結晶は現在でも試行錯誤の実験を繰り返すことによつてのみしか得る事が出来ず、構造決定の大きな壁になっている。これは非常に多くの結晶化の要因を、個々のタンパク質試料について最適化する必要があるため、構造決定に至るまでに多くの時間を費やす主要な原因のひとつとなっている。

タンパク質の結晶化に影響を与える要因のひとつとして、重力による結晶化溶液の対流が指摘されている。重力の影響下では、結晶成長中に、別の微結晶が沈降してきて結晶中に取り込まれてしまい、単結晶でなくなってしまうことが起こりやすい。また、結晶成長に伴い、溶質分子の局所的な濃度勾配に起因する溶液の密度勾配によつて、結晶化溶液に対流が引き起こされると考えられるが、対流によつて溶質分子の拡散が促進され、これが穏やかな結晶成長の妨げになり、結晶品質の低下につながると考えられている。われわれは、地上で重力の影響をキャンセルし、擬似的に微小重力環境を実現して高品質なタンパク質結晶を得る手法の一つとして、磁気力浮揚を利用したタンパク質結晶化を進めている。結晶化を行う空間内で、重力をちょうど打ち消すような均質な磁気力場が発生するような環境を実現することで、重力に起因する沈降や対流を効果的に抑制することが可能となり、結晶の品質が大きく向上する可能性があると考えられる。

これまでに、高品質結晶を得る事を目的として、数種類のタンパク質について、タンパク質結晶化実験用に開発された超伝導マグネットのボア内にて、専用に開発された結晶化プレートを用いて蒸気拡散法による結晶化実験を行った。タンパク質濃度、沈殿剤濃度、および装置内での結晶化プレートの位置（磁気力の値に相当）をそれぞれ変化させ、結晶化への影響を観察した。そのうち、いくつかのタンパク質試料で、磁気力場中で得られた結晶と対照実験で得られた結晶との間に、結晶化に要する時間、結晶格子、結晶成長過程などで顕著な差がみられた。また、結晶化が起こる沈殿剤試薬の濃度条件が異なる例が見られた⁽¹⁾。

2. 実験方法

タンパク質結晶化実験用に開発された、直径 40 mm×高さ~15 mm の空間に最大磁気力 1,500 T²/m を発生する超伝導マグネットのボア内にて、専用に開発された結晶化プレートを用いて結晶化実験を行った。タンパク質濃度、沈殿剤濃度、および装置内での結晶化プレートの位置（磁気力の値）をそれぞれ

変化させ、結晶化への影響を観察した。結晶化温度は 20°C とした。結晶化期間は約 1 ヶ月間とし、この間、約 1 週間ごとに装置から結晶化プレートを取り出し、顕微鏡下での観察、記録をした後、装置内に再度静置した。また対照実験として、同一の結晶化プレートに同一の結晶化条件でセッティングしたものを、20°C の恒温庫内（磁気力場外）に静置し、同様に約 1 週間ごとに顕微鏡下での観察、記録をした。得られた結晶について X 線回折実験を行った。その結果、3 種類のタンパク質（A, B, C）について、磁気力場内／外で結晶化を行ったときに結晶の析出条件や結晶そのものに差が見られた。

3. 結果と考察

タンパク質 A について、磁気力場内と磁気力場外で結晶化を行い、得られた結晶の回折実験を行って格子定数を比較した。縦軸に結晶の c 軸長を、横軸に結晶の a 軸長を取ってプロットしたところ、磁気力場内で得られた結晶の格子定数が小さくなる傾向が見られた。各結晶の電子密度図を確認したところ、磁気力場内で得られた結晶では、結晶内の分子のパッキングで分子間接触するループが、disorder することなく、より密（格子定数が小さい）な分子パッキングを実現するために構造変化を起こしている様子が観測された。

タンパク質 B について、磁気力場内と磁気力場外で結晶化を行い、結晶化の様子を比較したところ、磁気力場内結晶化の方では、結晶が析出するまでの時間が長くなる傾向が表れた。また、結晶が析出する条件を比較すると、磁気力場内の方が磁気力場外よりも、より高濃度の沈殿剤濃度条件より結晶が得られることが観測された。これは、タンパク質結晶が析出する領域が磁気力の影響により移動した、つまり、タンパク質-沈殿剤溶液におけるタンパク質の不飽和領域（タンパク質結晶未析出）と過飽和領域（タンパク質結晶析出）の境界が移動したと考えることが出来る。

タンパク質 C については、磁気力場内では、柱状結晶の長軸が磁場に並行に配向して結晶化する様子が観測された（図 1）。タンパク質 C の結晶は、磁気力場外結晶化では柱状結晶の長軸が重力方向に垂直（地面と平行）になるように析出する場合が一般的であり、本タンパク質におけるこの様な配向は磁気力場内で初めて観測されたものである⁽¹⁾。

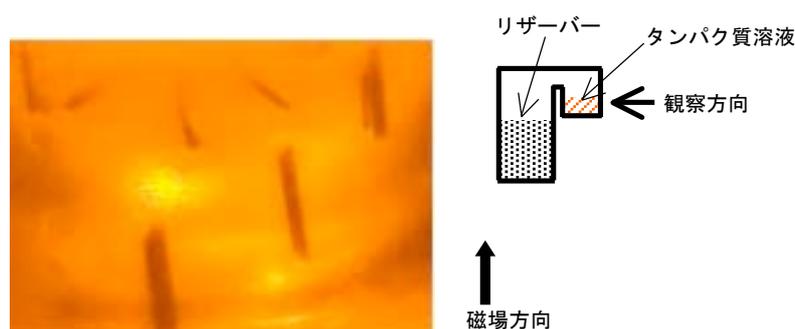


図 1. 磁気力場内でのタンパク質 C の結晶化

磁気力場内では重力をキャンセルする方向に磁気力がかかっているため対流が抑制され、その結果、核形成や結晶成長が抑制されると考えられてきたが、本実験で得られたタンパク質 B の結晶化条件の変化は、この考えを支持するものである⁽²⁾。また、タンパク質分子を磁気力場内に置いた場合、ペプチド

結合がコイルの働きをし、 α ヘリックスや β シート、芳香環などにおいて、ペプチド平面が磁場と平行になる向きに磁場配向すると考えられてきた⁽³⁾。本発表におけるタンパク質Cについては、構造は不明であるが、特定の2次構造が磁場の影響で配向している可能性がある。タンパク質Aにおいて得られた結果は、磁気力の影響により、分子境界に位置するループ構造が影響を受けた例であると考えられる。

参考文献

- 1) N. Numoto *et al.*, *submitted*.
- 2) G. Sasaki, *et al.*, *J. Crystal Growth*, 173, 231-234, (1997)など
- 3) DL. Worcester, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 75, 5475-5477 (1978)

Protein Crystallization in the High Magnetic Forces Fields for Producing High Quality Crystals

Akiko Kita and Nobutaka Numoto

kita@rri.kyoto-u.ac.jp

(P7) 天然方解石の照射誘起発光

(鳴教大, 京大炉¹) ○栗田高明, 岸野哲也, 牧文哉, 中島和也, 徐虬¹

はじめに

方解石は放射線照射による熱ルミネッセンス強度が高いため、放射線線量計や年代測定法への応用を目的に、X線や紫外線照射による熱ルミネッセンスや光ルミネッセンスの研究が注目されてきた^{1)~5)}。また、天然方解石は、放射線照射による熱ルミネッセンスにおいて、主に鮮やかな橙色を呈するが、この波長の発光機構を中心に、照射時間と発光量、消光過程、着色と発光の関係などが明らかにされてき、橙色の発光以外はその原因が解明されずにいる。そのため本研究は、天然方解石について、液体窒素下でガンマ線照射することにより誘起される熱ルミネッセンスを測定するとともに、含まれる不純物元素について測定し、発光と不純物の関係を明らかにするのが目的である。

2. 方解石の発光機構

放射線照射による方解石の熱ルミネッセンスは橙色の光を呈するものが知られ、これは Medlin が結晶格子（カルシウムイオン, Ca^{2+} ）中に置換している2価のマンガンイオンによるものであると結論づけており⁶⁾、光吸収によって直接励起されたものではなく、電離放射線をホスト格子が吸収した後に起こる間接遷移であるとされている。また、方解石に含まれるカルシウムを置換するマンガン以外の不純物として、鉛、タリウム、セリウム等が考えられ、これらの不純物が放射線を吸収して励起され、非放射性の遷移を通じて、マンガンイオンへ共鳴的にエネルギーを移行し、その後脱励起の際に、発光が起こるメカニズムが提唱されている⁷⁾。そのため、熱ルミネッセンスと不純物の種類やその含有量の関係には密接な関係があり、不純物の有無や種類、量によって、発光開始温度、発光量、発光時間、や発光波長等が依存するとされている。そのため本研究では天然方解石の熱ルミネッセンスを測定するとともに、その成分について中性子放射化分析法（NAA）、誘導結合プラズマ原子発光法（ICP-AES）を用いて定量分析した。

3. 実験

試料として天然方解石のメキシコ産（方解石1）および埼玉県二子山産（方解石2）を用いた。試料は、約 $5 \times 5 \times 1$ mmの薄片に加工して、京都大学原子炉実験所⁶⁰Coガンマ線照射施設を利用して、液体窒素中で1時間（吸収線量約70kGy）照射した。照射後試料の熱ルミネッセンスの測定は、液体窒素温度から100°Cまで測定可能な温度制御測定チェンバーと日本ローパー社の瞬間発光分光装置 Spectra Pro 300i を組み合わせ、一定昇温速度 0.32 K/sec にて温度範囲 93K から 413K まで測定した。また試料を京都大学原子炉圧気輸送管 Pn-3 にて中性子照射後、照射から1日（単寿命核種）および2週間後（中長寿命核種）に、ゲルマニウム半導体検出器にて放射化定性分析を行った。また試料を瑪瑙乳鉢で十分に粉砕した後、硝酸に溶解し、誘導結合プラズマ原子発光分析装置（サーモフィッシャー製 iCAP6300Duo）を用いて定量元素分析を行った。

4. 結果及び考察

図1, 図2にガンマ線照射した方解石1および方解石2の熱ルミネッセンスの発光の様子を示す。図1の方解石1では、透明であった試料が照射後濃い青になり、温度上昇とともに数秒程度の短時間の青白い発光を呈し、発光が終了した後、照射前の透明に戻った。図2の方解石2では照射前透明であった試料が照射により薄い橙色となり、温度上昇とともに写真の様に鮮やかな橙色の発色を長時間呈した。また発光の終了とともに色も薄くなりほぼ透明となった。

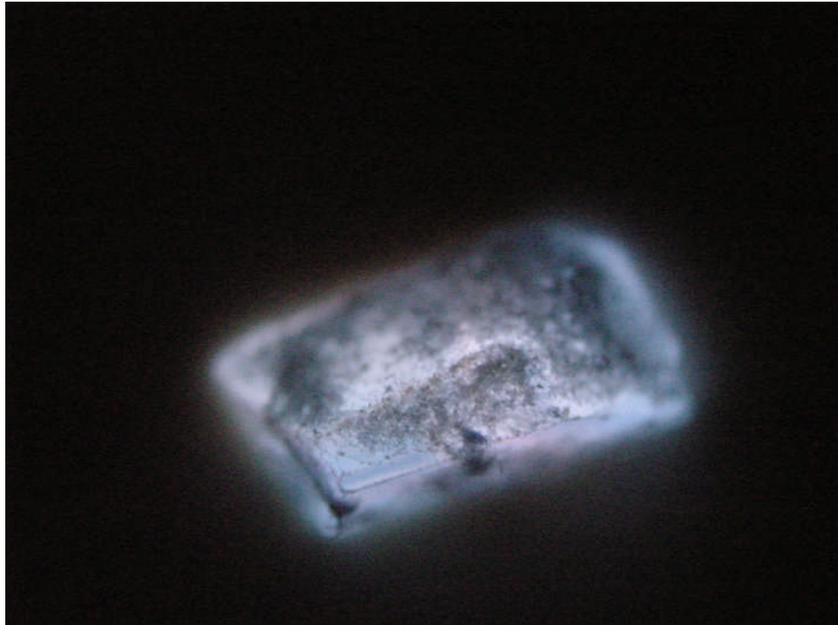


図1 ガンマ線照射した方解石1の熱ルミネッセンス

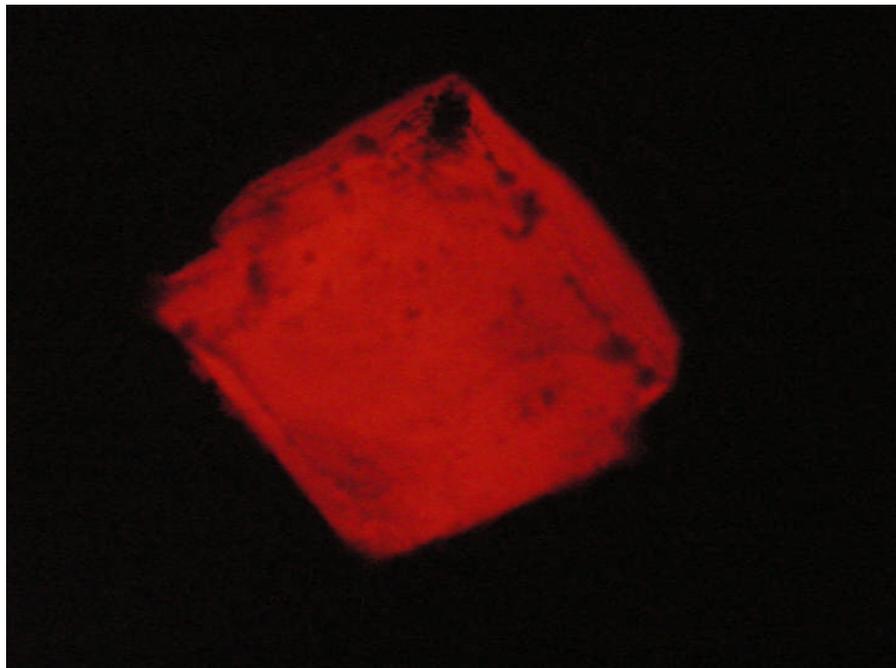


図2 ガンマ線照射した方解石2の熱ルミネッセンス

ガンマ線照射した方解石1 および方解石2 の熱ルミネッセンスのスペクトルを図3および図4に示す。

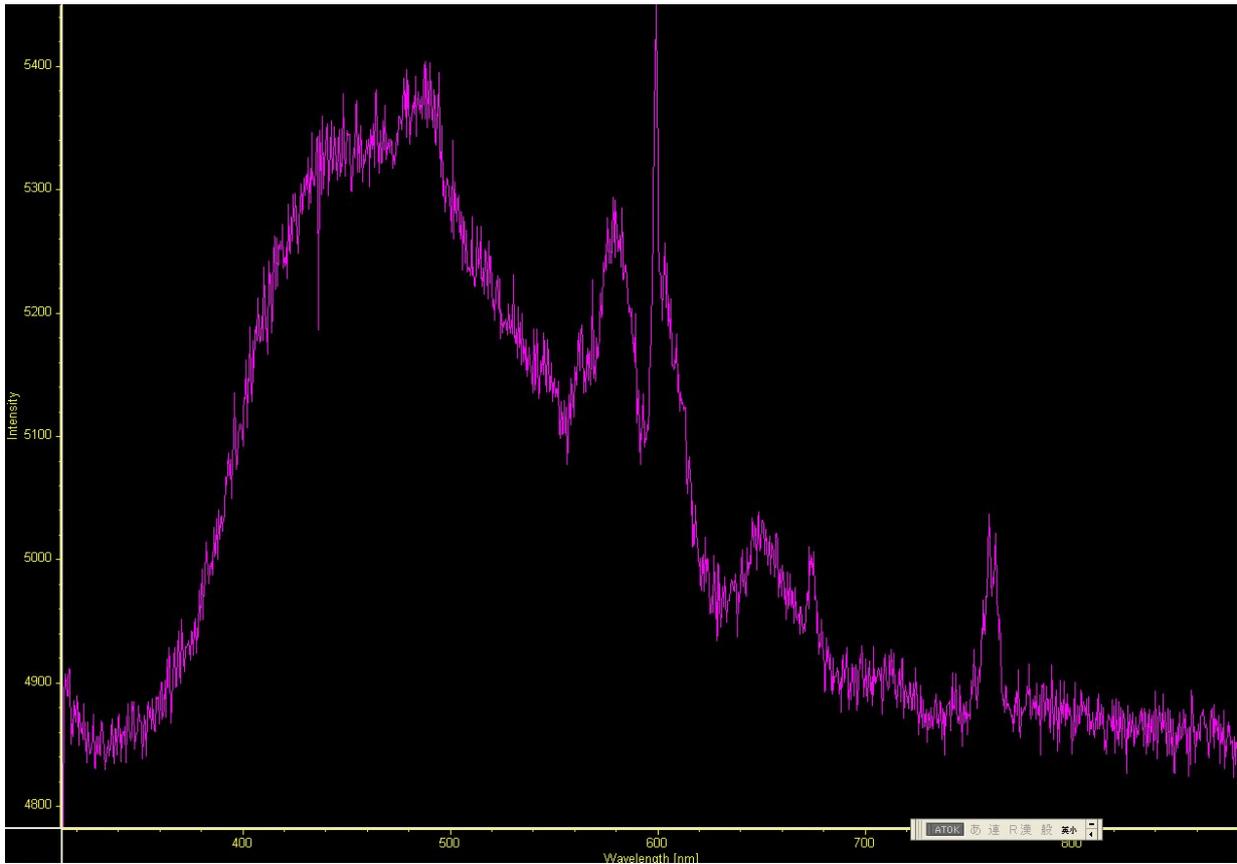


図3 ガンマ線照射した方解石1 の熱ルミネッセンススペクトル

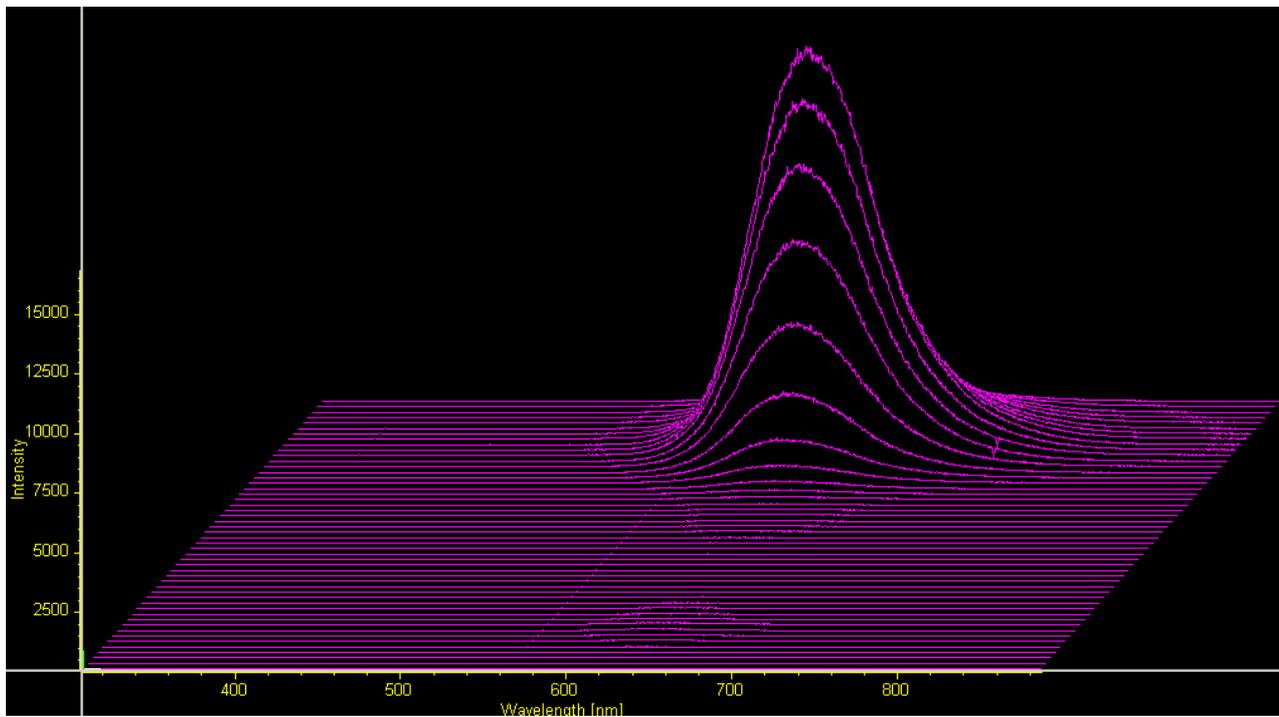


図4 ガンマ線照射した方解石2 の熱ルミネッセンススペクトル

図3において、横軸は発光波長 (nm) , 縦軸は発光強度を表している。この試料の発光強度が低いため、全温度領域で積分した。また図4における3次元グラフ中のx軸, y軸, z軸は、それぞれ発光波長, 温度, 発光強度を表している。また熱発光スペクトルの測定間隔は20秒毎であり, y軸の温度は93K から413K まで6.4 K 毎にスペクトルとして表した。図3から方解石1はそれぞれ, 487, 577, 600, 606, 647, 669nm にピークをもつ, 6つの波長で発光している。個々のピーク強度が低いので, 温度ごとのスペクトルは測定できなかつたが, より低温で青白い発光, 室温付近で橙色の発光が見られたので, 氷点下以下の低温において, 487, 577, 600, 606nm を中心とした発光, 氷点下以上で647, 669nm の発光が生じたと考えられる。図4から方解石2においては, 発光波長が620nm であり, 発光中心温度が144K で93K から170K までの温度範囲で1回発光し, 253K 以上でもう一度発光している。

図5に方解石1の中性子照射1日後, 図6に照射14日後の放射化分析の結果を示す。横軸が核種のガン

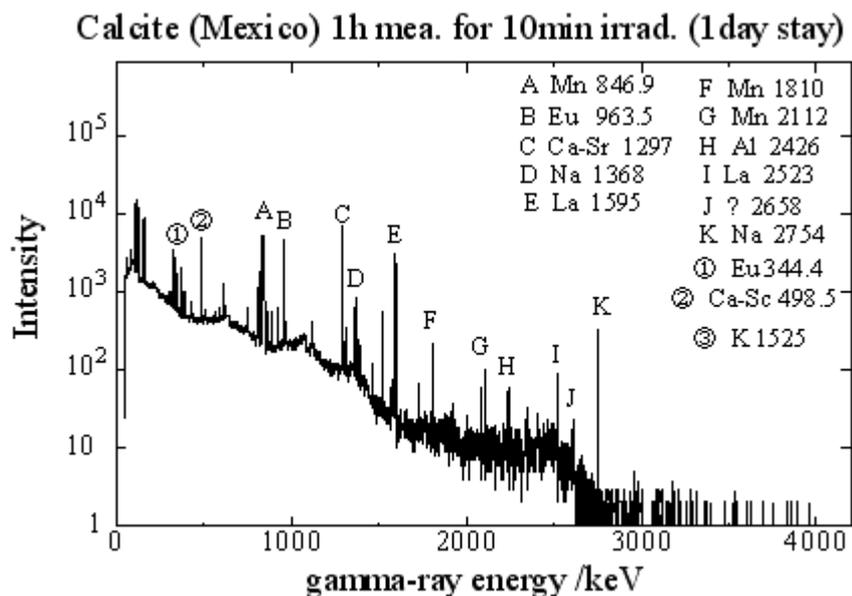


図5 方解石1の放射化分析 (照射1日後)

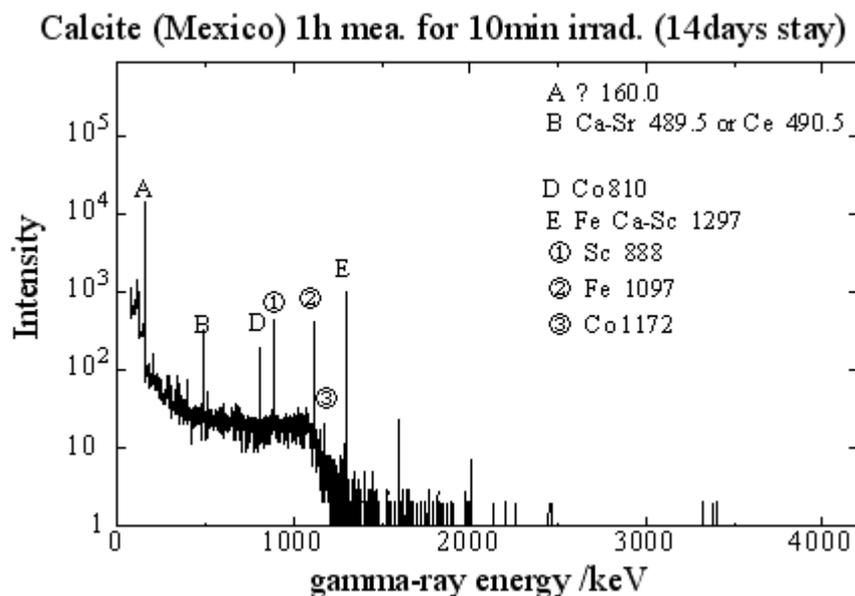


図6 方解石1の放射化分析 (照射14日後)

マ線エネルギー(keV), 縦軸は強度を示す。また図 7, 図 8 に方解石 2 の照射 1 日後, 照射 14 日後の結果を示す。

Calcite (Futagoyama in Saitama) 1h mea. for 10min irradi. (1day stay)

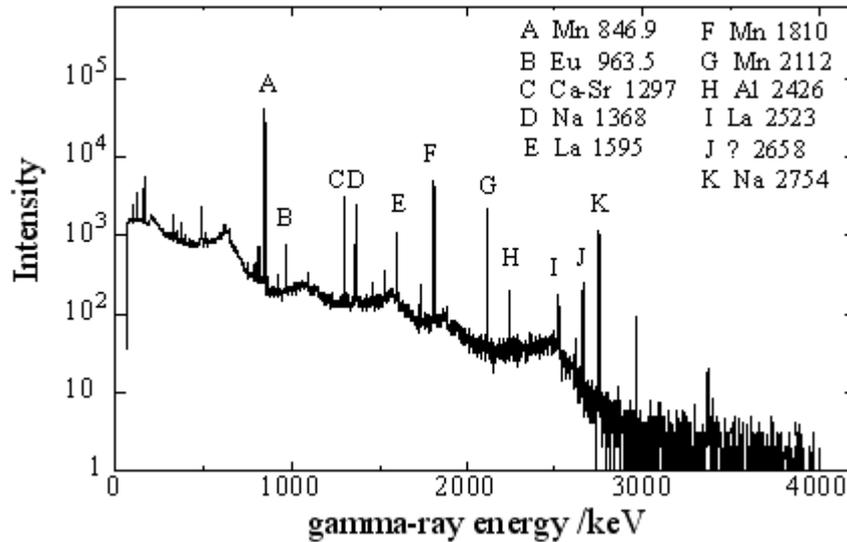


図 7 方解石 2 の放射化分析 (照射 1 日後)

Calcite (Futagoyama in Saitama) 1h mea. for 10min irradi. (14days stay)

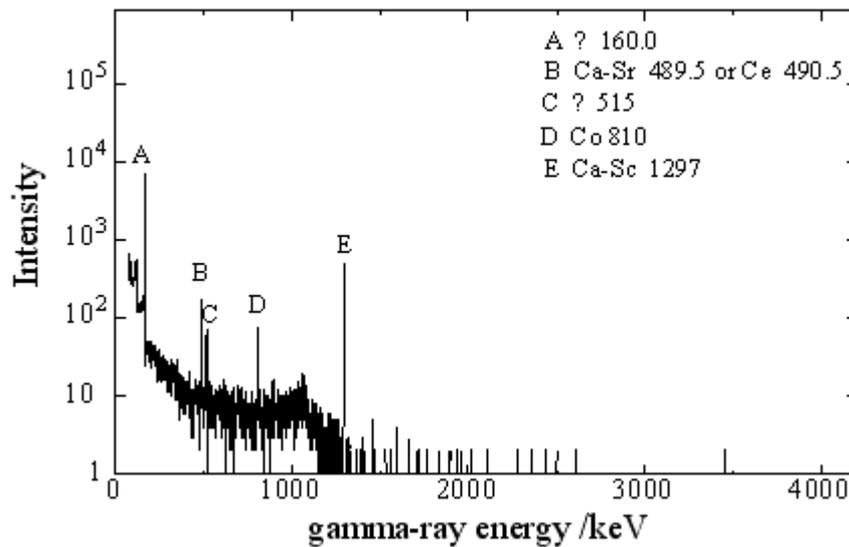


図 8 方解石 2 の放射化分析 (照射 14 日後)

放射化分析の結果から, 方解石 1 の比較的濃度の高い不純物元素として Mn, Na, Eu, Fe, また方解石 2 の不純物元素として, Mn, Na, Co が含まれることが判明した。加えて, 不純物元素の定量分析を行うために誘導結合プラズマ原子発光装置を用いて定量元素分析を行った。試料は硝酸に完全に溶解させ, 炎によってプラズマ状態にし, 原子発光を測定することによって濃度を推定した。得られた結果から, 方解石 1 中の構成元素以外の不純物は, Fe 0.335ppm, Mn 0.216ppm, Na 1.31ppm, Pb 0.0967ppm, Pr 3.19ppm であった。方解石 2 では, Fe 4.73ppm, Mn 53.8ppm, Na 9.12ppm, Pr 2.84ppm であった。方解石 1 および 2

で共通の不純物として Fe, Mn, Na, Pr が検出された。放射化分析で検出された Eu は検出されなかった。Co は ICP-AES では標準溶液を用意できなかったため測定していない。

方解石 2 で得られた熱ルミネッセンススペクトルに含まれる 620nm (橙色) の発光は不純物 Mn によるものと考えられる⁶⁾。方解石 2 は方解石 1 と比べて Mn 濃度として 300 倍であり、その影響が顕著である。熱ルミネッセンスにおけるピークは、方解石 (CaCO₃) 結晶中の Ca²⁺ 格子位置に置換している Mn²⁺ がガンマ線によって電離し、電離した電子との再結合による発光であると考えられる。また発光と同時にガンマ線によって生じた色中心の消滅も起こっている。また方解石 1 の熱ルミネッセンスにおける 487nm における発光は、不純物の Pb によるものと考えられる。Aierken ら⁷⁾ は、天然方解石を用いたフォトルミネッセンスの結果より、波長の身近な発光は Pb によるものとしている。ただルミネッセンスの様式と波長が異なるため断定はできない。また天然鉱物のルミネッセンスのデータベース⁸⁾ によれば、487nm のピークに近いものとして 488nm の Dy³⁺, 577nm に近いものとして 575nm の Eu³⁺ および 580nm の Dy³⁺, 600, 606nm に近いものとして、610nm の Mn²⁺, 610nm の Sm³⁺ などがある。Dy³⁺ について ICP-AES の結果では検出されていないが、Sm については微量であるが 0.0386pm 含まれている。今後フォトルミネッセンスの測定を行うことにより、さらに発光機構を明確にする予定である。

5. 謝辞

誘導結合プラズマ原子発光分析装置を用いた試料の定量分析を行うにあたり、京都大学原子炉実験所の福谷哲先生にお世話になりました。ここに謝意を表したいと思います。

6. 参考文献

- 1) J. H. Schuman, L. W. Evans, R. J. Ginther and K. J. Murata, *J. Appl. Phys.*, **18** (1947) 732.
- 2) W. L. Medlin, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 451.
- 3) W. L. Medlin, *Phys. Rev.* **123** (1961) 502.
- 4) W. F. Kolbe and A. Smakura, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1754.
- 5) W. L. Medlin, *Phys. Rev.* **135** (1964) A1770.
- 6) M. L. Medlin, *J. Opt. Soc. Am.*, **53** (1963) 1276.
- 7) A. Sidike, X. M. Wang, A. Sawuti, H. -J. Zhu, I. Kusachi and N. Yamashita, *Phys. Chem. Minerals*, **33** (2006) 559.
- 8) Colin M. MacRae and Nicholas C. Wilson, *Microsc. Microanal.* **14** (2008) 184.

Radiation Induced Luminescence of Natural Calcite

Takaaki Awata, Tetsuya Kishino, Fumiya Maki, Kazuya Nakashima and Xu Qiu

tawata@naruto-u.ac.jp

(P8) KUR 反応度測定システムの開発とその適用

(京大原子炉) ○中森 輝、佐野忠史、張 俛、藤原靖幸、山本俊弘、中島 健

1 はじめに

KUR ではその特性を知るために、臨界近接や制御棒校正、温度係数測定などの実験が行われる。更に 2011 年度より、人材育成を目的として大学生、大学院生を対象とした原子炉物理の基礎実験を開始した。この学生実験の項目の一つに、減速材の温度変化やキセノン(Xe)の蓄積による反応度効果の測定がある。反応度とは、実効増倍率を k_{eff} として $(k_{\text{eff}}-1)/k_{\text{eff}}$ で定義され、「炉心が臨界からどれほど離れた状態にあるか」を表す量である。臨界状態で 0 となり、未臨界で-、超臨界で+の値となる。原子炉の運転において非常に重要な値ではあるが、これまで KUR には反応度をリアルタイムで表示する設備はなかった。

ここで、原子炉動特性方程式の逆計算方法を用いて、出力の変化より反応度を計算し、炉周期、冷却水温度等と共に 1 つのディスプレイにリアルタイムで表示させるシステムを新たに開発した。本報告では開発した反応度測定システムについて、及びその適応例として原子炉停止後の Xe 効果の測定と制御棒校正の結果について報告する。

2 反応度測定システムの概要

2.1 概要

反応度測定システムは、KUR の線形出力計(%)、対数出力計(W)、炉心部温度計(°C)の信号を入力としてノート PC へ取り込み、PC 内の LabVIEW¹⁾を用いて反応度(% Δ k/k)と炉周期(s)を計算し、表示するシステムである。入力信号は図 1 のようにそれぞれアナログ入出力ターミナル、アナログ入力ユニットを介してノート PC へ入っており、それら全ては KUR 核計装盤内に収まっている。入力の系統はアイソレータによって既設の信号ループから分岐しており、反応度測定システムの動作が KUR の運転や安全回路に影響をおよぼすことはない。

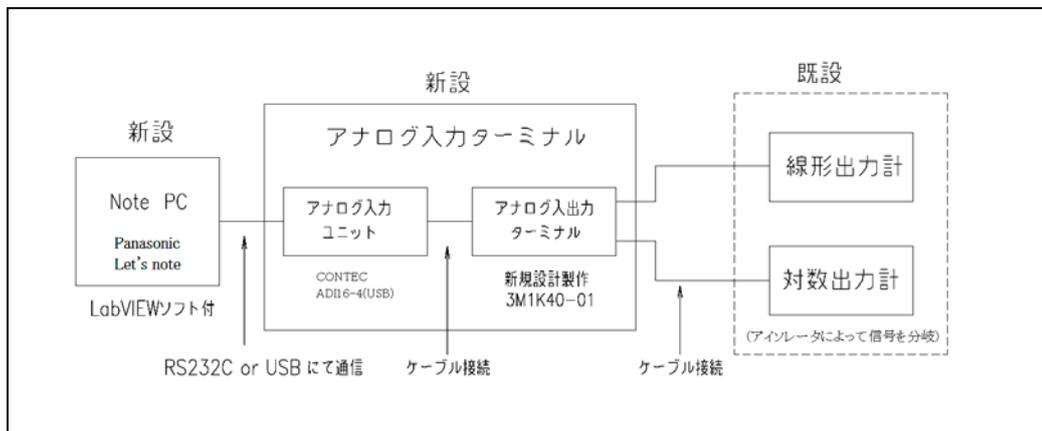


図 1 入力信号の流れ(出力信号系統)

反応度測定システムの出力値は図 2 のように画面に表示され、普段はノート PC に、学生実験などの

際は大きめのディスプレイに表示させている。各表示値の内 LabVIEW で計算した値は①現在の出力(W)、②反応度($\% \Delta k/k$)、③炉周期(s)の3つである。一方④%、⑤対数出力、⑥炉心下部冷却水温度はそれぞれ対応する入力信号をスケールして表示している。



図2 反応度測定システム画面

2.2 入力信号

システムへの三つの入力信号について、詳細は以下のとおりである。

- 線型出力計

KURの核計装は第1系統～第6系統がある。第3系統が線型出力計であり、炉心の下に設置された補償型電離箱の信号を4～20mAの電流として取り出している。図3は制御卓における線型出力の表示である。図3左側の緑ランプが線型出力計のレンジを示し、各レンジにおけるパーセンテージが図1右側のメータに表示される。反応度測定システムへはこのパーセンテージが4～20mAで入力される。KURの運転はこの線型出力計の値を基準に行っており、反応度測定システムの計算もこの値を元としている。

- 対数出力計

第4系統の出力計が対数出力計である。線型出力計とは別の補償型電離箱によって中性子束を測定しており、図4のように核計装盤に表示される。1.5～10⁸WのW出力を4～20mAの電流に変換して出力している。核計装盤内ではアナログ微分回路によって炉周期も計算されるが、反応度測定システムへは出力(W)の電流信号みが入力される。



図3 線型出力計



図4 対数出力計

● 炉心部温度計

炉心の直下に設置された熱電対により冷却水の温度を測定している。1~5Vの電圧信号として反応度測定システムへ入力される。

2.3 出力信号

前述したように反応度測定システム内では入力信号を元に①現在の出力(W)、②反応度(%Δk/k)、③炉周期(s)の3つの値について計算を行っている。

各値の内部計算は以下のとおりである。

① 現在の出力

反応度測定システムに入力されるのは線型出力計の設定レンジに対するパーセンテージ(%)であるため、それとその時点の線型出力計のレンジ(0.1W、0.3W、1W…1MW、3MW、5MWと17段階ある)とを乗算してW出力を出している。レンジは反応度測定システム起動時に手動で設定し、その後は線型出力計のレンジ切り替えに追従して自動で切り替わるようになっている。

② 反応度

①で計算したW出力を基に、式(1)に示す逆動特性解析法²⁾を使って反応度を解析する。

$$\rho_{j+1} = \beta + \Lambda \mu_{j+1} - \frac{1}{n_{j+1}} \sum_{i=1}^6 \beta_i (n_0 e^{-\lambda_i t_{j+1}} + \lambda_i A_{i,j+1}) \quad (1)$$

ここで各変数は以下のとおりである。

- ρ_{j+1} = タイムステップ t_{j+1} での反応度
- β_i = i 群の実効遅発中性子割合

$$\beta = \sum_{i=1}^6 \beta_i \quad (2)$$

- A = 即発中性子世代時間 (0.0001) (s)

・ n_j = タイムステップ t_j での線型出力 (W)

$$\cdot \mu_{j+1} = \frac{1}{n(t)} \frac{dn(t)}{dt} = \frac{\ln(n_{j+1}/n_j)}{\Delta t} \quad (3)$$

・ n_0 = 時刻 $t=0$ での線型出力

・ λ_i = i 群の実効遅発中性子先行核崩壊定数

$$\cdot A_{i,j+1} = A_{i,j} e^{-\lambda_i \Delta t} + \frac{1}{\lambda_i + \mu_{j+1}} \left(n_{j+1} - e^{-\lambda_i \Delta t} n_j \right) \quad (4)$$

・ Δt = サンプリングタイム (0.5) (s)

β_i 、 λ_i 等の定数は KUR 炉心の核特性値を計算する際に使用しているものと同じ値を使用した。

③ 炉周期

式(1)中の μ_{j+1} の逆数が炉周期である。この値はサンプリングタイム(0.5s)毎の出力変化によって決定し揺らぎが大きいので、比較的一定した値が表示される反応度の計算値から対応する炉周期を表示している。

また、測定した各値は表 1 のようにスプレッドシートに記録される。(例は 10 月 16 日の制御棒校正時のデータの一部)

表 1 スプレッドシート例

2012 年 10 月 16 日	レンジ	%	反応度 (%Δk/k)	炉周期 (s)	#4 対数出力 (W)	炉心下部冷却水温度 (°C)
13:41:58	30W	49.20355	0.0073	1303.9	12.91263	34.50809
13:41:58	30W	49.40224	0.00798	1190	12.71052	34.35576
13:41:59	30W	49.69112	0.01004	937.8	13.11269	34.48308
13:41:59	30W	49.69072	0.01112	843.5	13.06621	34.33302
13:42:00	30W	49.77377	0.01261	739.7	13.28155	34.46716
13:42:00	30W	50.15484	0.015	616.4	12.91662	34.50354

3 適用例

3.1 Xe 効果の測定

2012 年 10 月 4 日の KUR 停止時に Xe 効果の測定を行った³⁾。熱出力を 5MW から 10kW へ下げ一旦臨界とし炉心温度の安定を待った後、制御棒位置を固定し、Xe の反応度効果によって出力が低下する様子を観察した。(図 5)

Xe の蓄積により徐々に反応度が下がり、約 10 分で -0.1(%Δk/k) まで下がっている。その後の反応度が上昇しているのは、線型出力計の信号がほぼバックグラウンドレベルまで下がったことにより反応度の計算値が見かけ上 0 に近付くためである。

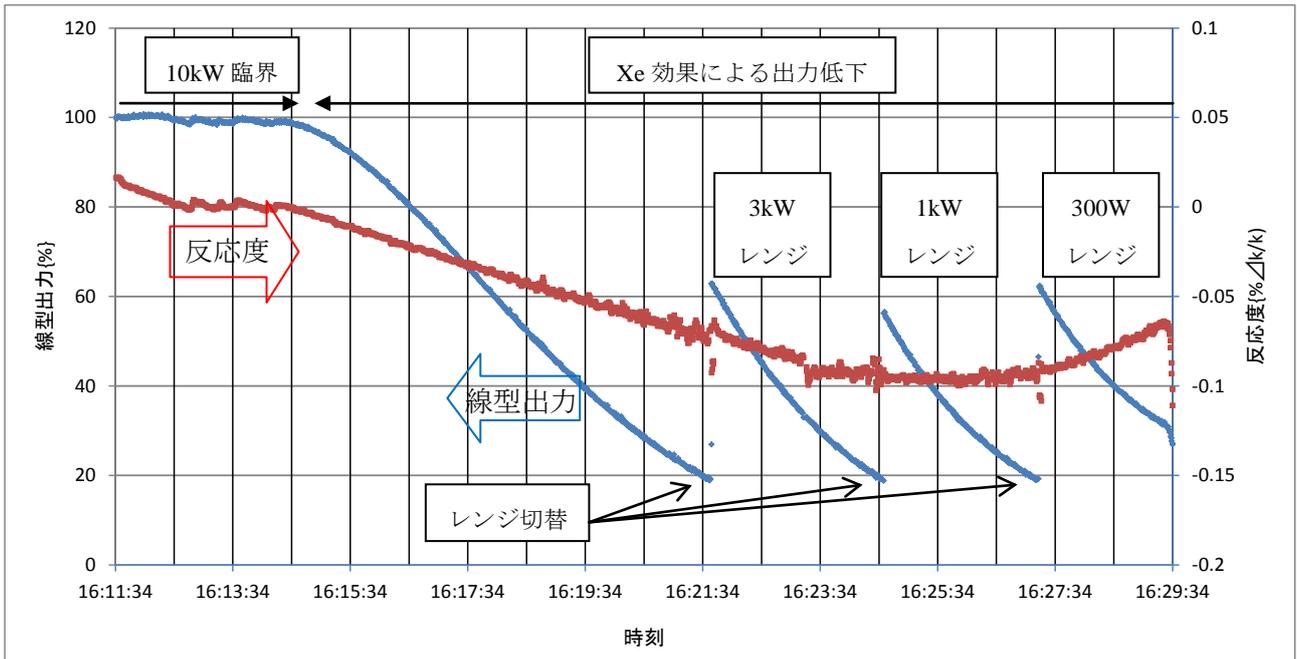


図5 Xe効果測定時のデータ

3.2 制御棒校正

10月16日に炉心配置変更を行い、その後制御棒校正を行った⁴⁾。KURでは保安指示書に定めた特性試験の手順として微調整用制御棒の反応度値測定に炉周期法を用い、出力が倍加する時間から逆時間方程式によって反応度値を求める。一例として微調整用制御棒の校正において制御棒を下限位置から約16cm引きぬき、炉周期法によって反応度を測定した際の反応度測定システムによって得られたデータを図6に示す。出力が上昇している間反応度は約0.0530(%Δk/k)を示している。

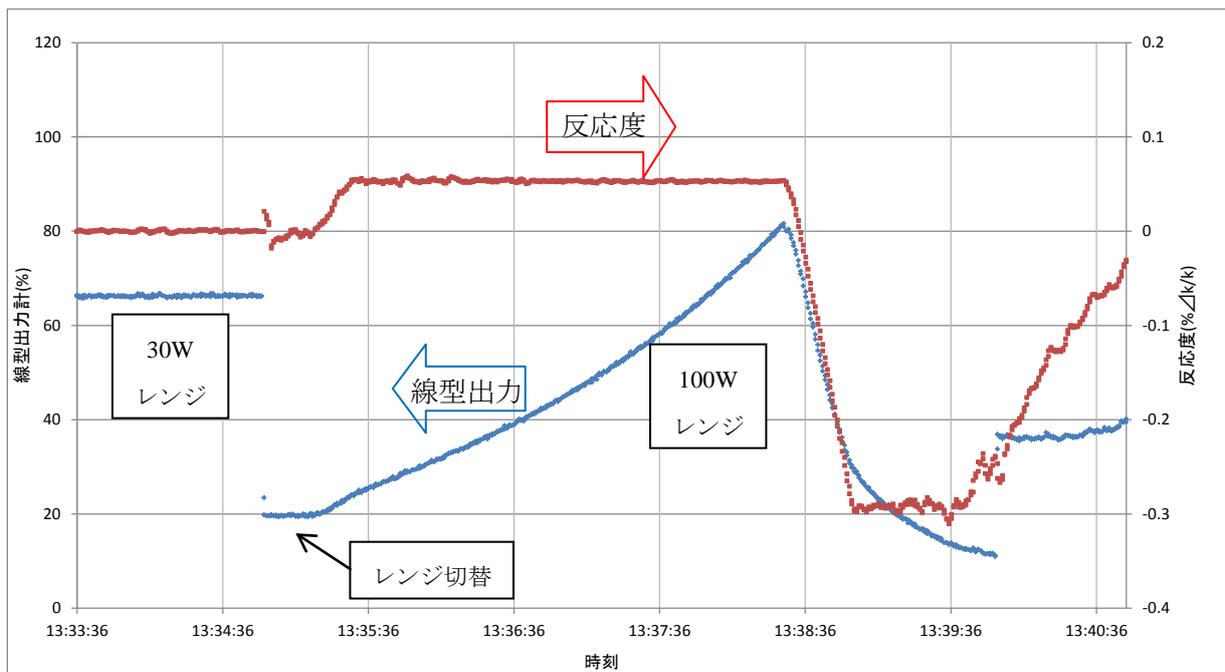


図6 微調整用制御棒校正時のデータ(下限位置から15.89cm引き抜き時)

表 2 は炉周期法で測定した反応度と反応度システムの表示値の比較である。反応度測定システムの値は炉周期法における出力上昇中の後半 30 秒間の値の平均値を用いた。両者の値はよく一致しており、反応度測定システムの妥当性が示された。

表 2 微調整用制御棒校正時のデータ

	R rod position (cm)	倍加時間 (秒)	倍加時間から計算した反応度 (% Δ k/k)	反応度測定システムの計算値 (% Δ k/k)
Step1	0.00→15.89	103.60	5.36×10^{-2}	5.30×10^{-2}
Step2	15.89→23.85	107.33	5.20×10^{-2}	5.17×10^{-2}
Step3	23.85→31.96	92.42	5.89×10^{-2}	5.88×10^{-2}
Step4	31.96→41.48	90.13	6.01×10^{-2}	5.91×10^{-2}
Step5	41.48→66.58	98.02	5.61×10^{-2}	5.61×10^{-2}

4 結論

KUR の線型出力計の値から反応度をリアルタイムで計算するシステムを開発し、学生実験の Xe 効果の測定や、特性試験の制御棒校正への実用性を示した。また、開発した反応度測定システムは KUR の手動運転の際の参考にしたり、温度特性の測定などにも使用可能である。今後は線型出力計のレンジなど他の信号も入力し、総合的なシステムへの発展考えている。

謝辞

反応度測定システムの構築や使用、また今回の発表にあたっては、原子炉実験所の先生方並びに技術職員の方々に多くの助言や指導を頂きました。この場を借りて感謝の意を申し上げます。

参考文献

- 1) “LabVIEW 2010”、National Instruments (2010).
- 2) 京都大学原子炉実験所、“原子力工学応用実験テキスト”、(2012).
- 3) 佐野 忠史 他、“KUR 出力変更時における Xe-135 反応度の測定”、KUR 保守報告書、(2012).
- 4) 中森 輝 他、“制御棒校正”、KUR 保守報告書 12.10077、(2012).

Development and Application of Reactivity Measuring System for KUR

Akira Nakamori, Tadafumi Sano, Jian Zhang, Yasuyuki Fujihara, Toshihiro Yamamoto and Ken Nakajima
nakamori@rri.kyoto-u.ac.jp

(P9) 中性子小角散乱シミュレーションによる水溶液中大規模籠状物質の構造解析

(京大院工、東大院工¹、京大原子炉²) ○上木祐太郎、佐藤宗太¹、藤田誠¹、大場洋次郎²、佐藤信浩²、杉山正明²

1. はじめに

小角散乱法とは、試料に平行度の高い X 線や中性子線を照射し、散乱波のうち小角領域（散乱領域が 5 度以下）を精度よく測定することにより、試料におけるナノスケールの構造を明らかにする測定手法である。ナノスケールの試料の構造解析手法は他にもいくつかあるが、小角散乱法では測定対象に対して特殊な加工をすることなく、物質の構造変化などを測定できる。そのため、実験に際して特別な試料調製を行う必要がなく、また、溶液などの条件を自由に変えながら実験を行うことが出来る利点がある。しかし、測定の簡便さとは相反して、得られたデータの解析は困難である。我々はその困難を解決するため、結晶構造データを用いた解析手法を発展させ、これまで溶液中タンパク質の構造解析を行ってきた[1, 2].

今回この解析法を発展させ、タンパク質以外への適用を試みたので報告する。対象とした $M_{24}L_{48}$ 組成の籠状物質は、金属イオン (M: metal ion) と有機配位子 (L: ligand) を 1:2 の比率で混合することで自発的に形成される対称性の高い中空の構造体である (図 1) [3, 4]. この特異な中空構造により、その空孔の大きさに応じたタンパク質を錯体内部に閉じ込めることが可能であり、ドラッグデリバリーや創薬、単一のタンパク質の構造解析などへの応用が期待されている[5]. したがって、基本である溶液中での構造を明らかにすることが非常に重要となってくる。そこで我々は、小角散乱法を用いてこの大規模籠状物質の溶液中での構造解析を行った。

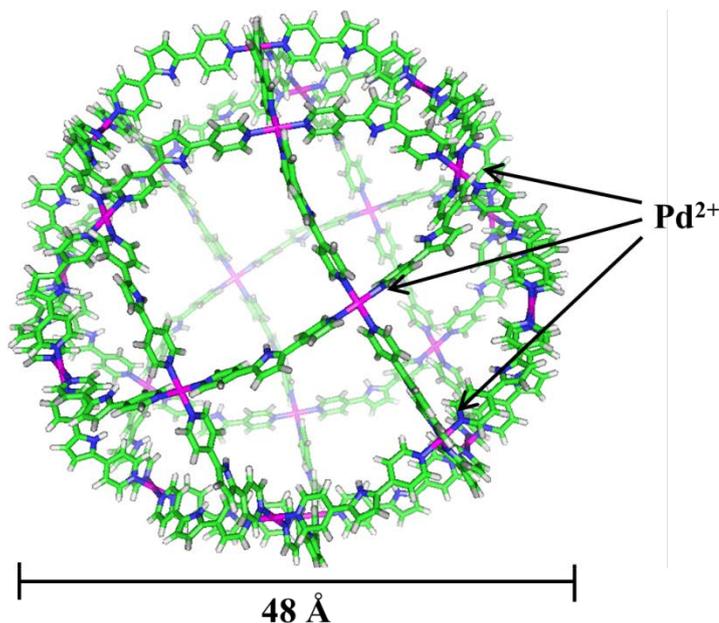


図 1. 大規模籠状物質 ($M_{24}L_{48}$) の結晶構造.

2. 実験結果と解析結果の比較

図2に示すのが、実験結果から得られた散乱関数と、籠状物質 ($M_{24}L_{48}$) の結晶構造データより得られた散乱曲線の比較である。第一ピーク ($Q = 0.15 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) の位置や強度はよく一致しているが、分子の大きさを表す慣性半径 R_g ($Q = 0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$)、第二ピーク近傍 ($Q = 0.3 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) での散乱曲線には十分な一致が見られなかった。したがって、 $M_{24}L_{48}$ の構造が水溶液中と結晶中とで異なっていると考え、取りうる構造を仮定しながら、実験結果とよく一致する構造モデルの解明を行った。

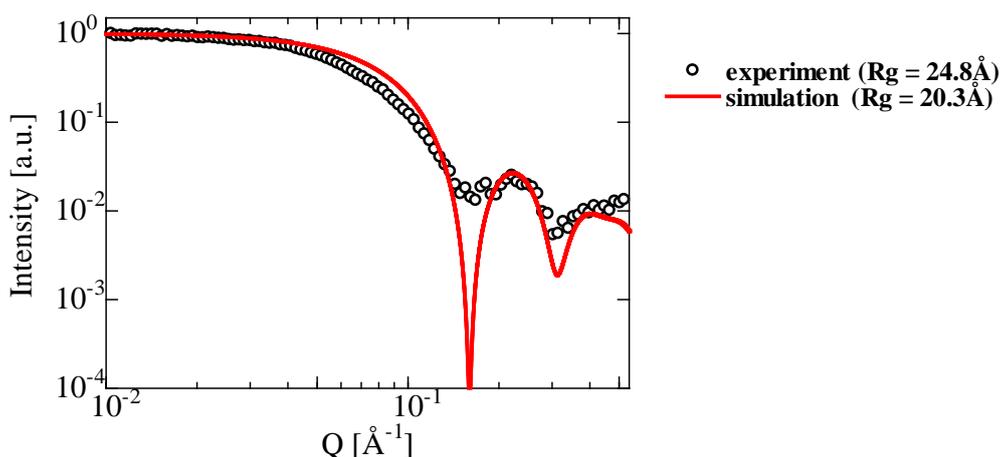


図2. 実験結果と計算結果の比較.

2.1. 二量体の存在 - 慣性半径

まず着目したのは、実験結果において慣性半径が 4.5 \AA 増大している点である。水溶液中で分子の慣性半径を増大させる要因として分子構造の変化が挙げられる。図1より、 $M_{24}L_{48}$ は結晶構造中で Pd^{2+} 同士が六員環-五員環-六員環の鎖でつながれていることがわかる。この鎖が水溶液中で伸縮することにより分子構造にひずみが生じ、慣性半径が変化する可能性がある。しかし、 $M_{24}L_{48}$ は結晶中で対称性の高い構造をとっており、その対称性が崩れたとき、慣性半径はむしろ減少する。したがって、分子構造の変化は慣性半径の差には影響していないと考えられる。また、 $M_{24}L_{48}$ 中の Pd^{2+} に配位した溶液中カウンターアニオンにより、慣性半径が 0.3 \AA 程度僅かに増大することがわかったが、この変化も慣性半径の差を説明できない。

そこで、溶液中において会合体が存在すると仮定した。実際に籠状物質を数ヶ月にわたって長時間液中に放置すると会合体を構成することが報告されている[6]。したがって、作成直後の試料にも二量体をはじめとする多量体が含まれていると考えられる。そこで、水溶液中に $M_{24}L_{48}$ の単量体と二量体が存在すると仮定し、慣性半径が一致するような両者の存在比 ([単量体]: [二量体]) を求めることとした。単量体が二量体に遷移している割合 r は、

$$r = \frac{R_e^2 - R_m^2}{2R_d^2 - (R_e^2 + R_m^2)} \quad (2.1)$$

と表せる．実験結果から得られる慣性半径を R_e ($= 24.8 \text{ \AA}$)，結晶構造における単量体，二量体の慣性半径の計算値をそれぞれ R_m ($= 20.3 \text{ \AA}$)， R_d ($= 31.6 \text{ \AA}$) として上式に代入すると， $r = 0.207$ となり，したがって，[単量体]:[二量体] = 1:0.13 であることがわかった．

この混合比において実験結果と計算結果の慣性半径は一致し，図 3 に示すように散乱プロファイルも第一ピークまでよく一致していることが分かる．しかし，まだ第二ピークの近傍 ($Q = 0.3 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) で実験結果が計算結果と比べて強い散乱強度を示しており，さらなる考察が必要である．

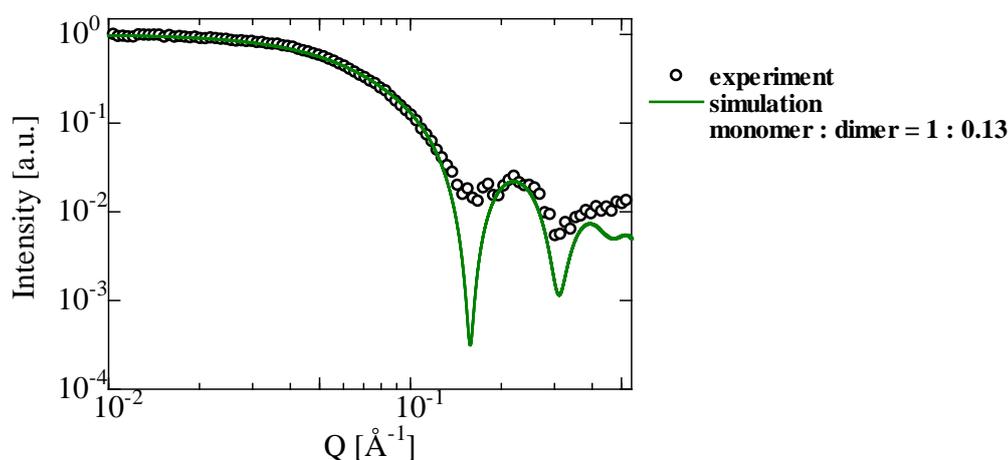


図 3. 実験結果と計算結果（二量体を考慮）の比較．

2.2. 余剰物質による影響

図 3 の高角領域において，実験結果の散乱強度が増大する要因として余剰物質の存在が考えられる．本来はこのような物質を含んだものをバックグラウンドバッファとして用いることで，試料単体の散乱強度を計算するのだが，合成実験の都合上，条件を満たすバッファを用意することが困難であった．したがって，余剰物質による影響を実験結果から差し引くことで， $M_{24}L_{48}$ 単体での散乱を求める必要がある．

余剰物質としてまず考えられるのが， $M_{24}L_{48}$ の生成反応が完全には進行しなかったために残留する未反応物質である．しかし， $^1\text{H NMR}$ による検出結果から， $M_{24}L_{48}$ は 100% の収率で生成したことがわかった．次に考えられるのが $M_{24}L_{48}$ の生成時や調製時に加えられる物質の過剰分である．実際， $M_{24}L_{48}$ の生成時や試料調製時に定量的に反応を進行させるため， $\text{Pd}(\text{OTf})_2$ と $\text{Ag}(\text{OTf})$ を過剰に加えていることがわかった．これらが最大限溶液中に残るとすると $\text{Pd}(\text{OTf})_2 : 1.2\text{mM}$ ， $\text{Ag}(\text{OTf}) : 1.7\text{mM}$ が余剰物質として存在することとなる．これらが実験結果に及ぼす影響について考察したい．

(a) 透過率の変化

実験結果の散乱関数 I_{exp} は、データ処理の過程において式(2.2)のような透過率補正が行われている。

$$I_{exp} = \frac{I_{sol}}{T_{sol}} - \frac{I_{buf}}{T_{buf}} \quad (2.2)$$

I_{sol} , I_{buf} は溶液，溶媒それぞれの散乱強度であり， T_{sol} , T_{buf} は溶液，溶媒それぞれの透過率である．透過率が悪化することで補正後のデータは大きく見積もられるため，式(2.3)のように溶液の透過率から余剰物質の透過率 T_{sol} を排除したもので再補正を行う必要がある。

$$I_{exp} = \frac{I_{sol}}{T_{sol}/T_{sur}} - \frac{I_{buf}}{T_{buf}} \quad (2.3)$$

試料の厚み(3mm)と X 線の波長(1.0Å)から $\text{Pd}(\text{OTf})_2$ と $\text{Ag}(\text{OTf})$ それぞれの透過率を求める[7]と，

• $\text{Pd}(\text{OTf})_2 - 1.2\text{mM}$: 0.997

• $\text{Ag}(\text{OTf}) - 1.7\text{mM}$: 0.994

となり， T_{sur} はこれらの積算値 0.991 となる．したがって，再補正された実験結果の散乱強度は元のものよりも小さくなる．

(b) 余剰物質による散乱

溶液中に余剰物質が存在するとき，余剰物質同士の相関による散乱が発生する．実験結果にはその散乱も含まれているため， $\text{Pd}(\text{OTf})_2$, $\text{Ag}(\text{OTf})$, の散乱長から余剰物質同士の相関による散乱を求め，補正として実験結果から差し引く必要がある．

(a), (b)の補正により余剰物質による影響を排除した実験結果と計算結果の比較を図4に示す．第二ピーク近傍 ($Q = 0.3 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) において実験結果の散乱強度は減少し，計算結果とよく一致している．

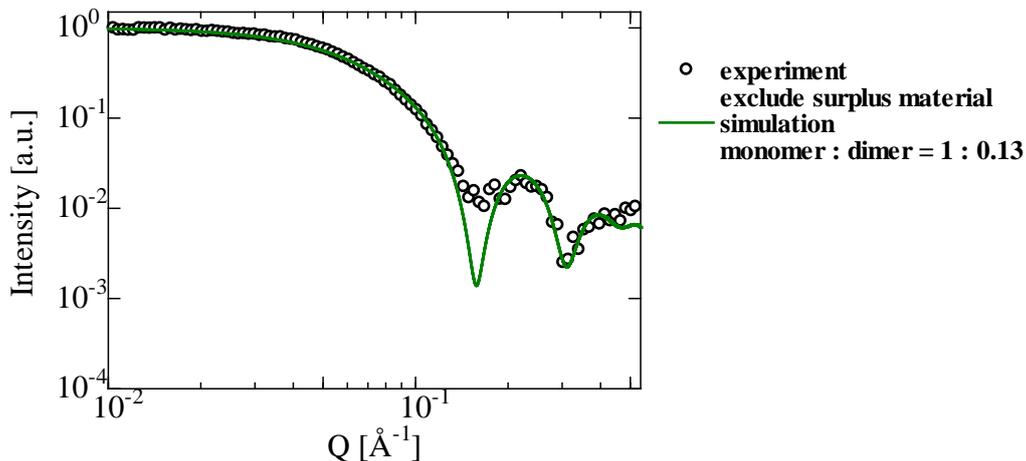


図4. 実験結果と計算結果（二量体，余剰物質を考慮）の比較．

3. まとめ

今回、小角散乱法を用いてはじめて大型籠状物質 $M_{24}L_{48}$ の水溶液中での構造解析を行った。その結果、 $M_{24}L_{48}$ は試料生成直後でも溶液中で多量体を形成しており、[単量体] : [二量体] = 1 : 0.13 の存在比を持つことが判明した。また、溶媒中の残留余剰物質の影響も考慮することで、散乱関数を全ての測定領域において実験結果をよく再現する構造モデルを構築することができた。今後この手法を用いることにより、多岐にわたる大型籠状物質の水溶液中での構造の解明が可能になると期待される。

4. 参考文献

- [1] Shape of alpha-crystallin analyzed by small-angle neutron scattering: *Journal of Applied Crystallography*, vol.40 (2007) 200-204, M.Sugiyama, N.Fujii, Y.Morimoto, T.Otomo, S.Takata, M.Misawa, M.Annaka, T.Sato, S.Kurabayashi, K.Ito, K.Mori and T.Fukunaga.
- [2] SANS simulation of aggregated protein in aqueous solution: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol.600 (2009) 272-274, M.Sugiyama, K.Hamda, K.Kato, E.Kurimoto, K.Okamoto, Y.Morimoto, S.Ikeda, S.Naoto, M.Furusaka, K.Itoh, K.Mori and T.Fukunaga.
- [3] "Self-Assembly of $M_{24}L_{48}$ Polyhedra Based on Empirical Prediction"
J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, and M. Fujita
Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 3161–3163. [10.1002/anie.201108731]
- [4] "Self-Assembled $M_{24}L_{48}$ Polyhedra and Their Sharp Structural Switch upon Subtle Ligand Variation"
Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, and M. Fujita
Science 2010, 328, 1144-1147. [10.1126/science.1188605]
- [5] "Protein encapsulation within synthetic molecular hosts"
D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato, and M. Fujita
Nature Commun. 2012, 3, 1093. [10.1038/ncomms2093] *Nature Commun.* 2012, 3, 1093.
- [6] "Viral-Capsid-Type Vesicle-Like Structures Assembled from $M_{12}L_{24}$ Metal–Organic Hybrid Nanocages"
D. Li, W. Zhou, K. Landskron, S. Sato, C. J. Kiely, M. Fujita, and T. Liu
Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5182–5187. [10.1002/anie.201007829]
- [7] CXRO X-Ray Interactions With Matter (http://henke.lbl.gov/optical_constants/)

Structural Investigation of $M_{24}L_{48}$ Complex in an Aqueous Solution by Small-Angle Neutron Scattering Simulation
Yutaro Ueki, Sota Sato, Makoto Fujita, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato and Masaaki Sugiyama
ueki@kyoto-u.ac.jp

(P10) 超伝導線安定化材の極低温での中性子照射試験

(高エネ研、阪大理¹、京大原子炉²) ○吉田誠、中本建志、荻津透、菅野未知央、飯尾雅実、佐々木憲一、槇田康博、西口創、三原智、吉村浩司、青木正治¹、板橋隆久¹、久野良孝¹、佐藤朗¹、栗山靖敏²、宮田清美²、森義治²、秦斌²、佐藤紘一²、徐虬²、義家敏正²

1. 超伝導磁石の放射線耐性

近年の加速器の大強度化、高エネルギー化に伴い、加速器や実験装置に用いる超伝導磁石も非常に高い放射線環境下で運転されることが要求されている。CERN 研究所の LHC 加速器のアップグレード計画¹⁾や、J-PARC に提案されているミュオン電子転換過程探索実験 COMET²⁾では $10^{21} \sim 10^{22}$ n/m² の中性子に超伝導磁石がさらされると予想されており、超伝導線や伝熱材、絶縁材、構造材料などといった超伝導磁石を構成する材料の劣化が磁石の安定性、寿命に影響する。本研究は耐放射線超伝導磁石を開発することを目的としており、上記の高エネルギー物理学実験装置のみならず、原子炉駆動用加速器等を超伝導磁石を使って大強度化するためにも重要な知見を与える。

NbTi 等の代表的な超伝導体は 10^{22} n/m² 程度の中性子照射量までは超伝導性能を保つ事が知られている^{4,5)}。一方、超伝導線材には銅やアルミを安定化材として付加しており、超伝導磁石を安定に運転するためには、安定化材の放射線による劣化を評価しておく必要がある。安定化材には良好な電気伝導度と熱伝導度を持つことが要求されるが、放射線照射によって格子欠陥、転位が生じることで劣化する。特に超伝導磁石の運転温度である極低温環境ではこれら欠陥が蓄積し、不安定性やクエンチ時の故障につながる恐れがある。銅やアルミなどの純金属については、極低温において原子炉などの中性子を使って電気伝導度の劣化や、常温までの昇温途中の回復過程について過去に良く調べられている^{6,7)}。ここでは、超伝導線の安定化材として用いられている加工歪みを残したアルミ合金と、超伝導線に使われている無酸素銅のサンプルについて、極低温での中性子照射量と電気伝導度の関係を測定した 2011 年度および 2012 年度の試験結果について報告する。アルミは室温でアニールすることにより放射線損傷による抵抗劣化が 100%回復するのに対し、銅は 90%程度までしか回復しない事が予想されている。これを確認するため、2012 年には 2011 年に引き続き同じ試料を再度照射試験した。2010 年度の照射試験については文献 10) に報告されている。

2. アルミ安定化超伝導線

COMET 実験 (J-PARC E21) では、超伝導ソレノイド磁石の中心に陽子標的を配置し、大強度ミュオンビームを生成する計画である³⁾。陽子標的からの強烈な放射線から超伝導コイルを守るためコイル内側にシールドを挿入するが、それでも透過してくる中性子量は、実験終了までに 10^{21} n/m² に達すると予想されている。そこで、特に放射線の厳しい領域のコイルには、核発熱を抑えるためにアルミ安定化超伝導線を用いる。アルミ安定化超伝導線は通常の銅安定化線に比べて、軽量で低温での残留抵抗が小さく、さらに高純度アルミに添加剤を加え、冷間加工を施すことで、高強度化できる。このような利点を持つアルミ安定化超伝導線は、すでに CERN 研究所 ATLAS 実験の検出器ソレノイド磁石⁸⁾をはじめ、高エネルギー物理実験等で実用されている。

3. 照射試料

2011 年度および 2012 年度の照射試験では、5N 純アルミにイットリウムを 0.2% 添加して高強度化したアルミ安定化材、および超伝導線に使われる無酸素銅の電気抵抗の劣化を測定した。アルミ試料は、超伝導線の試作品から切り出した (図 1)。冷間加工による歪を保存するためワイヤー放電加工によって断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 、長さ約 70 mm に成型し、銅スリーブにてリード線を圧着した。試料の両端には電流導入用リード線を圧着、電圧測定用リード線を 45 mm 間隔で圧着し、4 端子法により電気抵抗を測定した。また、超伝導線に使われる無酸素銅のサンプル (線径 1mm) を日立電線より入手し、熱処理後に長さ 60mm (電圧端子間距離 35mm) に加工した (図 1)。

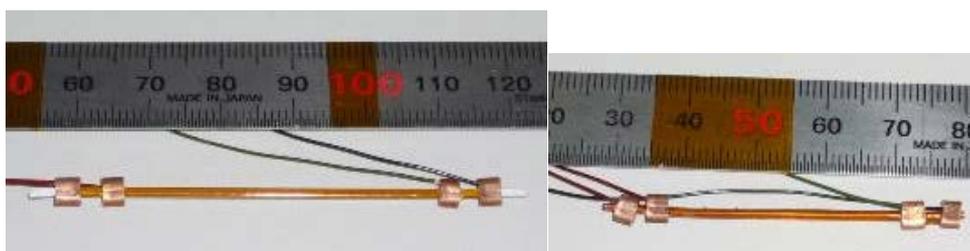


FIGURE 1. (Left) The aluminum sample cut from the aluminum stabilized superconductor attached with a voltage sense wire. (Right) Copper sample for superconductor matrix provided by Hitachi Cable Ltd.

4. 低温照射施設

中性子源には京都大学原子炉実験所の研究炉 (KUR) を用いた。超伝導磁石の運転温度付近の低温で中性子を照射するため、KUR の E-4 水平照射孔に設置された低温照射施設 (LTL)⁹⁾ を利用した。試料と共に照射した Ni 片の放射化量測定によると、熱出力 1 MW で原子炉を運転したときの高速中性子束は $1.4 \times 10^{15} \text{ n/m}^2/\text{sec}$ である。

5. 結果

2011 年 11 月の試験結果を図 2 に示す。10K に冷却後、KUR を熱出力 1MW で 52 時間連続運転し、低温環境下での中性子照射による抵抗増加をその場測定した。このとき得られた高速中性子フルエンスは $2.6 \times 10^{20} \text{ n/m}^2$ である。運転開始直後に温度が 10K から 12K に上昇したが、その後、金鉄熱電対で測定した温度はおおよそ安定して 12K-13K であった。CERNOX 抵抗温度計は照射中徐々にドリフトし、最終的に 15K を指したが、これは中性子照射の影響と思われる。アルミ材については、 10^{20} n/m^2 あたり $0.027 \text{ n}\Omega\text{m}$ の抵抗率増加を観測した。銅試料については、2.6 マイクロオームから 3.7 マイクロオームに抵抗が増加し、 10^{20} n/m^2 あたりの抵抗率の増加は $0.009 \text{ n}\Omega\text{m}$ であった。試料抵抗は照射時間と共に上昇することが観測され、 10^{20} n/m^2 以下の低い線量から照射損傷が線形的に現れる事が分かった。

2012 年 11 月には、同じ試料を再度 LTL にて照射した。原子炉運転前に試料を冷却したところ、最低到達温度は 2011 年に比べて若干高く 13K であった。このとき、アルミの残留抵抗は 2011 年の照射前の値とほぼ一致したが、銅については、若干高い抵抗値を示した。2011 年は 10K で 2.6 マイクロオームだったが、一旦室温で保管した後、2012 年の冷却した際には 13K で 2.8 マイクロオームの残留抵抗を測定した。測定の系統誤差の可能性もあるが、2011 年照射によって受けた損傷が 10%-20% 残っていた可能

性が高い。2012年の照射試験の結果を図3に示す。最低到達温度は若干高く13Kであったが、試料の抵抗増加量などはおおむね2011年の結果と一致した。

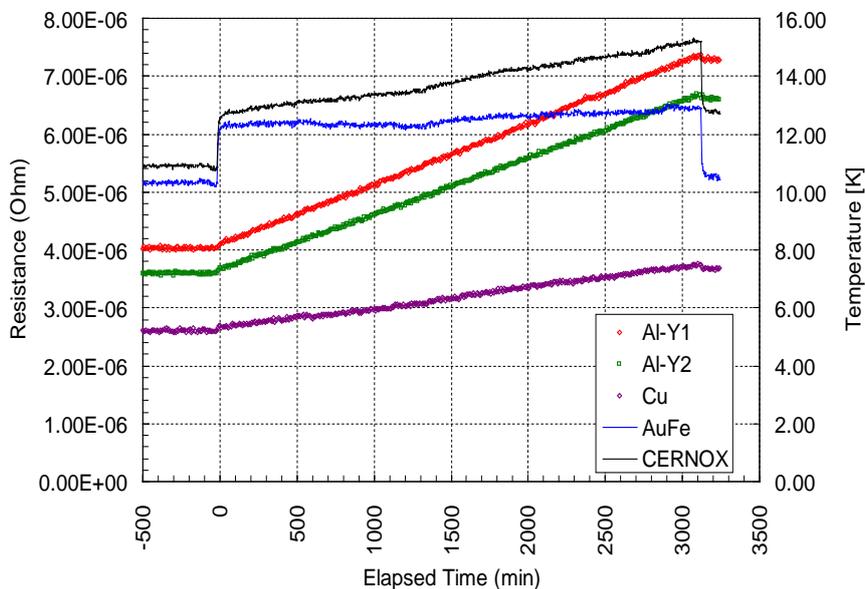


FIGURE 2. Measured resistance changes during neutron exposure by KUR as a function of exposure time. The origin of time is set at the reactor activation. Red and green lines indicate the resistance of Y-doped aluminum samples. Purple line indicates resistance of the copper sample. Blue and black lines are temperature readouts of the AuFe thermocouple and the CERNOX sensor, respectively.

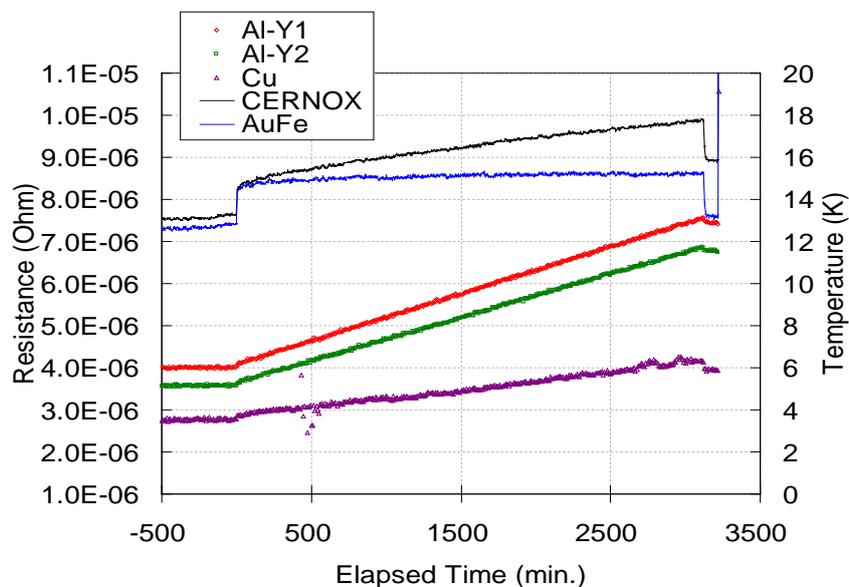


FIGURE 3. Measured resistance changes during neutron exposure in 2012.

6. 結論

超伝導線の安定化材に使われるアルミおよび銅について、2011年と2012年の2回、同じ試料の照射試験を行った。2回目の照射前の残留抵抗を測定することで、銅の放射線損傷は室温では完全には回復しない可能性が示された。繰り返し照射の効果については、2011年とほぼ同じ傾向の結果となった。

7. 謝辞

本研究は、京都大学原子炉実験書の共同利用研究として実施され、原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブにより実施する「京大炉（KUR）及びホットラボの利用高度化に関する研究」、科学技術振興機構の産学イノベーション加速事業【戦略的イノベーション創出推進】、強磁場磁石 R&D における CERN-KEK 協力事業、日米協力事業、科研費（23740219）の支援を受けた。

参考文献

- 1) F. Gianotti *et al.*, *Eur. Phys. J. C* **39**, pp. 293-333 (2005).
- 2) COMET (J-PARC E21) Collaboration, Conceptual Design Report (2009).
- 3) M. Yoshida *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Super.* **21**, pp. 1730-1733 (2011).
- 4) H. W. Weber, *J. Nucl. Mater.*, **108&109**, pp. 572-584 (1982).
- 5) H. W. Weber, *Adv. Cryo. Eng.*, **32**, pp. 853-864 (1986).
- 6) M. Nakagawa, K. Boning, P. Rosner, and G. Vogl, *Phys. Rev. B* **16**, pp. 5285-5302 (1977).
- 7) J. A. Horak and T. H. Blewitt, *J. Nucl. Mater.* **49**, pp. 161-180 (1973/74).
- 8) A. Yamamoto *et al.*, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. A* **584** pp. 53-74 (2008).
- 9) M. Okada *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **463**, pp. 213-219 (2001).
- 10) M. Yoshida *et al.*, *AIP Conf. Proc.* 1435 (2011) 167-173

Neutron Irradiation Tests of Superconductor Stabilizer Materials at Low Temperature

Makoto Yoshida, Tatsushi Nakamoto, Toru Ogitsu, Michinaka Sugano, Masami Iio, Ken-ichi Sasaki, Yasuhiro Makida, Hajime Nishiguchi, Satoshi Mihara, Koji Yoshimura, Masaharu Aoki, Takahisa Itahashi, Yoshitaka Kuno, Akira Sato, Yasutoshi Kuriyama, Kiyomi Miyata, Yoshiharu Mori, Bin Qin, Koichi Sato, Qiu Xu and Toshimasa Yoshiie

makoto.yoshida@kek.jp

(P11) トリウム水酸化物溶解度に及ぼす加熱の影響

(京大院工、京大原子炉¹⁾) ○小林大志、佐々木隆之、藤井俊行¹⁾、山名元¹⁾、森山裕丈¹⁾

1. はじめに

現在進められている放射性廃棄物処分の安全評価の信頼性向上には、廃棄物に含まれる放射性核種の地下水における移行挙動を定量的に把握、予測することが不可欠である。特に、高レベル放射性廃棄物や TRU 廃棄物には、半減期が数万年から数百万年に及ぶアクチニド核種が含まれており、超長期に及ぶ核種移行挙動の評価を行う必要がある。地下の還元雰囲気中ではアクチニド元素は4価イオンとして振舞い、水溶液中では、強い加水分解反応によりアモルファス水酸化物として沈殿し、中性 pH での溶解度は極めて低いとされる^{1,2)}。しかし、4価アクチニドは、加水分解により、微小なコロイド種を形成する可能性があることが報告されており³⁾、このような場合、‘見かけの溶解度’の上昇やコロイド状態による移行促進などが懸念される。長期安全評価では、アモルファス水酸化物やコロイド種を含む4価アクチニドの溶解度について、特に、熱力学的安定性の観点から考察を行う必要がある。

既報では、4価イオンであるトリウムおよびジルコニウムについて、常温で溶解度試験を行い、溶解度制限固相としてのアモルファス水酸化物や nm サイズのコロイド種が、かなり安定に存在しうることを明らかにした^{4,5)}。これらの固相および化学種の熱力学的安定性について、さらに検討するためには、異なる温度条件下での溶解度を明らかにする必要があるが、これまでほとんど知見が得られていないのが現状である。そこで、本研究では、まず、固相状態に及ぼす温度影響について考察するため、4価トリウム水酸化物の溶解度試料を90℃条件下で一定期間、静置した。所定期間後、25℃に冷却し、限外フィルターろ過した後、Thの溶解度測定および固相のXRD分析を行った。溶解度を解析することで溶解度積を求め、固相変化との関連性について考察した。

2. 実験

試料溶液調製は過飽和法により行った。Th過塩素酸母溶液を希釈し、Th濃度を0.001 mol/dm³ (M) に調整し、ポリプロピレン製のサンプルチューブに入れた。それぞれのサンプルチューブに、所定量の水酸化ナトリウム溶液およびNaClO₄溶液を加えることで、試料溶液のpH (pH=1-8) およびイオン強度 (I=0.1, 0.5 および 2.0) を調整した。調製した試料溶液を90℃に設定した恒温器内に静置し、所定の期間加熱した。恒温器から取り出した後、25℃に自然冷却し、試料の水素イオン濃度 (pHc) を測定した。上澄み液を限外ろ過し (Millipore 3k - 100k Da NMWL)、ろ液を硝酸で希釈、ICP-MS (HP4500, Hewlett Packard) により Th 濃度を定量した。固相試料については、同様の方法で調製、加熱した。25℃に冷却した後、試料溶液のpHcを測定し、遠心沈降によって固相を分離し乾燥させ、XRD (RINT2000, RIGAKU) により分析した。

3. 結果と考察

3.1 90°C加熱後の Th 溶解度

図 1 に各イオン強度における 90°C加熱後の Th 溶解度 (3kDa フィルターろ過) を示す。また、25°Cにおけるアモルファス水酸化物 ($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$) および結晶性酸化物 ($\text{ThO}_2(\text{cr})$) の溶解度を併せて図 1 に示す⁵⁾。加熱時間の増加とともに Th 溶解度は減少しており、2 から 3 週間の加熱後の溶解度は、25°Cで静置したアモルファス水酸化物の値に比して数桁程度低い値となった。初期のアモルファス水酸化物固相が加熱によって変化することで、溶解度制限固相が変化したと考えられる。また、イオン強度の違いによる溶解度への顕著な影響はほとんど見られていない。図 1 に、Rai らによる Th 溶解度実験の結果⁶⁾を示す。Rai らは、Th アモルファス水酸化物の溶解度試料を 90°Cで加熱し、さらに、90°C下において pHc および Th 溶解度を測定した。ただし、Rai らの実験では、加熱期間が 76 日間と、本実験結果と比較して長期であり、固相の XRD スペクトルからも固相の結晶化がかなり進行している可能性が示された⁶⁾。

図 2 に異なる孔径のフィルターを用いてろ過した後の溶解度を示す。3~100 kDa のフィルターろ過後の溶解度はほぼ同じ値を示しており、90°C加熱後の溶液中には nm サイズのコロイド種がほとんど存在していないことを示唆している。

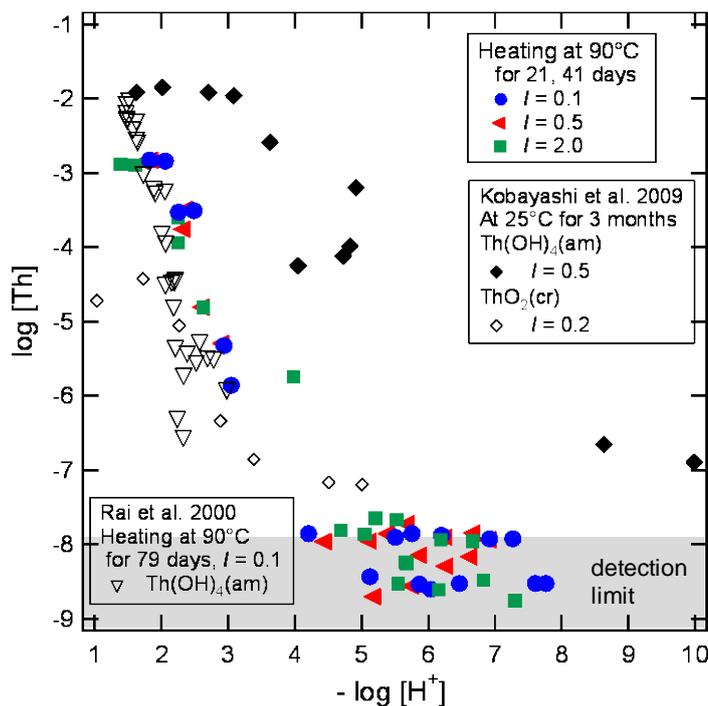


図 1 90°C加熱・冷却後の 3kDa フィルターろ過した Th 溶解度

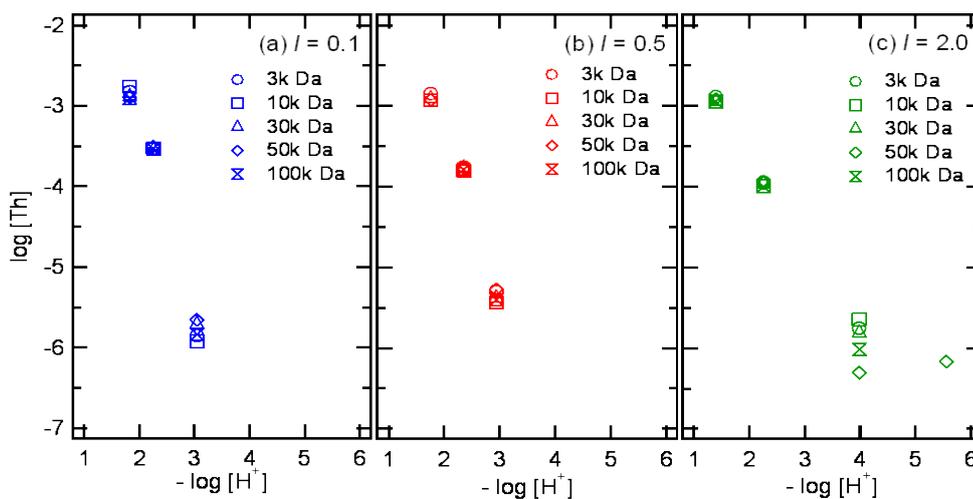


図 2 90°C加熱・冷却後の 3~100kDa フィルターろ過後の Th 溶解度

図3に90°C加熱後の固相のXRDスペクトルを初期のアモルファス沈殿 (Th(OH)₄(am)) および結晶性の酸化物 (ThO₂(cr)) とともに示す。I=0.5における39日間加熱後の固相には、ThO₂(cr)に相当するピークが表れており、初期アモルファス固相の結晶化が進行したことが示唆されている。しかし、ThO₂(cr)のピークと比較すると、39日間加熱後の固相のピークはかなりブロードであり、完全には結晶化していない可能性が考えられる。また、3日間の加熱後では、結晶化はほとんど進行していない。さらに、I = 0.1 および2.0では、7日間加熱後の固相のスペクトルを示す。I = 0.1の7日後では、ThO₂(cr)に相当するブロードなピークが見えている一方、I=2.0では、ThO₂(cr)に相当するピークのみならず、いくつかの鋭いピーク(2θ = 32, 35, 37.5および52°)が表れており、これらのピークはNaThO₃(s)のピークとして報告されているピーク⁷⁾と一致する。高イオン強度条件下では、アモルファス水酸化物が結晶化した酸化物だけでなくTh-Na塩の混合物が生成している可能性が考えられる。

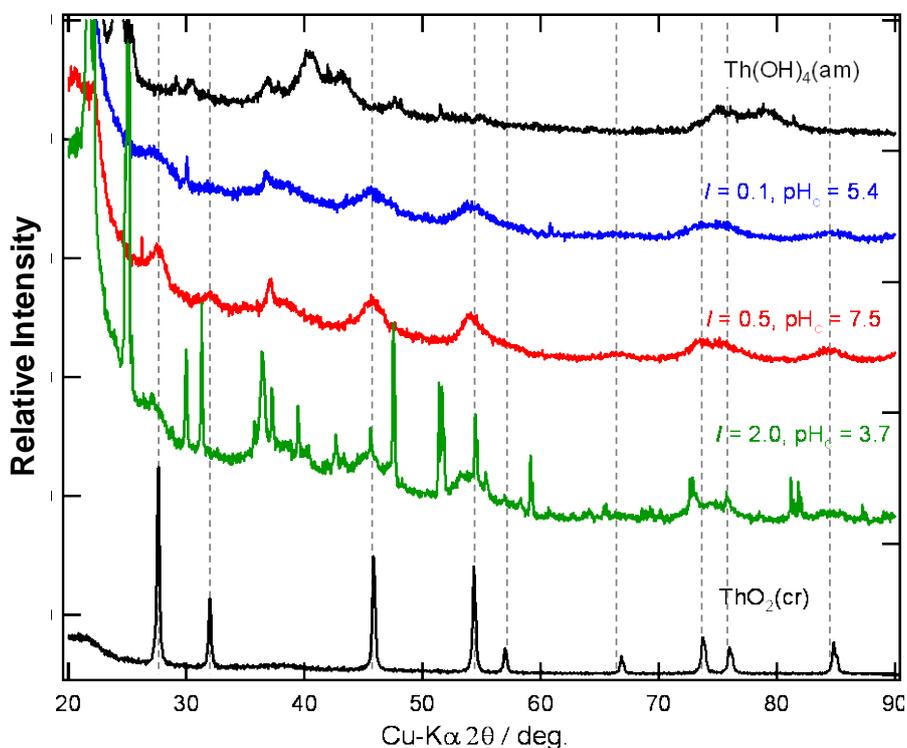


図3 90°C加熱後の固相の XRD スペクトル

3.2 Th 溶解度の解析と溶解度積の算出

固相の XRD 分析から、90°Cで加熱することにより、初期のアモルファス水酸化物の結晶化が進んでいることが示唆された。XRD スペクトルから、生成した固相は、結晶性酸化物 (ThO₂(cr)) と異なると考えられ、本研究では、生成した固相を新たに ThO₂(s,90)と仮定する。



$$K_{\text{sp},90} = [\text{Th}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad (2)$$

異なる孔径のフィルターろ過による溶解度測定の結果から、90°C加熱した場合は、25°Cで静置した場合⁵⁾と異なり、液相中には nm サイズのコロイド種はほとんど存在していないと考えられたため、Th 溶解度 ([Th]_{tot}) は加水分解種の濃度和として下式で表される。

$$\begin{aligned}
 [\text{Th}]_{\text{tot}} &= [\text{Th}^{4+}] (1 + \beta_{1,1}[\text{OH}^-] + \beta_{1,2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{1,4}[\text{OH}^-]^4) \\
 &= \frac{K_{\text{sp},90}}{[\text{OH}^-]^4} (1 + \beta_{1,1}[\text{OH}^-] + \beta_{1,2}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,3}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{1,4}[\text{OH}^-]^4), \quad (3)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\beta_{1,n}$ ($n = 1-4$) はそれぞれの加水分解定数を表す。図 1 で得られた Th 溶解度データに対して、式(3)を用いた最小二乗法による解析を行い、固相の溶解度積求めた。加水分解定数は文献値の値⁸⁾を用い、イオン強度は SIT 法¹⁾により補正し、イオン相互作用係数は 0.67, 0.45, 0.3 および 0.15⁹⁾を使用した。得られた溶解度積の値および解析に使用した加水分解定数の値を表 1 に示す。本研究では、90°C加熱後、25°Cに冷却して溶解度測定を行ったため、用いた熱力学定数および得られた値は、25°Cでの値である。

表 1 トリウム水酸化物・酸化物の溶解度積および加水分解定数 ($I = 0$)

Species		After heating at 90°C	Kept at room temperature
Th(OH) ₄ (am)	log K_{sp}°		-48.0 ⁵⁾
ThO ₂ (90,s)	log $K_{\text{sp},90}^{\circ}$	-51.4±0.2	
ThO ₂ (cr)	log K_{sp}°		-54.2 ¹⁰⁾
ThOH ³⁺	log $\beta_{1,1}^{\circ}$		12.2 ⁸⁾
Th(OH) ₂ ²⁺	log $\beta_{1,2}^{\circ}$		23.0 ⁸⁾
Th(OH) ₃ ⁺	log $\beta_{1,3}^{\circ}$		23.7 ⁸⁾
Th(OH) ₄ (aq)	log $\beta_{1,4}^{\circ}$		39.1 ⁸⁾

図 4 に Th 水酸化物および酸化物の溶解度積を固相の粒子サイズの関数として整理した図¹⁰⁾を示す。Schindler らは、固相の粒子サイズが非常に小さい場合、溶解度積の値が粒子のサイズに反比例して増加することを提案した¹¹⁾。これは、固相の粒子サイズが小さい場合、単位モル辺りの表面積が大きくなり、モルギブスエネルギーが異なることに起因する。本実験で得られた 90°C加熱後に生成した固相の溶解度積は log $K_{\text{sp},90}^{\circ} = -51.4$ であり、Th(OH)₄(am)と ThO₂(microcryst.)の溶解度積として報告されている値の中間の値となった。今後、固相の粒子サイズを調べ、加熱による固相変化について溶解度積と粒子サイズの関連性について検討を進める。

4. 結論

本研究では、地層処分安全評価の長期評価に資するため、アモルファス水酸化物やコロイド種を含む

4 価アクチニドの溶解度について、溶存種および固相の熱力学的安定性の観点から考察を行った。90°C加熱条件下で Th 溶解度試験を行い、25°Cに冷却した後、溶解度を測定した。90°Cで加熱することにより、初期のアモルファス水酸化物固相の結晶化が進行し、溶解度が大幅に低下することを確認した。また、90°C加熱後では、溶解度に及ぼすコロイド種の寄与が少ないことを見出した。加熱後の溶解度制限固相を新たに設定し、溶解度積を求めた。得られた溶解度積の系統性について考察を進めるため、今後、固相の粒子サイズに着目する必要がある。

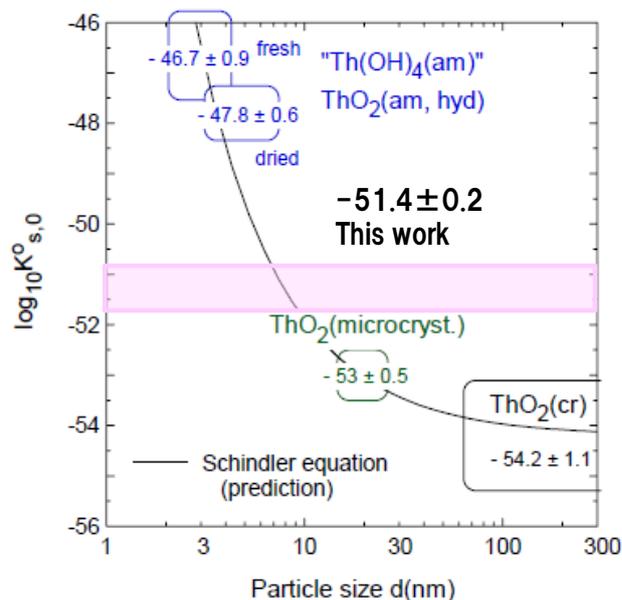


図 4¹⁰⁾ 90°C加熱後の固相の XRD スペクトル

参考文献

- 1) Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D., Rand, M.: *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, In: *Chemical Thermodynamics* (Eds.: F. J. Mompean et al.) Vol. 5. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003).
- 2) Brown, P., Curti, E., Grambow, B., Ekberg, C.: *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, In: *Chemical Thermodynamics* (Eds.: F. J. Mompean et al.) Vol. 8. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2005). C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York (1976).
- 3) Cho, H., Walther, C., Roche, J., Neck, V., Denecke, M. A., Dardenne, K., Fanghänel, Th., *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 28 (2005).
- 4) Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Moriyama, H., *Radiochim. Acta* **94**, 489 (2006).
- 5) Kobayashi, T., Sasaki, T., Takagi, I., Moriyama, H., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **46**, 1085 (2009).
- 6) Rai, D., Moore, D., Oakes, C., Yui, M., *Radiochim. Acta* **88**, 297 (2000).
- 7) Hagenmuller, P., Devalette J. C., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1581 (1966).
- 8) Sasaki, T., Takaoka, Y., Kobayashi, T., Fujii, T., Takagi, I., Moriyama, H., *Radiochim. Acta*, **96**, 79 (2008).
- 9) Neck, V., Kim, J. I., *Radiochim. Acta*, **88**, 815 (2000).
- 10) Rand, M., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Rai, D. *Chemical Thermodynamics of Thorium*, In: *Chemical Thermodynamics* (Eds.: F. J. Mompean et al.) Vol. 11. Elsevier, Amsterdam (2009).
- 11) Schindler, P., *Adv. Chem. Ser.* **67**, 196-221 (1967).

The Effect of Heating on the Solubility of Thorium Hydroxide

Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama

kobayashi@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P12) 中性子照射による金属材料中の炭素 14 の生成とその溶出挙動

(京大工、京大原子炉¹⁾) ○伊達海斗、佐々木隆之、高木郁二、秋吉優史、小林大志、藤井俊行¹⁾、奥村良¹⁾、福谷哲¹⁾、森山裕丈¹⁾、山名元¹⁾

1. はじめに

軽水炉等で発生する低レベル放射性廃棄物はそれらの特性に応じて4つのグループに分類されており、それぞれの特性に適した処分方法が求められている。しかし、グループ 2 に分類されているハル・エンドピースとよばれる燃料被覆管のせん断片や燃料集合体末端部に関してはその特性について未だ十分な知見が得られておらず、具体的な処分方法や処分深度の検討が進められている段階である。特に、ハル・エンドピース廃棄物中に含まれる放射性核種の一つである炭素 14 は、半減期が 5730 年と比較的長く、廃棄物中のインベントリが高いことに加え、廃棄体から主に有機物として放出され、各種バリア材への収着性が低いと考えられており、低レベル廃棄物地層処分の安全評価における重要核種とされている[1]。このような背景のもと、グループ 2 に分類される廃棄物の処理に関する安全評価の信頼性向上のために、廃棄体からの炭素 14 浸出速度や放出される炭素 14 のより詳細な化学種の同定、各種バリア材への収着挙動の評価など、炭素 14 が環境へ与える影響を総合的に評価することが求められている。

本研究では、ハル・エンドピース廃棄物の模擬材料として炭素 14 を含む金属粉末材料を数種類作成し、浸漬実験を行うことで、廃棄体から放出される炭素 14 の放出速度や化学形態に関する知見を得ることを目的とし、炭素 14 を含む金属粉末材料の調整とその分析を行った。

2. 実験

炭素 14 は窒素 14 と中性子との核反応により生成される。そこで、炭素 14 を含む金属粉末試料を作製するため、金属粉末を密閉窒素雰囲気中で 973K~1023K で保持することにより試料中に窒素を吸蔵させ、京都大学研究用原子炉(KUR)において中性子照射を行った。実験に使用した金属粉末試料は、ジルコニウム合金製の使用済み燃料被覆管を模擬したジルコニウム粉末(レアメタリック社製; 99.9%)及び Zry-4 粉末(ニラコ社製; 研削により粉末試料を調整)、及びステンレス製のエンドピースを模擬した SUS316L 粉末(ニラコ社製)である。温度上昇に伴って窒素がジルコニウム粉末中に吸蔵していく様子を Fig.1 に示す。また、ジルコニウム粉末及び Zry-4 粉末については、酸化膜付き使用済み燃料被覆管を模擬するために、窒素を吸蔵させた後大気中加熱を行うことで酸化膜付きの金属粉末試料を作製した。調整した試料の同定を行うため、走査型電子顕微鏡(SEM)及び X 線回折法(XRD)による分析を行った。

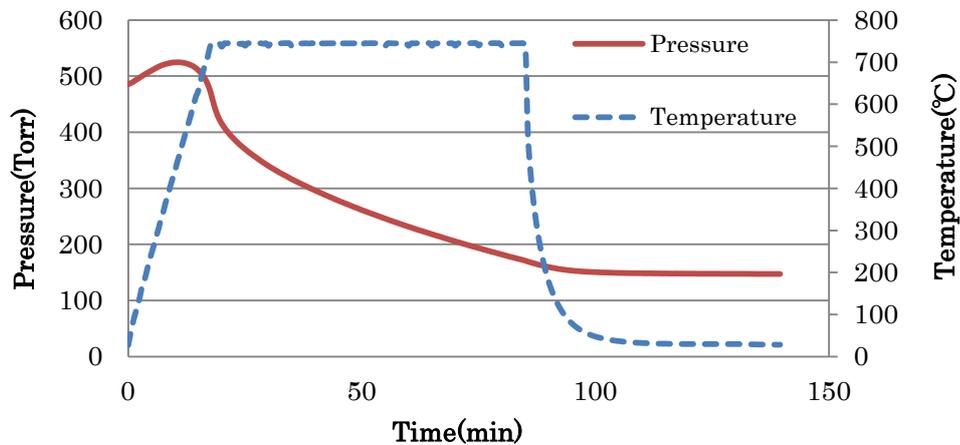


Fig.1 温度上昇に伴うジルコニウム粉末への窒素吸蔵の様子

3. 結果と考察

3.1 試料作製実験

窒素吸蔵試験と酸化処理試験の条件及び結果を Table.1 と Table.2 にそれぞれ示す。吸蔵された窒素及び酸素の量は、加熱前後での系内の圧力差を測定することにより算出した。これらの試料を京都大学研究用原子炉（KUR）の中性子照射設備である水圧輸送管にて 5MW 運転時（熱中性子束… $8.2 \times 10^{13} [\text{n/cm}^2/\text{s}]$ ）で 3 時間中性子照射を行った。この中性子照射により試料中に生成された炭素 14 の密度を Table.3 に示す。全ての試料で 1g あたり数 kBq の炭素 14 を導入できたと考えられる。

Table.1 窒素吸蔵試験の加熱温度と窒素吸蔵量

Samples	Zirconium Powder	Zry-4 Powder	SUS316L Powder
Heating Temperature[°C]	750	720	750
Nitrogen Weight Percent [%]	1.7	0.7	0.6
Nitrogen Atomic Percent [%]	10.4	4.7	3.8

Table.2 酸化処理試験の加熱温度と酸素吸蔵量

Samples	Zirconium Powder	Zry-4 Powder
Heating Temperature[°C]	300	400
Oxygen Weight Percent [%]	7.8	3.9

Table.3 中性子照射により試料中に生成された炭素 14 の密度

samples	Zirconium Powder		Zry-4 Powder		SUS316L Powder
	oxide		oxide		
C-14 density [kBq/g]	5.1	4.7	2	1.9	1.5

3.2 作製試料の SEM 観察

Fig.2～4 に作製した中性子照射前の試料の SEM 画像を示す。各粉末試料の粒径について調べたところ、その粒径分布は、ジルコニウム粉末は 1～10 μm 、Zry-4 粉末は 100～200 μm 、SUS316L 粉末は 10～50 μm であることが分かった。また、ジルコニウム粉末及び Zry-4 粉末については、窒素吸蔵前後で試料の表面状態に差異は見られなかったが、酸素を吸蔵させた試料では表面にクラックが生じているのが観察された(Fig.2,3)。これは、試料表面に酸化膜が形成されたことに起因すると考えられる。また、SUS316L 粉末では窒素を吸蔵させた試料の表面に斑点が生じているのが観察され(Fig.4)、窒素吸蔵による窒化物析出の可能性が考えられた。

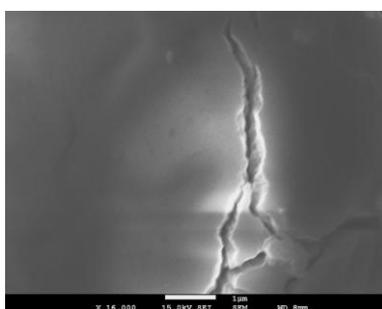


Fig.2 酸素吸蔵後のジルコニウム粉末の SEM 画像

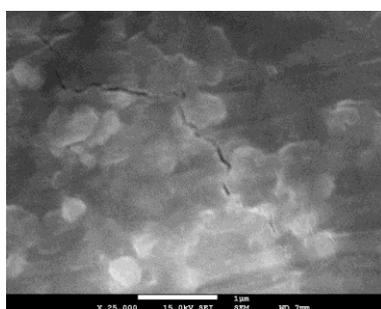


Fig.3 酸素吸蔵後の Zry-4 粉末の SEM 画像



Fig.4 窒素吸蔵後の SUS316L 粉末の SEM 画像

3.3 X線回折法(XRD)による分析

各試料の X 線回折パターンを Fig.5-7 に示す。ジルコニウム及び Zry-4 では、窒素を吸蔵させることにより回折ピークが低角側へシフトし、窒化ジルコニウムに相当するピークの生成は確認されなかったことから、ジルコニウム及び Zry-4 へ吸蔵された窒素原子は固溶状態で存在していると考えられる。また、酸素を吸蔵させたジルコニウム及び Zry-4 では酸化ジルコニウムのもと思われる回折ピークが見られた。一方、SUS316L では窒素の固溶による回折ピークのシフトは見られず、XRD の結果から SUS316L 中に含まれる窒素の存在状態を確認することはできなかった。

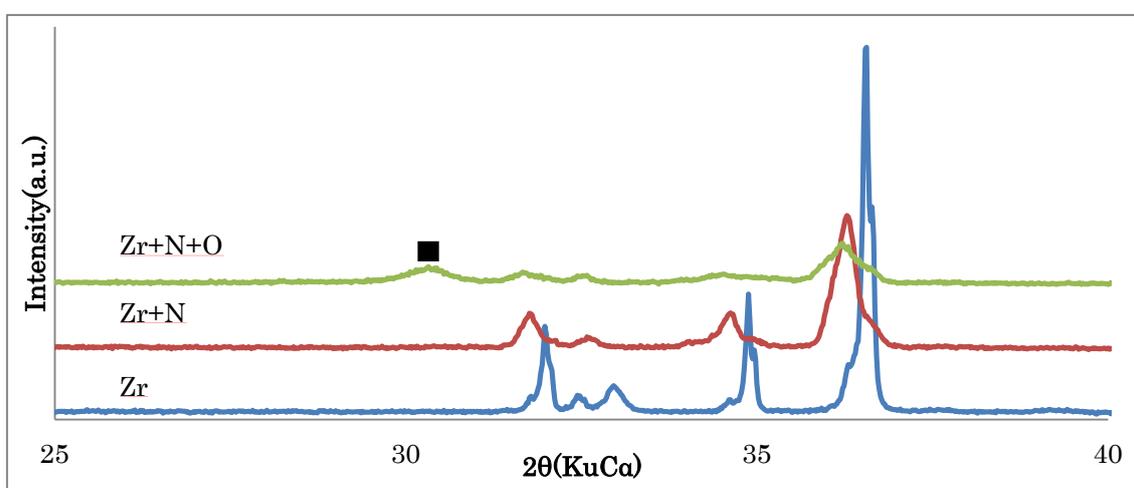


Fig.5 ジルコニウム粉末各試料の X 線回折パターン [Zr : ジルコニウム粉末 ; Zr+N : 窒素を吸蔵させたジルコニウム粉末 ; Zr+N+O : 窒素を吸蔵させた後、酸素を吸蔵させたジルコニウム粉末 ; ■ : $ZrO_2(111)$ [2]]

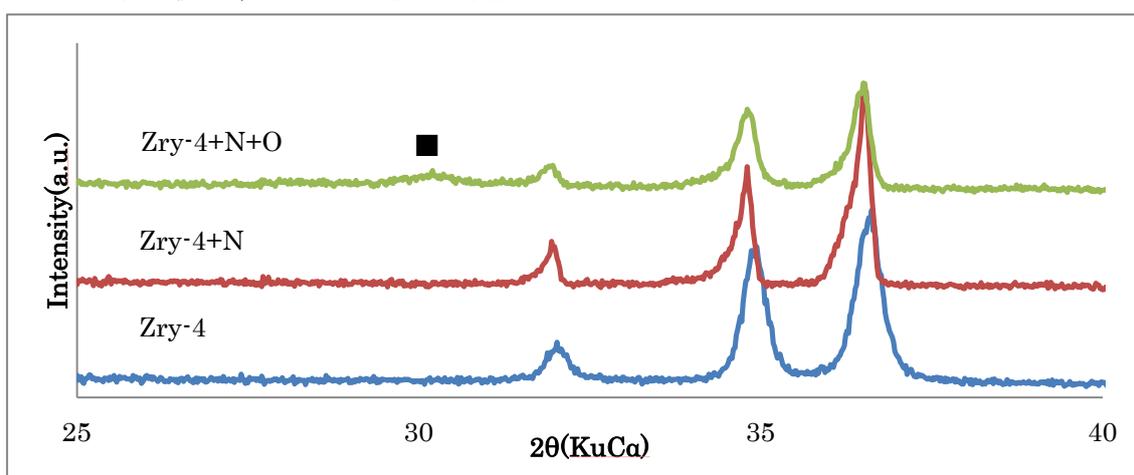


Fig.6 Zry-4 粉末各試料の X 線回折パターン [Zry-4 : Zry-4 粉末 ; Zry-4+N : 窒素を吸蔵させた Zry-4 粉末 ; Zry-4+N+O : 窒素を吸蔵させた後、酸素を吸蔵させた Zry-4 粉末 ; ■ : $ZrO_2(111)$]

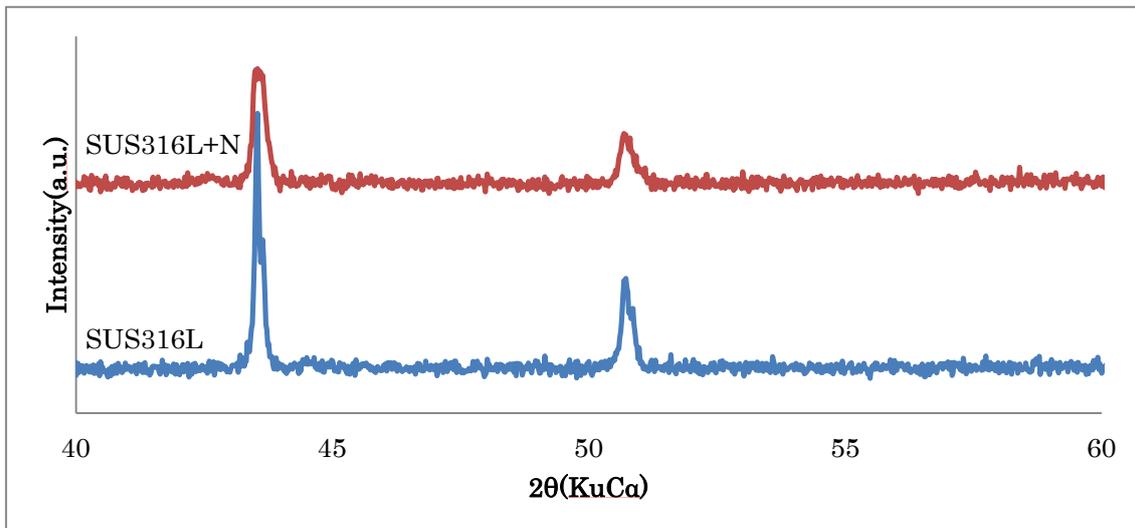


Fig.7 SUS316L 粉末各試料の X 線回折パターン [SUS316L : SUS316L 粉末 ; SUS316L+N : 窒素を吸蔵させた SUS316L 粉末]

4. まとめ

本実験では、炭素 14 浸漬実験に用いるため窒素を吸蔵させた金属粉末試料を調整し、その同定を行った。SEM 及び XRD による分析の結果、ジルコニウム粉末及び Zry-4 粉末中に含まれる窒素原子は固溶状態であり、さらに酸素を吸蔵させた試料では、表面に酸化ジルコニウムでできた酸化膜が形成されていることが示唆された。また、SUS316L 粉末中に含まれる窒素原子は窒化物として析出している可能性が示された。今後は中性子照射により生じた誘導放射能 (Zr-95、Fe-59 等) の減衰を待つて浸漬実験を行う予定である。

参考文献

[1] Yamaguchi,T, Tanuma,S, Yasutomi,I, Nakayama,T, Tanabe,H, Katsurai,K, Kawamura,W, Maeda,K, Kitao,H, Saigusa,M : Proceedings of ICEM 99,September, Nagoya, Japan(1999).

[2] 無機材料データベース,

http://crystdb.nims.go.jp/crystdb/search-materials-list?isVisiblePeriodicTable=false&condition_type=chemical_formula&condition_value=ZrO2&need_more_type=prototype_number&need_more_value=, [accessed 2012-11-19]

Dissolution Behavior of C-14 in Metallic Materials Produced by Neutron Irradiation
 Kaito Date, Takayuki Sasaki, Ikuji Takagi, Masafumi Akiyoshi, Taishi Kobayashi,
 Toshiyuki Fujii, Ryo Okumura, Satoshi Fukutani, Hirotake Moriyama and Hajimu
 Yamana
 date.kaito.57a@st.kyoto-u.ac.jp

(P13) KUR-SANS を用いたミセルのナノ構造計測

(九大院工、京大原子炉¹) ○原 一広、柳野 智、宮崎智博、吉岡 聰、
大場洋次郎¹、佐藤信浩¹、杉山正明¹

1. 背景

1 - 1. 小角散乱法

2つの波が干渉すると新たな波ができる。これが散乱の基本である。散乱実験では試料に X 線や中性子を入射（ダイレクトビームという）させ、角度 2θ へ散乱された散乱強度を距離 R だけ離れた検出器で測定する。例えばある面が間隔 d で積み重なった構造に波が入射する場合、その波長 λ を固定し散乱角 θ を変化させながら測定を行うと、Bragg の式により面間隔 d を求めることが出来る。またこの波の位相差は直接観測できないが、干渉波の強度は位相差に依存し、位相差が $2n\pi$ のときに干渉波の強度は最大になり $(2n+1)\pi$ のとき最小となるので、強度を測定すると位相差に関する情報を得ることができる。波の位相差により散乱強度が決まり、波を散乱させる原子の位置により位相差が決まるため、散乱強度を測定すると散乱体(原子や分子)の配置がわかる。散乱ベクトル q の大きさ $|q|=q$ は X 線や中性子線の波長 λ を用いて、

$$q = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

と表すことが出来る。

この定義を用いると、Bragg の式より、 q を用いて散乱長 d は、

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

と表せる。

散乱角 θ が小さい場合には q の逆数で与えられる散乱長 d は大きくなるため、大きな距離スケールの観察が可能となる。散乱角が 5° 以下の場合、このような観察手段を小角散乱法 (Small Angle Scattering, SAS) と呼ぶ。散乱ベクトルでいうと 0.3 \AA^{-1} 以上の範囲である。ただし、実際には $q=0$ 付近はダイレクトビームの影響で測れないため、測定できるのは $20 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ の構造だと言われている。このスケールは分子が数個～数十個集まったような領域に相当し、広角で見るとは大き過ぎ、顕微鏡で観察するには小さすぎるため、小角散乱はミセルなどの集合分子や高分子、コロイドなどの大きさや形を知るために必須の方法である。

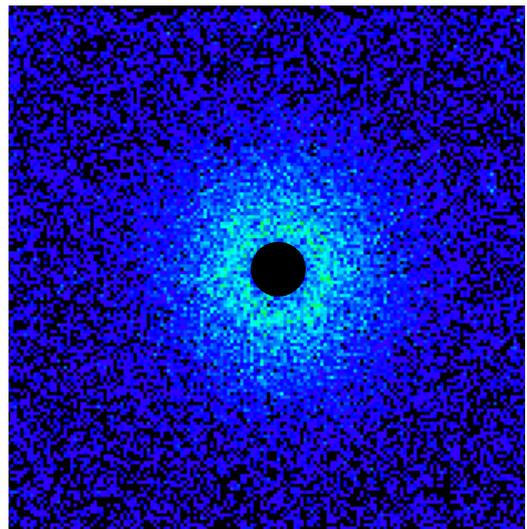


図1 KUR-SANS による散乱プロファイルの例

1 - 2. SAXS と SANS

線源について述べると、X線を用いる場合を小角X線散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)、中性子を用いる場合を小角中性子散乱 (Small Angle Neutron Scattering, SANS) と呼ぶ。X線の散乱能は物質の電子密度差の2乗に比例するので、原子番号が大きいほど散乱断面積が大きい。一方、中性子の散乱能は散乱原子の原子番号には関係ない。表1は本実験で用いた元素のX線に対する原子散乱因子、表2は中性子に対する散乱長である。SAXSでは、Cuの分布に起因した散乱が最もよく観察される。一方、中性子では試料中の水分は重水に置換されているため、最もよく観察されるのは、Dとの散乱長の差が最も大きいHの分布に起因した散乱である。

1 - 3. KUR-SANS

図2にKUR-SANS実験装置と概略図を示す。原子炉より放射される中性子線をNi-Ti多層膜モノクロメーターにて $\lambda=2.8 \text{ \AA}$ に単色化し重水中に調製した試料に入射し、散乱中性子プロファイル

表3 X線に対する各元素の原子散乱因子

sin θ/λ	fx			
	H	C	O	Cu ²⁺
0	1	6	8	27
0.01	0.998	5.99	7.992	26.989
0.02	0.991	5.958	7.967	26.956
0.03	0.98	5.907	7.926	26.901
0.04	0.966	5.837	7.869	26.824
0.05	0.947	5.749	7.798	26.726
0.06	0.925	5.645	7.712	26.608
0.07	0.9	5.526	7.512	26.469
0.08	0.872	5.396	7.501	26.311
0.09	0.842	5.255	7.378	26.134
0.1	0.811	5.107	7.245	25.939
0.11	0.778	4.952	7.103	25.728
0.12	0.744	4.794	6.954	25.5
0.13	0.71	4.633	6.798	25.258
0.14	0.676	4.472	6.637	25.001
0.15	0.641	4.311	6.472	24.732

表2 中性子に対する各元素の散乱長と散乱断面積

	H	D	C	O	Cu
散乱長	-3.74	6.67	6.65	5.80	7.72
散乱断面積	1.757	5.59	5.55	4.23	7.49

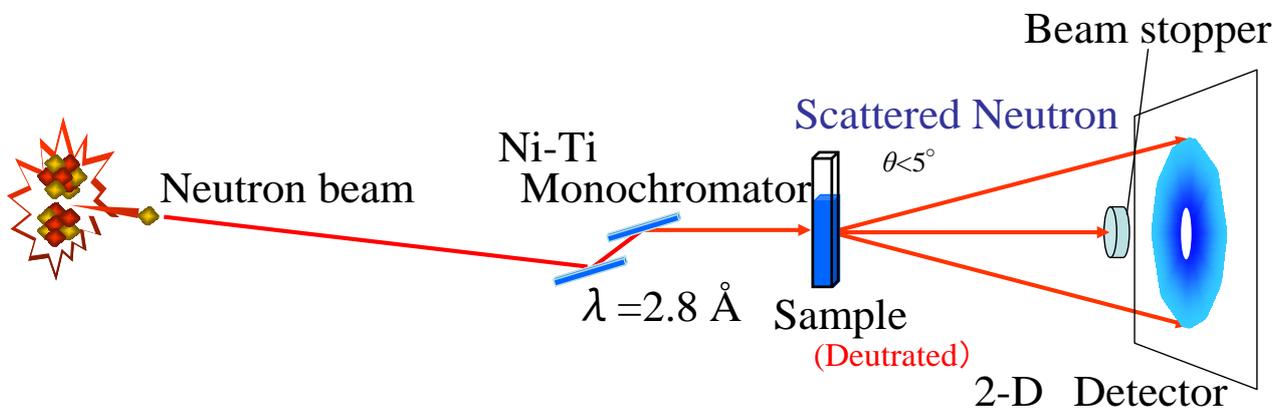


図2 CN-2 中性子小角散乱実験装置

を検出器により観測する。

1 - 4. ミセルと実験目的

本実験では、界面活性剤の形成するミセルのナノ構造計測を行う。両親媒性物質である界面活性剤は分子構造から様々な性質を持つ。その一つに異相間界面で特異な界面吸着を行い、これにより界面張力を低下させることが知られている。また、分子会合や配向吸着により様々なナノ構造挙動を示し、特に CMC (臨界ミセル濃度) 以上でミセルと呼ばれる界面活性剤集合体を形成する。ミセルは中心部に疎水基を持った集合体であり、水に溶けにくい物質を内部に閉じ込めることが可能である。このような特質を利用して、現代産業のあらゆる部門に用いられる界面活性剤だが、筆者らは特に界面活性剤が内部に金属イオンを取り込んで凝集するという性質を利用した浮遊選鉱法(浮選法)による排水処理、環境浄化材としての研究を行っている。特に本研究では重金属吸着過程配におけるその構造挙動に着目した。分子間力等の非常に弱い相互作用により構成されるミセル系では金属-界面活性剤間のわずかな相互作用がその構造に大きく影響を受けると考えられる。この内部構造を詳細に解析し、挙動を理解することは効率的な材料設計・開発を行う上で諸物性向上の指針となると考えられ、非常に興味深い研究対象である。

このような金属・界面活性剤の混在する系においてこれまで SAXS の実験が数多く行われているが、上述のように金属に比べ界面活性剤では X 線に対する散乱能はるかに小さいため、界面活性剤そのものを観測する実験は充分に行われていない。一方で中性子はマトリクスを重水で調製することによりミセルを構成する界面活性剤自体の観察が可能である。このような状況から本研究では、界面活性剤が形成する数 10~100 nm の大きさの構造変化を詳細に観測することを目的として、中性子ビームを用いた中性子小角散乱 (SANS) 実験を行った。さらに同試料について SAXS 測定も行い、KUR-SANS の有用性について検討した。

2. 実験方法

本研究では、界面活性剤として Sodium Oleate (SO) を選択し、重水を用いて 30 mM の濃度に調製し、石英セルに封入し、散乱実験用試料とした。SANS 実験は、京都大学原子炉実験所(KUR)の CN-2 において行った。本実験ではモノクロメーターにより波長 2.8 Å に単色化した中性子ビームを用いた。さらに同試料について、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の物質構造科学研究所放射光実験施設(Photon

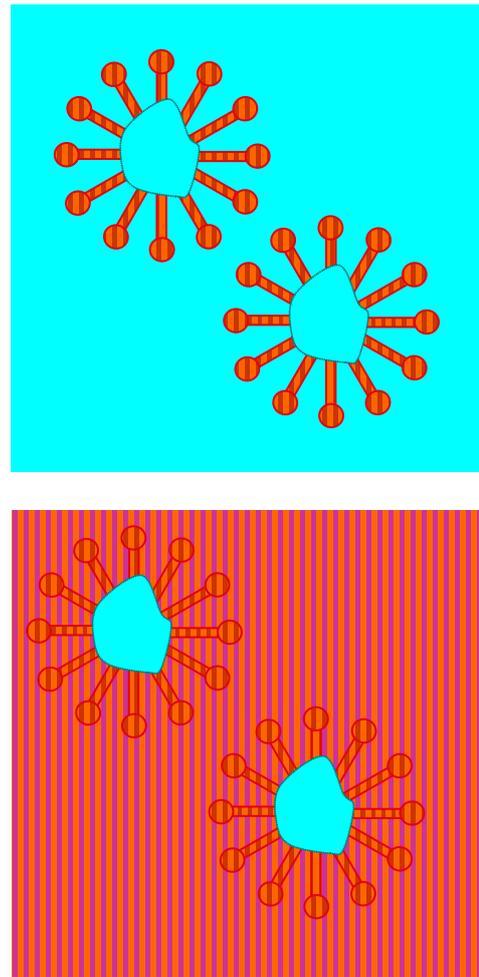


図3 金属吸着ミセルのコントラスト変化
(上) SANS
(下) SAXS

Factory)設置のビームライン BL-10C (酵素回折計)において SAXS 実験を行った。 $(\lambda=1.488 \text{ \AA})$

3. 結果

3-2. 界面活性剤のナノ構造

図4は、Sodium Oleate (SO)を重水を用いて30 mMの濃度に調製した試料のSANSプロファイルをその等方性から同一円周上での積算を行ない1次元に変換したものである。これはCMCに対して3倍程度に相当する。プロファイルには明瞭なピークの存在が確認できるが、これは散乱体間干渉が存在する事を意味していると考えられる。従って各試料中には、ピークを生じさせる様な単一の相関長を持つはっきりとした構造が存在すると考えられる。散乱ベクトルの大きさ q と相関長 d の関係式 $d=2\pi/q$ から、相関長はオレイン酸ナトリウムで約120 \AA と考えられる。

3-4. SAXS との比較

一般に電子密度ゆらぎと散乱長密度ゆらぎのようすは異なるためSAXSとSANSでは異なる散乱曲線を得られる場合がある。図5に同試料のSAXSプロファイルを示す。0.12 \AA^{-1} 付近にピークが存在する。SANSに見られるピークとは異なりこれは core-shell 構造に基づく粒子内干渉ピークと思われる。

4. 結論

本研究により、KUR-SANSによりSAXSとは異なるプロファイルを得ることが出来た。コントラスト差から粒子内干渉ピークを除外することで粒子間干渉に対する情報を抽出できることが示され、ミセルのナノ構造に対するKUR-SANSの有用性が確認された。今後はさらに金属混在状況でコントラストを調整しプロファイルを比較していく予定である。

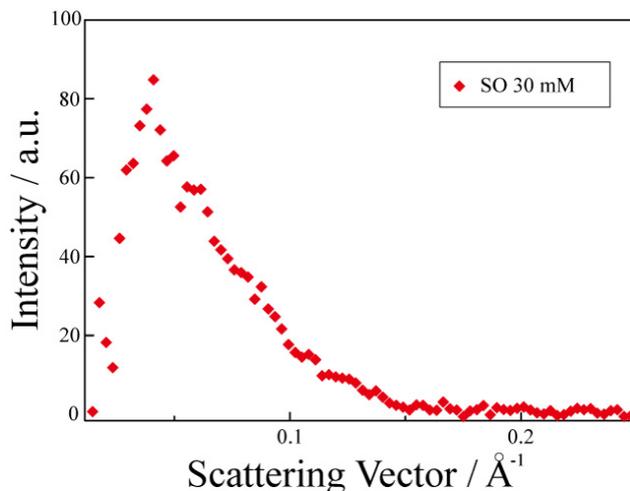


図4 SANS プロファイル

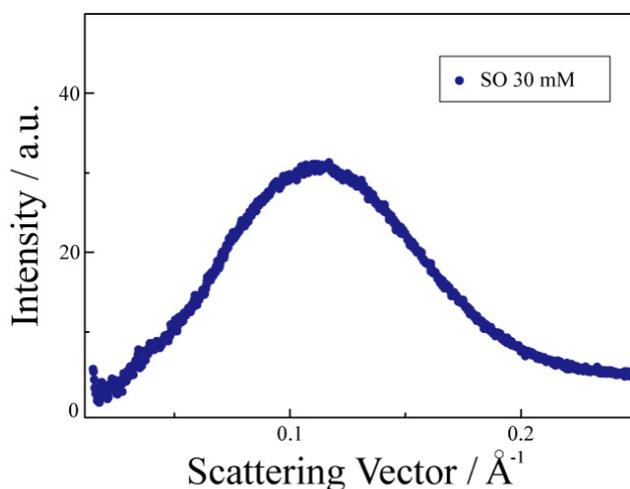


図5 SAXS プロファイル

(P14) イオン吸着に伴う界面活性剤のミセル構造変化

(九大院工, 京大原子炉¹) ○原一広、柳野智、宮崎智博、吉岡聰、大場洋次郎¹、
佐藤信浩¹、杉山正明¹

1. 背景

1 - 1. 両親媒性物質としての界面活性剤とミセル形成

界面活性剤は剛直な長炭素鎖の一端にイオン基が繋がった独特の構造を持っているが、その構造の非対称性から有用な性質を示すと同時に、特徴的な凝集構造を形成する事が知られている。界面活性剤という名前からもわかるその一番に挙げられる性質は、親・疎水界面において特異な界面吸着を行う事により、両親媒性物質として界面張力を大幅に低下させる界面活性を示す事である。この性質の利用により、非常に多岐にわたり用いられる。身近なところでは、我々は体や衣服に着いた汚れを落とし清潔な生活を送る事が出来るが、その際の状況について述べると、水中の衣服などについた油に対して疎水性である界面活性剤の炭素末端が油に吸着して油を取り囲むとともに親水性末端が水中に出る事で水中で可溶化し、油を水中に分散させて洗浄が起きる事となる。この様にして我々の健康的な日常生活に不可欠な界面活性剤であるが、その際に形成される様々の独特の分子構造は極めて興味深く広範な分野において研究が行われて来ている。より詳細に述べると、界面活性剤が臨界ミセル濃度 (CMC) と呼ばれる濃度を越えて溶媒中に存在すると分子会合や配向吸着により様々のナノスケール構造を示す事が知られているが、この独特の構造の中でも一番基本的なものがミセルと呼ばれる界面活性剤集合体である。ミセルは中心部に疎水基を持った集合体であり、水に溶けにくい物質を内部に閉じ込めることが可能である。近年では、このような特質を利用してナノサイズ金属微粒子研究・開発においても利用されるなど、現代産業のあらゆる部門において非常に重要な物質として知られている。

1 - 2. 浮遊選鉱法

鉱業分野における気泡を用いた鉱物資源の分離・回収技術の一つとして、古くより浮遊選鉱法 (浮選法) が行われている。これは鉱物粒子の界面化学的な性質の差を利用して選択的に各イオンを分離する手法であり、この際、対象鉱物と反符

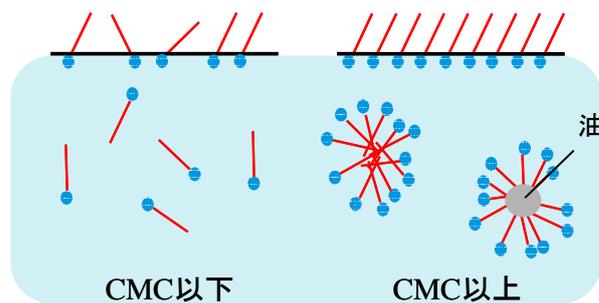


図1 界面活性剤

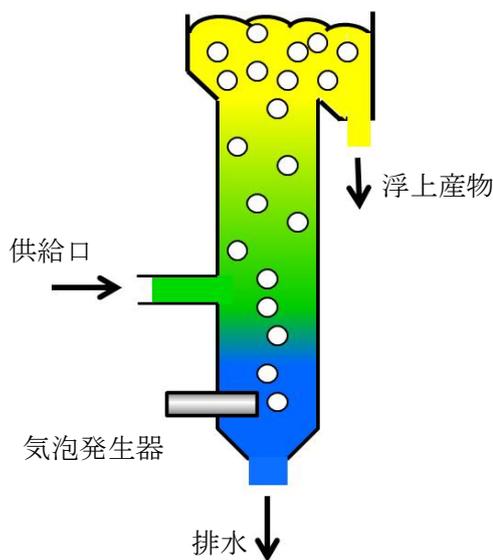


図2 浮選装置図

号をもつ界面活性剤を捕集剤として用いることでその回収効率を大きく向上させる。浮選法の概念図を図2に示す。側部供給口より対象溶液を流入させる。その後底部より気泡を発生させると外部条件により不溶性沈殿 (scum) やフォーム (form) として対象元素が上昇し、分離・回収する。

浮選法はその処理容量，経済性，効率など非常に実用性が高く，近年では鉱業のみならず工場排水・放射性廃液の処理や海水中有価成分の回収など多岐に 응용が検討，積極的に研究が進められている。

1 - 3. 浮選におけるナノ構造と実験目的

浮選過程において界面活性剤は捕集材として重要な役割を果たす。外部条件に伴い，化学的および静電的に対象元素に吸着した界面活性剤が大きく影響を受け，様々な構造挙動を取りうるが，この変化はそのまま浮選結果を大きく左右すると考えられる。従って，イオン浮選による効率的な分離・回収の検討の為に，処理系の1つの指針となると考えられる界面活性剤のナノ構造を詳細に解析し分散挙動を正確に評価することは重要であると考えられるが，現在までこの処理系におけるその基礎的知見は必ずしも十分に得られておらず，非常に興味深い研究対象である。

この様な状況から本研究では，代表的な重金属である銅イオンの存在下，界面活性剤が形成する数 10~100 nm の大きさの構造変化を詳細に観測することを目的として，中性子ビームを用いた中性子小角散乱 (SANS) 実験を行った。

2. 実験方法

本研究では，界面活性剤として Sodium Oleate (SO)を選択し，重水を用いて 30 mM の濃度に調製した。図3に構造式を示す。その後，各溶液に塩化銅(CuCl₂)水溶液(5 mM)を滴下し攪拌した後，塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH 調整を行なった。一部試料については 5 分間の浮選を行い，残



図3 Sodium Oleate



図4 1.0 wt%オレイン酸ナトリウム水溶液へ塩化銅(II)溶液 (a)0.0, (b)0.1, (c)0.2 wt%添加

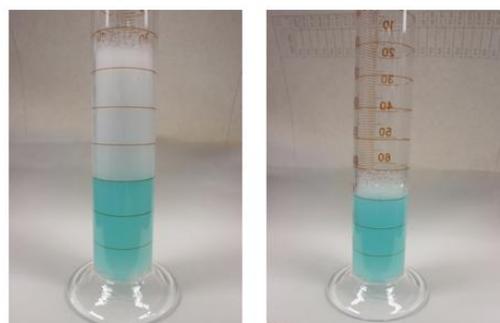


図5 浮選後の試料
(左) pH 14 (右) pH 8
(下) pH 6

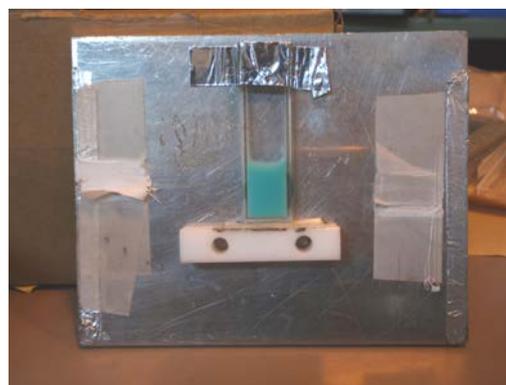


図6 本実験で使用した試料セル

存溶液を石英セルに封入して散乱実験用試料とした。SANS 実験は、京都大学原子炉実験所 CN-2 において行い、本実験ではモノクロメーターにより波長 2.8 Å に単色化された中性子ビームを用いた。

3. 結果

3-1. 試料のマクロ変化

図 4 に、塩化銅水溶液を添加した直後の試料の状態を示す。オレイン酸ナトリウムでは Cu 濃度の増加に伴い溶液は白濁する。その後、0.2 wt%以上の濃度では急激に緑色のスカム層を形成し、溶液そのものは無色透明な溶液に戻る。図 5 は pH を調整し吐出圧力 7.8 kPa の送気ポンプで 5 分間浮選を行った試料の状態である。オレイン酸ナトリウム試料の pH 7~14 においては、浮選時に泡沫を発生させる。このとき銅イオンは静電的に吸着していると考えられる。泡沫量は pH の低下に伴い減少し、pH 6 より浮選によりスカムを形成するようになる。pH4 付近では pH 調整直後にスカムを形成する。図 6 は試料を石英セルに封入した状態での様子である。

3-2. 界面活性剤のナノ構造

図 7 は CMC に対して 3 倍程度の濃度(30 mM)に調整したオレイン酸ナトリウムの pH 7,8,10,12 における SANS プロファイルをその等方性から同一円周上での積算を行ない 1 次元に変換したものである。pH 7 から pH 8 になる際散乱強度が急激に増加するが、これは系が塩基性になることで SO のカルボキシル基が活性となり散乱体となる構造を形成するためと推察される。pH の上昇に伴い小角側の強度は徐々に低下する。pH 10 において明瞭なピークの存在が確認できるが、これは散乱体間干渉が存在する事を意味していると考えられる。試料中には、ピークを生じさせる単一の相関長を持つ構造が存在すると考えられる。散乱ベクトルの大きさ q と相関長 d の関係式 $d = 2\pi/q$ から、構造体の相関長は約 120 Å 程度と考えられる。pH 12 では散乱強度は更に小さくなる。

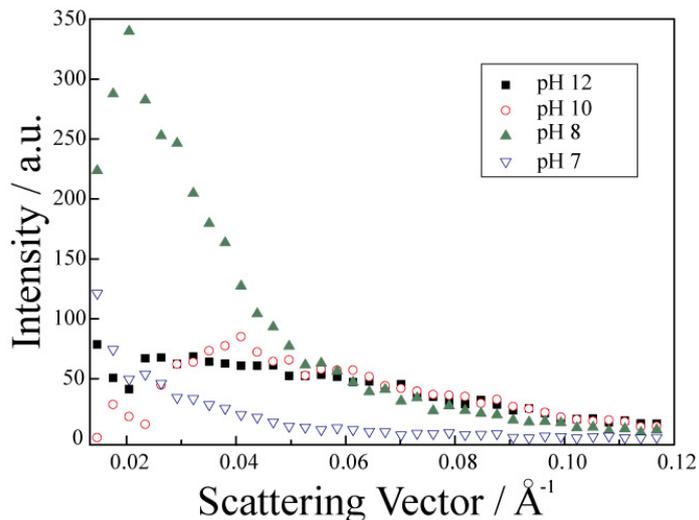


図 7 各 pH の SO の SANS プロファイル

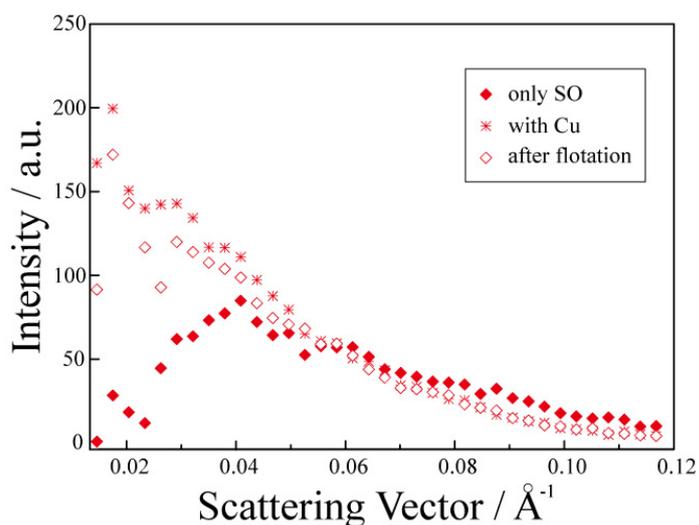


図 8 銅イオン吸着、浮選時 SO の SANS プロファイル

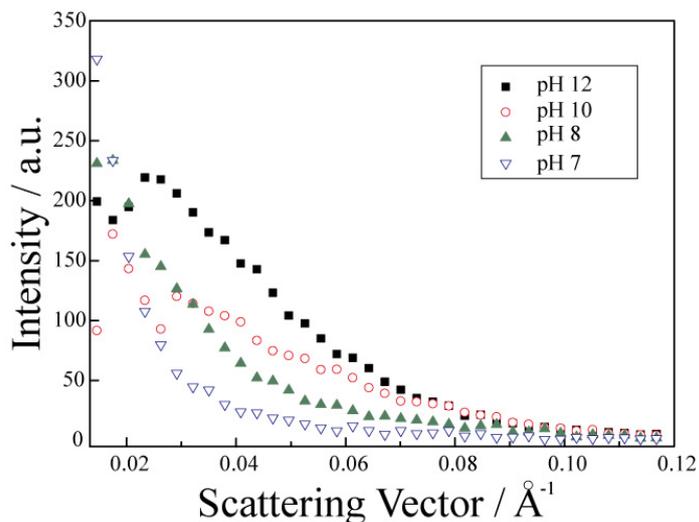


図 9 各 pH での浮選時 SANS プロファイル

3-3. 銅イオン吸着および浮選時プロファイル

図8に pH 10におけるオレイン酸ナトリウム(30 mM), および CuCl_2 溶液(5 mM)を添加した場合, さらにその後5分間の浮選を行った残存溶液の SANS プロファイルを示す. 銅イオンの添加により, 未添加時に観測された明瞭なピークが見えなくなり, 極小角に非常に強い散乱強度を示した. この SANS プロファイルの変化の原因は, オレイン酸ナトリウムの銅イオン吸着に伴う分子の凝集に起因すると推察される. 吸着に伴い構成される構造体のサイズ, あるいは, 規則構造の相関長が増大する事が推定される. その後, 浮選を実施した残存溶液からは小角側散乱強度の若干の減少が見られる. これは浮選により比較的大きな構造体がフォームに回収された結果, 系を構成する平均の構造体サイズが減少したこと由来すると思われる. 図9は浮選時の pH を変えてプロファイルを比較したものであるが, pH 低下に伴って散乱強度は増大する. 浮選に適した pH が一般に 7~9 と知られることから, 構造サイズの増大により溶媒中に存在する事が出来なくなり浮選回収されると考えることができる.

4. 結論

本研究により, 界面活性剤に銅イオンを添加することにより, 散乱体サイズおよび相関長の増大から界面活性剤ミセル構造の凝集・成長が考えられ, 高次構造の存在が示唆される. 更にこの際, pH 低下に伴い構造が増大し, 回収量の増加に影響すると思われる. このときオレイン酸ナトリウムにおいて強い白濁(エマルジョン)が見られることを考慮すると, 銅イオンに吸着し, 疎水性をもった粒子にさらに疎水基が吸着した, ベシクルのような構造の存在が推測できる.

しかしながら, 現状では測定サンプル種類, 数ともに非常に少なく不確定な部分が多い. コントロールを緻密に行い, データを深く, 多角的に検討することでより詳細な構造情報を明らかにする必要がある. また, 検討する設定も充分とは言い難いので, 幾つかの外部条件を変化させた複合的な系での検討が望ましい. 以上をふまえ, 引き続き研究を継続して行っていく予定である.

Structural Change of Surfactant Micelles by Ion Capturing
Tomo Yanagino, Tomohiro Miyazaki, Satoru Yoshioka, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato,
Masaaki Sugiyama and Kazuhiro Hara
hara.kazuhiro.590@m.kyushu-u.ac.jp

(P15) ガンマ線照射による有機物質の機能化

(九大院工、京大原子炉¹) Nazia Rahman、柳野 智、宮崎智博、吉岡 聰、
大場洋次郎¹、佐藤信浩¹、杉山正明¹、岡部弘高、○原 一広

1. 背景

1 - 1. 重金属による環境汚染について

重金属は、地球上に広範に分布、精製が容易、様々の機能を示す等、産業利用の観点から大変有用な特徴を有する為、人類史上の早い時期から大量に利用されている鉱物資源である。しかし、重金属の代謝経路は人体では確立されておらず、従って体内に蓄積し易く、また、多くの重金属は有害である為、体内に侵入した重金属の濃度は容易に閾値以上となり人体に重篤な影響を及ぼす可能性は極めて高い。また更に、人類は食物連鎖の頂点にある為、より下位に属する動植物が連鎖を通して濃縮してきた重金属を体内に取り込む危険性も高く、甚大な健康被害が発生する確率は極めて高くなる。

この様な重金属の体内への濃縮要因が存在する中、過去に有害重金属を含む工場排水の環境中への排出や漏洩により深刻な公害問題が発生し大きな社会問題となった事は記憶に新しい。以来、この惨事を教訓に、有害工場排水の環境中への流出防止に関する法令の整備や環境保全分野の研究や技術が著しく進展してきており、現在では、工場排水による環境汚染については大幅に改善してきている。しかし、一旦環境中に流出した重金属は消失することはなく、工場跡地などの再開発等に伴い有害重金属汚染が顕在化する等の事例が増えて来ている。また産業活動とは別の要因として、我国の地理的な特徴からも重金属汚染が顕在化する可能性についても指摘されている。我国は、国土の殆どを占める山地に火山帯が多く存在する為、温泉、鉱床を有する地盤に高濃度の重金属元素を含む地域が多い。この為に、トンネル掘削などで大量に発生する地下からの土砂等の掘削ずりが地上に露呈する事により、また地域によっては市街地でも都市開発により、自然由来の重金属汚染事件が発生する事も報告されている。これらの環境汚染地域発生の問題は、人体への健康被害についてはのみならず、ブラウンフィールド問題として経済的にも大きな影響を与える可能性が高い。

1 - 2. 新たな環境問題について

現在の多くの有害重金属を含んだ廃液処理については、廃液処理施設において水酸化物沈殿であるケミカルスラッジとされた後に、有害物質含有量や環境・人体に与える影響等の基準により、管理型最終処分場あるいは遮断型最終処分場において埋め立て処分されるが、最終処分場の新規設置は法令規制や住民運動等により困難である為、産業活動により大量に発生するスラッジの処分に窮する状態となって来ている。特に都市近郊の最終処分場では、廃棄物発生源である産業活動の場が近い為に膨大な量の産業廃棄物が運び込まれ、産業廃棄物最終処分場の残余年数は全国平均で 7.7 年、首都圏で 3.4 年と逼迫し、「最終処分場の枯渇」という新たな環境問題を引き起こしている。更に、この情勢に伴い処分費用が高騰し、運搬コストとともに企業等への負担が増大し産業活動の原則の一因となる懸念もある。また昨今、最終処分場に埋設されている水酸化物処理により不溶化された重金属が酸性雨等により溶解し、環境へ漏洩して 2 次汚染を招くとの危惧も指摘されている。

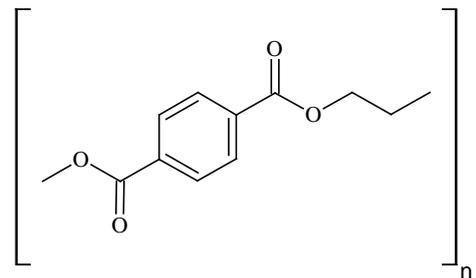
1 - 3. 資源枯渇と重金属廃液処理の問題について

上記のように、環境汚染防止の為に様々な施策が講じられているにも拘らず、新たな問題の発生も伴い、環境問題は未だ完全には解決しているとは言いがたい状況である。更に、有限の鉱物資源である重金属が、広範な産業活動により大量に使用される事により埋蔵量が大幅に減少し、「資源の枯渇」というもう1つの社会問題を引き起こしている。重金属の残余状況を、耐用年数（＝埋蔵量／年間消費量）により見積もると、早いもので20年、多くが60年程度となっており、如何に資源枯渇が喫緊の問題であるかが分かる。この様に資源枯渇が進行していく状況において、重金属を不活性なケミカルスラッジとして埋め立てる現在広く行われている最終処分法は、限りある有用資源である重金属を生産活動から分離し「消費」する事となり、上述した「重金属資源の枯渇」を加速する事となる。このような状況は、循環型社会が叫ばれている現在の社会情勢にそぐわないものである。前節までにおいて述べた重金属廃液処理の問題、本節で述べた資源枯渇の問題を解決するためには、埋め立て処分を伴わず重金属を高効率で再利用できる新たな回収法の開発が必要であると考えられる。

1 - 4. 環境問題のもう1つの側面 —ペットボトルリサイクルの現状—

環境問題解決の為に循環型社会を考える際、Reduce（廃棄物の減少）、Reuse（再使用）、Recycle（再資源化）という、通称3Rよばれるものが基本的な考え方となっている。要は、限りある資源を有効に活用する為に、使用済みの物を可能な限りゴミとはせず再使用や再利用を行おうというものであり、この代表としてペットボトルのリサイクルがよく引き合いに出される。

ペットボトルは、本体：PET (Polyethylene terephthalate、右図)、キャップ：PP (Polypropylene) または PE (Polyethylene) で構成されており、回収の際には比重の差（PET>1 であるのに対し PP、PE<1）を利用して分離が行われている。ペットボトルの大部分を占める本体部分の構成物質である PET は、透明、軽量、丈夫、化学的に比較的安定、蓋で密栓できる等の特性の為に多くの飲料の容器として用いられている。ただ、利用に便利な特性である化学的安定性は、廃棄物処理の観点からは自然分



Polyethyleneterephthalate (PET)

解する事はなく環境負荷が大きいという事になり、ペットボトルリサイクルの際の問題点となっている。

我国におけるペットボトルの回収率は72%となっており、欧州の48%、米国の29%と比較して大変高い(2010年、ペットボトルリサイクル推進協議会：<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/comparison.html>)。しかし、回収されたペットボトルの半分以上の割合が海外へと輸出(同：<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/calculate.html>)されており、多くの労力を費やして回収したペットボトルの国内での利用は低い状況にある。廃棄PETの輸出については、廃棄物の国際取引を規制しているバーゼル条約の精神に反するとの批判もあり、その意味で我国におけるペットボトルリサイクルは、完全には成功していないと考えられる。また、国内でのペットボトルの再利用(同：<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/use.html>)についても、食品用・工業トレイ等へのシートとしての利用が49%、自動車内装、寝具、衣料はの繊維としての利用が34%、食品用等のボトルとしての利用が11%、資材等の成形品としての利用が5%となっており、重要な材料としての位置付とは程遠く、国内での需要が期待できない為、問題である廃棄PET

輸出の削減を行い真の意味でのペットボトルリサイクルを実現する事は現状では困難と考えられる。

2. 本研究の目的 – 廃棄 PET の環境浄化材料としての利用 –

このような状況下において、廃棄 PET の新たな用途開発が上記の環境問題と資源枯渇の問題を解決する 1 つの方策として、廃棄 PET を機能化し環境浄化材料として利用する事を最終的な目標として研究を行なってきている。前節でも述べたが、PET は、結晶性が高く、熱的に安定であり、高い疎水性を持ち、酸（弱酸には沸点まで、室温の多くの強酸に）、酸化剤、日光、細菌へ耐性を持つ。また、PET 自身は官能基を有しない為、それ自身では重金属吸着などの機能性を発現する事は出来ないが、容易に官能基をグラフト重合により付加する事が可能である事が知られている。この事と高強度という特性を活用すれば、高機能性と取り扱いの簡便さとを同時に満たす環境浄化材料の作製が可能となる。グラフト重合の方法には、紫外線、イオン、 γ 線、化学的な方法等、様々の方法があるが、実際の廃棄 PET の機能化を考える際には、大量の試料への官能基グラフト重合を効率的に行う必要があり、本研究ではこの観点から γ 線重合によるグラフト重合を採用する事とした。今回は、その第一段階としてグラフト重合に伴う属性の変化についての検討を行った。

3. 実験

3 - 1. 試料

上記目標の達成の為に、廃棄 PET による環境浄化材料開発の為にモデル実験として、官能基として Acrylamide (AAm) を採用し、これを PET フィルムにグラフト重合して用いる事とした。今回は第一段階として、グラフト重合に伴う重量変化、及び、属性の変化についての検討を行った。

PET 試料としては、市販の 50 μm 厚 の PET フィルム (Teijin DuPont films, G2: 帝人より提供) を用いた。AAm、 FeCl_3 は Sigma Aldrich 製、Dimethyl Sulfoxide (DMSO) と KOH は、和光純薬製を用いた。

3 - 2. 実験方法

PET フィルムを $2 \times 2 \text{ cm}^2$ の正方形切り出した後に、アセトンで洗浄を行い、真空オーブンで乾燥させた。その後、試料を 3 つのグループに分け、

① 60°C から 160°C の間の DMSO 中に 30 分浸した後の PET フィルムの重量 (W_{DMSO}) の測定

② 60°C から 160°C の間の DMSO 中に 30 分浸した後、

50 wt % の AAm 水溶液に 24 時間浸漬した後の重量 ($W_{\text{AAm sol}}$) の測定

③ 60°C から 160°C の間の DMSO 中に 30 分浸した後、

ホモポリマーの生成を最小にする為に 1 wt % の FeCl_3 を添加した

25, 40, 50, 70 wt % の AAm 水溶液に 24 時間浸漬した後、

京都大学原子炉実験所のガンマ線照射施設において

1.0 kGy/h の線量率で 20, 50, 70, 100 kGy γ 線を照射した後の重量 ($W_{\text{AAm grafted}}$) の測定

を行った。

また、上記①、②、③の処理を行った PET フィルムについて、光学顕微鏡 (Nikon, Inverted microscope, Eclipse TE 300)、フーリエ変換赤外分光器 (Jasco FTIR 460)、走査電子顕微鏡 (Zeiss Ultra55 SEM) を用いてそれぞれの属性についての計測を行った。

4. 結果

4-1. 重量増加率、グラフト率の処理温度依存

Figure 1 に、①、②についての重量増加率、③についてのグラフト率の DMSO 処理温度依存性を示す。いずれも、DMSO 濃度の増加と共に増加している事がわかる。また、②の重量増加率と③のグラフト率の間には強い相関関係が見られ、140°Cで極大を示す事がわかる。

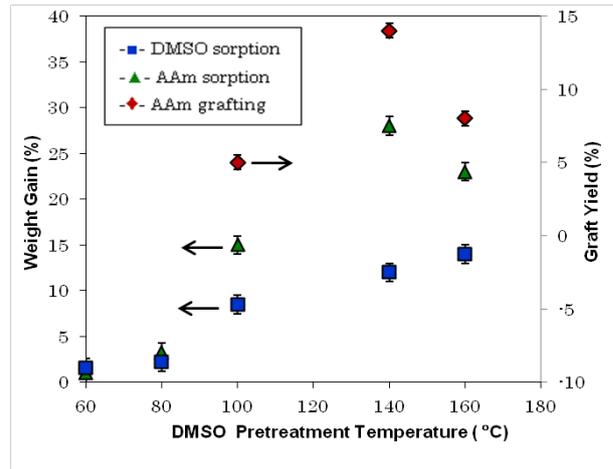


Figure 1 Weight gain (-■- after soaking in DMSO for 0.5 h, -▲- after soaking in 50 wt % AAm solution for 24 h) and graft yield (-◆- for 50 wt % monomer concentration, 50 kGy dose at dose rate 1 kGy/h in presence of 1 wt % FeCl₃) against DMSO treatment temperature.

4-2. グラフト率のモノマー濃度依存

Figure 2 に、4-1の③のグラフト率の DMSO 処理温度が 140°Cの時の AAm モノマー濃度依存性を示す。グラフト率は、AAm 濃度の上昇とともに増加するが、50 wt %以上ではあまり変化しなくなっている。

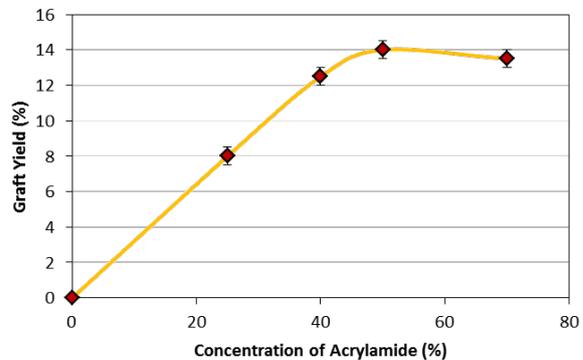


Figure 2 Effect of monomer concentration on grafting (for 140 °C DMSO treatment temperature, 50 kGy dose at dose rate 1 kGy/h in presence of 1 wt % FeCl₃)

4-3. グラフト率のγ線照射量依存性

Figure 3 に、4-1の③のグラフト率の DMSO 処理温度 140°C、AAm 濃度 50 wt %の時のグラフト率のγ線照射量依存性を示す。グラフト率は、20kGy までは急激に増加するがそれ以上の線量では増加の変化は小さくなっている。

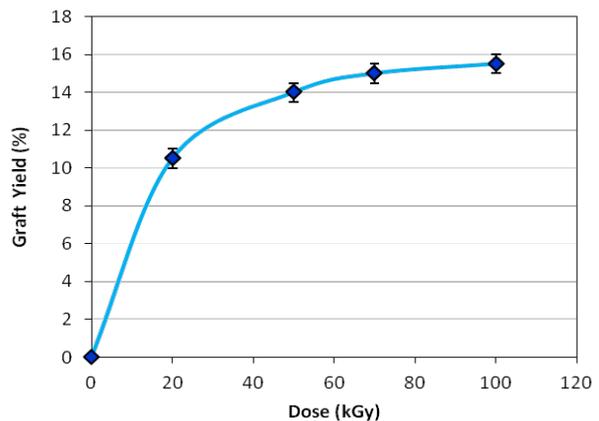


Figure 3 Effect of dose on grafting of AAm for 140 °C DMSO treatment temperature, 50 wt % AAm concentration at dose rate 1 kGy/h in presence of 1 wt % FeCl₃)

4-4. 表面構造観察

紙面の都合で、写真を示す事ができないが、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡による観測結果、処理前の PET フィルムでは特段の構造は観測されなかったが、①、②、③の処理を行った PET フィルムでは表面に特徴的な構造が現れた。また、①、②、③の各段階で、観測される構造の相関長の大きさが異なる事が明らかとなり、各処理における表面構造の変化がグラフト率の大きな影響を与える事が明らかとなった。

今後さらに研究を進め、重金属吸着量とグラフト率、表面構造との相関を明らかにする事により、高効率で重金属を回収できる PET フィルムを開発する計画である。

Functionalization of Organic Material by γ -Ray Irradiation

Nazia Rahman, Tomo Yanagino, Tomohiro Miyazaki, Satoru Yoshioka, Yojiro Oba, Nobuhiro Sato, Masaaki Sugiyama, Hiroataka Okabe and Kazuhiro Hara
okabe@ap.kyushu-u.ac.jp

(P16) 中性子反射率法及び水晶発振子マイクロバランス法を用いた油性剤吸着層の物理物性の把握

(同志社大、京大原子炉¹) ○前田成志、平山朋子、松岡敬、中野大輔、日野正裕¹、北口雅暁¹、小田達郎¹

1. はじめに

機械摺動面に使用されている潤滑油は基油と添加剤から成り、様々な種類の添加剤を使用環境や用途に合わせて選択することで潤滑性能を向上させることができる¹⁾。潤滑油による流体力学的な荷重支持能力が落ち、固体間が直接接触する潤滑状態のことを境界潤滑領域という。境界潤滑領域において添加剤として油性剤を使用すると、油性剤分子の極性基が摺動表面に物理吸着または化学吸着を起し油性剤吸着層を形成させる。その油性剤吸着層が固体間の直接接触を防ぐことで、摩擦性能を向上させる役割を果たす。つまり、境界潤滑領域でこの油性剤吸着層の有無および厚みや密度といった物理物性が潤滑性能に大きく影響していると考えられ、それを知ることは境界潤滑領域での潤滑状態を把握する上で非常に重要であるといえる。

これまで、摺動面を想定した金属表面を潤滑油に浸漬させた *in-situ* な状態で、ナノメートルオーダの油性剤吸着層の存在を確認することは困難であった。そこで、本研究の目的はあらゆる物質の界面構造に対して表面近傍の深さ方向の構造を測定する手法である中性子反射率法と水晶発振子マイクロバランス法を用いて油性添加剤における吸着層の存在を確認し、その物理物性を明らかにすることである。

2. 中性子反射率法

2. 1 中性子反射率計

中性子反射率法 (Neutron Reflectometry) は散乱ベクトルを変化量として測定する手法である。散乱ベクトルを変えるには、波長 λ を変えるか入射角 θ を変えるかであり、中性子反射率計は中性子源による分類として二種類存在する。一つは、パルス白色中性子を用いて飛行時間 (TOF) 法で波長を分解する TOF 型中性子反射率計と、もう一つは単色中性子ビームによる θ - 2θ 法を使った角度分散型中性子反射率計である²⁻⁴⁾。本研究では以前から、茨城県東海村にある日本原子力研究開発機構 (JAEA) JRR-3M に設置されている角度分散型中性子反射率計 SUIREN (波長 $\lambda=3.93\text{\AA}$) を用いて油性剤吸着層の物理物性を明らかにしてきた。しかし、これまでの実験結果から、金属最表面に数 nm の厚みの大気汚染が存在し、その酸化被膜が油性剤吸着層の形成を妨げていると思われる結果が報告されている。したがって、中性子反射率測定に使用する試料を作成した直後に反射率測定が可能であれば、できる限り影響が少ない状態での分析が可能であると考えられる。また、現在東日本大震災の影響によって角度分散型中性子反射率計 SUIREN が使用できないことを踏まえ、今回は新たに大阪府熊取町にある京都大学原子炉実験所 (KURRI) 内の CN-3 に設置されている TOF 型中性子反射率計を開発し、油性剤吸着層の測定に応用した。原子炉の出力は 1MW と 5MW である。その光学系を図 1 に示す。実験条件を表 1 に示す。

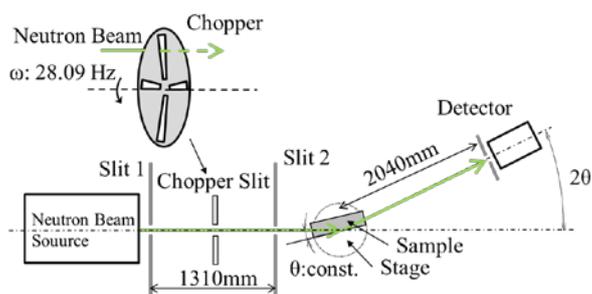


Fig.1 Beam optics of the neutron reflectometer

Table1 Measurement conditions

Slit1 [mm]	1.0
Chopper slit [mm]	1.0
Slit2 [mm]	0.28
Detector slit [mm]	5
Time of Bin [μ m]	16
Incident angle [deg.]	0.42

2. 3 油性剤吸着層の測定 (NR)

2. 3. 1 実験

摺動表面を想定し超平滑なシリコンブロック (50×50×t10mm) 上に銅 (Cu) を真空蒸着した。金成膜装置には、(株)アルバック製のスーパーミラー製造装置 EBX-14D を使用した。基油として PAO (ポリ α オレフィン) を用いた。PAO は合成油の一種であり粘度-温度特性、低温流動性、酸化安定性の点などで優れている。添加剤として油性剤であるパルミチン酸を重水素化した D-パルミチン酸($C_{15}D_{31}COOD$) とステアリン酸を重水素化した D-ステアリン酸($C_{17}D_{35}COOD$)を用いた。測定手順を以下に示す。

①金属/PAO

サンプルホルダーに PAO を混入し潤滑した状態で測定し反射率プロファイルを得る。ここで金属蒸着膜の厚みや Nb を明らかにする。

②金属/PAO+Additive

①の測定を終えた後、PAO をサンプルホルダーから抜き取り、PAO に添加剤を 0.1mass% で溶解させた潤滑油をサンプルホルダーに混入して反射率プロファイルを得る。①と②で得られたプロファイルの比較により界面構造の変化を観察する²⁾。

③金属/PAO+Additive+High pressure

②の測定後、サンプルホルダー内にアルゴン (Ar) ガスを封入することで油性剤吸着層に圧力を加え、②の測定結果に比べ油性剤吸着層の物理物性が高压下でどのような変化が起こるかを観測する。

2. 3. 1 結果及び考察

D-ステアリン酸を添加した測定結果と解析結果を図 2 に示す。下から①PAO, ②PAO+Additive 界面の結果を示しており、プロファイルの縦軸をフリースケールとし、それぞれ適当な倍率 ($\times 10$) を乗じて表示している。まず①で得られたプロファイルについて、理論曲線のベストフィッティングにより Cu の厚みは 52.9nm, Nb は $6.30 \times 10^{-6} \text{Å}^2$ であることが分かった。次に②で得られたプロファイルについて①で得られたプロファイルのフリッジと比べ極小値の位置が若干左にずれ、全体的にフリッジ周期が狭くなっていることが分かる。これは膜みが増加した変化であるので、D-ステアリン酸による吸着層を反射率プロファイルより確認できたといえる。理論曲線のベストフィッティングによって D-ステアリン酸による吸着層の厚みが 2.4nm, 密度はバルクの 42% であることがわかった。

D-パルミチン酸を添加した測定結果と解析結果を図 3 に示す。下から①PAO, ②PAO+Additive, ③

PAO+Additive+High pressure 界面の結果を示している。①で得られたプロファイルについて、理論曲線のベストフィッティングにより Cu の厚みは 55.5nm, Nb は $6.10 \times 10^6 \text{Å}^2$ であることが分かった。次に②で得られたプロファイルについて、D-ステアリン酸の場合と同様に、①で得られたプロファイルのフリンジと比べ、全体的にフリンジ周期が狭くなっていることが分かる。よって、D-パルミチン酸による吸着層も確認できたといえる。理論曲線のベストフィッティングによってD-パルミチン酸による吸着層の厚みが 1.4nm, 密度はバルクの 100%であった (解析結果(a))。最後に、③で得られたプロファイルについて、②で得られたプロファイルに比べ、さらにフリンジ周期が狭くなっていることがわかる。吸着層に対し再度フィッティングをかけるとD-パルミチン酸による吸着層の厚みが 5.9nm, 密度はバルクの 100%であった (解析結果(b))。つまり、吸着層は圧力を加えると厚さが減少するのではなく増加するということがわかった。これまで、油性剤吸着層の形成を促進させるには「摩擦すること」が重要だと考えていたが、圧力を加えるだけでも油性剤吸着層の形成を促進させる効果があるということが今回の実験結果より確認できたと言える。また、パルミチン酸とステアリン酸による吸着層の密度について少し述べる。D-パルミチン酸はバルク密度と同程度だったことに対しD-ステアリン酸についてはバルク密度の半分程度であった。この結果に対し、今回開発した TOF 型中性子反射率計は Nb に関する感度が吸着層の厚さに比べて低く、今後も実験を重ねることで結論付ける必要があるということを注記しておく。

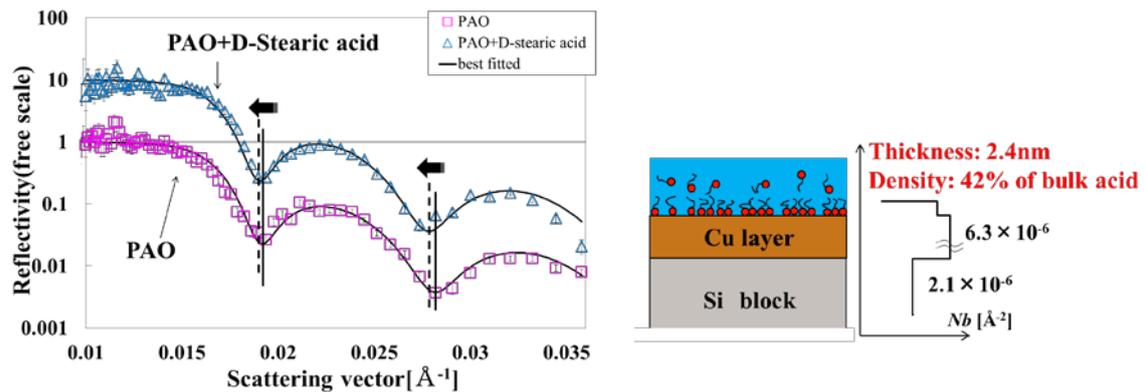


Fig.2 Reflectivity profile and fitting curve from PAO+D-Stearic acid

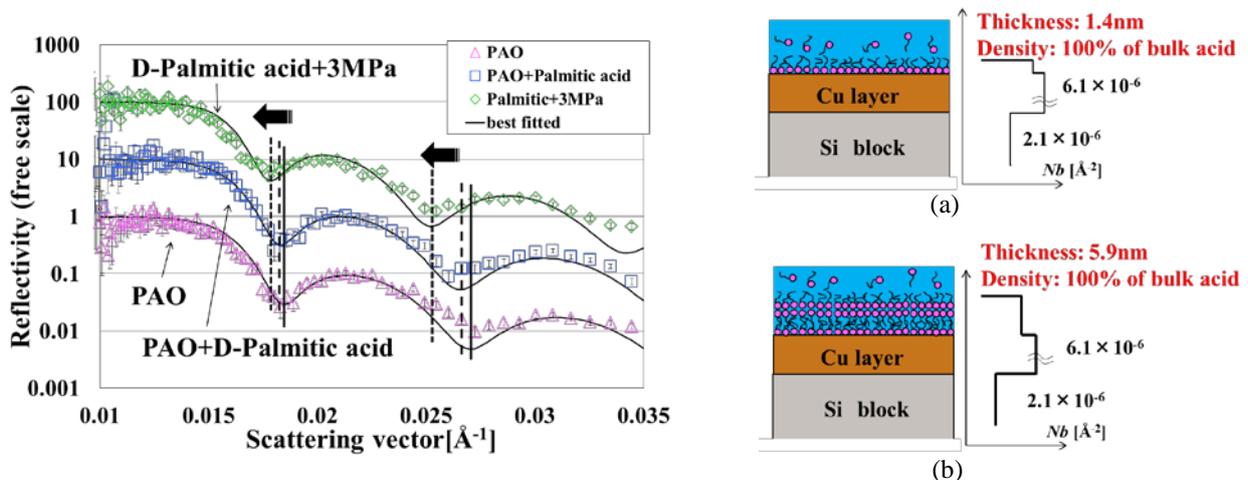


Fig.3 Reflectivity profile and fitting curve from PAO+D-Palmitic acid

3. 水晶発振子マイクロバランス法

3. 1 吸着層測定装置

水晶発振子マイクロバランス法 (Quartz Crystal Microbalance) は、水晶の共鳴振動 (厚みすべり振動) を利用し、水晶発振子上で起こる物質の吸着や溶解に伴う共振周波数変化 Δf によって質量変化を測定する手法である⁵⁾⁷⁾。本研究では、油性剤吸着層測定装置として *q-sense* の Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring (QCM-D) を使用した。その概略を図 4 に示す。18~65°C で温度制御が可能で今回は 28°C に設定している。潤滑油のフローレートは 200 μ l/min である。この装置を使用し、例えば油性剤にパルミチン酸を使用する場合を考える。7 次の共振周波数を見ると、1Hz の共振周波数の変化は 2.96×10^{-2} nm の吸着に相当し、本測定が非常に高感度であるといえる。

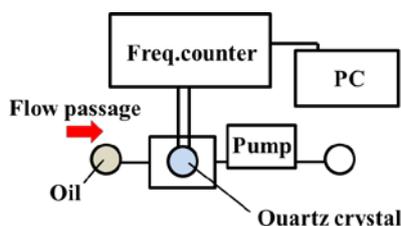


Fig.4 Measurement device of additive adsorption layer

3. 3 油性剤吸着層の測定 (QCM-D)

3. 3. 1 実験

水晶発振子 (QCM センサ) 表面が金 (Au) の上に摺動表面を想定し金属材料をスパッタ法により成膜した。金属材料としては、機械材料として一般的な銅 (Cu) とした。成膜装置には、(株)サンユー電子製の DC スパッタ製造装置 SVC-700DC II を使用した。基油、油性剤に関しては、中性子反射率法の実験と合わせ PAO (ポリ α オレフィン)、パルミチン酸 ($C_{15}H_{31}COOH$) とステアリン酸 ($C_{17}H_{35}COOH$) を用いた。測定手順を以下に示す。

① 金属/PAO

測定を始め、乾燥下で周波数の安定を確認 (5 分で 1Hz 変化しない程度まで) した後、PAO を混入して基準となる周波数を確認する。

② 金属/PAO+Additive

①の状態では周波数が安定するまで数時間置いた後、PAO から添加剤を 0.1mass% で溶解させた潤滑油に変え、周波数変化やその変化の様子を確認する

③ 金属/PAO

②の測定において周波数に変化が生じなくなったところでもう一度潤滑油から PAO に変え、PAO のみでは周波数変化が生じないことを確認する。①と③の周波数の違いを Δf [Hz] として油性剤吸着層の厚さを算出する。

3. 3. 2 結果及び考察

パルミチン酸による吸着層によって現れた周波数変化を図 5 に、ステアリン酸による吸着層によって現れた周波数変化を図 6 に示す。それぞれ 5 次、7 次の共振周波数で測定した結果を示しており、周波数変化が

ら吸着層が確認できたと言える。パルミチン酸の場合、①と③状態の平均周波数の差 ΔF は約 51.5Hz であり、バルク密度 0.853g/cm^3 とすると約 2 時間で約 2.1nm のパルミチン酸による吸着層が形成されていることがわかった。ステアリン酸の場合、 ΔF は約 73.9Hz であり、バルク密度 0.885g/cm^3 とすると約 5 時間で約 2.1nm のステアリン酸による吸着層が形成されていることがわかった。吸着層の形成過程について（周波数の落ち方や変化時間）は、2 つの添加剤で違いが見られる。この違いについても今後実験を重ねることで明らかにする必要がある。また、これまでの実験結果を合わせ、各脂肪酸の分子鎖長と金属最表面での吸着層の厚みの比較を図 7 に示す。炭素数が最も少ない酢酸 (CH_3COOH) の分子鎖長は 0.5nm に満たないにもかかわらず、金属最表面では厚さ 2.0nm の吸着層を形成している。よって、酢酸は金属最表面に多層に吸着層を形成するのではないかと考えられる。その他、ウンデカン酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$)、パルミチン酸 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)、ステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) はほぼ分子鎖長と同程度の長さで吸着層を形成している。よって、この 3 種の脂肪酸は金属最表面に単層に吸着層を形成するのではないかと考えられる⁸⁾。

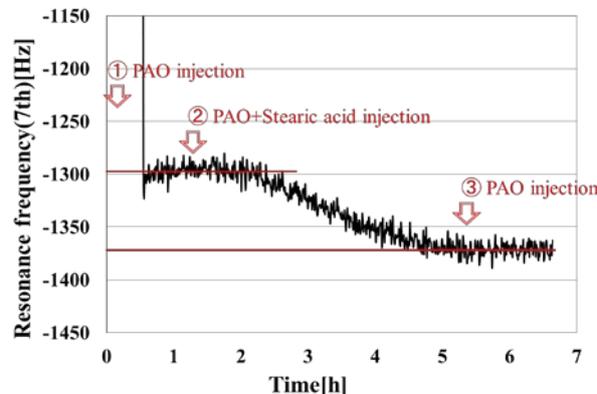
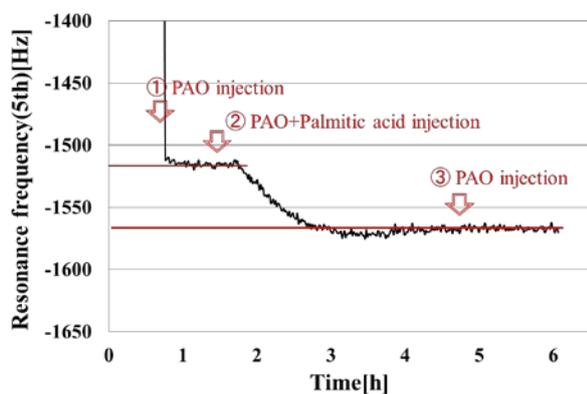


Fig.5 Frequency shift of sample with PAO+Palmitic acid Fig.6 Frequency shift of sample with PAO+Stearic acid

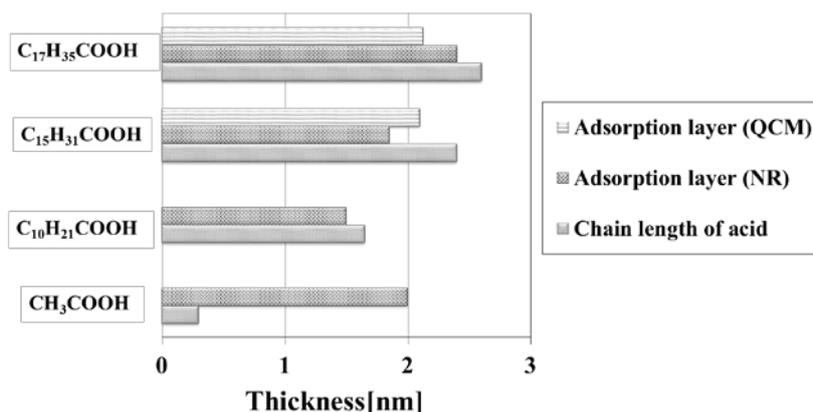


Fig.7 Comparison between chain length of acid and thickness of adsorption layer

4. おわりに

本研究では中性子反射率法と水晶発振子マイクロバランス法を用いて金属/潤滑油界面における油性剤吸着層の物理物性を把握することを目的としていた。以下にまとめを示す。

- (1) 中性子反射率法と水晶発振子マイクロバランス法は金属/潤滑油界面の*in-situ*分析のための十分有効な手法である.
- (2) 中性子反射率法ではCu最表面で、D-酢酸による吸着層の厚みは2.0nm、D-ウンデカン酸による吸着層の厚みは1.5nm、D-パルミチン酸による吸着層の厚みは2.3nm、D-ステアリン酸による吸着層の厚みは2.4nmであった.
- (3) 水晶発振子マイクロバランス法ではCu最表面で、パルミチン酸による吸着層が約2時間程度で形成し、厚みは2.1nm、ステアリン酸による吸着層が約5時間程度で形成し、厚みは2.1nmであった.
- (4) 金属最表面で酢酸は多層に吸着層を形成し、高級脂肪酸は単層に吸着層を形成すると考えられる. また、パルミチン酸による吸着層に対し3MPaの圧力を負荷すると単層から多層に変化すると考えられる.

よって今後も中性子反射率法及び水晶発振子マイクロバランス法を使用して金属/潤滑油界面での油性剤吸着層の物理物性を把握することは、境界潤滑下における潤滑状態を解明するための一つの方法として期待できるものであると言える.

参考文献

- 1) 高橋幹雄, 油性剤と極圧剤, 潤滑 第3巻 第5号(1958), pp.45-48
- 2) 鳥居誉司, 中性子反射率法を用いたトライボロジー界面のナノ構造解析, 修士論文(2010), pp.5,14
- 3) 原田仁平, 結晶解析ハンドブック, 共立出版株式会社(1999), pp.449
- 4) 山崎大, 日野正裕, 中性子反射率測定, 日本中性子科学会誌「波紋」Vol.19 No.1(2009), pp.35
- 5) 瀬尾真浩, 石川雄一, 本田卓, QCMとSAWによる微少腐食計測, コロージョンバラエティ⑩(1990), pp.698
- 6) 野中重嗣, 手塚秀夫, 中村誠, 鶴田加一, 吉原佐知雄, 白樫高史, 水晶振動子マイクロバランス法を用いたイオンマグレーションの検討-塩およびインヒビターの影響-, エレクトロニクス実装学会誌Vol.2 No.1(1999), pp.24-25
- 7) Pontus Ekholm, Eva Blomberg, Per Claesson, Inge Harald Auflem, Johan Sjoblom, Anna Kornfeldt, A Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Asphaltenes and Resins onto a Hydrophilic Surface, Journal of Colloid and Interface Science(2002), p.343
- 8) 平山朋子, 鳥居誉司, 小西庸平, 前田成志, 松岡敬, 井上和子, 日野正裕, 山崎大, 武田全康, 中性子反射率法を用いた金属表面における添加剤吸着層の厚みおよび密度測定とそのトライボロジー特性, 日本機械学会論文集(C編) 77巻 779号(2011), pp.323

Physical Properties of Adsorbed Oiliness Additive by Neutron Reflectometry and Quartz Crystal Microbalance
Masayuki Maeda, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Daisuke Nakano, Masahiro Hino, Masaaki Kitaguchi
and Tatsuro Oda

dtl0348@mail4.doshisha.ac.jp

(P17) Zr 基非晶質バルク合金への粒子線照射効果に関する研究

(大阪府大工、東北大金研¹、京大原子炉²) ○小野寺直利、石井康嗣、岩瀬彰
宏、横山嘉彦¹、徐虬²、佐藤紘一²、義家敏正²、堀史説

1. はじめに

アモルファス状態で準安定的に固体となるバルク金属ガラスは熱などのエネルギーを与えることによって、他のガラスにも見られるように緩和や結晶化を起こすことが知られている。この過程にともない金属ガラスの様々な物性が変化し、特に局所構造に由来した安定性を持つと考えられている Zr 基バルク金属ガラスにおいては、組成に依存した機械的特性の変化を示すことなどが報告されている。¹⁾ このエネルギー付与方法の一つとして、局所領域へ高密度エネルギー付与が可能で多くの制御パラメータを有する粒子線が準安定なアモルファスに及ぼす照射効果については、結晶金属とは大きく異なることがリボン状薄膜金属ガラスの研究でこれまでわかっている。しかし金属ガラスは、作成時に非常に早い冷却速度が必要であったため、これまでミリメートルサイズ以上のバルク状の合金を非晶質にすることは出来なかった。1990年代の後半からバルクサイズで作成可能な合金組成のバルク金属ガラスが発見され、急激にその種類も増えてきた。それらのバルク金属ガラスは広い過冷却液体領域を有しており、 10^2 K/min 程度の比較的ゆっくりした冷却速度でも非晶質状態を保持したまま固体になり、熱的安定性も良い。このようなバルク金属ガラスは長周期の規則構造を有しない事から、通常の結晶金属合金に比べ、高強度、耐食性、低電気伝導性といった特異な性質を有している。このようなバルクサイズの金属ガラスへの照射効果については、まだまだほとんど研究が進んでおらず、リボン状金属ガラスとは冷却速度やサイズの違いによる内部原子間状態も大きく異なると考えられていることから、リボン状金属ガラスの照射効果^{2,3)}とは別物と考える必要がある。そこで、我々の研究グループでは種々の組成の ZrCuAl 系バルク金属ガラスに対して様々な条件の粒子線照射を行いその内部構造の変化や特性の変化について研究を進めている。本稿ではそのうち温度制御した電子線照射を行い、主に陽電子消滅法を用いた自由体積周囲の局所構造変化を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

試料は傾角鋳造法により作製したバルク金属ガラス $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (10 cm × 6~8 mm φ) の棒状試料を 0.5 mm 程度のディスク状に切出したものを用いた。作成した試料は全て非晶質であることを X 線回折により確認しており、そのガラス転移温度 T_g は 706 K である。¹⁾ この試料に対し水冷にておよそ 40 度に制御した状態で 8 MeV (京都大学原子炉実験所 LINAC) の電子線照射を行なった。照射量は $2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ /cm² である。照射前後の各試料について、X 線回折測定、ビッカース硬度測定、陽電子寿命測定及び同時計数ドップラー拡がり測定を行った。

3. 結果と考察

X 線回折では電子線照射による結晶化などは確認されず、マクロな構造の状態変化はみられなかつ

た。Fig. 1 に照射量に対する電子線照射後の陽電子寿命値変化を示す。この図から電子線照射により陽電子寿命が増加する傾向が観察され、照射量の増加に依存してその変化量は増加し最大照射線量で 10 ps 程度まで増加しているのがわかる。陽電子寿命の増加は、電子線照射により局所的な原子の弾き出し損傷が起こった結果、自由体積の空隙サイズが増加したことを示していると考えられる。一方で、焼鈍熱処理のみによる*構造緩和が起こる場合、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ において陽電子寿命値が 16 ps 程度減少するという報告⁴⁾ があり、今回の電子線照射による変化は構造緩和とは異なる現象が起こっていると考えられる。一方、高エネルギー重イオン照射の場合では自由体積の空隙サイズが減少することなどがこれまで解っており^{5,6)}、損傷領域への高エネルギー付与及び急冷による局所的な緩和に近い現象が支配的に起こっていると考えられ、電子線照射はこれらとは全く異なる変化であることが確認された。また、陽電子同時計数ドップラー拡がり測定からは、Fig. 2 に示すように電子線照射前後において陽電子が見ている自由体積周囲の元素比率には大きな変化は見られなかった。すなわち、電子線の場合は単純な弾き出し効果のみが生じているが、構造緩和のような安定構造への原子の再配列などが起こらない事などがわかった。このような照射線種およびエネルギー依存性が見られる要因の一つとして、照射粒子によるエネルギー付与の形態の違いが考えられる。すなわち粒子線照射の場合、物質に入射した際に構成している原子との相互作用には大きくわけて核的相互作用と電子的相互作用の2種類の反応が考えられており、高エネルギー重イオンでは電子励起が主に起こっている事から複数の原子へのエネルギー付与による緩和が同時に起こったと考えられており、今回の 10 MeV 程度の電子線照射では原子との弾性散乱が支配的に起こったためほとんど電子励起は起こっていないと考えられる。また特性変化の一例として、硬さに関しても高エネルギー重イオン照射の場合、照射によってビッカース硬さが減少することが報告されているが^{5,6)}、今回の電子線照射ではビッカース硬さが増大する傾向があることがわかった。⁶⁾ この結果も、バルク金属ガラスでの照射効果が電子励起による損傷と弾性的弾き出し損傷が及ぼす局所構造の変化の違いに起因した機械的特性の変化であることが解った。

*構造緩和とは、金属ガラスにおいて短範囲の原子移動や再配置などによって、急冷時に凍結された自由体積が減少し、非晶質のまま体積減少（密度の増加）を起こす現象である。

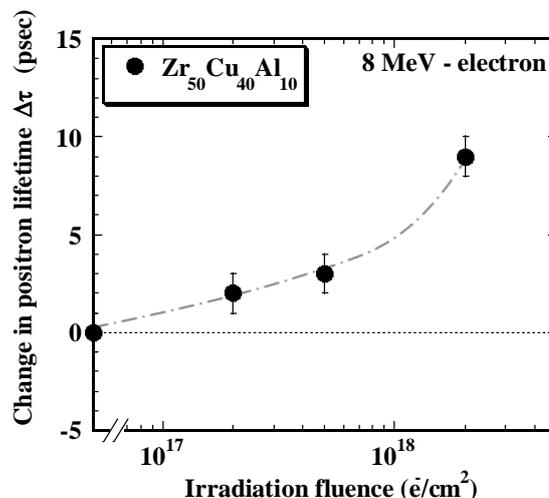


Fig. 1 電子線照射した $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ バルク金属ガラスの陽電子寿命変化

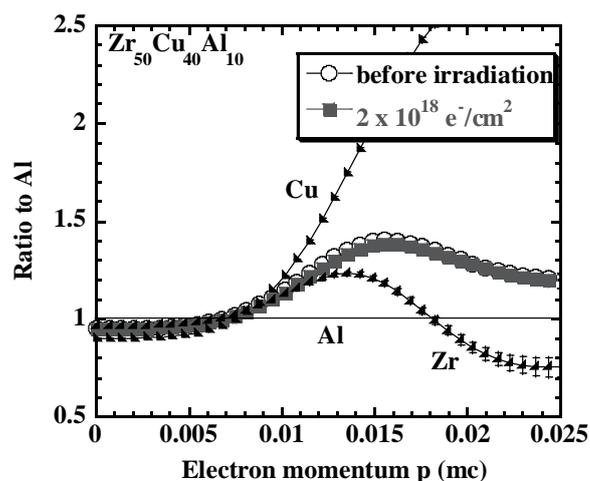


Fig. 2 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ バルク金属ガラスの Al を基準とした電子線照射前後の CDB 比率曲線

参考文献

- 1) Y. Yokoyama, Y. Akeno, T. Yamasaki, P. K. Liaw, R. A. Buchanan and A. Inoue, Mater. Trans. **46** (12) (2005) 2755-2761
- 2) T. Nagase, T. Hosokawa, K. Takizawa and Y. Umakoshi, Intermetallics **17** (2009) 657-658
- 3) J. Carter, E. G. Fu, M. Martin, G. Xie, X. Zhang, Y. Q. Wang, D. Wijesundera, X. M. Wang, W. Chu, S. M. McDeavitt and L. Shao, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B **267** (2009) 2827-2831
- 4) A. Ishii, A. Iwase, Y. Yokoyama, T. J. Konno, Y. Kawasuso, A. Yabu-uchi, M. Maekawa and F. Hori, J. Phys. Conf. Ser. **225** (2010) 012020
- 5) N. Onodera, A. Ishii, Y. Fukumoto, A. Iwase, Y. Yokoyama and F. Hori, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **282** (2012) 1-3
- 6) Y. Fukumoto, A. Ishii, A. Iwase, Y. Yokoyama, F. Hori, J. Phys. Conf. Ser. **225** (2010) 012010

Study of Electron Irradiation Effect for Zr-based Bulk Glassy Alloys

Naoto Onodera, Kouji Ishii, Akihiro Iwase, Yoshihiko Yokoyama, Qiu Xu, Koichi Sato, Toshimasa Yoshiie and Fuminobu Hori*

*horif@mtr.osakafu-u.ac.jp

(P18) B2 実験孔照射装置の特性評価

(京大原子炉)○高宮幸一、吉田悠矢、田中浩基、佐野忠史、吉野泰史、奥村良、飯沼勇人

1. はじめに

平成23年度にKURのB2照射孔が改修され、新たにB2実験孔照射装置が導入された。この照射装置では、既存の中性子照射設備である圧気輸送管照射設備や中性子導管設備では不可能な中性子の照射環境（大きなサイズの試料・大重量試料・液体試料・生物試料の照射、液体の循環照射、オンライン照射分析）を作ることが可能であり、化学・物理学・生物学・地球科学・宇宙科学・環境科学など様々な分野において新たな中性子照射実験が可能になることが期待される。本研究では、放射化法を用いて照射装置内の中性子線束、中性子スペクトルの分布を調べるとともに、熱蛍光線量計を用いたガンマ線量分布についても測定を行った。また、中性子照射条件の拡充を目的として、照射試料の周囲に様々な減速材や遮へい体を設置することによる中性子のスペクトルおよび線束、ガンマ線量の変化についても測定を行った。

2. 実験方法

中性子線束の測定は金を照射試料とした放射化法を用いて行った。測定は照射装置の炉心に最も近い照射位置から50 cm毎に300 cmの位置までの7点にて行った。照射位置までの移動中にも中性子が照射されるため、各照射位置にて時間の異なる2回の照射を行い、その放射化量の差を用いて中性子線束を見積もった。放射化量の測定は、Ge半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリによって行った。ガンマ線量の測定には熱蛍光線量計を用い、照射装置の炉心に最も近い照射位置から100, 150, 200, 250, 300 cmの5点において時間の異なる2回の照射を行うことで各位置でのガンマ線量を見積もった。

また、PETシートを用いた中性子線束の2次元分布測定も行った。PETシート中には不純物としてアンチモンが含まれているため、PETシートを中性子照射することでSbを放射化した後にイメージングプレートを用いて生成放射能(^{122}Sb)の分布を測定することで中性子線束の2次元分布を得た。測定は炉心に最も近い照射位置から300, 200, 100, 0 cmの4点にて行った。照射時間が1分と短い0 cmの位置での測定の際には、測定位置での照射の前後における輸送中の中性子照射の影響を差し引くために、時間の異なる2回の照射を行った。

減速材を用いた中性子の線束およびスペクトル変化の測定は、中性子線束の測定と同様に金を照射試料とした放射化法を用いて行った。スペクトルの変化はカドミウムを用いて金を被覆した場合とそうでない場合の放射化量の比（カドミウム比）を求めることで行った。減速材には5 cm × 5 cm × 5 cmおよび5 cm × 5 cm × 10 cmのポリエチレン減速材を組み合わせて用いた。ポリエチレン減速材には2 mm φの穴を設けており、この中に金線およびカドミウム被覆された金線を挿入し、ポリエチレン製の蓋をすることで照射試料の周囲を減速材で囲み、中性子照射を行った。照射は炉心に最も近い照射位置から100 cmの位置にて10分間行った。

3. 結果

B2 実験孔照射装置における照射位置と、金の照射によって得られた熱中性子線束および熱蛍光線量計で測定されたガンマ線量との相関を図1に示す。熱中性子線束の測定結果 (●) を見ると、炉心からの距離が遠くなるにつれて熱中性子線束が減少する傾向が見られるが、照射位置が 115 cm 付近でその傾向が不連続になっていることが分かる。つまり、炉心に遠い側では炉心に近い側に比べ熱中性子線束の減少が緩やかになっている。これは、B2 実験孔の孔径が 115 cm 以遠において大きくなっていることによると考えられる。ガンマ線量 (○) については、測定に用いた熱蛍光線量計の測定上限を超えてしまうため 100 cm より近い位置での測定ができておらず、また現時点では 100 cm および 150 cm における測定結果については解析中となっている。しかし、ガンマ線量は実験孔の孔径の変化に大きな影響を受けないと考えられるので、熱中性子線束に見られるような 115 cm 付近における大きな線量の変化は見られないと予想している。

炉心からの距離が 200 cm 以遠での熱中性子線束とガンマ線量の測定結果において、各々の照射位置との相関に違いが見られた。つまり、ガンマ線量の方が熱中性子線束に比べ、照射位置による変化率が大きいことが分かった。変化率の違いが生じる原因については、シミュレーション計算などを行って検討を行う必要があると考えている。このように変化率に差異があることで熱中性子線束とガンマ線量の比が照射位置によって異なるため、異なる照射環境での照射実験が可能であることを示した結果であると言える。例えば、生体試料などへの中性子照射実験を行う場合、中性子の照射に伴いガンマ線への被ばくが生じるため、照射の結果現れる変化が中性子照射に起因するものか、ガンマ線照射に起因するものかを判別することは非常に困難であるが、中性子線量とガンマ線量の比が異なる位置で照射を行って比較を行うことで、間接的に中性子照射の影響を見積もることができる。

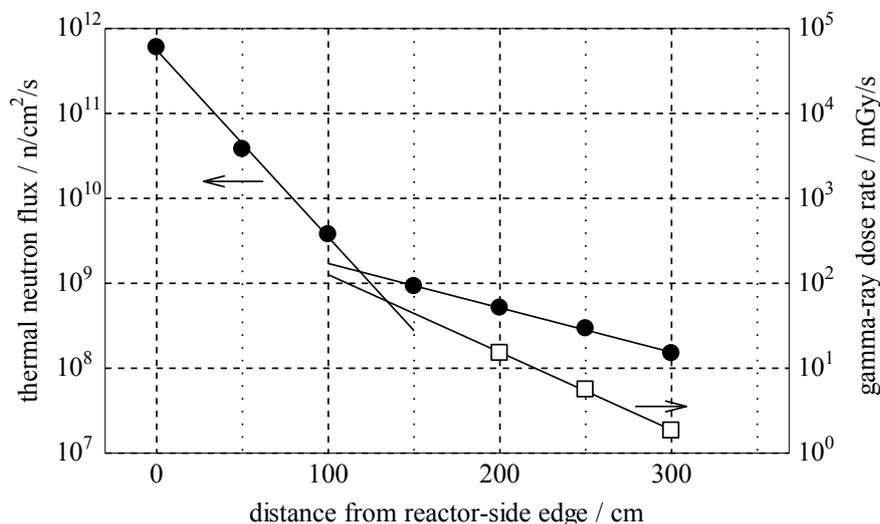


図1 B2 実験孔照射装置における照射位置と熱中性子線束 (●) およびガンマ線量 (○) の相関

中性子線束の2次元分布測定においては、300, 200, 100, 0 cmの照射位置において実験孔の軸方向に対して垂直面 (5 cm × 5 cm) における中性子線束の分布がそれぞれ得られた。イメージングプレートによる測定の結果得られた画像を解析すると、いずれの照射位置においても中性子線束はほぼ均一に分布

していることが分かり、B2 実験孔における中性子照射において実験孔の軸方向に対して垂直な面においては均一な照射が可能であることが示された。

4. まとめ

放射化法および熱蛍光線量計を用いて B2 実験孔照射装置における熱中性子線束およびガンマ線量の分布を測定した。この結果、熱中性子線束とガンマ線量の分布に傾向の違いがあることがわかった。また、PET シートを照射しイメージングプレートで生成放射能の分布を測定する手法を用いて、実験孔の軸方向に垂直な面における中性子束の 2 次元分布を測定し、照射場における垂直面の中性子束が均一であることがわかった。このことから比較的大きな試料の均一な照射が可能であり、B2 実験孔照射装置がこのような試料の放射化分析等に有効であることが示された。減速材を用いた中性子線束およびエネルギースペクトルの変化の観察実験においては、現段階では解析が終了していないが、減速材による照射環境の制御方法についての基本的な情報が得られると考えている。

本研究により B2 実験孔照射装置を用いて様々な照射環境を構築するための基礎データを取得することができた。今後はこれらの基礎データをもとにしたシミュレーション計算も行い、本装置の適用可能性を探り、ユニークな中性子照射実験手法を開発していく予定である。

Evaluation of Neutron Irradiation Field for B2 Beam Hole Irradiation Apparatus

Koichi Takamiya, Yuya Yoshida, Hiroki Tanaka, Tadafumi Sano, Hirofumi Yoshino, Ryo Okumura and Yuto Iinuma
takamiya@rri.kyoto-u.ac.jp

(P19) KUR における中性子イメージングの工学的応用

(京大原子炉) ○伊藤大介、齊藤泰司、川端祐司

1. はじめに

京都大学原子炉実験所の研究炉 KUR (Kyoto University Research Reactor) は、スイミングプールタンク型の定格熱出力 5MW の原子炉で、物理学、化学、生物学、工学、農学、医学等広く実験研究に使用されている。KUR には従来から中性子ラジオグラフィ用実験設備として、E2 水平実験孔があるが、炉室内であること、また撮影室のスペースが限られるなど、応用面での制限が大きかった。そこで、京都大学原子炉実験所では、B4 中性子導管実験孔を利用し、炉室外の実験室に大型直流電源、冷水供給装置、高圧熱流動ループを設置し、従来、炉室内照射設備では実施が困難であった様々な実験を可能とした。本報告では、中性子イメージングの高度化の具体例と応用研究の具体例についてまとめる。

2. KUR における中性子イメージング設備

2.1 B4 中性子導管実験孔

B4 実験孔は世界で初めてのスーパーミラー中性子導管を備えた設備である。中性子束は 5MW 運転時で $5 \times 10^7 \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ 、ビームサイズは $1 \times 7.5 \text{ cm}^2$ である。イメージングにおいては、CCD カメラによる静的可視化に加えて高速度カメラによる動的観察も可能である。中性子は金属を透過するため、金属容器内の高温・高圧二相流研究に対して非常に有効である。通常、加熱実験に用いる大型直流電源は電気ノイズの原因となるため、炉室内に設置することは困難である。また、そのような二相流の実験のためには、大規模な実験装置および実験スペースが必要となる。そのため、スーパーミラー中性子導管によって炉室の外に原子炉とは別系統の電源設備を設けることで、大電流実験を可能にした。Fig.1 に B4 実験室における大電流電源及び高圧熱流動ループを示す。もう一つの特徴としては、中性子束が低いため、小さな遮蔽で実験ができるということである。Fig.2 に B4 実験室における遮蔽体の設置例を示す。比較的簡単な遮蔽で実験を行うことが可能である。以上のことから、B4 実験孔での実験は、大規模で特別な装置を必要とする計測に特化しているといえる。例えば、大電流を必要とする二相流計測や高温高圧下の超臨界水計測、爆発性の有毒物質を用いた計測、コンクリートの燃焼実験などが挙げられる。

2.2 E2 水平実験孔

E2 水平実験孔は KUR 炉室内にあり、5MW 運転時での中性子束は $3 \times 10^5 \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ 、中性子ビームは直径 15cm の円形である。CCD カメラによる静的画像のイメージングが可能である。また、3次元 CT 計測システムも備えられている。比較的中性子束が低いため、長期間の断続的な実験などに利用されている。



Fig. 1 High power supply system(left) and water loop (right) for two phase flow research using neutron radiography in B4 port



Fig. 2 Radiation shielding in B4 port

3. KURにおける最近のイメージング研究例

KURにおいて現在行われている中性子イメージングの共同利用研究としては、開発研究、二相流研究、コンクリート研究、その他の研究に大きく分けることができる。それらはB4及びE2実験室を利用して行われており、以下にそれぞれの研究例を示す。

3.1 開発研究

① VCAD システムによる工業製品のイメージングおよび高分解能3次元CT¹⁾²⁾

E2ポートにおいては3次元CTステージを設置しており、カメラとの同期システムも構築済みであるため、試料を固定するだけで3次元的な形状の可視化を可能にしている。Fig.3に示すように、3次元的構造の可視化が可能である。

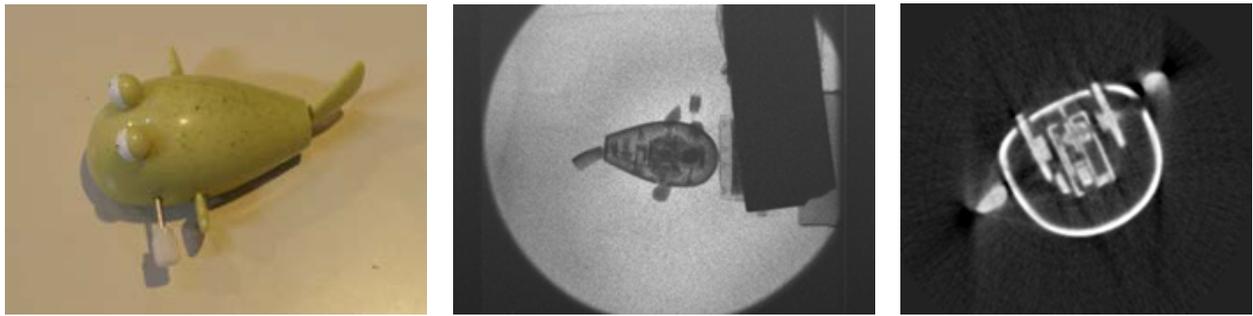


Fig. 3 3D image of bath toy

② 人工衛星推進ロケットのための触媒分解反応の可視化³⁾

衛星推進系の代表的なコンポーネントのひとつである一液式ヒドラジンスラスタ内部におけるヒドラジン触媒分解反応の可視化を行っている。

③ 中性子イメージングとの組み合わせによる即発ガンマ線放射化分析装置の開発⁴⁾

中性子イメージングと即発ガンマ線放射化分析(PGA)との組み合わせにより、試料の可視化と分析評価を同時に行うことを可能にした。

3.2 二相流研究

④ 原子炉安全研究のための二相流研究⁵⁾

気液二相流挙動の動的可視化のための高速度撮像システムの構築及び画像処理方法の検討を行っている。また、他の手法では困難な液体金属二相流の可視化を行っており、Fig.5 に示すような液体金属中における気泡上昇挙動の可視化を行っている。

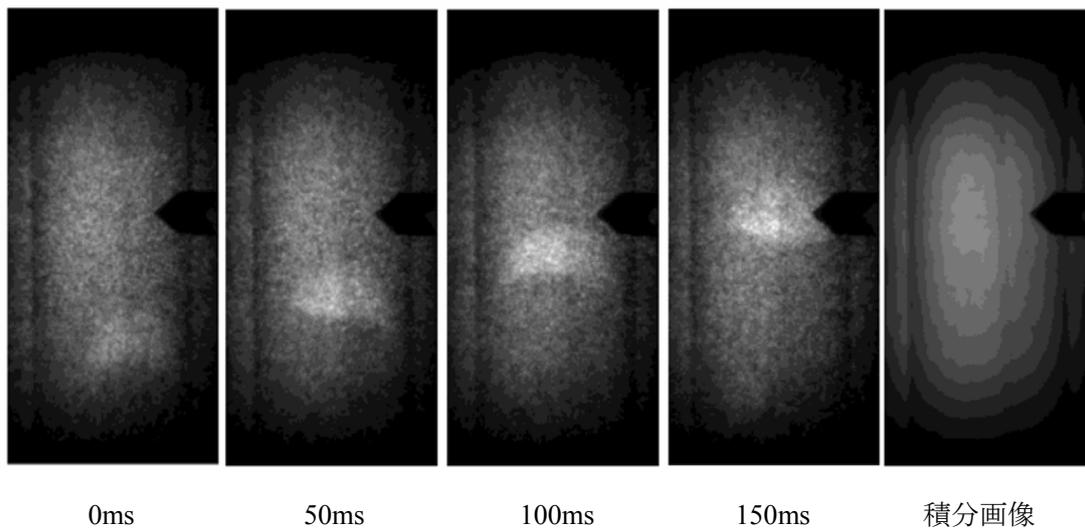


Fig.4 Visualization of liquid metal two-phase flow

⑤ 固体高分子形燃料電池内における二相流可視化⁶⁾

固体高分子形燃料電池 (PEFC) における流路や GDL での水の生成および滞留機構の解明のために、発電中の電池内水分分布の可視化を行っている。Fig.5 に実験に使用している PEFC の構造及び電池内部における水分の分布を示す。

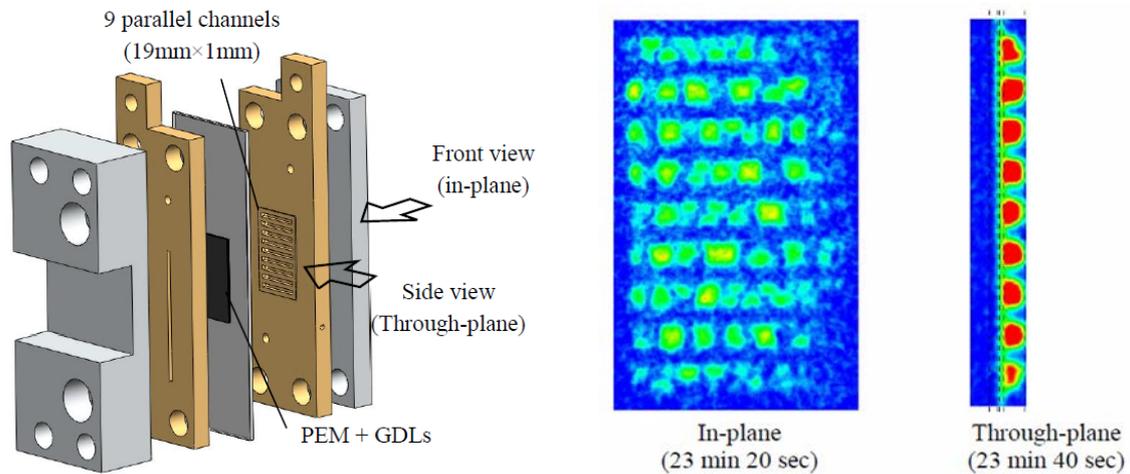


Fig.5 Schematic diagram of PEFC and water distribution in PEFC

⑥ ナノ粒子の超臨界熱水合成のための混合挙動の観察⁷⁾

ナノ粒子合成プロセスにおける混合状態を評価するために、管状反応器内の超臨界水挙動の観察を行っている。Fig.6 に超臨界水と室温水の混合部における可視化結果を示す。

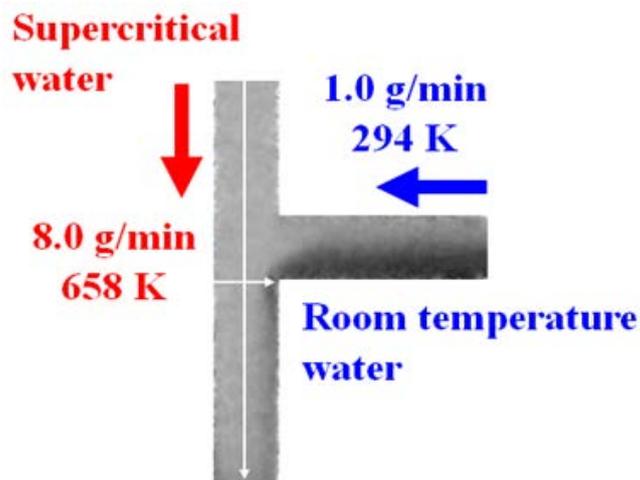


Fig.6 Mean water density distribution in mixing part of tabular flow reactor

⑦ 強制対流沸騰下における可視化および振動流における流動の定量評価⁸⁾

B4 実験室の大型直流電源、冷水供給装置、高圧熱流動ループを用いた加熱流動実験によって、管内沸騰二相流の可視化およびボイド率の定量的な評価を行っている。

3.3 コンクリート研究

⑧ 高強度コンクリートの爆裂に関する研究⁹⁾

高強度コンクリートを用いた建物の火災時の爆裂メカニズムを解明するために、高温条件下における水分分布の観察を行っている。Fig.7には、コンクリート加熱時の実験風景とその際に得られた中性子イメージング結果を示す。

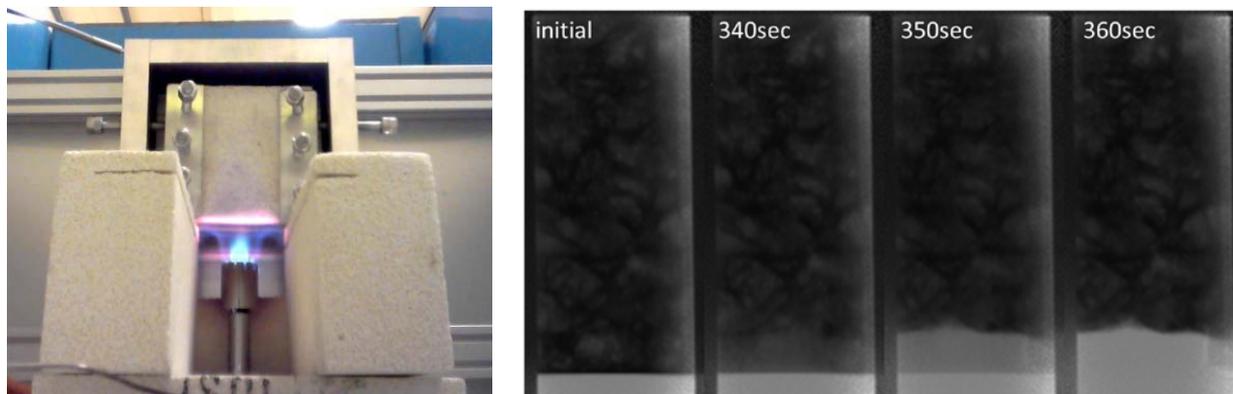


Fig.7 Explosive fracture experiment of concrete using fire

⑨ セメント硬化体中の水分測定¹⁰⁾

セメント硬化体内部の含有水分分布を定量的に評価するための基礎データ取得を行い、セメント硬化体の乾燥過程における体積変化量や水分逸散量と中性子イメージング画像との関係を調べている。

3.4 その他

⑩ 植物研究への応用¹¹⁾

中性子イメージング技術を植物研究に応用することで、土壌から植物内への水分挙動などの評価を行っている。

4. 結言

KURでは、B4中性子導管実験孔およびE2水平実験孔を利用した中性子イメージング研究が可能であり、イメージング技術の高度化およびその応用研究のための共同利用を行っている。最近では、大型直流電源、冷水供給装置、高圧熱流動ループを用いた二相流研究、コンクリートの爆裂実験などが可能になり、様々なイメージング研究が行われており、今後さらなる活用が望まれる。

参考文献

- 1) Y. Yamagata, et al., Neutron imaging of industrial components and simulation using VCAD system, KURRI Progress Report (2010) p.116.
- 2) H. Kagawa, et al., Three dimensional high-resolution neutron computed tomography at Kyoto University Research Reactor Institute (KUR), KURRI Progress Report (2011) p.202.

- 3) H. Kagawa, et al., Catalytic decomposition characteristics of satellite propulsion thruster using neutron radiography technology at Kyoto University Research Reactor (KUR), KURRI Progress Report (2010) p.257.
- 4) S. Sekimoto, et al., Development of prompt gamma-ray analysis apparatus in KURRI, KURRI Progress Report (2010) p.125.
- 5) Y. Saito, et al., Visualization of liquid metal two-phase flow by using Neutron Radiography, KURRI Progress Report (2011) p.195.
- 6) N. Takenaka, et al., Visualization of two-phase flow in a polymer electrolyte fuel cell, KURRI Progress Report (2011) p.196.
- 7) T. Tsukada, et al., Neutron Radiography on Tubular Flow Reactor for Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles, KURRI Progress Report (2011) p.197.
- 8) S. Nakamura, et al., Quantitative measurement of liquid-film movement under forced convective boiling condition by using neutron radiography, KURRI Progress Report (2010) p.115.
- 9) M. Kanematsu, et al., Experimental Research on the Hydraulic Behavior of High Strength Concrete under High Temperature, KURRI Progress Report (2011) p.194.
- 10) T. Numao, et al., Measurement of water content in hardened cement paste by neutron radiography, KURRI Progress Report (2011) p.201.
- 11) U. Matsushima, et al., Appropriate soil thickness for neutron imaging of water movement to facilitate phytoremediation study, KURRI Progress Report (2011) p.199.

Engineering Application of Neutron Imaging in KUR

Daisuke Ito, Yasushi Saito and Yuji Kawabata

itod@rri.kyoto-u.ac.jp

(P20) 液体金属気液二相流の乱流特性に関する研究

(京大院エネ科、京大原子炉¹⁾) ○浅井勇吾、伊藤大介¹、齊藤泰司¹

1. 緒言

液体金属を用いる高速増殖炉や加速器駆動未臨界炉などの核エネルギーシステムの実現には、炉心熔融事故や熱交換器破断事故などの過酷事象に対する安全対策および評価が極めて重要である。このようなシビアアクシデント時に形成される二相流は、空気-水系に代表される通常の二相流と比較して、気液密度比が一桁程度高い気液二相流となる場合がある¹⁾。この場合の安全解析では、通常流体に対して導出された従来のモデルが適用できない可能性が大きいが、現在のところ、二流体モデルに必要な界面輸送項のモデル化は主に水-空気系に対してなされており、高密度比二相流に対するモデル化はほとんど進んでいないのが現状である。そこで、本研究では高密度比二相流として液体金属二相流を対象とした実験を行い、ボイド率などの二相流特性値や液相速度変動を取得し、シビアアクシデント解析に使用可能なモデルを導出することを目的とする。そのため、従来の電気抵抗式4センサープローブ²⁾に加えて、ファラデーの法則を利用した電磁流速計(Vive's probe)を用いた液相速度の計測を行った。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に実験装置の概略を示す。実験装置は気液混合部、試験部、気液セパレータ、ダウンカメラ、および電磁ポンプより構成される。試験部は、内径 50mm、長さ 2m のステンレス製円管で、高さ方向に三箇所、電磁流速計を設置している。作動流体としては、鉛ビスマス(Pb:44.5wt%, Bi:55.5wt%)と窒素ガスを用いた。水と鉛ビスマスの物性値の比較を Table 1 に示すが、密度以外の物性値も大きく異なっていることがわかる。また、気相流量はマスフローコントローラを用いて測定し、液体金属流量は電磁流速計を用いて計測した。なお、実験条件は液相流束を $j_f=10\text{cm/s}$ 、気相流束を $j_g=5, 10, 15\text{cm/s}$ として計測を行った。

2.2 電磁流速計による液相速度計測

導電体が磁界を横切って運動する時、その導電体に電圧が発生して電流が流れる(ファラデーの法則)。同様に、導電体である液体金属が磁界を横切って流れると、その流体には流速に比例した誘導起電力を生じるため、誘導起電力を測定することにより流速を計測することが可能である^{3, 4)}。

本実験で用いた電磁流速計の概略図を Fig.2 に示す。電磁流速計には高温でも使用可能な永久磁石の一つであるサマリウムコバルト(SmCo)磁石を用いており、その特性値を Table 2 に示した。この電磁流速計を使用し、二相流中の液相速度変動を計測した。プローブの設置位置は $z/D=3.2, 17.6, 32.4$ の 3 箇所で、サンプリング周波数は 10kHz とし、30 秒間計測を行った。なお、出口圧力は大気圧である。

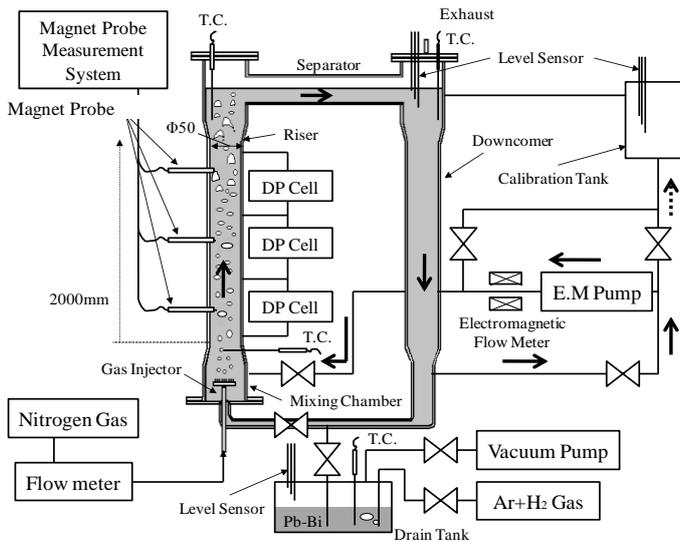


Fig.1 Schematic of experimental apparatus.

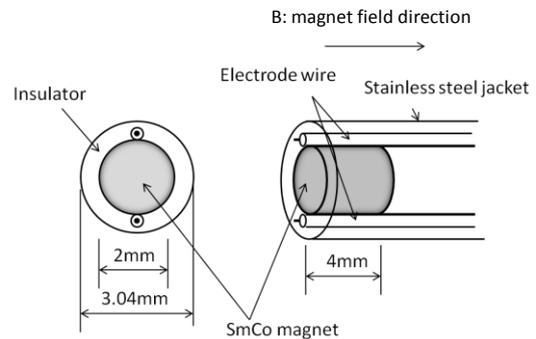


Fig.2 Schematic of magnet probe.

Table 1 Comparison of thermal properties.

	Density [kg/m ³]	Surface tension [N/m]	Viscosity [Pa·s]	Galileo number ($\equiv g\mu_f^4 / \rho_f \sigma^3$)
Pb-Bi (200°C)	10460	0.401	170×10 ⁻⁵	4.02×10 ⁻¹⁴
Water (25°C)	997	0.073	89×10 ⁻⁵	1.59×10 ⁻¹¹

Table 2 Physical properties of SmCo magnet.

Residual magnetism	0.3 T
Coercive force	756-796 kAm ⁻¹
Product (BH) maximum	207-220 kJm ⁻³
Curie point	800 °C

2.3 電磁流速計と電気抵抗式プローブの信号処理

先に述べた電磁流速計の計測原理は液单相流に対するもので、気液二相流の場合には得られた信号から相判別を行い、液相の信号のみを抽出する必要がある。Fig.3に電磁流速計を用いて得られた二相流の信号の一例を示す。図のように、プローブが液体中にある場合は信号電圧は液相の速度に比例するが、気相中では電極が絶縁状態になるため不安定な電圧変動を示す。したがって、以下の様に信号処理を行った。

- ① 信号電圧にある閾値を設定し、大まかに気相と液相を判別する。
- ② 信号電圧の時間微分の正負が逆転する点を気相と液相の境界とする。
- ③ 液相の信号のみを抽出し、校正した電磁流速計の特性から、液相速度変動などを算出する。

以上の処理により液相速度の計測が可能となるが、その計測精度は相判別の精度に大きく依存することがわかる。

一方、電気抵抗式プローブでは気相と液相の電気伝導度の違いにより、Fig.4に示すような矩形波を得ることができる。このような矩形波から局所のボイド率は比較的簡単に算出することができ、一般にプローブの先端が小さい場合には計測精度は高い。

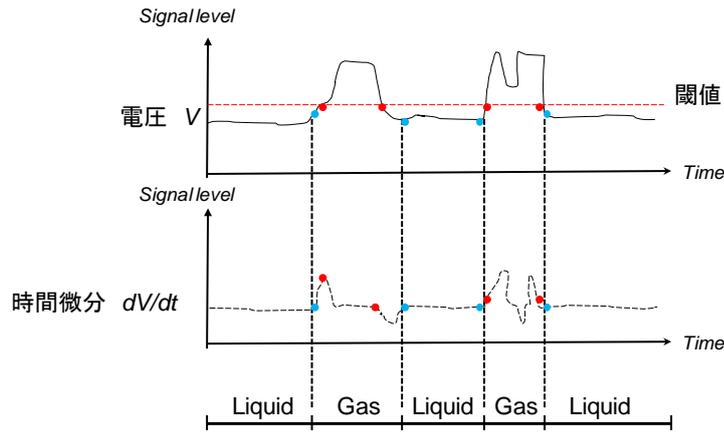


Fig.3 Two-phase flow signal from magnet probe and its time derivative.

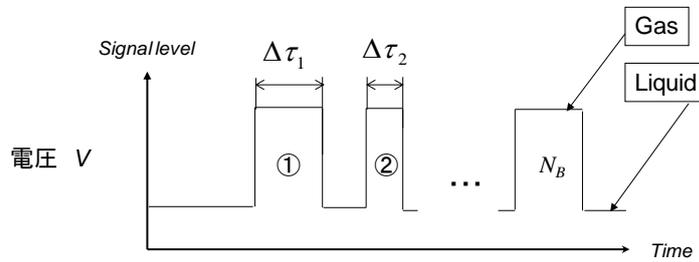


Fig.4 Two-phase flow signal from 4-sensor probe.

3. 実験結果および考察

3.1 校正実験

本実験で用いた電磁流速計の特性を明らかにするために、Fig.5 に示すような回転型試験装置を用いて校正を行った。この回転型試験装置は回転円筒容器、加熱ヒーターおよび駆動機構から成る。加熱した円筒容器に鉛ビスマスを満たし、回転軸から 13cm の位置に電磁流速計を挿入した。容器を回転させ、液体金属の接線方向の速度を計測した。Fig.6 に実験で得られた誘導起電力と流速との関係を示す。この結果より誘導起電力-流速の関係は比例していることがわかる。得られた誘導起電力は過去の研究³⁾と比較すると小さいが、使用した磁石の磁束密度の違いを考慮するとほぼ同程度であることがわかった。

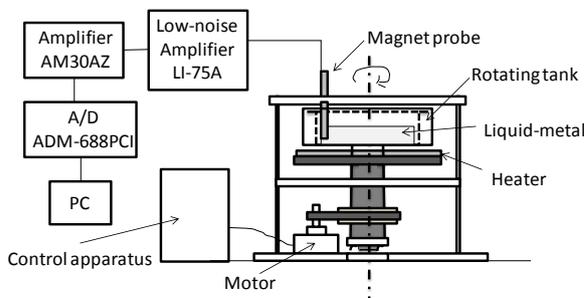


Fig.5 Schematic of rotating tank.

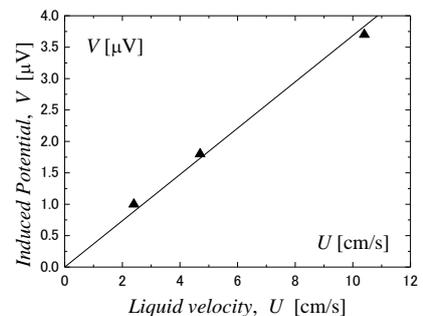


Fig.6 Calibration results of magnet probe.

3.2 電磁流速計と電気抵抗式プローブ(4センサープローブ)によるボイド率計測の比較

Fig.7に電磁流速計と4センサープローブを用いて計測したボイド率の比較を示した. 図から電磁流速計の方がボイド率を過大評価していることがわかる. 4センサープローブはセンサー先端で気液を識別しているのに対し, 電磁流速計では2本の電極のいずれかが気泡に接した場合に絶縁状態になるため, ボイド率を過大評価する. したがって, このボイド率を過大評価する傾向はボイド率が高いとき, つまり気泡間距離が小さいときに顕著になることがわかる. しかしながら, ボイド率の過大評価はあるものの, ボイド率および分布形状はほぼ一致しており, 電磁流速計の信号処理において相判別が正確に実施できていることがわかる.

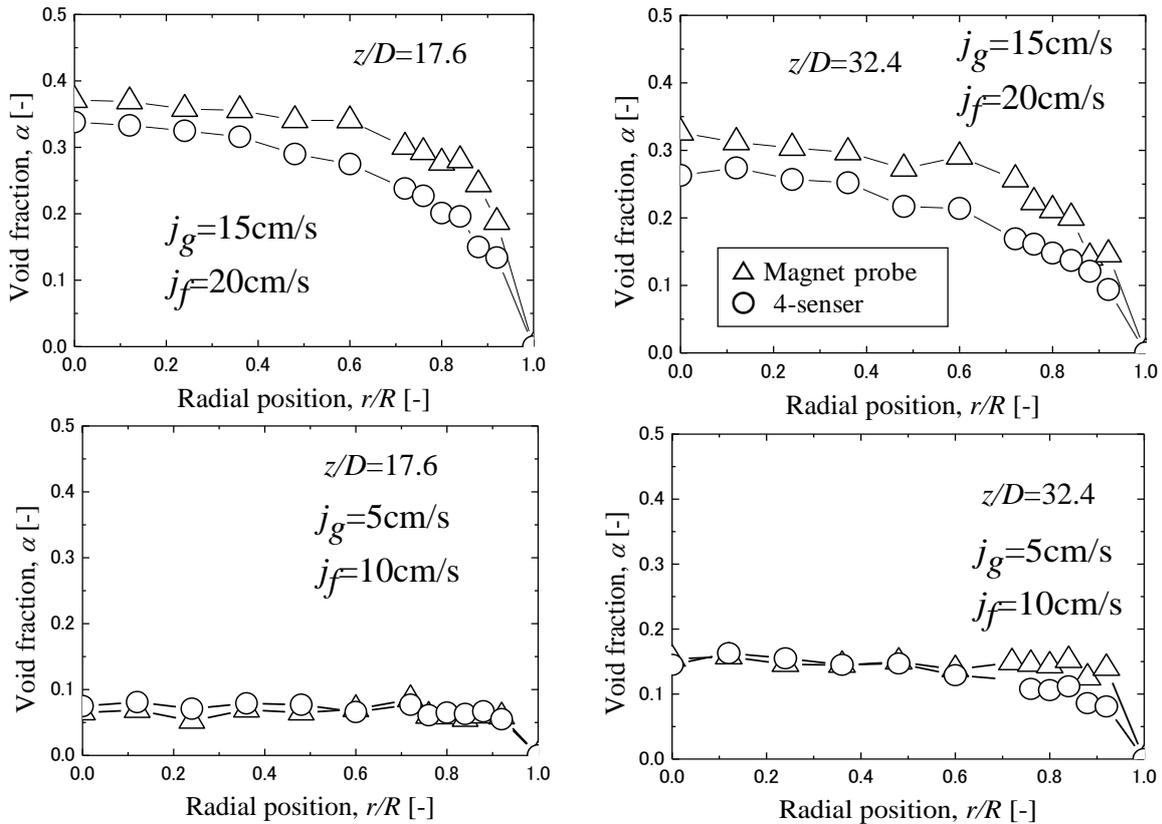


Fig.7 Comparison of void fraction profiles by using magnet probe and 4-sensor probe.

3.3 時間平均鉛直方向液相速度分布

Fig.8は時間平均鉛直方向液相速度分布を示す. 計測は高さ方向に2箇所 $z/D=17.6$ および 32.4 で行った. 入口に近い $z/D=17.6$ では速度分布は指数法則にほぼ一致しているが, 下流の $z/D=32.4$ では指数法則から外れた分布になっていることがわかる. さらに, $z/D=32.4$ のときは速度分布が wall-peak から core-peak に移行しているが, このときのボイド率は常に core-peak であるので速度分布の形状の変化がボイド率の変化による影響とは考えにくい. 分布形状の変化の一つの要因としては, 比重の大きい鉛ビスマスでは界面における運動量輸送の影響が時間的に遅れて現れる可能性がある. 現在この理由については詳しくわかっていないが, 実験条件を系統的に変化させて計測を行い, 詳しく考察する必要がある.

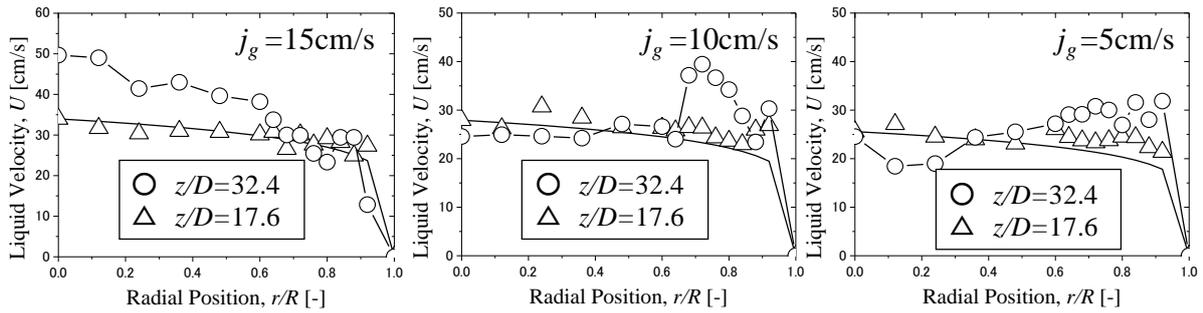


Fig.8 Liquid velocity profile for $j_f = 20\text{cm/s}$.

3.4 乱流強度分布

Fig.9 に乱流強度分布を示す。図から、気相流速の増加とともに乱流強度も全体的に増加しており、乱流強度は单相流の計測値(Laufer, 1954)とほぼ同様な分布形状を持つことがわかる。また、乱流強度が1よりも大きな値を示している場合もあるが、これは気泡に誘起された循環流によるものと考えられる。 $z/D=17.6$ において気相流速の増加とともに乱流強度も増加しているが、 $z/D=32.4$ においては気相流速の増加とともに乱流強度が小さくなる場合も観測された。この原因の一つとしては、乱流強度の無次元化において、代表速度を管中心の値を用いていることが挙げられる。今後、代表速度については再度検討する必要がある。

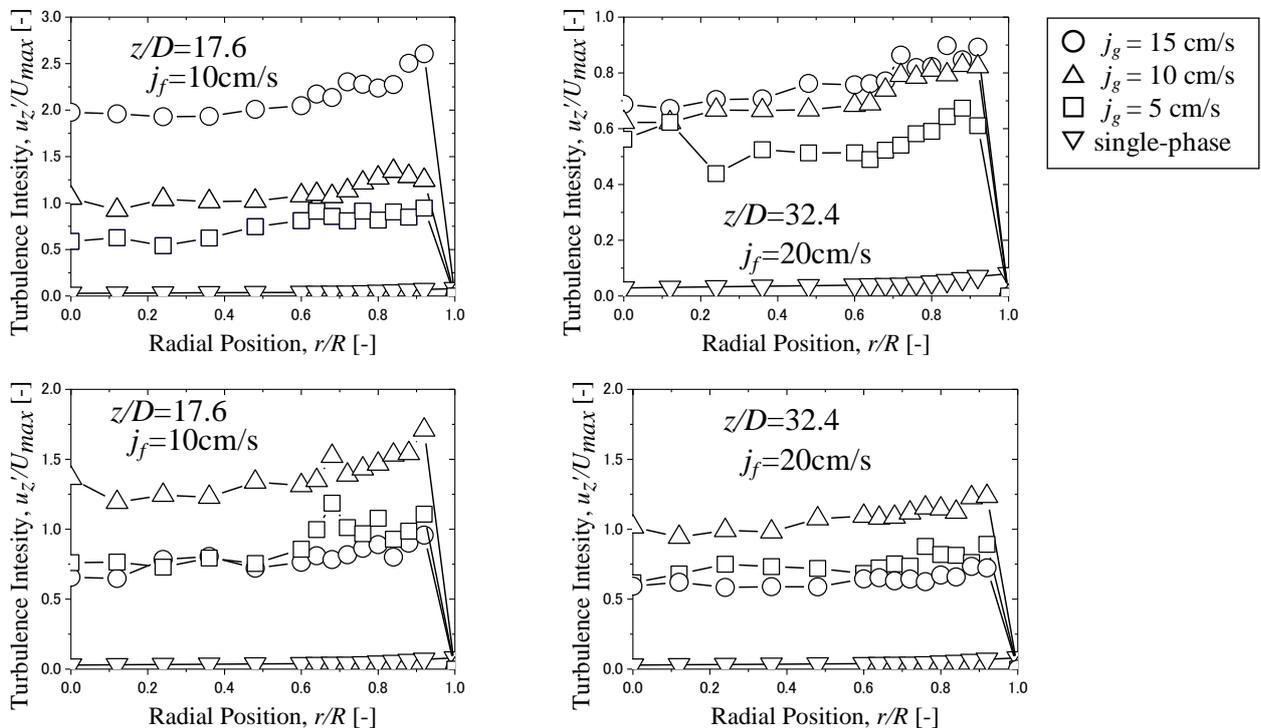


Fig.9 Turbulence intensity profile.

4. 結言

高密度比気液二相流の実現象に適用できるモデルを導出することを目的として、鉛ビスマス-窒素二相流のボイド率および液相速度分布を電磁流速計により計測し、以下の結論を得た。

- (1) 電磁流速計で得られたボイド率と4センサープローブを用いて得られた計測値を比較した結果、計測面積の違いによる誤差を考慮すれば、ボイド率の半径方向分布はほぼ一致しており、電磁流速計の信号処理はほぼ正確に実施できていることがわかった。
- (2) 時間平均鉛直方向液相速度分布を計測し、 $z/D=17.6$ では実験値は指数法則にほぼ一致する傾向がみられたが、 $z/D=32.4$ では気相流束の増加とともに wall-peak から core-peak に移行する傾向がみられた。原因の一つとしては、比重の大きい鉛ビスマスでは界面における運動量輸送の影響が時間的に遅れて現れる可能性がある。現在この理由については詳しくわかっていないが、実験条件を系統的に変化させて計測を行い、詳しく考察する必要がある。
- (3) 乱流強度分布を計測した結果、液相流束が小さく、気相流束が高いとき、特に $j_f=10\text{cm/s}$ のときは乱流強度が1より大きな値を示しており、局所的に逆流が起こっている可能性があることがわかった。

今まで逆流が起こりうる高气相流束、低液相流束における実験はあまり行われておらず、プール体系の実験には逆流も計測できる電磁流速計を用いた計測が必要であることが示唆された。今後は実験条件を系統的に変化させ、精密なデータベースを構築し、4センサープローブのデータとともに解析に用いるべきであると考えられる。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(No. 20360418)の助成を受けて行われた。ここに示して謝意を表す。

参考文献

- [1] M. Saito, T. Sawada, Y. Teraoka, Y. Nezu, ICONE-6118, (1998).
- [2] 齊藤泰司, 森本崇裕, 三島嘉一郎, 混相流, Vol. 24, 673-680 (2010).
- [3] R. Ricou, C. Vives, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 25, No. 10, 1579-1588(1982).
- [4] M.Iguchi, H.Tokunaga, H. Tatemichi, Metallurgical and Materials, Trans. B, Vol. 28B, 1053-1061(1997).

Experimental Study on Turbulence in Liquid-Metal Two-Phase Flow

Yugo Asai, Daisuke Ito and Yasushi Saito

Asai.yugo@ax3.ecs.kyoto-u.ac.jp

(P21) フミン酸共存下におけるトリウムの見かけの溶解度とその解釈

(京大院工、京大原子炉¹⁾)

○松浦由佳、佐々木隆之、小林大志、藤井俊行¹、山名 元¹、森山裕丈¹

はじめに

放射性廃棄物地層処分の安全性評価では、廃棄体に閉じ込められた放射性核種が深地層の地下水と接触し、生態圏に到達する地下水移行シナリオが想定されている。廃棄体に含まれる様々な放射性核種の中でも Np-237、U-233、Th-229 などのアクチノイド元素は、数 10 万年から数百万年におよぶ半減期を持つ長半減期核種であり、処分の安全評価では、これらアクチノイド元素の移行挙動の予測が重要である[1]。アクチノイドイオンは還元的雰囲気な地下水において 4 価として振る舞うと考えられ、強い加水分解反応により容易に 4 価金属水酸化物として沈殿する。一般に、中性 pH 付近における 4 価金属水酸化物の溶解度は極めて低いとされるが、地下水中に普遍的に存在する様々な無機、有機配位子と強く錯生成することで、見かけの溶解度が変化する可能性が近年報告されている[2]。例えば、処分場において人工起源の有機カルボン酸であるシュウ酸存在下では、pHc 4~6 においてシュウ酸が存在しない場合と比較してトリウムの溶解度が増加し、その溶解度増分はトリウム-シュウ酸錯体の生成に起因するものであることが熱力学的な解析により分かった[3]。また、この時見かけの溶解度には固液分離の際に用いる限外ろ過フィルタの孔径の依存性 (3 - 100 kDa) が殆どないことが確認された。一方、シュウ酸が存在しない場合、トリウム水酸化物の溶解度は、限外濾過フィルタの孔径の増加と共に増えており、溶解度に及ぼすコロイド種の影響は少なくないと考えられた[4]。このように、有機酸存在下では、真性コロイドの生成時とは異なる溶存状態である可能性が高く、有機酸が溶解度に与える影響を評価する上で、様々な錯生成能を有する有機酸についてさらなる系統的实验が不可欠である。地下水中の溶存有機物の中でも高分子分画を構成する天然腐植物質フミン酸は、分子内に金属イオンと配位可能な官能基が多数存在しているため核種との錯生成能が強く、様々な有機酸とアクチノイドイオンの錯生成の系統性にに基づき、フミン酸との錯生成が溶解度に与える影響を定量的に評価することが重要である[4]。

本研究ではフミン酸に着目し、フミン酸存在下におけるトリウムの見かけの溶解度を過飽和法により測定するとともに共存する固相の状態を調べた。液相中の pH、イオン強度(I)、トリウム濃度を変化させ、溶解度の変動要因及びトリウムの溶存状態について考察を行った。

1. 実験

溶解度実験は京都大学原子炉実験所ジュニアケープにある Ar 雰囲気グローブボックス内にて行った。フミン酸は、Aldrich 社製フミン酸ナトリウム塩を精製してプロトン化したもの(以下、HA)を用いた[5, 6]。フミン酸の粒径は、精製過程で 1kDa ~ 0.45 μ m に調整した。トリウム (Th) 過塩素酸母溶液は、硝酸トリウム (Th(NO₃)₄) を溶解し、水酸化ナトリウム水溶液によって沈殿させた Th 水酸化物を過塩素酸に

溶解することで得た。フミン酸溶液にTh母溶液を添加し、溶液のイオン強度 (I) は NaClO_4 を用いて0.1と1.0に、pHcは HClO_4 と NaOH を用いて6~12に調整した。またThおよびフミン酸の初期濃度はそれぞれ、 $[\text{Th}]_{\text{ini}} = 10^{-6} \text{ M} \sim 5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HA}]_{\text{ini}} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ eq/l}$ とした。室温($25 \pm 5^\circ\text{C}$)で一定期間静置後、試料溶液のpHcを測定し、上澄み液をろ過した(Millipore社製PTFE限外ろ過フィルタ 3 kDa、およびディスク型フィルタ $0.45 \mu\text{m}$ 等)。回収したろ液を硝酸で希釈後、ICP-MS (HP4500, Hewlett Packard) によりTh濃度を測定した。なお、固相沈殿は同様の手法により調製し、遠心分離した後、洗浄・乾燥し、C, H, N, Th及びNa量を元素分析装置 (Flash EA112 CNHS-O, Thermo Finnigan) およびICP-AES (ICP-MS7500, Shimadzu) を用いて測定した。

2. 結果・考察

A) 溶解度測定結果

見かけの溶解度の測定結果の一例を図1 および図2に示す。図1の液性条件は $[\text{HA}]_{\text{ini}} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ eq/l}$, $[\text{Th}]_{\text{ini}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $I = 1.0$ 、図2は $[\text{HA}]_{\text{ini}} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ eq/l}$, $[\text{Th}]_{\text{ini}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $I = 1.0$ である。比較のため、フミン酸を含まない水酸化物の溶解度(3kDa フィルタろ過)[4]を示す。HA/Th濃度比が多い場合、中性からアルカリ性pH において3kDaフィルタろ過後の溶解度は、水酸化物の溶解度に比べてわずかに低い値を示した(図2)。一方、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルタろ過後の溶解度は3kDaのものとは比べ、高い値を示した。HA/Th濃度比が小さい場合は、このような顕著な溶解度の増加が見られなかったため(図1)、HA/Th濃度比が高い場合の溶解度上昇は生成したフミン酸錯体の寄与であると考えられる。また、図2において、いずれの条件でもトリウムは全溶解しておらず、特に、中性pH付近では9割以上が $0.45 \mu\text{m}$ フィルタを通過しなかった。このことから、フミン酸錯体の大粒径化が推測された。

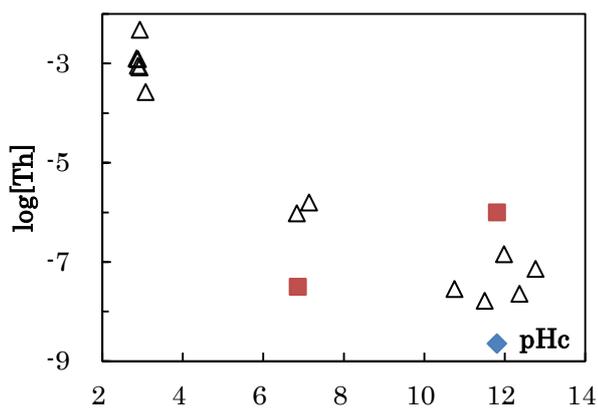


図1 HA/Th濃度比が少ない系での見かけの溶解度

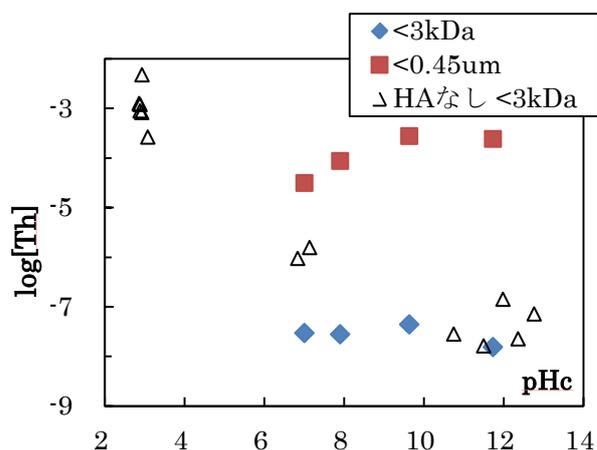


図2 HA/Th濃度比が多い系での見かけの溶解度

B) 粒径分布

図3に、図2と同様の液性条件下でのTh化学種の粒径分布のpHc依存性 ($I = 1.0$) を示す。支配的なTh化学種の粒径は、pHc 7~12の範囲において粒径 $0.45 \mu\text{m}$ 以上であるが、その割合はpHcによって異なっている。特に、中性pHcでは、大部分が粒径 $0.45 \mu\text{m}$ 以上の化学種であり、これはフミン酸錯体が大粒径化した化合物だと考えられる。また $I = 0.1$ では、 $I = 1.0$ の場合と異なり、 $3\text{kDa} - 0.45 \mu\text{m}$ が溶解度の支配的な化合物であることから(図4)、 Na^+ が化合物の大粒径化に寄与することが明らかになった。また、HA/Th濃度比が少ない場合では、さらにフミン酸錯体の大粒径化が進行していた。これらより、 Na^+ や Th^{4+} がフミン酸間の静電的斥力を弱め、フミン酸の凝集に寄与したと考えられる。

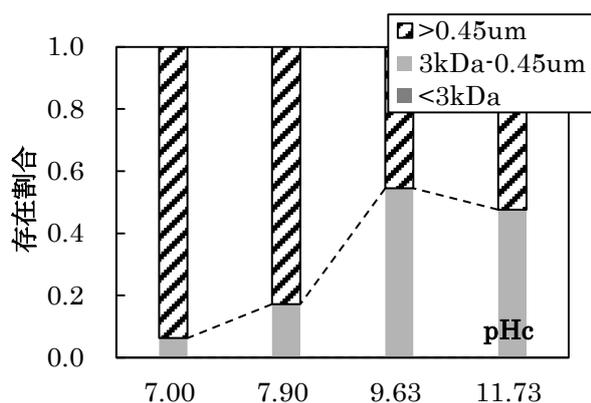


図3 $I=1.0$ での Th の粒径分布

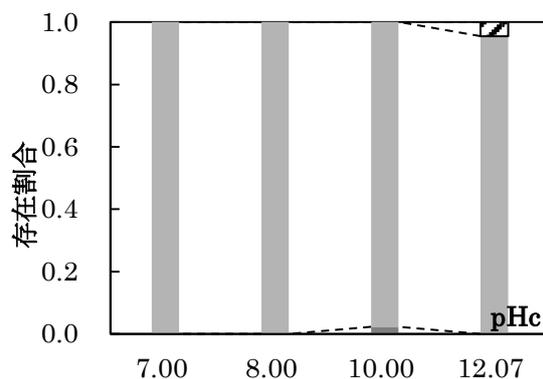


図4 $I=0.1$ での Th の粒径分布

C) 固相元素分析

大粒径化した化合物のうち、沈殿成分のC/Th重量比を図5に示した。固相にはフミン酸由来の炭素が含まれており、溶液中のフミン酸濃度の増加に従って、固相に含まれる炭素量が増加した。フミン酸の初期濃度が高い場合、固相には多くのフミン酸が含まれるが、フミン酸の初期濃度が低い場合においても、少量ではあるが、固相にはフミン酸が含まれていることが分かった。このような条件下において、溶解度制限固相をどのように解釈すべきかは今後の検討課題である。

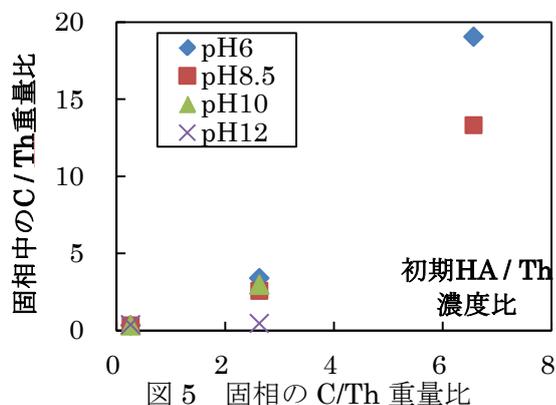


図5 固相の C/Th 重量比

3. 結論

HA/Th濃度比が高い場合、溶液中のトリウムはフミン酸と錯体を生成し、 $0.45 \mu\text{m}$ フィルタろ過後の溶解度は、フミン酸を含まない場合と比較して、高い値を示した。溶液中のイオン強度が高い場合やHA/Th濃度比が低い場合では、フミン酸錯体の大粒径化が進行したと考えられる。また、本実験条件では、Thはフミン酸を含む沈殿を生成し、その組成は溶液条件に依り連続的に変化した。

参考文献

- [1] Japan Nuclear Cycle Development Institute (2000), Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan, (a) Supporting report I, Geological environment in Japan, JNC TN1410, 2000-002, (b) Supporting report III, Safety assessment of the geological disposal system JNC TN1410, 2000-004.
- [2] Kim, J.I., Zeh, P., Delakowitz, B.: Chemical interactions of actinides ions with groundwater colloids in Gorleben Aquifer System. *Radiochim. Acta* 58/59, 147-154 (1992).
- [3] T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi and H. Moriyama; *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 48, No. 7, p. 993–1003 (2011)
- [4] Kobayashi. T., Sasaki. T., Takagi. I.,Moriyama. H., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 46, 1085.,(2009)
- [5]玉村修司,長尾誠也,渡部芳夫,“Loading Capacity (LC)法を主とした地下水中の溶存有機物と放射性核種との錯形成能評価”, *原子力バックエンド研究*, 17,31-54 (2010)
- [6] J. I. Kim,.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochim. Acta*, 52/53, 71 (1991).
- [7] E. L. Bertha, G. R. Choppin,.: Interaction of humic and fulvic acids with Eu(III) and Am(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 655 (1978).

Apparent Thorium Solubility in the Presence of Humic Acid and Our Interpretation

Yuka Matsuura, Taishi Kobayashi, Takayuki Sasaki, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana and Hirotake Moriyama
matsuura.yuka@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P22) Li₂S-P₂S₅系リチウムイオン伝導ガラスの電気伝導特性と局所構造

(京大院工、京大原子炉¹) ○市田智晴、森一広¹、小野寺陽平¹、福永俊晴¹

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、高い起電力とエネルギー密度をもつため、携帯電話から自動車まで、さまざまな機器の電源として近年広く普及している。しかしながら、現行のリチウムイオン二次電池は電解質として可燃性の有機電解液を用いているため、過熱による発火や漏液などが生じる可能性があり、長期的な安全性や信頼性について懸念されている。現行のリチウムイオン二次電池が抱えるこのような問題を解消するため、有機電解液に替わる不燃性の固体電解質に関する研究が盛んに行われている。例えば、カチオン輸率が1の無機化合物の場合、リチウムイオンが骨格構造とは連動せずに独立して動くため、イオン伝導に伴う副反応が抑制できる。それゆえ、電池の長寿命化や安全性の向上が期待される。無機固体電解質の中でも、(Li₂S)_x-(P₂S₅)_{100-x}ガラスは高い電気伝導度を示し^{1,2)}、Li₂S濃度によって電気伝導度に変化することが知られている³⁾。しかしながら、本系のガラス構造と電気伝導度の関係については未だ不明な点が多い。

そこで本研究では、(Li₂S)_x-(P₂S₅)_{100-x}ガラスをメカニカルアロイング(MA)法によって作製し、各組成に対して電気伝導度測定および中性子回折実験を行った。さらに、得られた中性子回折データに対してリバースモンテカルロモデリング(RMCモデリング)を行い、(Li₂S)_x-(P₂S₅)_{100-x}ガラスの3次元構造を視覚化し、本系の電気伝導度と局所構造の関係について詳細に調べた。

2. 実験方法

本研究では、MA法によって(⁷Li₂S)_x-(P₂S₅)_{100-x}ガラス(x = 40, 50, 60, 70)を作製した。まず、P粉末(三津和化学薬品(株)製、純度 99.9999 %)およびS粉末((株)高純度化学研究所製、純度 99.99 %)をモル比 2:5 で混合したものを20個のジルコニアボール(直径 10 mm)と共にジルコニア容器(80 cc)に入れて、300 rpm で150時間MA処理を行った。その後、得られたP₂S₅に⁷Li₂S((株)高純度化学研究所製、純度 99.9 %)を混合し、300 rpm で50時間MA処理を行った。

電気伝導度測定を行うため、(⁷Li₂S)_x-(P₂S₅)_{100-x}ガラスの粉末試料をペレット状に成型した。その際、両面に銀ペーストを塗布し、これを電極とした。試料をArガスで満した密封セルに封入し、四端子法による交流インピーダンス測定を行った。測定にはLCRメータ(Wayne Kerr Electronics社)およびAUTOLAB(ECO CHEMIE社)を使用し、20 mHz から 3 MHz の範囲で交流電圧(50 mV)を印加し、温度変化させながら測定を行った。

また、(⁷Li₂S)_x-(P₂S₅)_{100-x}ガラスの構造を調べるため、大強度陽子加速器施設/物質・生命科学実験施設(J-PARC/MLF)に設置されている高強度全散乱装置NOVAを用いて中性子回折実験を行った。得られた中性子回折データから構造因子S(Q)を求め、式(1)を用いて動径分布関数RDF(r)を求めた。

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (1)$$

ここで、 ρ_0 は原子数密度である。また、 $g(r)$ は二体分布関数であり、式(2)を用いてS(Q)をフーリエ変換することで得られる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin QrdQ \quad (2)$$

尚、本研究では、RMC++を使用してRMCモデリングを行った⁴⁾。

3. 結果および考察

3.1 電気伝導度および活性化エネルギーの組成依存性

$({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの 300 K における電気伝導度 $\sigma_{300\text{K}}$ および活性化エネルギー E_a と ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ モル濃度 x の関係を図 1 に示す。 ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度の増加に伴って $\sigma_{300\text{K}}$ が上昇し、 E_a が減少する様子を確認することができた。 $\sigma_{300\text{K}}$ 上昇の原因の 1 つとして、 x の増加によるキャリア濃度の増加が考えられる。一方、 E_a の減少については、局所構造の変化について詳細に調べる必要がある。

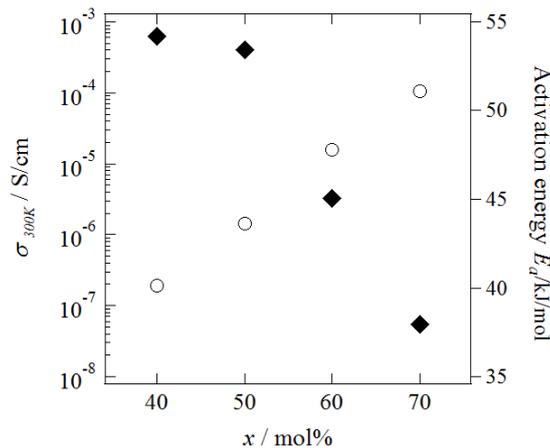


図 1 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの電気伝導度 (300 K) および活性化エネルギー (○および◆はそれぞれ $\sigma_{300\text{K}}$, E_a を示している。)

3.2 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの局所構造

$({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスと $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの間で $\sigma_{300\text{K}}$ および E_a に最も大きな差異があることから、この 2 組成について構造解析を行った。まず、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスおよび $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの $RDF(r)$ パターンを図 2 に示す。第一ピークは P-S 相関を示しており、ピーク面積から配位数を計算した結果、P 周りの S 原子の配位数 $N_{\text{P-S}}$ は 4 であることがわかった。

つづいて、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスおよび $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの $S(Q)$ データに対して RMC モデリングを行った。ここで、S 原子を「非架橋の S (Non-Bridging Sulfur: NBS)」と「P 原子と架橋構造を形成している S (Bridging Sulfur: BS)」に区別することで、本系を Li、P、NBS、BS から成る 4 元系ガラスとみなして RMC モデリングを行った。RMC モデリングに用いた Li、P、NBS、BS の個数と RMC 空間のサイズを表 1 に示す。さらに、RMC モデリングを行う際、 $RDF(r)$ の解析結果に基づいて、以下に示す 3 つの束縛条件を与えた。

- (1) BS 原子周りの P 原子の配位数 $N_{\text{BS-P}}$ は 2 ($N_{\text{BS-P}} = 2$)
- (2) NBS 原子周りの P 原子の配位数 $N_{\text{NBS-P}}$ は 1 ($N_{\text{NBS-P}} = 1$)
- (3) PS_4 四面体より、 $N_{\text{P-BS}} + N_{\text{P-NBS}}$ は 4 ($N_{\text{P-BS}} + N_{\text{P-NBS}} = 4$)

RMC モデリングを行った結果、図 3 に示すように実験値と計算値が良く一致した。図 4 に RMC モデリングの結果をもとに描いた $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスおよび $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの 3 次元構造を示す。ここで、図中の四面体と球体はそれぞれ PS_4 四面体と Li イオンを示している。また、4.0 Å 以内に存在する Li 同士を線で結んで示した。図 4 より、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスでは Li イオンが PS_4 四面体のネットワーク構造の中で比較的孤立した状態にあることがわかる。一方、 $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスで

は、 PS_4 四面体のネットワーク構造が寸断され、Li イオン同士が近距離で存在する確率が高くなり、その結果、Li イオンの拡散経路が拡大していると考えられる。さらに、Li イオン周りの S 原子の配位数を評価した結果、Li イオン周りの S 原子の配位数はいずれの組成においても 4 配位が最も支配的であることがわかった (図 5)。また、 ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度の増加に伴って、4 配位の割合が増加することがわかった。

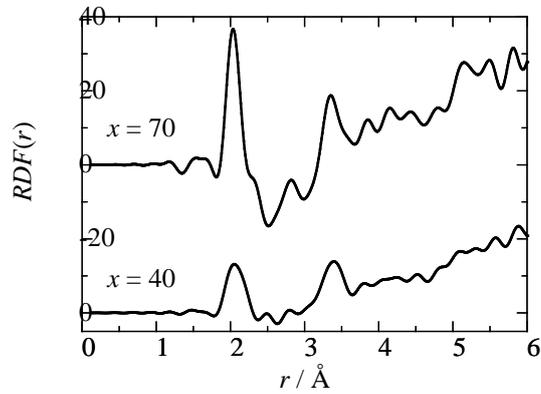


図 2. 中性子回折実験によって得られた $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスおよび $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの動径分布関数 $\text{RDF}(r)$ 。

表 1. $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスの RMC モデリングに用いた条件

試料の組成	原子の個数					RMC 空間のサイズ[Å]
	Li	P	NBS	BS	計	
x=40	736	1104	1840	1288	4968	48.1 × 48.1 × 48.1
x=70	1666	714	2380	238	4998	46.0 × 46.0 × 46.0

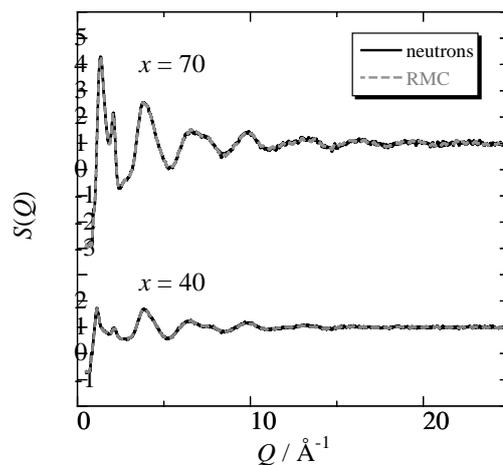


図 3. 中性子回折実験によって得られた $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ および $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ の構造因子 $S(Q)$ 。実線と破線は実験と RMC から得られた $S(Q)$ をそれぞれ表す。

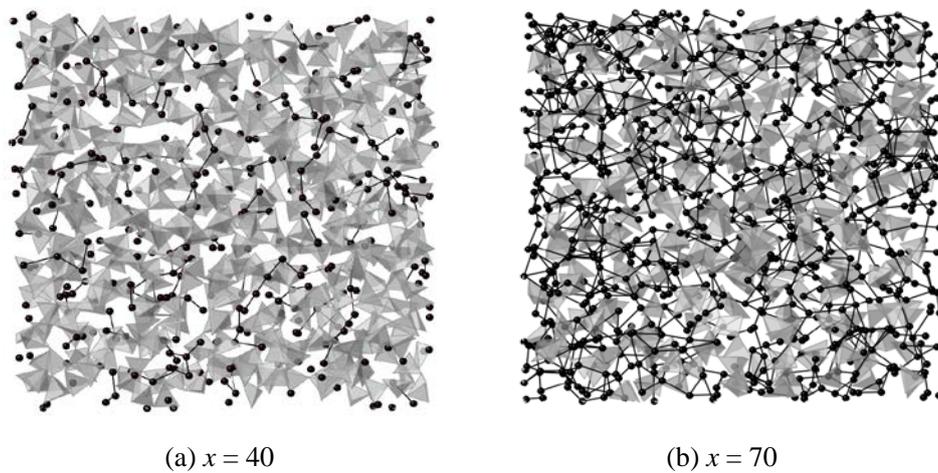


図4 RMCモデリングによって得られた(a) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスおよび (b) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスの3次元構造。四面体および球体は、 PS_4 四面体、Liイオンをそれぞれ表す。また、4.0 Å以内のLiイオン同士を直線で結んでいる。

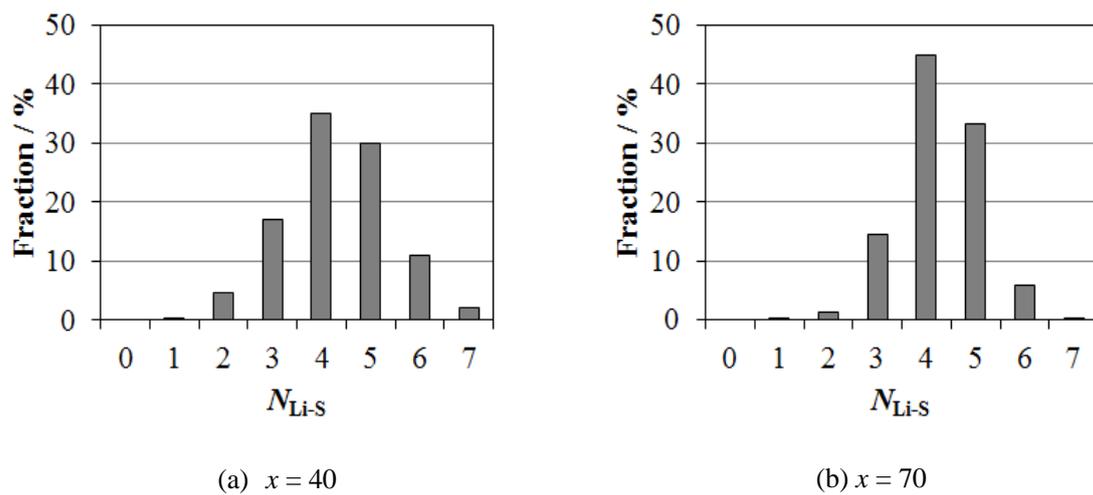


図5 (a) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{40}(\text{P}_2\text{S}_5)_{60}$ ガラスおよび (b) $({}^7\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ ガラスにおけるLiイオン周りのS原子の配位数 $N_{\text{Li-S}}$ の分布

4. まとめ

本研究では、MA法によって $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{100-x}$ ガラスを作製し、電気伝導度測定および中性子回折実験を行った。電気伝導度測定の結果から、 ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度の上昇に伴って電気伝導度が上昇し、活性化エネルギーが減少することを確認した。また、中性子回折データを用いてRMCモデリングを行い、本系の3次元構造を視覚化した。得られた3次元構造をもとにLiイオンの周辺環境を詳細に調べた結果、(1) ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度の上昇に伴ってLiイオン同士が近距離で存在する、(2) Liイオン周りのS原子の配位数は ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度に依らず4配位が最も支配的であり、 ${}^7\text{Li}_2\text{S}$ 濃度の上昇に伴って4配位の割合が増大することを明らかにした。

参考文献

- 1) Z. Zhang and J. Kennedy, *Solid State Ionics*, 23 (1990) 217.
- 2) T. Ohtomo, F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2349.
- 3) M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, and T. Minami, *Solid State Ionics*, 154 (2002) 635.
- 4) G. Evrard and L. Pusztai, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17 (2005) S1.

Electric Conduction Properties and Local Structure of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$: Lithium Ion Conducting Glasses

Tomoharu Ichida, Kazuhiro Mori, Yohei Onodera and Toshiharu Fukunaga

ichida.tomoharu.28m@st.kyoto-u.ac.jp

(P23) KUR 低温照射設備 (LTL) を用いた Fe-Cu 合金の電気抵抗測定

(京大原子炉) ○佐藤紘一、横谷拓哉、徐虬、義家敏正

1. はじめに

原子力発電所の長寿命化は経済的に大きなメリットがあるため、各国とも経年劣化対応を中心とした技術開発に精力的に取り組んでいる。経年変化が問題となる機器は、原子炉の安全性を事実上決定し、かつ使用期間中の交換が事実上不可能な原子炉圧力容器である。原子炉圧力容器の経年変化において最も重要な現象は中性子照射による圧力容器鋼の照射脆化である。高エネルギー粒子が材料中に入射すると、連鎖的に原子が弾き出されるカスケード損傷が起こる。原子が弾き出されるため、カスケード損傷が起きている周辺は瞬間的に高温となるが、その後温度が拡散して温度が下がり、原子が安定位置に落ち着いてくる。その過程で、原子空孔や格子間原子、それらの集合体が形成し、材料特性が変化、すなわち脆化する。材料の照射効果は、照射温度、照射粒子の種類とエネルギースペクトル、照射量、照射中の付加応力、冷却材などの周辺環境の影響を受ける。原子炉圧力容器鋼などではこれらが複雑に絡み合った現象が起きるため、ある現象の解明のためには、各々の因子を理解する必要がある。

古い原子炉圧力容器鋼では、不純物として含まれている銅のナノ析出による圧力容器鋼の脆化が特に問題視されている。銅のナノ析出物の形成は原子空孔集合体の形成に支配され、中性子照射量の関係は簡単ではなく、複雑なものである。銅析出物の形成は中性子照射初期段階 (2 年程度) でほぼ終わる一方、圧力容器鋼の劣化は照射量の増加と共に進む。圧力容器鋼の脆化のメカニズムが不明のまま、原子力発電所の高経年化の評価が非常に難しく、社会に与える不安も大きい。従って、本研究では、圧力容器鋼とそのモデル合金について銅析出物がいかに材料脆化に影響をあたえるかを明らかにすることを大きな目的とする。しかし、上で述べたように、これは複雑に絡み合った現象であるため、今回報告する研究では、まず、古い原子炉圧力容器鋼のモデル合金として Fe-Cu 二元系合金を用い、それに液体ヘリウム温度に近い 15K で京都大学研究炉 (KUR) を用いて核分裂中性子を行った。液体ヘリウム温度に近い極低温の照射ではカスケード損傷が起きた後の熱冷却が早く、点欠陥の拡散が少ないため、カスケード損傷が起きた時の構造がほぼそのまま残る。低温から徐々に温度を上げていくことで、点欠陥が少しずつ移動するようになり、それとともに銅の析出物が形成されると考えられる。その過程を電気抵抗測定を用いて捉えることを試みた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は Fe-0.6wt.%Cu を用いた。鉄の母材には、東邦亜鉛 (株) 製の公称純度 99.99% の電解鉄を用いた。銅の母材には、高純度化学研究所 (株) 製の公称純度 99.9% の銅を用いた。Fe-Cu 系の母合金の作製には、金属材料技術研究所の真空高周波溶解装置を用いた。まず鉄を 3.5kg 秤量し、次に銅を目的の

21g 秤量した。秤量した原料は溶解装置に投入して母合金を作製する。作業時の装置内真空度は 7×10^{-5} Torr であった。溶解した母合金は、石英管に真空封入し、1423K、24 時間の均一化処理を行った。均一化処理後、試料を水冷した。均一化処理を終えた母合金に対し、圧延機で 0.1mm まで冷間圧延し、その板から約 0.35×50mm の試料を切り出した。切り出した正確な試料の幅は 0.367mm であった。最終熱処理として、石英管に真空封入した後 1223K、30 分の焼鈍を行った後、水冷した。フェライト領域では鉄中の銅の固溶限は温度の低下とともに急速に下がるため、熱処理後の水冷には特に注意を払い、最低でも 300K/s の冷却速度を確保するように水冷を行った。

2.2 低温照射設備

低温照射装置 (Low temperature loop, LTL) を用いた低温中性子照射実験は、これまで原子炉材料、核融合炉材料等における照射損傷機構の基本的性質の研究や、極低温で安定化された材料中の中性子の核変換反応で生成された異種元素を導入することにより新しい機能を持つ材料の開発研究等を行い多大な成果を挙げてきている。現在、原子炉中性子照射を極低温で行える本格的照射装置は、原子炉の改廃に伴いその多くは廃止され、国内はもとより世界的に見ても京都大学原子炉実験所の LTL が唯一の照射装置となっている。しかし、極低温中性子照射効果の研究が不要となったわけではなく、核融合炉や宇宙環境下で用いられる材料開発等において、近年注目されてきている重要な研究分野であることから LTL は極めて貴重な存在となっている。また、LTL は 10 年ほど前に改修され照射温度、照射線量ともかなり改良された[1]。この LTL は KUR の水平照射孔 E-4 に設けられている。LTL は照射装置本体及び冷却装置と、それに付属する排気装置、ヘリウムガス圧縮機、ガス流量コントローラ、高圧ガスタンク等よりなり、いずれも照射孔の付近に配置されている。ヘリウムガスを冷却媒体としてガス冷却方式で電気ヒーターと併用することにより 10K～約 380K の温度範囲で任意の温度に自動制御できる。今回は 15K で照射を行った。照射終了後、電気抵抗測定を行った。

2.3 電気抵抗測定

電気抵抗を測定した装置の構成図を図 1 に示す。通常の直流 4 端子法である。この手法を用いて、照射終了後に残留抵抗を得た。その後、40K から 10K 間隔で 5 分毎に焼鈍を行い、その都度、15K まで温度を下げて測定を行った。

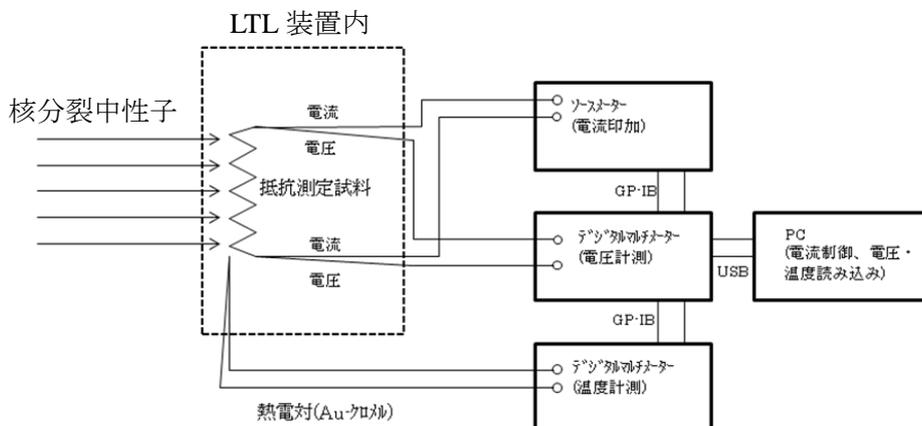


図 1. 電気抵抗測定の構成図。

3. 結果と考察

高木らは高純度鉄に電子照射し、電気抵抗を測定した結果から以下のことを主張している[2]。90Kまでにステージ I_A - I_C があり、近接フレンケル対が再結合する。90-120K がステージ I_D で、フレンケル対が相関再結合する。130-170K がステージ I_E で、格子間原子が自由拡散する。180-200K がステージ II で、格子間原子対が自由拡散する。230K 付近からステージ III が始まり、原子空孔が移動する。また、鬼塚ら[3]は Fe-Cu 合金に電子照射し、その結果から純鉄ではみえていた 130K 付近のステージ I_E の変化がみえなくなり、格子間原子が銅に捕獲される。逆に、140-160K に幅広く変化が現れ、格子間原子とともに銅も拡散し、銅析出物が形成する。また、この過程では格子間原子と原子空孔の再結合はほとんど見られず、格子間原子の移動はほぼ銅析出物の形成に寄与する。この銅の析出物の形成は陽電子消滅測定によっても得られている。

本研究では 90K、130K、160K に鋭い変化が、200-230K に緩やかな変化があり、再び 250K に鋭い変化が見られた。本研究でも 120K 以下の焼鈍温度でフレンケル対が相関再結合（弾き出された元の位置に戻って消滅）により消滅したと考えられる。130K と 160K における変化は格子間原子の移動による銅析出物の形成によるものと考えられる。鬼塚らの報告[3]においても、銅析出物形成による変化は三段階に分かれると報告されている。それぞれ、銅が移動し集合することによる変化、銅が移動、集合が続き析出物が成長することによる変化と銅析出物の構成原子に含まれる小さな格子間原子集合体の移動または分解による変化のためだと主張している。鬼塚らの報告においても三段階目の変化は微小であり、本研究での焼鈍温度の間隔が 10K と大きいことから、本研究では前者の二段階の変化が見られたものと考えている。それ以上の温度では格子間原子集合体や原子空孔が析出物の成長を促しながら移動したことに関連する変化であると考えられる。ただ、本研究で行った等時焼鈍の温度間隔は上述の通り 10K と過去の報告と比較して大きく、なめらかな変化が得られていない。今後、細かな温度間隔で等時焼鈍し、また、試料の銅添加量を変えるなど工夫し、点欠陥の移動過程や銅析出物の形成過程を調べていく予定である。

4. おわりに

KUR の LTL を用いて、Fe-Cu 合金に液体ヘリウム温度に近い 15K で核分裂中性子照射を行い、300K まで等時焼鈍し、その都度電気抵抗を測定した。その変化から、格子間原子の移動、銅析出物の形成、格子間原子対の移動、原子空孔の移動をとらえることができた。今後、試料は実験条件を変え、更に詳細に点欠陥の移動過程や銅析出物の形成過程を調べ、原子炉圧力容器鋼の銅析出物形成が照射脆化に与える影響を解明していく予定である。

謝辞

本研究は京都大学原子炉実験所の研究計画委員会共同利用・共同研究拠点活動助成を用いて行われました。助成金をいただいたことに心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. Okada, S. Kanazawa, T. Nozaki, M. Nakagawa, K. Atobe, E. Kuramoto, K. Matsumura and T. Sano, Nucl. Instr. Meth. A 463 (2001) 213.
- [2] S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek and H. Schultz, Radiat. Eff. Def. Sol. 79 (1983) 87.
- [3] T. Onitsuka, M. Takenaka, E. Kuramoto, Y. Nagai and M. Hasegawa, Phys. Rev. B 65 (2002) 012204.

Electric Resistance Measurements of Fe-Cu Alloy Using Low Temperature Irradiation Facility at
Kyoto University Reactor

Koichi Sato, Takuya Yokotani, Qiu Xu and Toshimasa Yoshiie

ksato@rri.kyoto-u.ac.jp

(P24) 中性子小角散乱による Ti-Cr-V 水素吸蔵合金の表面構造観測

(京大原子炉、茨城大¹、京大院工²) ○森一広、岩瀬謙二¹、大場洋次郎、市田智晴²、杉山正明、福永俊晴

1. 緒言

地球温暖化問題への取り組みとして二酸化炭素排出量の規制が世界規模で実施されており、その解決策の1つとして「化石燃料から水素燃料への移行」が検討されている。今後、水素を次世代エネルギーとして活用するためには、「水素精製」→「水素貯蔵」→「水素利用」を柱とした水素エネルギー材料の創製が必要不可欠である。とりわけ、水素吸蔵合金は、水素貯蔵材料に加えて、水素透過膜やニッケル-水素電池の負極材料など、水素エネルギー材料に関連したさまざまな分野で応用が期待されている物質である。その中でも、Ti-Cr-V 合金は、水素吸蔵量の最大値が $H/M = 2$ (ここで、 H/M は金属原子1個に対する水素原子の割合) と非常に大きい上、室温付近で水素の吸蔵・放出が容易であることから、自動車搭載用水素貯蔵タンクの材料として期待されている¹⁻³⁾。しかしながら、可逆的に吸蔵・放出できない水素が全水素量の3~4割にも達する「残留水素」の問題や合金表面における水素の解離・結合メカニズムの解明など、未だ多くのテーマが残されている。これらの問題を解決するためにも、水素吸蔵・放出時におけるバルク構造および表面構造の変化を明らかにすることが重要である。

本研究では、 $Ti_{0.31}Cr_{0.33}V_{0.36}$ 合金を作製し、圧力組成等温線図の測定 (PCT 測定)、X 線回折実験 (XRD 実験) および中性子小角散乱によるその場観測 (*in situ* SANS 実験) を行った。*in situ* SANS 実験を行うため、京都大学原子炉実験所の研究炉に設置されている中性子小角散乱装置 (KUR-SANS、CN-2 実験孔) 専用の *in situ* 測定用高圧セルを開発し、水素ガス雰囲気下において SANS データを測定することに成功した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

$Ti_{0.31}Cr_{0.33}V_{0.36}$ 合金を作製するため、出発物質として Ti (99.9%、フルウチ化学 (株))、Cr (99.99%、フルウチ化学 (株))、V (99.9%、フルウチ化学 (株)) を用いた。化学量論比で秤量した後、アーク溶解を行い、得られたインゴットを真空中で 1200°C、12 時間焼鈍し、最後に氷水 (0°C) を用いてクエンチ処理を施した。

2.2 PCT 測定

$Ti_{0.31}Cr_{0.33}V_{0.36}$ 合金をタンダステンカーバイド乳鉢内で粉碎し、ステンレス製密封型セルに約 2 g 程度封入した。その後、約 140°C まで昇温し、3 時間真空引きを行った (10^{-2} Pa 以下)。水素吸蔵量はジーベルツ法によって評価した。その際、活性化処理は行わず、試料温度は 25°C 一定とした。

2.3 XRD 実験

回転対陰極 X 線装置 SmartLab (Cu 線源、(株) リガク) を用いて XRD パターンを測定し、得られた $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ 合金が BCC 構造であることを確認した。また、失活化处理により異なる水素量の $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_x$ 試料 ($x < 2$) を作製し、XRD 測定を行った。得られた XRD データに対してリートベルト解析を行い、格子定数を決定した^{4,5)}。

2.4 *in situ* SANS 実験

in situ SANS 実験は、KUR-SANS を利用して実施した⁶⁾。その際、入射中性子の波長は 2.8 Å、試料位置でのビームサイズは $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 、 q 領域は $0.2 \leq q \leq 3.0 \text{ nm}^{-1}$ の条件で測定を行った。尚、*in situ* 測定用高圧セルの詳細については次節で述べる。

3. 結果

3.1 水素吸蔵放出特性

$\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ 合金の PCT 曲線 (25°C) を図 1 に示す。水素吸蔵放出過程において、0.9~1.5 H/M 付近にプラトー領域が存在することを確認した。水素吸蔵時のプラトー圧が約 0.1 MPa であるのに対して、水素放出時のプラトー圧は約 0.008 MPa であった。また、水素放出時において、0.001 MPa で合金中に約 0.7 H/M の水素が残留していることがわかった。

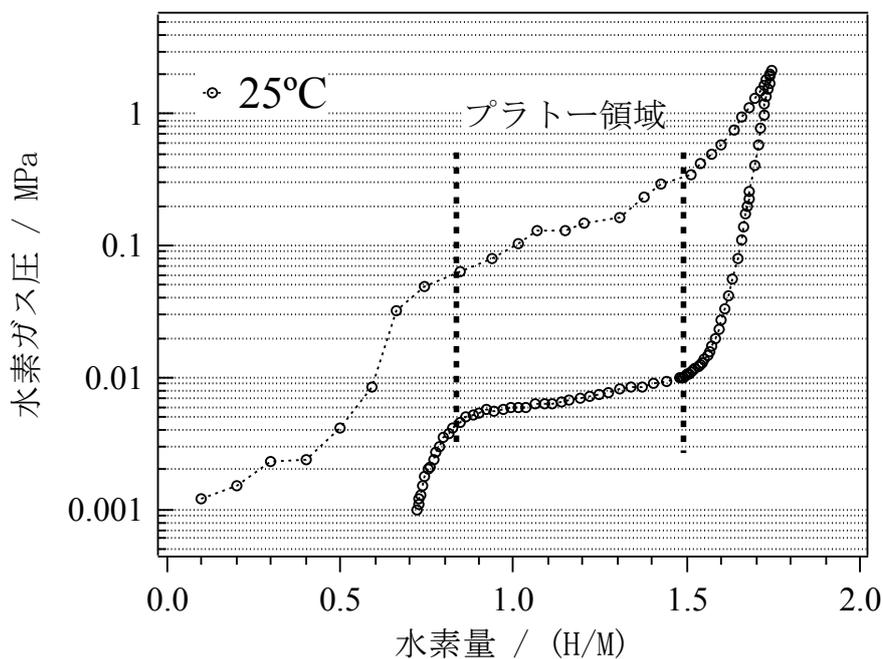


図 1 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ 合金の PCT 曲線 (25°C)

3.2 結晶構造の変化

図 2 に、 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ 、 $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_{1.7}$ および $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_x$ の XRD パターンを示す。リート

ベルト解析の結果、 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ が BCC 構造を有しており、格子定数は $a = 0.30446(8)$ nm であった ($R_{\text{wp}} = 17.65\%$ 、 $S = 1.95$)。また、アーク溶解の過程で生成しやすい C14 型ラーベス相が 2 wt% と微量であることから、良質な試料であることを確認することができた。一方、水素を大量に吸蔵した $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_{1.7}$ は FCC 構造を有しており、 $a = 0.4288(1)$ nm であった (図 2 (b) 中の hydride-III、 $R_{\text{wp}} = 19.25\%$ 、 $S = 1.74$)。また、 $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_x$ はロータリーポンプで強制的に水素を放出した試料であるが、 a 値が異なる 2 つの BCC 相が現れた (hydride-I は $a = 0.3047(1)$ nm、hydride-II は $a = 0.3145(1)$ nm、 $R_{\text{wp}} = 21.29\%$ 、 $S = 1.70$)。特に、hydride-II は a 値が大きい上、ピークプロファイルがブロードであることから、水素が残留している相であると考えられる。

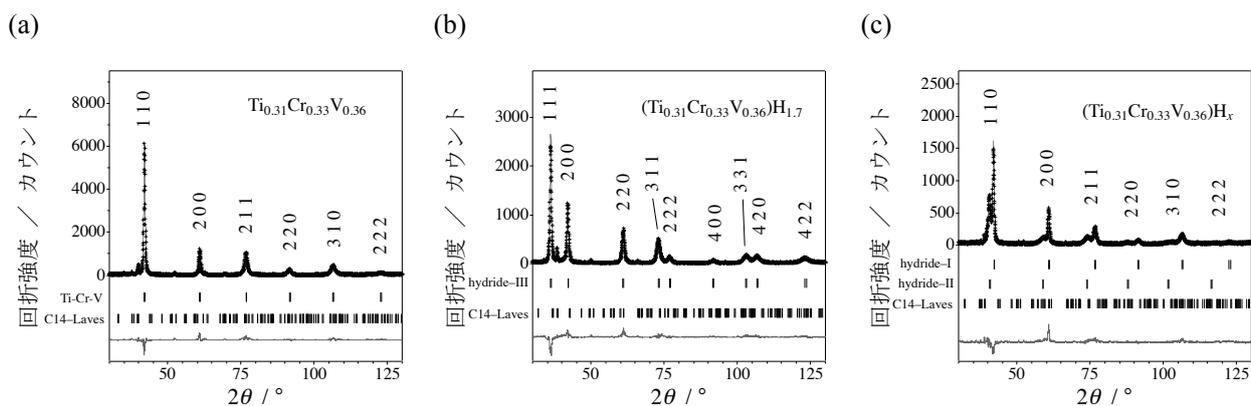


図 2 XRD パターンおよびリートベルト解析の結果

3.3 表面構造の変化

今回 KUR-SANS 用に開発した *in situ* 測定用高压セルを図 3 に示す。ステンレス製密封型セルで、厚さ 5 mm の石英窓 2 枚から構成されている。粉碎した $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ 合金を試料厚さ 2 mm の開放型石英セル (10 mm × 45 mm × 2 mm) に充填し、*in situ* 測定用高压セルに封入して 0.7 H/M まで吸蔵させた。

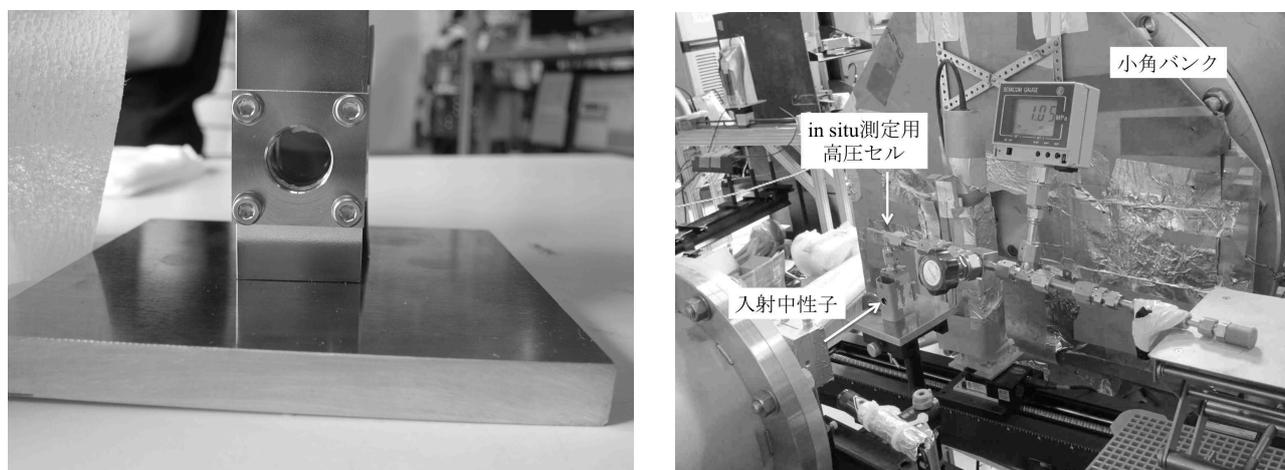


図 3 *in situ* 測定用高压セルの外観 (左) および *in situ* SANS 実験の様子 (右)

本研究で得られた $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_{0.7}$ のSANSスペクトルを図4に示す。さらに比較のため、 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ のSANSスペクトルも同時に示す(こちらのデータは、ラウエ・ランジュバン研究所(ILL)のD22で測定⁷⁾)。散乱強度をべき乗($I(q) \propto q^{-m}$)で記述することで、 m 値の評価を行った。その結果、 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ の m 値が3.0であることから、合金表面が非常に荒れていることがわかった。一方、 $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_{0.7}$ の m 値は3.1となり、水素を吸蔵させることで表面構造が徐々に変化し始めている様子を捉えることができた。今後は、開発した *in situ* 測定用高圧セルを用いて失活化処理が難しい水素吸蔵合金を対象に実験を行う予定である。

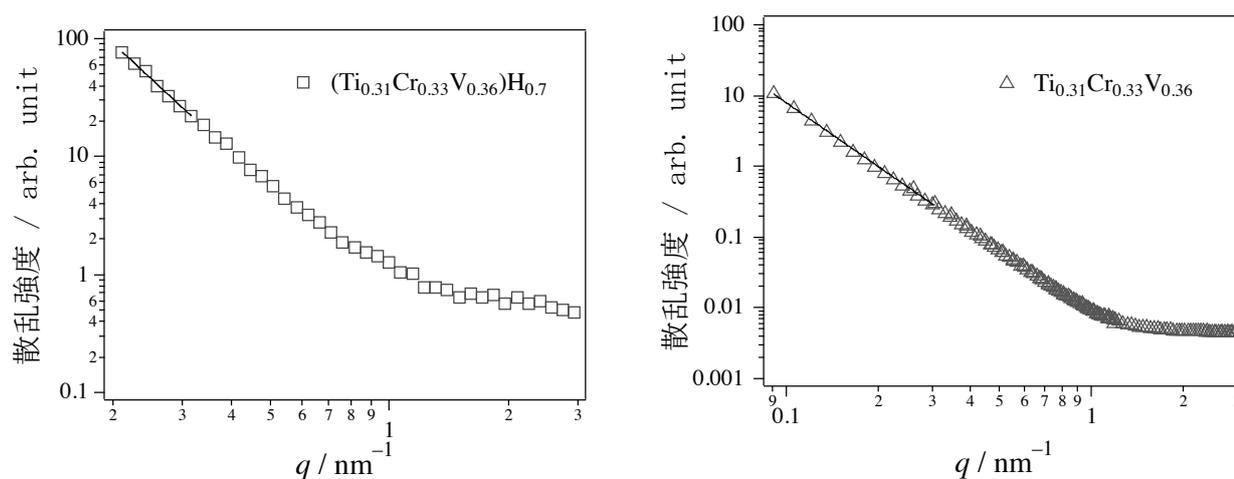


図4 $(\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36})\text{H}_{0.7}$ (左) および $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$ (右) のSANSスペクトル

参考文献

- [1] E. Akiba, H. Iba, *Intermetallics* 6 (1998) 461.
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [3] T. Matsunaga, M. Kon, K. Washio, T. Shinozawa, M. Ishikiriyama, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 1458.
- [4] H. M. Rietveld, *J. Appl., Crystallogr.*, 2 (1969) 2.
- [5] F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324 (2000) 198.
- [6] M. Sugiyama, Y. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 6396.
- [7] <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/groups/lss/grasp/>.

Small-Angle Neutron Scattering Observation of the Surface Structure of Ti-Cr-V Hydrogen Absorbing Alloy
 Kazuhiro Mori, Kenji Iwase, Yojiro Oba, Tomoharu Ichida, Masaaki Sugiyama and Toshiharu
 Fukunaga
 kmori@rri.kyoto-u.ac.jp

(P25) 沸騰熱伝達におよぼす紫外線及び放射線照射の影響

(京大院エネ科、京大原子炉¹⁾) 西大樹、長谷一毅、伊藤大介¹、齊藤泰司¹

1. はじめに

加速器と未臨界炉を複合した加速器駆動未臨界炉(ADSR)は燃料増殖と核変換処理を同時に達成し、安全性と環境調和性に優れた革新的なエネルギー発生装置・中性子源となる可能性を秘めている。¹⁾ ADSRは、加速した陽子を固体あるいは液体の金属ターゲットに当て核破砕反応を起こし、発生する中性子を未臨界核燃料体系で増倍させるがターゲット中では、高エネルギー粒子と高密度の熱が発生する。したがって金属ターゲットを冷却するためには強放射線場における除熱技術を確立する必要がある。

これまでに紫外線や γ 線を照射すると酸化金属表面の濡れ性が向上することが知られている。酸化チタンなどの半導体材料に紫外線を照射すると光触媒反応により超親水性表面を得ることができる。また、 γ 線などの放射線照射による同様の効果を放射線誘起表面活性と呼ぶ。これらの現象は、酸化金属表面における電気化学的な作用によって生じていると考えられているが、そのメカニズムは十分に明らかにされていない。特に、陽子線照射による効果は詳しく調べられていない。一方、表面の濡れ性を向上させると、限界熱流束などの沸騰熱伝達特性が影響を受けることが報告されているが、ターゲット冷却体系において、濡れ性の影響を調べた例は見当たらない。^{2,3,4)}

本研究では、加速器固体ターゲットにおける除熱特性の把握のために、陽子線照射が金属表面の濡れ性に与える影響を調べ、 γ 線、紫外線照射との比較を行う。さらに照射により伝熱面の濡れ性を制御し、沸騰熱伝達に及ぼす影響を調べることを目的とする。

2. 紫外線及び放射線照射による濡れ性変化

2.1 紫外線照射実験

紫外線照射前後の液滴の様子をFig. 1に示し、実験条件はTable 1に示した。紫外線照射実験では、紫外線照射スタンドを使用し、試料には陽極酸化により表面にアナターゼ型酸化膜を形成したチタン板を用いた。

Fig. 2に紫外線照射積算線量と接触角の関係を示した。過去の報告同様、紫外線照射により濡れ性が向上していることがわかる。^{5,6)} 濡れ性向上は、光触媒反応により酸化チタン表面に水酸基が形成されたためだと考えられるが、濡れ性の変化は積算量のみならず、照射強度にも依存することがわかる。

Table 1 紫外線照射条件

試料	チタン (20×40×0.1mm)
酸化方法	陽極酸化 0.1w%希硫酸 160V 30min
照射条件	照射強度：5mW/cm ² 照射時間：20min



Fig. 1 紫外線照射前後の液滴の様子

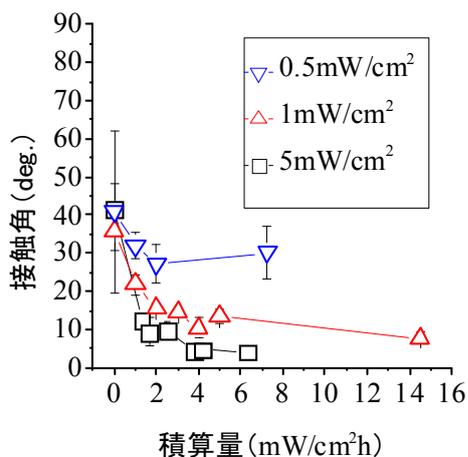


Fig. 2 紫外線照射積算量と接触角の関係

2.2 γ 照射実験

γ 線照射前後の液滴の様子をFig. 3に示し、実験条件はTable 2に示した。 γ 線照射は京都大学原子炉実験所の ^{60}Co γ 線照射装置を用いて実施した。試料には、銅板を用い、銅表面の酸化は空気中における熱処理によって行なった。

Fig. 4に γ 線照射積算量と接触角の関係を示した。図より、従来の報告と同様に、放射線誘起表面活性により濡れ性が向上していることがわかる。⁷⁾ また、熱処理酸化をおこなっていない試料よりも熱処理酸化をおこなった試料の方が照射による濡れ性の影響は大きいことがわかる。

Table 2 γ 線照射条件

試料	銅(20×40×0.1mm)
酸化方法	熱処理酸化(200°C 1h)
照射条件	積算量：97kGy



Fig. 3 γ 線照射前後の液滴の様子

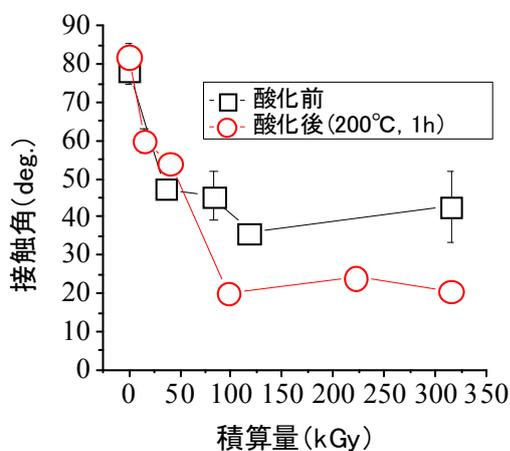


Fig. 4 γ 線照射積算量と接触角の関係

2.3 陽子線照射実験

陽子線照射実験は、京都大学原子炉実験所の FFAG 加速器施設にて実施し、試料は熱処理した銅と SUS304 を用いた。実験条件を Table 3 に示し、Fig. 5 と Fig. 6 に照射前後の液滴の様子を示した。

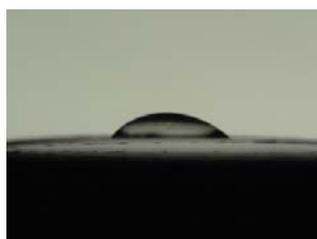
Fig. 7 と Fig. 8 に銅と SUS304 を用いた際の陽子線照射時間と接触角の関係を示した。陽子線照射時の陽子エネルギーは 100MeV、照射時間 1h と 2h の際のビーム電流が 1.5nA、6h の際は 2.0nA、50h の際は 4.7nA である。銅に関しては、紫外線や γ 線と同様に濡れ性が改善されていることがわかるが、SUS304 においては、照射による濡れ性の変化は顕著ではなかった。熱処理後の SUS304 の酸化膜の材質は、主にクロム酸化物と考えられるが今後酸化膜の表面性状について詳しく考察する必要がある。さらに、陽子線エネルギーと電流密度を変化させて照射による影響について、実験的に調べる必要がある。

Table 3 陽子線照射条件

試料	銅, SUS304(20×40×0.1mm)
酸化方法	熱処理酸化(300°C 6h)
照射条件	陽子エネルギー：100MeV ビーム電流：4.7nA, 照射時間：50h



照射前



照射後

Fig. 5 SUS304 の陽子線照射前後の液滴の様子



照射前



照射後

Fig. 6 銅の陽子線照射前後の液滴の様子

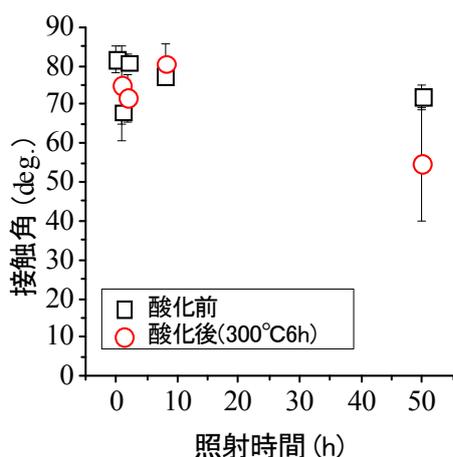


Fig. 7 SUS304 に陽子線を照射した際の照射時間と接触角の関係

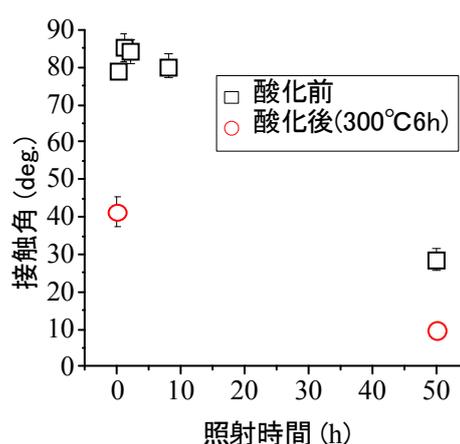


Fig. 8 銅に陽子線を照射した際の照射時間と接触角の関係

3. 伝熱実験

3.1 実験装置および実験方法

本実験では、 γ 線照射前後で伝熱面の濡れ性を変化させ、沸騰熱伝達実験を行い、濡れ性が沸騰熱伝達特性に与える影響を調べた。Fig.9に実験装置の概略図を示した。実験装置は、銅ブロックと水槽および熱交換器よりなる。銅ブロックには3本のカートリッジヒータが挿入されており、定常および非定常状態において熱伝達実験が行えるようになっている。伝熱面は直径1cmの円形で、表面温度および熱流束を測定するために図に示すようにシース型熱電対が高さ方向に4ヶ所挿入されている。

実験は、空気中において銅ブロックを約300°Cまで加熱し、脱気したイオン交換水2リットルを水槽上部から注入し、銅ブロックを冷却させて行なった。注水後、銅ブロック表面では、遷移沸騰、核沸騰が生じ、最終的には自然対流が発生するが、実験中のプール水の温度は熱交換器によって一定に保った。冷却中の表面温度と表面熱流束は銅ブロック内を準定常と仮定してフーリエの式から算出した。実験は γ 線照射の前後で行い、サブクール度は30°C一定とした。銅伝熱面に対する γ 線の積算照射量は110kGyであり、照射前後で液滴の接触角はTable 4に示すように大きく変化しており、 γ 線による効果が確認できる。

Table 4 ガンマ線照射前後の接触角

照射前	照射後 (110kGy)
74.3°	34.0°

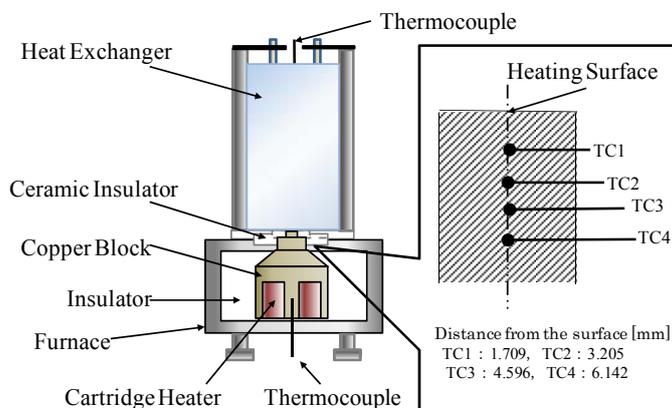


Fig.9 伝熱実験装置

3.2 実験結果

Fig. 10に本実験で得られた沸騰曲線を示した。図中の計算線は、自然対流、核沸騰および膜沸騰熱伝達の実験式である。図からわかるように、照射前後において、沸騰曲線にわずかに違いが見られる。冷却水注入直後に温度が低下するが、この領域において熱流束の急激な変化が見られる。これは注入直後、銅ブロックの表面温度は急激に低下し、非定常熱伝導の影響が現れるため、準定常を仮定した計算では熱流束を過小評価しているものと考えられる。また、遷移沸騰領域においては複数のピークが観察される。低過熱度側のピークは限界熱流束、高過熱度側のピークは気泡微細化沸騰(MEB)⁸⁾によるものと考えられるが、詳細は不明である。これら遷移沸騰領域におけるピークは照射前後の両方の沸騰曲線におい

て観察されるが、限界熱流束のピークは照射後の方がわずかに大きいように見えるが、いずれもサブクール沸騰の限界熱流束の経験式による計算値とほぼ一致しており、その差は本実験条件では顕著ではない。したがって、濡れ性が沸騰熱伝達に与える影響を詳しく調べるために、今後、実験条件を系統的に変化させて実験を行う必要がある。

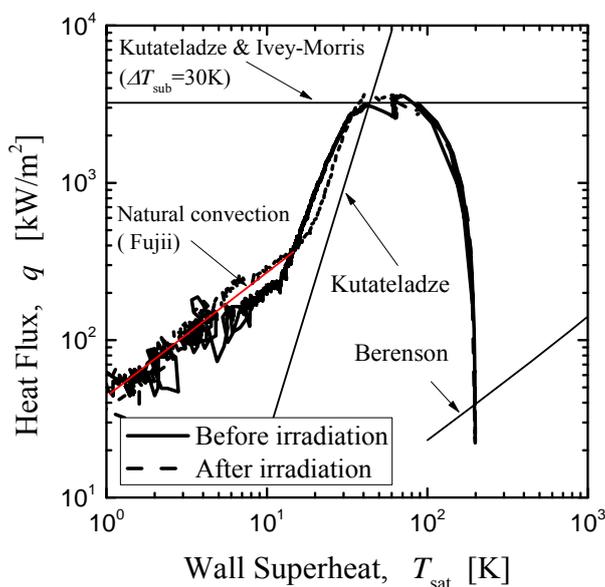


Fig. 10 ガンマ線照射前後における沸騰曲線の比較

4. おわりに

紫外線および放射線を用いて酸化金属表面の濡れ性の変化を実験的に調べるとともに、濡れ性が沸騰熱伝達に与える影響を調べた。得られた結果を以下に示した。

- 1) 紫外線およびγ線照射においては従来の報告と同様、濡れ性の変化が観察された。
- 2) FFAG 加速器を用いて陽子線照射実験を行い、金属面の濡れ性の変化を調べた結果、紫外線やγ線照射と同様に濡れ性の改善が見られた。しかしながら、陽子線照射における局所の電流密度が明らかでなく、今後、照射条件を正確に考慮して実験を行う必要がある。
- 3) γ線の照射前後において、銅ブロックを用いた非定常沸騰実験を行なった結果、照射の有無によらず遷移沸騰領域において、低過熱度側と高過熱度側に複数のピークが観察され、気泡微細化沸騰が起こっている可能性が示唆された。しかしながら、本実験条件ではγ線照射が沸騰熱伝達に与える影響は顕著でなかった。

5. 謝辞

本研究は、原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ「FFAG 加速器を用いた加速器駆動未臨界炉用材料挙動の解明」（研究代表者：京都大学 義家敏正 教授）の助成を受けて実施した。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 加速器駆動未臨界炉 (ADS) <http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/KART/ads/index.html>
- 2) 賞雅 他, 放射線触媒による熱特性の改善 第38回日本伝熱シンポジウム講演論文集(2001) 599-560
- 3) Takata et al, Pool boiling on a superhydrophilic surface, Int. J. Energy Res., 27 (2003) 111-119
- 4) 三島 他, 放射線誘起表面活性による伝熱促進 日本機械学会 2007年度年次大会講演試料集(2007)
- 5) Masahashi et al., Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium, Thin Solid Films, Vol. 516 (2008) pp.7488–7496.
- 6) Masahashi et al. Effects of Ultrasonic Irradiation on Preparation of Titanium Dioxide Photocatalyst by Anodic Oxidation Method, Materials Transactions, Vol.50, No9, No9(2009)pp2182–2186
- 7) 仮屋崎 他, 表面参加させたジルカロイの放射線誘起表面活性現象, 日本金属学会誌 第71巻 第4号 (2007)423–426
- 8) 稲田, 他 サブクールプール沸騰特性曲線の研究 日本機械学会論文集(B編), 47巻 417号 (1981)852-861

Effect of Ultraviolet and Radiation on Boiling Heat Transfer
Daiki Nishi, Kazuki Hase, Daisuke Ito and Yasushi Saito

nishi.daiki.83n@st.kyoto-u.ac.jp

(P26) 200 MeV 中性子による核反応断面積の測定

(京大院工、京大原子炉¹、阪大院理²、阪大 RCNP³、高エネ研⁴、カリフォルニア大⁵、パデュー大⁶) ○鈴木啓仁、関本 俊¹、八島 浩¹、二宮和彦²、笠松良崇²、嶋達志³、高橋成人²、篠原 厚²、松村 宏⁴、萩原雅之⁴、西泉邦彦⁵、M.W.Caffee⁶、柴田誠一¹

1. 諸言

近年、材料分析や単結晶の解析などに加速器施設の中性子ビームラインが利用される機会が少くない。中性子は透過力が高く、これらの加速器施設における新規中性子ビームラインの建設時には、安全面と健康面から正確な遮蔽設計が強く求められている。その際、二次中性子に対する評価も含めて、施設の遮蔽設計をより正確に行うためには、中性子による核反応断面積データの整備が不可欠である。またこの中性子による核反応断面積は、中性子照射による残留放射能の推定や隕石の宇宙線照射年代の決定にも用いられるほか、核反応機構の議論を行う上でも非常に重要である。しかし 100 MeV 以上の高エネルギー領域における中性子による核反応断面積は C, Cu, Pb, Bi を除いてほとんど実験的に求められておらず、計算を用いた評価値や同エネルギーにおける陽子の核反応断面積で代用しているのが現状である。本研究室ではこれまでに、実験値の得られていないエネルギー領域である 287, 386 MeV の中性子による Cr, Y, Tb の核反応断面積について研究を進めてきた。そこで本研究では上記に加えて、同ターゲットにおける約 200 MeV の準単色中性子による核反応断面積測定を行うとともに、得られた結果に関して陽子における文献値および 287,386 MeV の中性子による結果との比較検討を行った。

2. 実験

照射は大阪大学核物理研究センターのリングサイクロトロンを用い、⁷Li ターゲットへの陽子照射により二次的に生成する中性子を利用して行った。試料として 30 mm×30 mm×2 mm の大きさであり、天然組成比をもつ Cr, Y, Tb 板を用いた。⁷Li(p,n)⁷Be 反応により生成する中性子においては、そのピークエネルギー成分は高い前方性をもつものに対し、低エネルギー成分はほぼ等方的に放出されることが知られている。そこで 0 度方向と 25 度方向の中性子による照射を行い、結果を差し引き低エネルギー成分の寄与を除外することで、本実験で必要な準単色中性子による結果を得た。また、中性子のスペクトルは TOF 法を用いて 0 度照射と 25 度照射のスペク

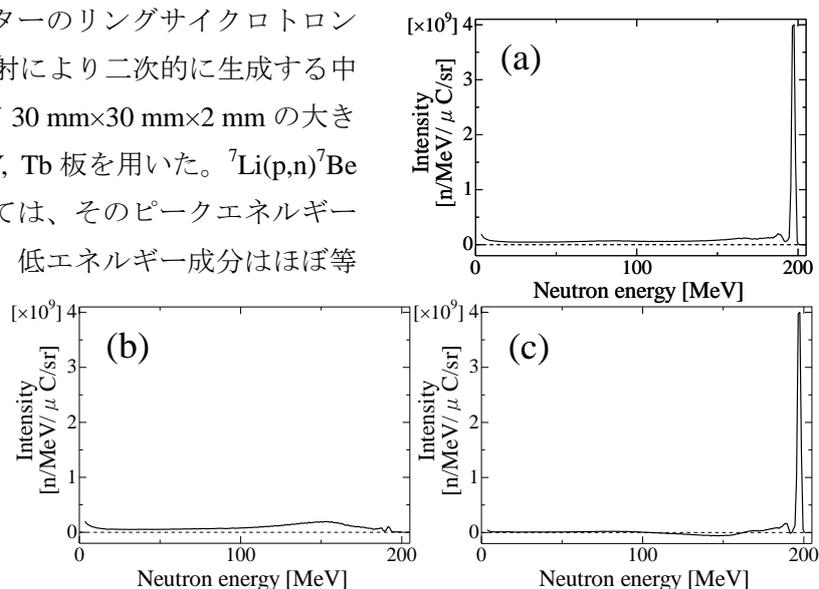


Fig. 1. (a) Neutron spectrum of the 0° irradiation, (b) Neutron spectrum of the 25° irradiation, and (c) Neutron spectrum obtained from the subtraction of the 25° spectrum from the 0° .

トル(**Fig. 1(a), (b)**)を得たのち、前者から後者を差し引いて準単色スペクトルとした(**Fig. 1(c)**)。ピークのエネルギーは 197 MeV であった。照射終了後、Ge 半導体検出器を用いて照射試料のガンマ線スペクトロメトリを行い、生成核種の核反応断面積を算出した¹⁾。

3. 結果及び考察

3-1. Cr における核反応断面積

$^{nat}\text{Cr}(n,x)$ 反応について、生成核の質量数 41~51 の範囲で 12 核種(^{51}Cr , ^{49}Cr , ^{48}Cr , ^{48}V , ^{48}Sc , ^{47}Sc , ^{46}Sc , ^{44}Sc , ^{44m}Sc , ^{43}K , ^{42}K , ^{41}Ar)の核反応断面積を得た。 $^{nat}\text{Cr}(n,x)^{48}\text{V}$ について、本研究及び 287, 386 MeV 中性子による断面積、JENDL-HE による評価値²⁾を **Fig. 2(a)** に、 $^{nat}\text{Cr}(p,x)^{48}\text{V}$ についての文献値³⁾、評価値を **Fig. 2(b)** に示す。250 MeV 以上では中性子、陽子共に実験値と評価値に良い一致が見られたが、250 MeV 以下では評価値が実験値と一致しない傾向が見られた。尚、評価値における 250 MeV 付近でのギャップは、用いる計算コードが切り替わることに因る。

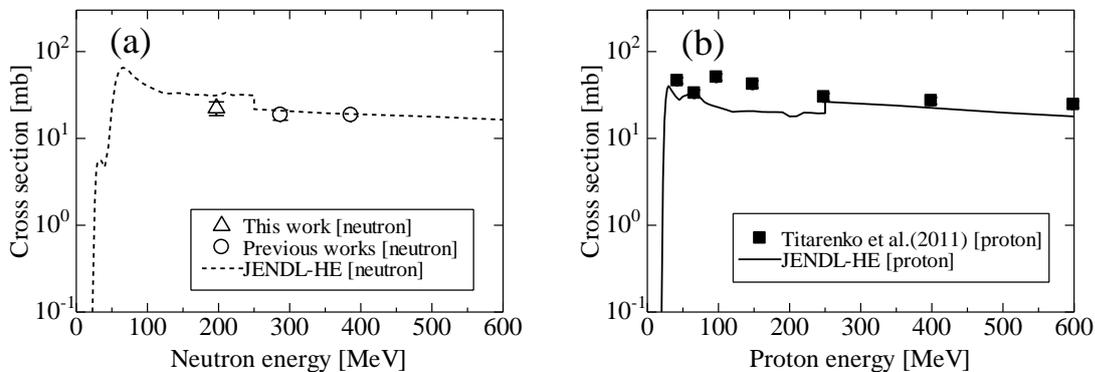


Fig. 2. Excitation functions for (a) $^{nat}\text{Cr}(n,x)^{48}\text{V}$, and (b) $^{nat}\text{Cr}(p,x)^{48}\text{V}$.

3-2. Y における核反応断面積

$^{89}\text{Y}(n,x)$ 反応について、生成核の質量数 74~88 の範囲で 21 核種(^{88}Y , ^{87}Y , ^{87m}Y , ^{86}Y , ^{86m}Y , ^{85}Y , ^{84m}Y , ^{85}Sr , ^{83}Sr , ^{86}Rb , ^{84}Rb , ^{84m}Rb , ^{83}Rb , ^{82m}Rb , ^{81}Rb , ^{85m}Kr , ^{79}Kr , ^{77}Br , ^{76}Br , ^{75}Se , ^{74}As)の核反応断面積を得た。**Fig. 3** に本研究及び 386 MeV 中性子照射で得られた ^{83}Rb , ^{75}Se における核反応断面積を示す。比較のため、同反応における陽子による文献値⁴⁾も示す。陽子による文献値から予想される励起関数と得られた実験値には良い一致が見られ、このエネルギー領域において同エネルギーの陽子と中性子による断面積には差異がないことを実験的に示した。

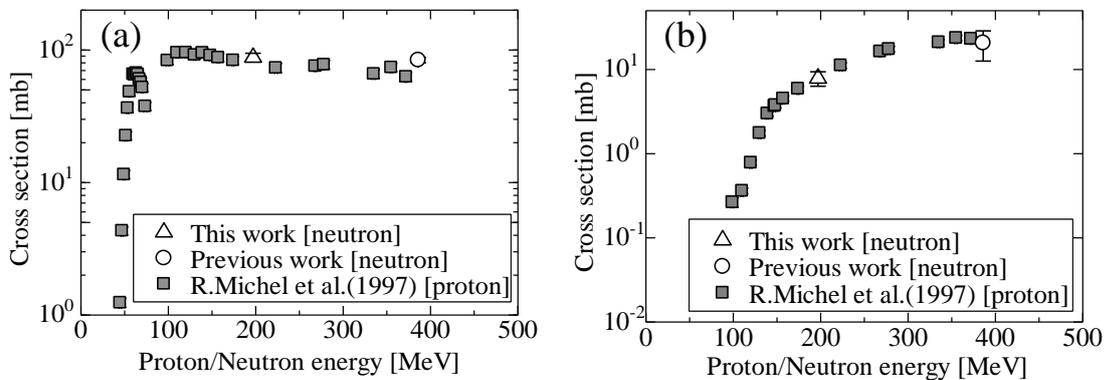


Fig. 3. Excitation functions for (a) $^{89}\text{Y}(n,x)^{83}\text{Rb}$ and $^{89}\text{Y}(p,x)^{83}\text{Rb}$, and (b) $^{89}\text{Y}(n,x)^{75}\text{Se}$ and $^{89}\text{Y}(p,x)^{75}\text{Se}$.

3-3. Tb における核反応断面積

$^{159}\text{Tb}(n,x)$ 反応について、生成核の質量数 143~156 の範囲で 19 核種(^{156}Tb , ^{155}Tb , ^{154}Tb , ^{154m}Tb , $^{154m2}\text{Tb}$, ^{153}Tb , ^{152}Tb , ^{151}Tb , ^{153}Gd , ^{151}Gd , ^{149}Gd , ^{147}Gd , ^{146}Gd , ^{149}Eu , ^{148}Eu , ^{147}Eu , ^{146}Eu , ^{145}Eu , ^{143}Pm)の核反応断面積を得た。**Fig. 4** に本研究及び 287, 386 MeV 中性子照射で得られた ^{155}Tb および ^{143}Pm における核反応断面積を示す。ターゲットに近い生成核種ではエネルギーが変化しても断面積に差は見られなかったが、ターゲットから遠い生成核種に関しては顕著な断面積の差が確認された。

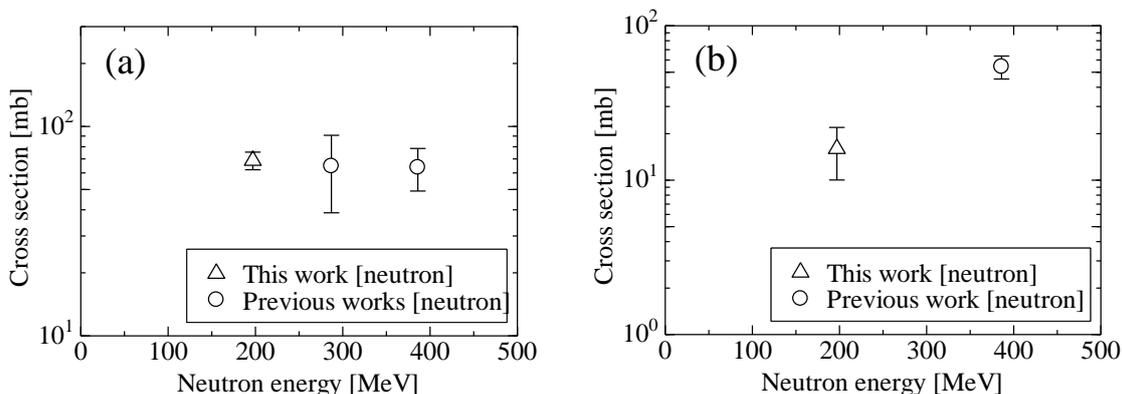


Fig. 4. Excitation functions for (a) $^{159}\text{Tb}(n,x)^{155}\text{Tb}$, and (b) $^{159}\text{Tb}(n,x)^{143}\text{Pm}$.

3-4. 断面積の入射エネルギー依存性

$^{\text{nat}}\text{Cr}(n,x)$, $^{89}\text{Y}(n,x)$, $^{159}\text{Tb}(n,x)$ 反応について、本研究及び 287, 386 MeV 中性子による断面積の系統的比較を行うため、断面積の入射エネルギー依存性についての検討を行った。それぞれの生成核種における 386 MeV 中性子による断面積を基準とし、その値に対する割合を断面積比として算出した。**Fig. 5** に Cr, Y, Tb それぞれにおいての断面積比を、生成核種とターゲットとの質量数差に対してプロットした結果を示す。なお Cr に関しては存在度の最も高い ^{52}Cr をターゲット核種として扱った。どのターゲットにおいても生成核種との質量数差が小さい領域では断面積比が 1 付近であるのに対し、ターゲットと生成核種の質量数差が大きくなると本研究及び 287 MeV 中性子実験での断面積比が減少していく傾向がみられた。

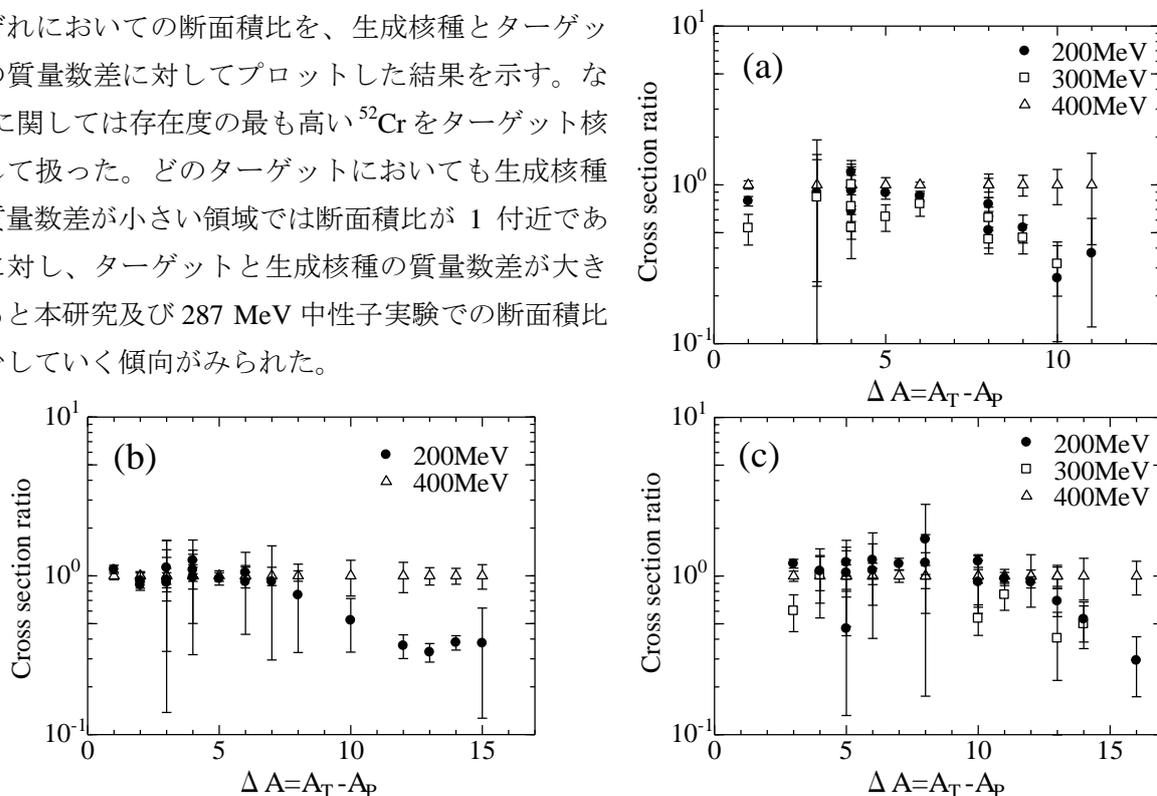


Fig. 5. Cross-section ratio normalized to the data obtained at $E_n=386$ MeV as a function of mass difference (ΔA) between target (A_T) and product nuclides (A_P) for (a) Cr, (b) Y, and (c) Tb targets.

3-5. 断面積比のターゲット依存性

Fig. 6 (a) にターゲットとの質量数差に対して、断面積比をプロットした結果を示す。この結果、Tbのみ断面積比が減少し始める質量数差が大きいという傾向がみられた。これは Tb ターゲットの質量が他の核種と比べ、特に大きいことに由来すると考えられる。ターゲット間での質量数差を考慮して議論を行うため、各核種生成に最低限必要なエネルギーであるしきいエネルギーを導入して **Fig. 6 (b)**において断面積比のプロットを行った。しきいエネルギーに対するプロットではすべての核種において同様の傾向がみられ、断面積比はターゲットの質量に依存せずにしきいエネルギーによって決まることが示唆された。

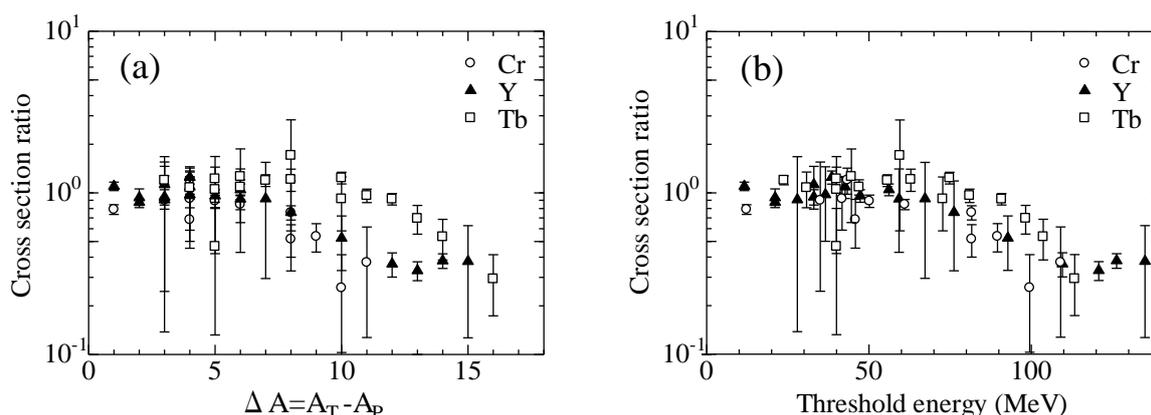


Fig. 6. Cross-section ratio normalized to the data obtained at $E_n=386$ MeV as a function of (a) mass difference (ΔA) between target (A_T) and product nuclides (A_P), and (b) threshold energy for each nuclear reaction product .

4. 結言

本研究では今まで実験値の得られていないエネルギー領域であった 197 MeV の中性子を用いて、Cr, Y, Tb における核反応断面積の測定を行った。287, 386 MeV 中性子における実験値および陽子の文献値と比較を行うことで、それぞれの核種における断面積の傾向を実験的に示した。また 386 MeV 中性子による断面積を基準として本実験での断面積の比を求めることで、それぞれの核種における断面積比を算出した。この断面積比はしきいエネルギーに対してターゲット核種によらず同様の傾向を示し、断面積比はターゲットに依存せずにしきいエネルギーによって決まることが示唆された。

5. 参考文献

- 1) S. Sekimoto et al., J. Korean Phys. Soc., 59, 1916 (2011)
- 2) Y. Watanabe et al., Proc. Int. Conf. on Nucl. Data for Sci. and Technol., Santa Fe, USA, Sept. 26-Oct. 1 (2002)
- 3) Yu. E. Titarenko et al., Physics of Atomic Nuclei, 74, 4 (2011)
- 4) R. Michel et al., Nucl. Instrum. Methods B 129, 153 (1997)

Measurement of Neutron Induced Reaction Cross Sections at 200 MeV

Hirohito Suzuki, Shun Sekimoto, Hiroshi Yashima, Kazuhiko Ninomiya, Yoshitaka Kasamatsu, Tatsushi Shima, Naruto Takahashi, Atsushi Shinohara, Hiroshi Matsumura, Masayuki Hagiwara, Kunihiko Nishiizumi, M.W.Caffee and Seiichi Shibata

suzuki.hirohito.47z@st.kyoto-u.ac.jp

(P27) 研究炉安全に関する炉心模擬流路内気液二相流の界面積濃度輸送モデルの開発

(京大原子炉、米国パーデュー大学原子力工学¹⁾) ○沈 秀中、日引 俊¹

1. 緒言

研究用原子炉は物理学、化学、生物学、工学、農学、医学等の広範な実験研究に利用されている。研究用原子炉事故時炉心では、沸騰二相流が形成され、その効率的なエネルギー輸送メカニズムが原子炉のシビアアクシデント等の原子炉事故時の安全確保に大きく貢献している。本研究は、研究炉事故時の炉心流路（狭隘矩形流路）内で発生する沸騰二相流動を精度よく予測するため、二流体モデルの界面輸送項の定式化の高度化を目的として界面積濃度輸送モデルを提案し、その検証を行った。

気液二相流においては、気液界面の多次元挙動、界面形状の複雑が、界面積濃度輸送モデルの構築を困難にしている。一般的に界面積輸送量は、界面積濃度 a_i と駆動力の積によって次のように表される。

$$(\text{界面輸送量}) \sim a_i \times (\text{駆動力}) \quad (1)$$

単位体積あたりの界面積として定義される界面積濃度 a_i は一次の幾何学的効果を表す物理量であり、流れ場の構造と強い相関関係がある。一方、界面輸送駆動力は界面輸送に影響を与える局所流動機構、即ち、乱流輸送機構や分子拡散輸送機構により支配される。界面積濃度輸送モデルは、流路入口効果、未発達流れ、気泡の合体・分裂及び界面沸騰核生成を考慮できるので、その導入は気液二相流の相間相互作用を定量化するために重要である。更に、界面輸送のメカニズムは気液二相流の気泡形状に大きく依存する。気泡移動の抵抗状況によって、球状気泡と歪形球状気泡を一群気泡に、キャップ気泡、スラグ気泡とチャーンタービュラント気泡を二群気泡に分けることができる。それらの一群と二群気泡に対して、それぞれの界面積濃度輸送モデルの構築が必要である。

Kocamustafaogullari & Ishii¹⁾は界面積濃度輸送モデルの基礎方程式を導出し、界面積濃度の消滅項と生成項に関する基礎方程式を示した。通常口径管内気泡流の気泡が近似的に球状であることを考慮して、Wu ら²⁾と Hibiki & Ishii³⁾は以下の気泡流一群界面積濃度輸送方程式を導いた。

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \nabla \cdot (a_i \mathbf{v}_g) = \frac{2a_i}{3\alpha} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{v}_g) \right] + \frac{1}{3\psi} \left(\frac{\alpha}{a_i} \right)^2 \left(\sum_j R_j + R_{ph} \right). \quad (2)$$

ここで、 t , \mathbf{v}_g , α , ψ , R_j と R_{ph} はそれぞれ時間、時間平均界面速度、ボイド率、気泡形状に依存する因子 ($\psi = 1/(36\pi)$)、第 j 番目気泡分裂と合体による気泡密度(n)の変化率と相変化による気泡密度の変化率を示している。Ishii & Kim⁴⁾はスラグ流とチャーン流を予測できる二群界面積濃度輸送方程式を導出した。

研究炉用 MTR 型燃料要素の冷却流路は、狭間隙・高アスペクト比（流路幅と間隙の比）の矩形流路断面形状又は湾曲矩形流路断面形状を持つ。この狭隘矩形管内において、事故時壁面の冷却水沸騰によって流れが気液二相流になる。狭隘矩形管内気液二相流の挙動は、通常口径円管内流れと大きく異なり、気泡形状が流路の壁面によって著しく制限されている。この流れの特殊性が沸騰除熱に大きな影響を与える。この狭隘矩形管内二次元移動の扁平気泡の流れに対して、球状気泡一群界面積濃度輸送方程式と

球状気泡とキャップ気泡・スラグ気泡の二群界面積濃度輸送方程式を適用できないことは明らかである。

本研究では、(1)気泡の二次元性を考慮した狭隘矩形管内界面積濃度輸送方程式の構築、(2)狭隘矩形管内乱流誘起のランダム衝突による気泡合体と乱流渦衝突による気泡分裂のモデル構築及び(3)新しく開発した界面積濃度輸送方程式と気泡分裂・合体モデルに対しての実験検証を目的とする。

2. 狭隘矩形管内界面積濃度輸送方程式の開発

Kocamustafaogullari & Ishii¹⁾は化学工学分野に広く利用されている既存のポピュレーションバランス理論を利用して、次のような粒子密度輸送方程式を導出した。

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n \mathbf{v}_{pm}) = \sum_j R_j + R_{ph}. \quad (3)$$

ここで、 n と \mathbf{v}_{pm} は空間距離 \mathbf{x} と時間 t の関数であり、それぞれ単位体積内の全粒子径にわたる粒子数(粒子密度)、粒子密度で重みつけられた平均粒子速度を示している。Wu ら²⁾はこの粒子密度で重みつけられた平均粒子速度が、ボイド率で重みつけられた平均気泡速度とほぼ同じであることを指摘した。

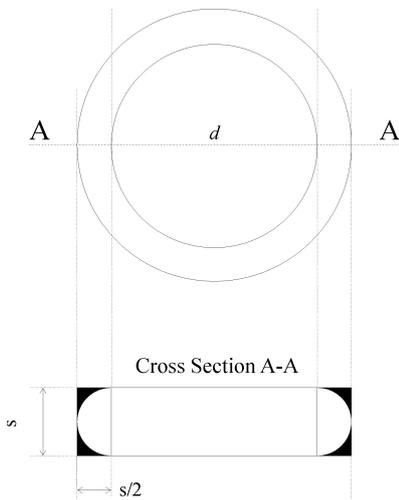


図1 球状枠パンケーキ気泡

狭隘矩形管内気液二相流には、各サイズの気泡が存在する。これらの気泡がそれぞれのサイズによって球の形状、扁平パンケーキの形状、扁平キャップの形状と扁平スラグの形状をしている。気泡が狭隙間の大きさ(s)よりも小さい場合、その形状が球状になる。気泡が成長して、そのサイズが大きくなる場合には、気泡が扁平パンケーキ形状になる。気泡のサイズが更に大きくなる場合には、気泡が扁平キャップ形状やスラグ形状になる。扁平キャップやスラグ気泡の特徴が等体積の大きいパンケーキ気泡で近似的に模擬できると考えている。表面張力の影響によって狭隘矩形管路内の扁平パンケーキ気泡や扁平キャップ・スラグ気泡の境界線がメニスカス形状になるので、それら気泡の境界形状がギャップ方向からみで半円になるように仮定できる。これらの気泡形状を

考慮して、図1のような球状枠パンケーキ気泡を狭隘矩形管路内気液二相流の気泡代表として考える。その気泡の体積 V_b と表面積 A_i は次のような式で与えられる。

$$A_i = \pi d^2/2 + \pi^2 ds/2 + \pi s^2, \quad V_b = \pi d^2 s/4 + \pi^2 ds^2/8 + \pi s^3/6. \quad (4)$$

ここで、 d は図1のように球状枠パンケーキ気泡本体の直径である。ボイド率は単位体積あたりの気相の体積によって定義される。ボイド率と界面積濃度の定義を考慮して、ボイド率と界面積濃度はそれぞれ気泡密度 n と代表気泡体積 V_b の積と気泡密度 n と代表気泡表面積 A_i の積によって表される。

$$\alpha = nV_b, \quad a_i = nA_i. \quad (5)$$

式(4)を式(5)にそれぞれ代入すると、

$$a_i/n = \pi d^2/2 + \pi^2 ds/2 + \pi s^2, \quad \alpha/n = \pi d^2 s/4 + \pi^2 ds^2/8 + \pi s^3/6. \quad (6)$$

となる。以上の n と d についての二元連立方程式を解くと、

$$n = \alpha \left[\frac{3}{2\pi s^2} \frac{a_i}{\alpha} - \frac{6(3\pi^2 - 16)}{\pi(3\pi^2 - 32)s^3} - \frac{9\pi}{2(32 - 3\pi^2)s^2} \sqrt{-\frac{32}{3\pi^2} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{6}{s} \right) + \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right)^2} \right], \quad (7)$$

$$d = -\frac{8s}{3\pi} + \frac{8}{\pi^2 s^2} \left(\frac{sa_i}{2} - \alpha \right) \frac{1}{n} = -\frac{8s}{3\pi} + \frac{4}{\pi^2 s} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left/ \left[\frac{3}{2\pi s^2} \frac{a_i}{\alpha} - \frac{6(3\pi^2 - 16)}{\pi(3\pi^2 - 32)s^3} - \frac{9\pi}{2(32 - 3\pi^2)s^2} \sqrt{-\frac{32}{3\pi^2} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{6}{s} \right) + \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right)^2} \right] \right. \quad (8)$$

となる。気泡密度 n の式(7)を粒子密度輸送方程式の式(3)に代入すると、狭隘矩形流路内気液二相流の一群界面積濃度輸送方程式を次のように導出することができる。

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \nabla \cdot (a_i \mathbf{v}_g) = \Delta a_i \left[\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{v}_g) \right] + \Delta A_i \left(\sum_j R_j + R_{ph} \right) \quad (9)$$

式(9)右辺の最初の項は、減圧による気相膨張などのようなボイド率変化による界面積濃度の変化である。 Δa_i は

$$\Delta a_i = \frac{4 \left\{ (3\pi^2 - 16) \sqrt{-\frac{32}{3\pi^2} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{6}{s} \right) + \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right)^2} + (3\pi^2 - 32) \frac{a_i}{\alpha} - \frac{12(\pi^2 - 8)}{s} \right\}}{(3\pi^2 - 32)s \left\{ \sqrt{-\frac{32}{3\pi^2} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{6}{s} \right) + \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right)^2} + \frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right\}}, \quad (10)$$

となる。式(9)右辺の第二項は、気泡合体、分裂及び沸騰・凝縮による界面積濃度の変化である。 ΔA_i は

$$\Delta A_i = \frac{2\pi s^2}{3} \sqrt{-\frac{32}{3\pi^2} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{6}{s} \right) + \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right)^2} \left/ \left\{ \sqrt{-\frac{32}{3\pi^2} \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{2}{s} \right) \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{6}{s} \right) + \left(\frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right)^2} + \frac{a_i}{\alpha} - \frac{4}{s} \right\} \right. \quad (11)$$

となる。式(10)及び式(11)は、 Δa_i と ΔA_i の両方が界面積濃度対ボイド率の比率 a_i/α と狭隙間のサイズ s の関数であることを示す。式(6)の両式の n を消去することによって、この両式を合わせると、

$$\frac{a_i}{\alpha} = \frac{2}{s} \times \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 + \pi \frac{d}{s} + 2 \right] \left/ \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 + \frac{\pi d}{2s} + \frac{2}{3} \right] \right. \quad (12)$$

となる。式(12)を Δa_i の式(10)と ΔA_i の式(11)にそれぞれ代入することによって、 Δa_i と ΔA_i の両方ともが球状棒パンケーキ気泡本体の直径 d と狭隙間のサイズ s の関数であることが分かる。球状棒パンケーキ気泡本体の直径 d がゼロになると、球状棒パンケーキ気泡は球状気泡になる。従って、式(12)から次の球状気泡の界面積濃度とボイド率の関係式が得られる。

$$a_i/\alpha = 6/s \quad (13)$$

式(13)を式(10)と式(11)にそれぞれ代入すると、

$$\Delta a_i = 4/s = (2/3) \times (a_i/\alpha), \quad \Delta A_i = \frac{A_i}{3} = \frac{1}{108\psi} s^2 = \frac{1}{3\psi} \left(\frac{\alpha}{a_i} \right)^2 \quad (14)$$

となる。この場合には、狭隘矩形流路内気液二相流の界面積濃度輸送方程式 (式(9)) が一般的な球状気泡の一群界面積濃度輸送方程式 (式(2)) と一致する。

狭隘矩形流路内気液二相流の一次元一群界面積濃度輸送方程式が、式(9)に対して断面積平均することにより次のように得られる。

$$\frac{\partial \langle a_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\langle a_i \rangle \langle \langle \mathbf{v}_{gz} \rangle \rangle_a \right) = \langle \Phi_E \rangle + \langle \Phi_B \rangle - \langle \Phi_C \rangle + \langle \Phi_{ph} \rangle \quad (15)$$

$$\Phi_E = \Delta a_i \left[\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{v}_g) \right], \quad \Phi_B = \Delta A_i R_B, \quad \Phi_C = \Delta A_i R_C, \quad \Phi_{ph} = \Delta A_i R_{ph} \quad (16)$$

ここで、 $\langle \rangle$ と $\langle \langle \rangle \rangle_a$ はそれぞれ断面積量と界面積濃度で重みつけられた断面積量を示す。 Φ_E 、 Φ_B 、 Φ_C と Φ_{ph} はそれぞれ気相膨張、気泡分裂、気泡合体と相変化による界面積濃度の変化である。 \mathbf{v}_{gz} は気相速度の z 方向成分を表している。非沸騰定常流を仮定すれば、式(15)は、次式のように簡略化できる。

$$\frac{d}{dz} \left(\langle a_i \rangle \langle \langle \mathbf{v}_{gz} \rangle \rangle_a \right) = \langle \Phi_E \rangle + \langle \Phi_B \rangle - \langle \Phi_C \rangle \quad (17)$$

ここで、 $\langle \Phi_T \rangle$ として定義した式(17)左辺は気泡合体、分裂と気相膨張による総界面積濃度変化である。

3. 気泡合体と分裂のモデル開発

3. 1 気泡合体モデル

狭隘矩形流路内気泡流では、主な気泡合体が液相乱流誘起のランダム衝突によるものである。Hibiki & Ishii³⁾の気泡合体理論に沿って、気泡の合体率 R_C は次式のように得られる。

$$R_C = f_C \cdot n \cdot \lambda_C = \frac{\Gamma_C s \varepsilon^{1/3} n^2 [d+s]^{4/3}}{\alpha_{\max} - \alpha} \exp \left(-K_C \sqrt[6]{\frac{(d+s)^5 \rho_f^3 \varepsilon^2}{\sigma^3}} \right). \quad (18)$$

ここで、 f_C 、 λ_C 、 ε 、 α_{\max} 、 K_C 、 σ 、 ρ_f はそれぞれ気泡ランダム衝突頻度、気泡の合体効率、エネルギー散逸、高ボイド率領域の気泡の重なり合いを考慮した最大許容ボイド率、定数(=1.29)、表面張力、液相密度である。 Γ_C は調節係数で、狭隘矩形流路内気泡流の実験データによって1.56となる。

3. 2 気泡分裂モデル

狭隘矩形流路内気泡流では、主な気泡分裂が液相乱流渦が気泡に衝突することによるものである。Hibiki & Ishii³⁾の気泡分裂理論に沿って、気泡の分裂率 R_B は次式のように得られる。

$$R_B = f_B \cdot n_e \cdot \lambda_B = \frac{\Gamma_B s \varepsilon^{1/3} n}{(\alpha_{\max} - \alpha)} \times \frac{(1-\alpha)}{(d+s)^{5/3}} \times \exp \left(-\frac{1.52\sigma}{\eta \rho_f (d+s)^{8/3} \varepsilon^{2/3}} \times \left[\left(\frac{2-\pi^2}{3-8} \right) s - \frac{\pi d}{4} + \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{2} \left(d + \frac{\pi s}{4} \right)^2 + \left(\frac{\pi^2 - 1}{32 - 3} \right) s^2} \right] \right) \quad (19)$$

ここで、 f_B 、 λ_B 、 n_e はそれぞれ乱流渦と気泡の衝突頻度、気泡の分裂効率、単位二相流体積内渦の数である。 Γ_B は調節係数で、狭隘矩形流路内気泡流の実験データによって0.0032となる。

4. 新規に開発したモデルの評価

新規に開発した界面積濃度輸送方程式とそれに関連した気泡合体・分裂モデルを評価するために、間隙サイズ0.993mm幅40mm高さ2mの垂直狭隘矩形流路内上昇空気-水気液気泡流の局所流動パラメータ(ボイド率、界面積濃度及びザウター平均径)を画像処理技術によって測定した⁵⁾。測定したボイド率を、中性子ラジオグラフィのデータと比較し、両者の平均相対誤差が14.2%でよく一致することを確認した。本実験の見掛け液相流速とボイド率はそれぞれ0.214~2.08 m/sと3.92~42.6%である。これらの

流動条件は扁平気泡流、扁平キャップ・気泡流と扁平スラグ流の流動様式を含んでいる。

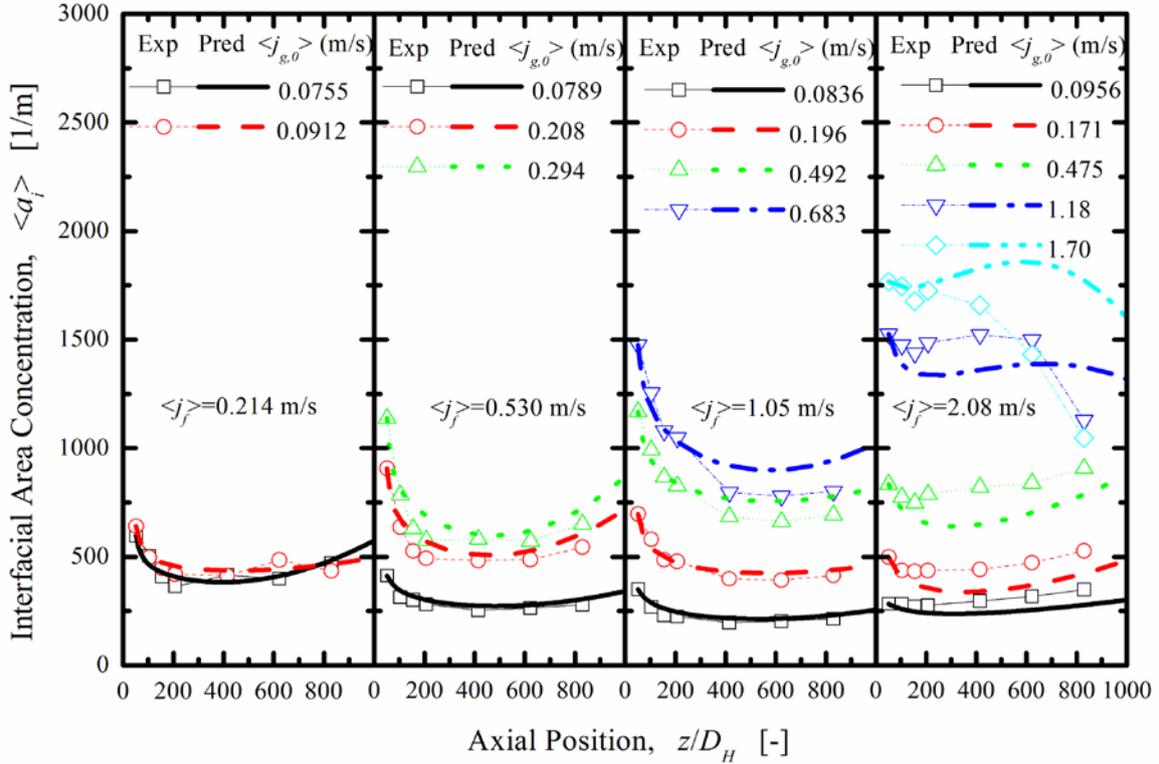


図2 界面積濃度の実験データとモデル予測データの比較

4. 1 界面輸送モデルの計算に必要な入力データ

一次元気液二相流の界面積濃度輸送を予測するには、局所圧力 P 、局所ボイド率 α 、局所見掛け液相と気相流速 $\langle j_f \rangle$ と $\langle j_g \rangle$ 、局所ボイド率で重みつけられた断面積平均気相速度 $\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle$ と局所界面積濃度で重みつけられた断面積平均気相速度 $\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle_a$ を事前に構成式又は測定値で与えることが必要である。本論文では、実験データに基づく経験式を使用する。以下の局所圧力の実験経験式と実験データ間の平均相対誤差と最大相対誤差はそれぞれ 0.28% と 1.04% である。また局所ボイド率の実験経験式と実験データ間の平均相対誤差と最大相対誤差はそれぞれ 3.02% と 11.52% である。

$$\{P = P_0 + A_P \times (z/D_H)\}, \{\langle\alpha\rangle = A_{V0} + A_{V1} \times (z/D_H) + A_{V2} \times (z/D_H)^2\} \quad (20)$$

ここで、 P_0 と A_{V0} はそれぞれ $z/D_H=0$ の入口圧力と入口ボイド率を示す。 A_P 、 A_{V1} と A_{V2} は実験定数である。見掛け液相と気相流速は、流れ方向の液相と気相の物性値変化を考慮して、それぞれ以下のように液相電磁流量計と気相フロート式流量計の実測値から得られる。

$$\langle j_f \rangle = \langle j_{f,0} \rangle, \langle j_g \rangle = \langle j_{g,0} \rangle \times \rho_{g,0} / \rho_g. \quad (21)$$

ここで、 ρ_g は気相の密度である。添字 0 は、 $z/D_H=0$ の入口値を表している。 $\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle$ はその定義式 ($\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle = \langle j_g \rangle / \langle\alpha\rangle$) で得られる。狭隘矩形流路内気液二相流にある気泡の大きさのばらつきが小さく、その球状棒パンケーキ気泡が気泡代表として選べるので、 $\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle_a$ は $\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle$ で近似できる。即ち、

$$\langle\langle v_{gz} \rangle\rangle_a \equiv \langle v_{gz} a_i \rangle / \langle a_i \rangle \approx \langle v_{gz} \alpha \rangle / \langle\alpha\rangle = \langle\langle v_{gz} \rangle\rangle. \quad (22)$$

$z/D_H=52$ で測定した界面積濃度値を、初期値として利用する。そして、その下流側の界面積濃度値は一

次元一群定常界面積濃度輸送方程式の計算によって算出できる。

4. 2 実験データと界面輸送モデル予測データの比較

新規に開発した界面積濃度輸送方程式とそれに関連した気泡合体・分裂モデルの妥当性を確認するために、実測界面積濃度データと界面積濃度輸送方程式の予測値と比較した。図2は、界面積濃度実測値(Exp)と予測値(Pred)の軸方向変化を示している。左からは、それぞれ $\langle j_f \rangle = 0.214, 0.530, 1.05$ と 2.08 m/sのデータとの比較を示す。図2から界面積濃度の軸方向変化は界面積濃度輸送方程式とそれに関連した気泡合体・分裂モデルの計算によって再現できたことが分かった。実測値の大部分が合理的に予測された。実測値と予測値の平均相対誤差は10.6%となる。新規に開発した界面積濃度輸送方程式と関連の気泡合体・分裂モデルが扁平気泡流の界面積濃度輸送を予測可能であるが、扁平気泡流とスラグ流の遷移領域を超えると、予測誤差が大きくなる。その場合には、二群界面積濃度輸送方程式の導出が必要と考えられる。

5. 結論

本研究では、狭隘矩形流路内気液二相流に関して一群界面積濃度輸送方程式とそれに関連した気泡合体・分裂モデルを開発した。間隙サイズ0.993mm幅40mm高さ2mの垂直狭隘矩形流路内上昇空気-水気液気泡流の局所流動パラメータを用いて、新規に開発した界面積濃度輸送方程式とそれに関連した気泡合体・分裂モデルの予測精度を評価した。実験データは扁平気泡流、扁平キャップ・気泡流と扁平スラグ流領域で得られている。その見掛け液相流速とボイド率の範囲はそれぞれ0.214~2.08 m/sと3.92~42.6%である。界面積濃度の実測値と界面積濃度輸送方程式の予測値の平均相対誤差が10.6%で、両者は一致している。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究補助金(No.23561011)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) G. Kocamustafaogullari, M. Ishii, "Foundation of the interfacial area transport equation and its closure relations", *Int. J. Heat Mass Transfer* **38**(1995) 481-493.
- 2) Q. Wu, S. Kim, M. Ishii, S.G. Beus, "One-group interfacial area transport in vertical bubbly flow", *Int. J. Heat Mass Transfer* **41**(1998) 1103-1112.
- 3) T. Hibiki, M. Ishii, "One-group interfacial area transport of bubbly flows in vertical round tubes". *Int. J. Heat Mass Transfer* **43**(2000) 2711-2726.
- 4) M. Ishii, S. Kim, "Development of one-group and two-group interfacial area transport equation", *Nucl. Sci. Eng.* **146**(2004) 257-273.
- 5) X. Shen, T. Hibiki, T. Ono, K. Sato, K. Mishima, "One-dimensional interfacial area transport of vertical upward bubbly flow in narrow rectangular channel", *Int. J. Heat and Fluid Flow*, **36** (2012), 72-82.

Interfacial Area Transport Model Development for the Two-Phase Flow in Research Reactor Fuel Element

Xiuzhong Shen and Takashi Hibiki

xzshen@rri.kyoto-u.ac.jp and hibiki@purdue.edu

(P28) メカニカルグライディング処理による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の 非晶質化と電気伝導度の変化

(京大院工、京大原子炉¹) ○又野卓、森一広¹、小野寺陽平¹、福永俊晴¹

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は起電力やエネルギー密度が高いため、携帯電話のバッテリーなど様々な製品に用いられている。近年では自動車用蓄電池としての応用が期待されており、さらなる大容量化と安全性の向上が求められている。現行のリチウムイオン二次電池には電解質として有機電解液が利用されているが、漏液や過熱による発火の危険性があり、長期的な安全性や信頼性が課題となっている。このような理由から、不燃性の固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池の実用化が期待されている。

リチウムイオン伝導性を示す固体電解質にはポリマーベースのものと無機化合物を用いたものが挙げられる。無機化合物の固体電解質においてはカチオン輸率が1となり、伝導イオンが骨格構造とは連動せずに独立して動く。これによって、イオン伝導に伴う副反応が抑制できる。故に、無機固体電解質の有するこのような性質は、電池の長寿命化や安全性の向上などに大きく寄与できるものと考えられる。

無機化合物の固体電解質は、さらに結晶物質と非晶質物質に分類できる。原子が規則正しく配列した結晶に対して、非晶質は結晶のような長距離秩序を持たず、非常に乱れた隙間の多い構造をとっている。このため自由体積が大きくイオンが動きやすくなり、その結果、結晶よりも非晶質の方がより高い電気伝導度を示すという報告がある[1]。

そこで本研究では、リチウムイオン伝導体の中でも現在室温において $1.2 \times 10^{-2} [\text{S/cm}]$ [2] という最も高い電気伝導度を示す $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ に対して、メカニカルグライディング (MG) 法を用いて非晶質化を行い、その構造および電気伝導度の変化について詳細に調べた。

2. 実験方法

2.1 試料作製

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の作製にあたり、出発物質として Li_2S 粉末 (99.9%、(株)高純度化学)、 P_2S_5 粉末 (99%、シグマ アルドリッチ ジャパン (株))、 GeS_2 粉末 (99.99%、(株)高純度化学) を用いた。 P_2S_5 は活性で吸湿性が高いことから、すべての試料はグローブボックス内で取り扱った。グローブボックスはガス循環精製装置を備えており、 300°C に加熱された銅触媒によって酸素が除去され、さらにモレキュラーシーブによって水分が除去されるため、高純度 Ar ガス雰囲気を保持することが可能である。 Li_2S 、 P_2S_5 、 GeS_2 を化学量論比で混合した後、ペレット状に成型して 550°C で4時間焼成を行った。その後、その焼成試料を粉砕、混合し、再度ペレット状に成型して、さらに 550°C で4時間焼成を行った。

2.2 メカニカルグライディング (MG)

作製した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶に機械的なエネルギーを与え、試料の非晶質化を行うために MG 法を用いた。試料は Ar 雰囲気中で粉砕ボール (直径 $5 \text{ mm}\phi$ 、タングステンカーバイド製) 20 個と一緒に O リング付

きの粉碎容器（80 cc、SUS 製）に入れて密封した。これらを遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-6）に取り付け、300 rpm で MG を行うことで $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 非晶質試料を作製した。

2.3 X 線回折実験

作製した試料の結晶構造および MG による試料の非晶質化について調べるため、室温で X 線回折パターンの測定を行った。全ての試料はグローブボックス内でアルミニウム製試料板に均一に充填した後、X 線回折測定用密封セルに密封し、測定は（株）リガク製の回転対陰極 X 線装置 SmartLab（線源：Cu）を使用した。

2.4 電気伝導度測定

作製した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶および MG 処理による非晶質試料の電気伝導度は、四端子交流インピーダンス法で測定を行った。測定には、AUTOLAB（ECO CHEMIE 製）を使用した。ペレット状（直径 13mm、厚さ 2mm 前後）に成形した試料の両面を銀ペースト（（株）ニラコ製）で塗布し、自然乾燥させることで Ag 電極を取付けた。また、試料は Ar ガス雰囲気中でパイレックスガラス製の密封セルの中に封入した後、測定温度は室温、印加電圧は 0.05V、交流周波数は 20 mHz から 1 MHz で測定を行った。

3. 結果

3.1 結晶構造解析

X 線回折実験によって得られた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶の回折パターンおよびリートベルト解析の結果を図 3.1 に示す[3-5]。リートベルト解析の結果、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の他に $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ が混在しており、その割合は $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が 77wt%、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ が 23wt% であった。

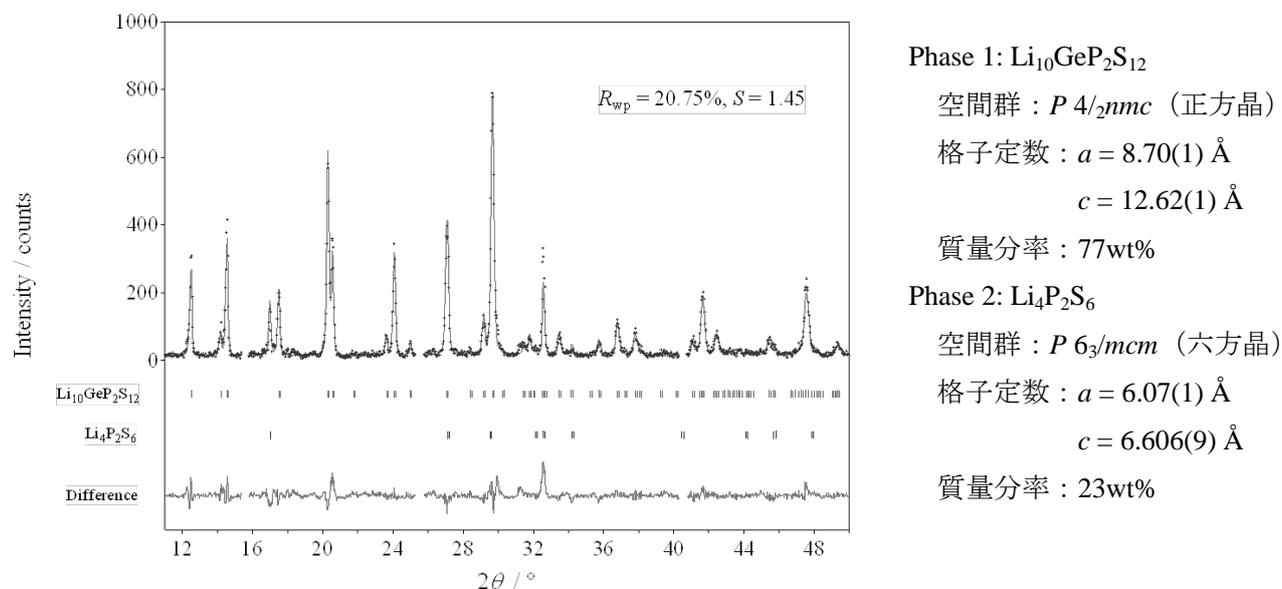


図 3.1 リートベルト解析の結果

3.2 MG 処理による非晶質化

各 MG 時間での X 線回折パターンを図 3.2 に示す。非晶質化を行う際、単純に長時間 MG を行うだけでは容器の壁面に試料が付着・凝固し、非晶質化が進行し難いことが分かった。それ故、これを改善するために、まず予備的に数時間 MG を行い、一度試料を取り出して粉碎した後、再度 MG を行った。その結果、非晶質化がより進行し、かつ試料の採取も容易になることが分かった。本研究では、まず予備 MG を 10 時間行った後、さらに 2、6、10、15 および 20 時間 MG を行った。このように二段階 MG を行うことにより、容易に非晶質化が進行することが分かった。

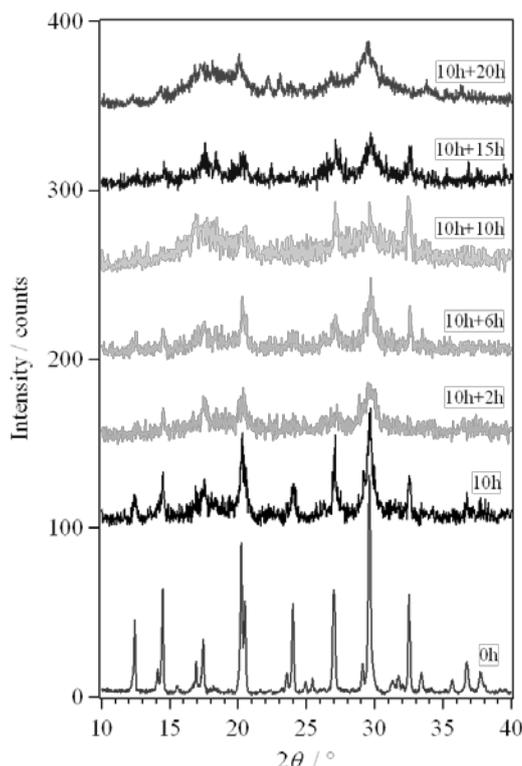


図 3.2 各 MG 時間での X 線回折パターン

3.3 各 MG 時間での電気伝導度とその変化

MG 時間と電気伝導度の関係を図 3.3 に示す。各 MG 時間において室温で測定を行い、精度の良い Cole-Cole プロットが得られたデータのみを図中にプロットしている。まず MG を行っていない試料に関しては、室温での電気伝導度は 1.2×10^{-2} [S/cm] と報告されているが、今回の測定では 10^{-4} [S/cm] 前後となった。これは純粋な $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶ではなく、不純物として生成された $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ の存在によってリチウムイオン伝導が大きく阻害されているためであると考えられる。次に MG 処理を行った試料に関しては、非晶質化の進行に伴い電気伝導度が低下する傾向にあることが確認できた。この結果、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶では稜共有しながら c 軸方向に伸びている LiS_4 鎖がリチウムイオン伝導経路に対応していると考えられているが、非晶質化によってこの LiS_4 鎖が歪むことで電気伝導度が低下したと推測される。

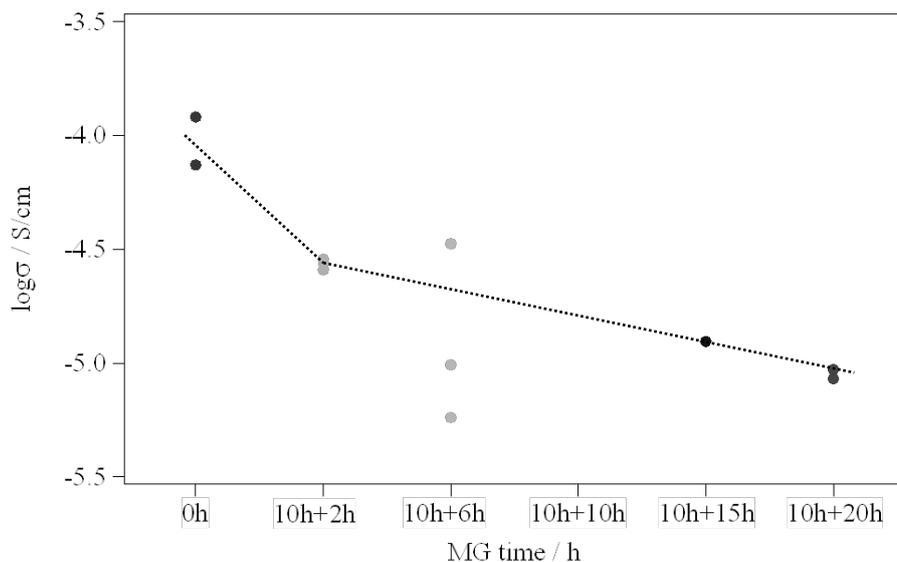


図 3.3 MG 時間と電気伝導度の関係

参考文献

- [1] 安仁屋勝, 超イオン導電体: 物質の交差点, 日本物理学会誌, Vol. 66, No. 6, 2011, 414-422
- [2] N.Kamaya, K.Homma, Y.Yamakawa, M.Hirayama, R.Kanno, M.Yonemura, T.Kamiyama, Y.Kato, S.Hama, K.Kawamoto and A.Mitsui, Nature materials, 9 (2011) 1129-1130
- [3] H. M. Rietveld, J. Appl., Crystallogr., 2 (1969) 2.
- [4] F. Izumi, T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.
- [5] A. Vos, E. H. Wiebenga, Acta. Cryst., 8 (1955) 217.

Electrical Properties of Amorphous $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Prepared by Mechanical Grinding
 Suguru Matano, Kazuhiro Mori, Yohei Onodera and Toshiharu Fukunaga
 matano.suguru.63e@st.kyoto-u.ac.jp

(P29) 京大炉電子ライナックによるコヒーレント THz 放射吸収分光実験

(阪府大地域連携、阪府大院工¹、京大原子炉²)

○奥田修一、下邨広元¹、高橋俊晴²

1. はじめに

サブミリ波からミリ波 (THz の周波数領域) における光は、物質にミリ電子ボルト程度のわずかなエネルギー遷移を誘起する。室温でも起こる電子や原子などの集団的振る舞いを観察する上で重要である。また、分子の回転運動、振動の低周波数成分、水素結合のような分子間振動、分子間のねじれや回転運動などから分子構造や運動状態についての情報を得ることができる。小型の THz 光源として半導体や超伝導体の電流を短パルスレーザーでスイッチする光源が開発され、広く分光測定が行われている。

電子線加速器の高エネルギー電子バンチからのコヒーレントなシンクロトロン放射光や遷移放射は、サブミリ波からミリ波の領域で連続スペクトルを持つ。東北大学¹やわれわれのグループなどによって観測されて以来、極めて高強度の光源としての開発や利用研究が行われてきた。²⁻⁶ 京都大学原子炉実験所 (KURRI) では、Lバンド電子ライナックを用いて、コヒーレント遷移放射による吸収分光系が確立された。⁷ 比較的簡単な配置で種々の物質に対して吸収分光を行うことができる特徴がある。一般の小型のテラヘルツ光源と比較して、極めて強度が高い。

コヒーレント放射による単一極の半サイクル光は、物質中に最大 50 MV/cm のパルス電場を与えて、コヒーレントでブロードバンドという光の特徴により、電子や極性分子の挙動が制御できると考えられる。この過程はレーザーの多光子吸収とは異なる。生体内の水分子の挙動を極短時間でパルスの制御したり、生物の巨大分子の特定部分に電子移動を誘起するなど、光の新たな作用による研究の進展が期待される。

小型のテラヘルツ光源でも、単極に近い 1 サイクル光が得られる。1993 年には高励起状態の気体原子 (Rydberg atom) を電離する研究が行われた。その後研究の広がりはなかったが、2010 年 9 月ローマでの IRMMW-THz 2010 国際会議で、日本の 3 件の関連報告があり、特に生体内水分子の挙動研究など新たな利用研究の成果が報告された。最大誘起パルス電場は 0.9 MV/cm であった。これに対して、コヒーレント放射の半サイクル光による誘起電場の強度は、1 桁以上、エネルギーは 2 桁以上高く、極めて強力な光源として期待される。水は光の強い吸収体であり、また厚みのある対象には高い強度の光が必要になる。

本研究では、先駆けとなる研究として KURRI のコヒーレント遷移放射光源でナノサイズの SiO₂ 微粒子を試料として吸収分光実験を行った。特に光強度を変化させることでどのような変化が観測されるかを示すことを目的とした。

2. コヒーレント THz 放射の特性

コヒーレント放射の放射過程の概念図を図1に示す。シンクロトロン放射や遷移放射の過程において、高エネルギー電子バンチから連続スペクトルを持つ放射が発生する。このうち電子バンチと同程度かより長い波長に注目すると、各電子からの放射の位相がそろって放射電場が重なり、バンチ内電子の全電

荷量の2乗に比例した強度の放射が得られる。インコヒーレントの場合に比べて、「バンチ内の電子の数」倍だけ（約10桁）強度が増大する。放射のスペクトルは電子バンチの形状に依存し、サブミリからミリ波領域に広がる。この光源には、高いパルスピーク強度、高い平均強度、コヒーレンス、ブロードバンド（周波数が選択できる）などの特徴がある。

1 個の電子バンチから得られる放射は、シンクロトロン放射の場合、基本的にバンチのパルス形状を反映した放射電場となる。このような単一のパルス電場からなる半サイクル光は、フーリエ成分からなる連続のスペクトルを持ち、広帯域である。吸収分光のほか、物質を半サイクル光電場によってコヒーレントに、集団的に励起することができる。

3. 実験方法

KURRI 電子ライナックを実験に用いた。ビームのエネルギーは 46 MeV、マクロパルス幅は 10 ns から 4 μs、パルス繰り返しは可変で、通常は 13 Hz、マクロパルス電流 100 mA であった。真空中に置かれたアルミニウム箔から後方に放射されたコヒーレント遷移放射を真空容器内の金コート鏡で輸送した。

吸収分光測定系の概念図を図 2 に示す。光スペクトルの測定には、KURRI の高輝度ミリ波 THz 放射

光分光装置を利用した。コヒーレント放射は、真空容器の光学窓を通して加速器室外の実験室へ輸送した。マーチンパレット型干渉計から出た光は直線偏光で、直径 8 mmφの光コリメータの位置に集束した。試料は、このコリメータのすぐ後方に置いた可動ステージ上に設置した。検出器は、液体ヘリウム冷却のシリコンボロメータである。

マイクロパルス光は、電子ビームのマクロパルスの中に一定の時間間隔で繰り返され、パルス列を形成する。ライナックからの実験用トリガー信号で動作するロックインアンプにより、光の平均強度を得た。この系で真空窓の後の光路は空気中にある。光透過率は、試料がある場合とない場合の各 3~4 回の放射のスペクトルの測定結果を平均して求めた。1つのスペクトルの測定には約 10 分要した。

図 2 に示した検出器で光強度をモニタしながら、高い放射強度が得られるようにライナックの動作条件を最適化した。ライナックで加速した後、まっすぐな方向にビームを輸送した。最適な運転条件を得るために、加速器のマイクロ波要素とビーム輸送のための磁場装置の条件を最適化した。この過程で、放射強度は、高強度のビームを得るための通常の場合と比べて 2 から 3 桁増加した。この運転条件に関

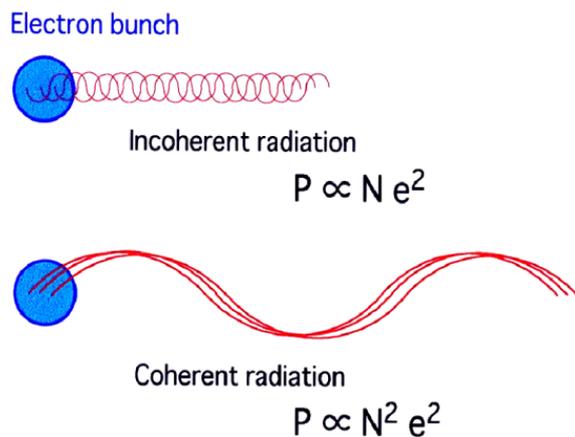


図 1 コヒーレント放射の放射過程の概念図

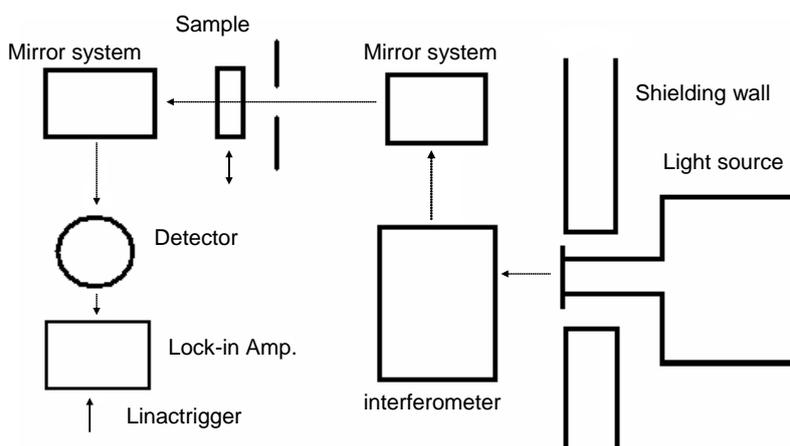


図2 吸収分光測定系概念図

する定量的な評価は行っていないが、加速管での比較的強いバンチ圧縮を伴うと考えられる。この条件については別に報告した。⁸⁾

4. 吸収分光実験の結果

試料がない場合の典型的な光源のスペクトルの測定結果を3つ重ねたものを図3に示す。波数分解能は 0.1 cm^{-1} であった。4~13 cm^{-1} の範囲において、光強度の変動による誤差は $\pm 2\sim 3\%$ に収まり、非常に安定なスペクトルが得られた。光強度が比較的低いほかの波数領域においては、誤差はかなり大きくなる。しかしこれは、検出器窓にスペクトルのフィルターを置くことで抑えることができる。光源の詳細は文献7に報告した。スペクトル形状を決める主な要因は、電子バンチの形状である。

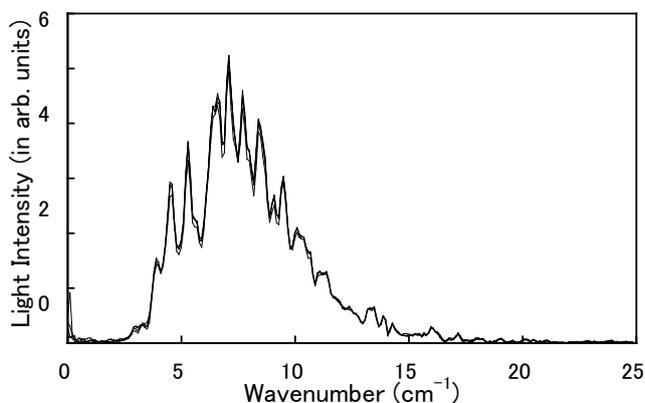


図3 コヒーレント放射のスペクトル
(3回の測定結果を重ねた)

Lバンドライナックからのビームにおけるバンチ長は、通常 10 ps より長く、これは 3 mm の長さ、または 3 cm^{-1} の波数に対応する。コヒーレント放射の強度は、電子バンチ長より短い波長ではかなり低い。10 cm^{-1} を超える波数でも比較的高い放射強度があり、これは、上に述べたような強いバンチ圧縮が起きていることを示唆する。スペクトル形状は、光路において別の要因でわずかに変化する。周期的なスペクトル上の振動は、真空容器の光学窓内での入射光と反射光の干渉による。

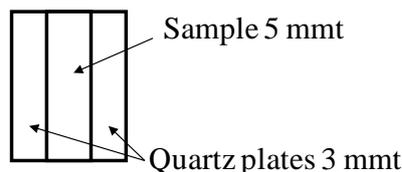


図4 試料ホルダーの概念図

放射強度は、測定のためのプローブ光としては十分に強い。本測定では、最大3桁の増幅率を持つ検出器の増幅器は使用していない。このことから、試料の光透過率が 10^{-6} かそれより低い場合でも測定には十分な強度があることがわかる。

試料には SiO_2 のナノ粒子を利用した。 SiO_2 ナノ粒子(Nanophase Tech. Corp.)は、一次粒径 26 nm、二次粒径 530 nm である。図4に示すように、厚さ 3 mm 無水石英板で挟んで試料の厚さを 5 mm とした。 SiO_2 ナノ粒子に対する光の透過率の波数依存性の結果を図5に示す。この透過率曲線に見られる周期的な振動は、入射光と、無水石英板表面での反射光の干渉に起因する。この測定で、試料による 20-30%の光吸収とその波数依存性が明らかになった。この図に示すように光強度を1桁変えることで、数%の透過率の変化が観測された。この現象の再

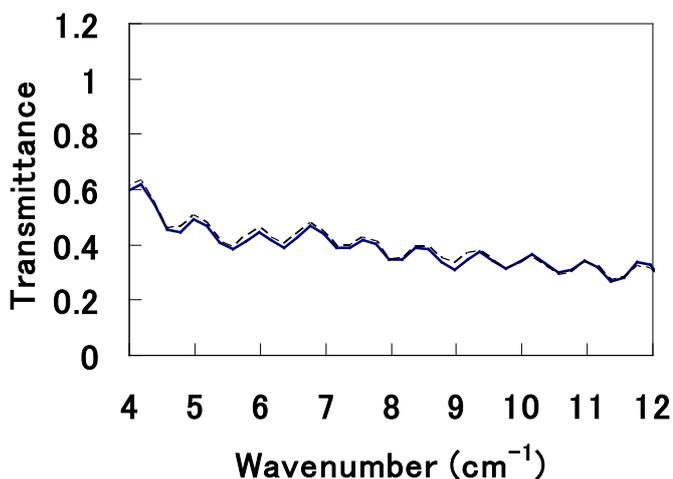


図5 無水石英板ではさんだ SiO_2 ナノ粒子の光透過率測定結果 (破線は最初の光強度、実線は10分の1の強度)

現性は、繰り返し測定により確認した。これは、光によりナノ粒子内に何らかの変化が誘起されたことを示唆する。特徴的な半サイクル光による効果の可能性があるが、光のパルス波形に関して光源の条件と計測の条件が十分把握できていないことからこれは確認されていない。このような現象は、他の数種類の試料についても認められた。

図2の実験配置では、干渉計を出た光を試料に入射するので、測定中の光パルス形状の変化によって入射光のピーク強度が変化する。このため、光強度依存性の結果がマイクロパルスピーク強度による変化であるとする正確な情報が得られない。この問題を解決するために、現在図6に示す測定系に変更して実験を行っている。

マイクロ波やミリ波、サブミリ波は、焼結の際のエネルギー源として利用されるが、エネルギー吸収の基礎過程については十分理解されていない。この現象の解明のために、大阪府大の電子ライナックで、図7のような系を用いてポンプ・プローブ実験を行っている。

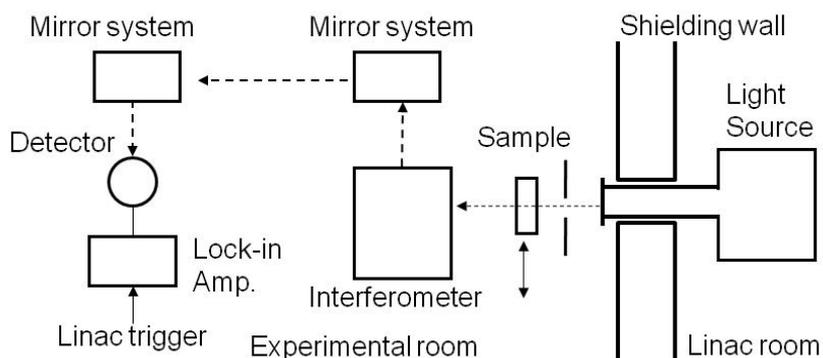


図6 強度依存性測定のための吸収分光測定配置の概念図

5. まとめと今後の課題

KURRIのLバンド電子ライナックで確立されたコヒーレント遷移放射光源による吸収分光系で、SiO₂ ナノ粒子の吸収分光を行った。入射光強度を1桁変化させて実験を行い、光透過率に数%の変化が認められた。半サイクル光との関係は明らかではない。今後最適な条件で実験を行うとともに新たな時間分解測定系で、過程の解明を行う。

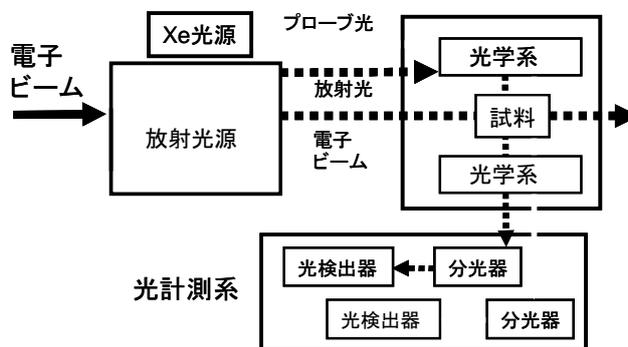


図7 ポンプ・プローブ実験系の概念図

この研究の一部は、京都大学原子炉実験所の共同利用研究として、また2008-2010年度科学研究費(20360421)によって行われた。

参考文献

- 1) T. Nakazato, M. Oyamada, N. Niimura, S. Urasawa, O. Konno, A. Kagaya, R. Kato, T. Kamiyama, Y. Torizuka, T. Nanba, Y. Kondo, Y. Shibata, K. Ishi, T. Ohsaka and M. Ikezawa, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1245.
- 2) T. Takahashi, T. Matsuyama, K. Kobayashi, Y. Fujita, Y. Shibata, K. Ishi and M. Ikezawa, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998) 3770.
- 3) K. Yokoyama, Y. Miyauchi, S. Okuda, R. Kato and T. Takahashi, Proc. 20th Int. Free-Electron Laser Conf. (Williamsburg, USA, 1998) pp. 17-18.

- 4) S. Okuda, M. Nakamura, K. Yokoyama, R. Kato and T. Takahashi, Nucl. Instrum. Meth. A445 (2000) 267.
- 5) S. Okuda, M. Takanaka, M. Nakamura, R. Kato, T. Takahashi, S. Nam, R. Taniguchi and T. Kojima, Radiat. Phys. Chem. 75 (2006) 903.
- 6) T. Takahashi, J. Particle Accelerator Soc. Japan 2 (2005) 11.
- 7) S. Okuda and T. Takahashi, Infrared Phys. Technol. 51 (2008) 410.
- 8) S. Okuda, M. Nakamura, M. Takanaka, T. Kozawa and S. Nam, Proc. 23rd Int. Free-Electron Laser Conf., Darmstadt, Germany, 2001, II-49.

Absorption Spectroscopy Using the Coherent THz Radiation from the Beams of KURRI Electron Linac
Shuichi Okuda, Hiromoto Shimomura and Toshiharu Takahashi
okuda@riast.osakafu-u.ac.jp

(P30) ラウエランジュバン研究所における極冷中性子を用いた高分解能 MIEZE 型スピネコー分光器の開発

(京大院工、京大原子炉¹、ILL²) ○小田達郎、日野正裕¹、北口雅暁¹、川端祐司¹、Peter Geltenbort²、Thomas Brenner²

極冷中性子 (VCN; Very Cold Neutron) は、熱・冷中性子よりもさらに長い波長 (30Å以上) を有し、その顕著な波動性から、基礎物理研究のための干渉計等の用途に用いられてきた。高分解能化、光学デバイスによる高輝度化、バックグラウンドの低減、周辺線量 (放射化物) の減少等、物性研究のための分光器のために有利な点もあるが、発生施設が限られていることや強度の問題から、現状では VCN を用いた分光器は試験的なものにとどまっている。

中性子スピネコー (NSE) 分光器のエネルギー分解能は入射中性子の波長の3乗に比例して小さくなること、VCN はミラーによる反射が容易なので中性子ビームを集光させる光学系を組めば VCN の強度の不足を補えること、さらに二次元検出器で中性子の経路を分解することで位相分散を低減できる可能性があることから、我々はフランス、ラウエランジュバン研究所 (ILL) の高中性子束炉にある極冷中性子実験孔において MIEZE (Modulated Intensity by Zero Effort) 型中性子スピネコー装置を構築し、物性研究における VCN の新たな利用を模索しつつ MIEZE 型 NSE の高度化を目指してテストを行っている。本発表はこれまでの実験状況と今後の計画について述べる。

[これまでの実験]

ILL 高中性子束炉にある VCN 実験孔では、図 1 に示したように冷中性子源からのびる垂直導管によって炉上方に導かれ、運動エネルギーを失った VCN を用いる。実験は level-D と呼ばれる炉上方の区画にあるキャビン内で行った。2012 年 7 月には、まず既存の実験架台を解体し、高さ、縦横方向に自由度があるより安定な架台を構築した。その上に日本より輸送した実験機器を乗せて、図 2 に示すような実験装置を組み立てた。今回 VCN ポートに設置した MIEZE 型 NSE 装置は、2つの $\pi/2$ 共鳴

スピンプリッパー (RSF1, RSF2) から構成される最もシンプルな MIEZE 体系である。図 3 にその体系の模式図と経路に沿った中性子のエネルギーダイアグラムを示す。この MIEZE 体系では、最終的に検出

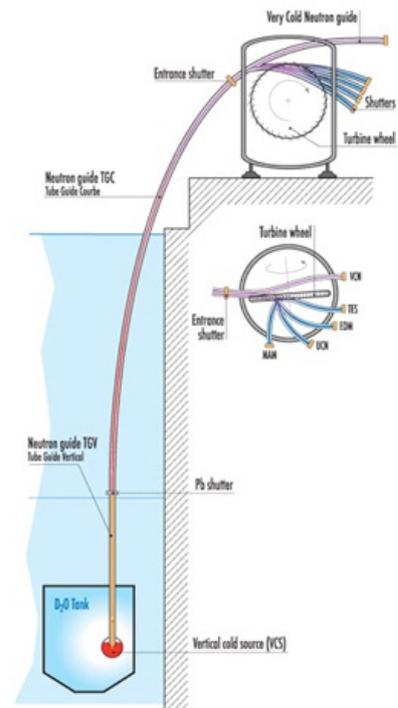


図 1. 極冷, 超冷中性子を供給する ILL 高中性子束炉の垂直導管



図 2. VCN キャビン内に設置した MIEZE 型 NSE 装置

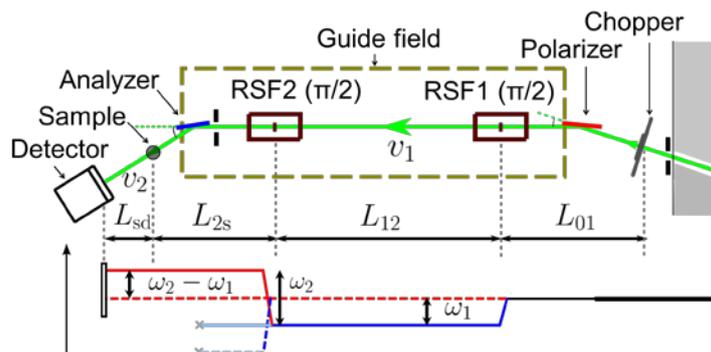


図3. 2つのRSF ($\pi/2$ - $\pi/2$) からなるMIEZE型NSE装置の模式図と中性子のエネルギーダイアグラム

器位置で、同一スピンのエネルギーの異なる（エネルギー差 $\omega_2 - \omega_1$ ）2状態が重ね合わされ、検出時間に対して正弦的に振動する信号が得られる．これまでの実験では装置の調整のために試料は置かず、アナライザーとしてモノクロメータを置き、中心波長 33 \AA （波長分解能 $\Delta \lambda / \lambda \sim 20\%$ ）のVCNを用いて実験を行った．図4. に片方のRSFのみ駆動させ、振動磁場コイルに流す電流値を変化させたときの中性子計数を示す．この結果から、MIEZEシグナルの観測には十分な偏極率をもった偏極ビームが得られていることがわかる．図5. にRSF1を30 kHz、RSF2を40 kHzでどちらも $\pi/2$ フリップ条件で駆動させた場合の実効振動数 10 kHz のMIEZEシグナルを示す．今回の実験では、この10 kHzのMIEZEシグナルが得られたが、最終的には実効振動数300 kHz程度を目指しており、調整が不十分だったためにまだまだ周波数は低く、シグナルのコントラストも良くない．

[今後の計画]

高分解能化の調整を続けるとともに、京大炉で開発している集光ミラーによる強度向上のテストも行う予定である．2013年夏までにVCN（長波長中性子）を用いたMIEZE型NSEに対する知見を得、それをJ-PARC BL06 VIN ROSEのMIEZE分光器建設にいかしたい．

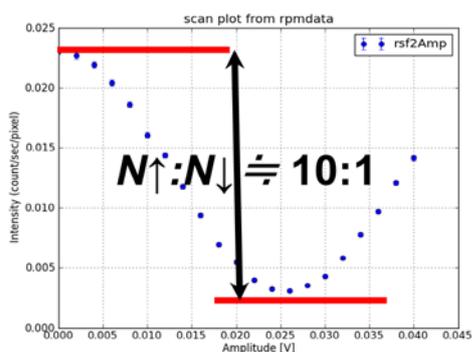


図4. RSF2の振動磁場コイルに流す電流値に対する中性子計数の変化

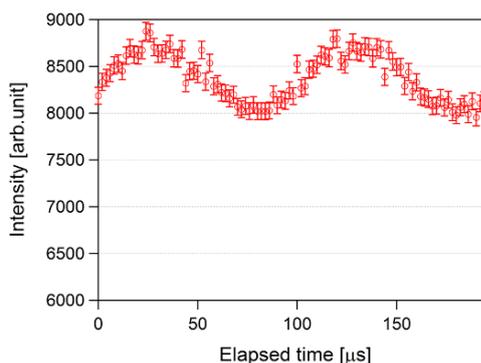


図5. 実効振動数 ($\omega_2 - \omega_1$) 10 kHz のMIEZE-NSEシグナル

Development of High Resolution VCN-MIEZE Neutron Spin Echo Spectrometer in ILL

Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Masaaki Kitaguchi, Yuji Kawabata, Peter Geltenbort, and Thomas Brenner
t_oda@nucleng.kyoto-u.ac.jp

(P31) KURAMA-IIの開発と展開

(京大原子炉) ○奥村良、谷垣実、高宮幸一、佐藤信浩、
小林康浩、吉野泰史、吉永尚生

1. はじめに

2011年3月11日の東日本大震災とそれに伴う津波により、東京電力福島第一原子力発電所で我が国最大の原子力災害が発生した。福島県を中心に広範囲にわたって放射性物質が拡散し、現在も多くの住民の方々が避難生活を余儀なくされている。

原子力災害において、迅速かつ精密な空間線量マップを作ることは、住民のみなさんの被曝状況や環境の汚染実態を把握し、被曝低減のための適切な行動計画の作成や環境修復を行うための基礎データとしてきわめて重要である。京都大学原子炉実験所では、その専門性を活かし、福島での原子力災害の被害状況を迅速かつ詳細に把握する事を目指したKURAMA(Kyoto University RAdiation MApping system)を開発した(図1)。



図1. KURAMA 車載器

2. KURAMA の利用実績

2011年5月に実機を福島県に持ち込み約5万kmを走破して実証試験を行なった結果が評価され(図2)、2011年6月から福島県で正式に採用された。福島県では走行サーベイ班を組織され、各市町村の協力のもと20台の車載機を活用して極めて綿密なマップを作成、データを公開されている¹⁾。高線量を確認された場合、さらに精密な調査を行い特定避難勧奨地点の指定など必要な措置を行うことになる。KURAMAは文科省EOCの放射線量等分布マップ作成でも活用いただいている²⁾。航空機サーベイでは見えなかった局所的な線量の高低を捉える事に成功している。その結果の概要は航空機サーベイや土壌測定の結果と併せて放射線量等分布マップやデータベースとして公開されている³⁾。また緊急時避難準備区域の解除に向けた詳細調査他にも活用いただいている。これらの測定の際は、我々も現地入りして運用のサポートを行った。

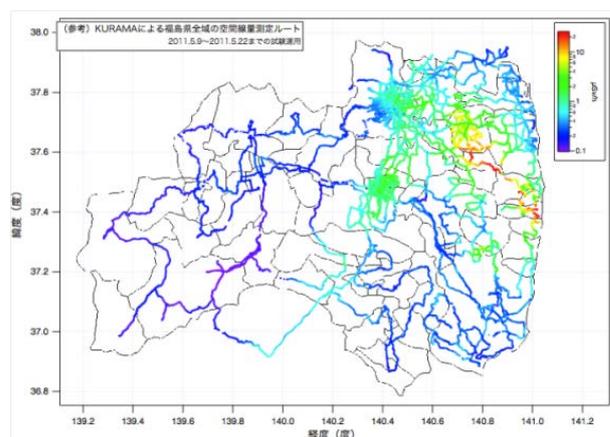


図2. 実証試験の結果

3. KURAMA-II の開発

今後数十年の長期にわたって放射線量のモニタリングが必要と考えられるため、測定作業に関わる負担を可能な限り低減する必要がある。仮に KURAMA の測定が完全自動化され、生活圏内を常時巡回する移動体に搭載出来れば、最低限の労力で継続的な放射線量の監視システムが出来上がることとなる。これを実現するには、測定にあたって専門知識を持つ測定者が必要である、汎用品の組み合わせで構成が煩雑である、機械的強度に問題がある、といった従来の KURAMA の持つ課題の克服が必要となる。そこで、これらの KURAMA の持つ課題を克服し、堅牢・小型で操作無しで連続自動測定できるシステムとして KURAMA-II を開発した³⁾。KURAMA-II のシステム構成は図 3 の通りで、車載機からのデータ変換用にゲートウェイサーバが追加されている他は KURAMA と同様の構成になっており、ゲートウェイ以降は従来の KURAMA と互換性がある。KURAMA-II の車載機は、浜松ホトニクス社の CsI 検出器 C12137、ナショナルインスツルメンツ社の CPU 搭載機器組み用計測シャーシ compactRIO、そのシャーシに挿入される 3G/GPS モジュールから構成され、小型 (34.5cm×17.5cm×19.5cm) のツールボックスに収められている(図 4)。車載機のソフトウェアは、実際の測定実績も豊富な KURAMA のソフトウェアをベースに LabVIEW で開発されているが、単に KURAMA の小型軽量版ではなく、例えば空間線量率測定中の γ 線エネルギースペクトルも得られるようになっている。

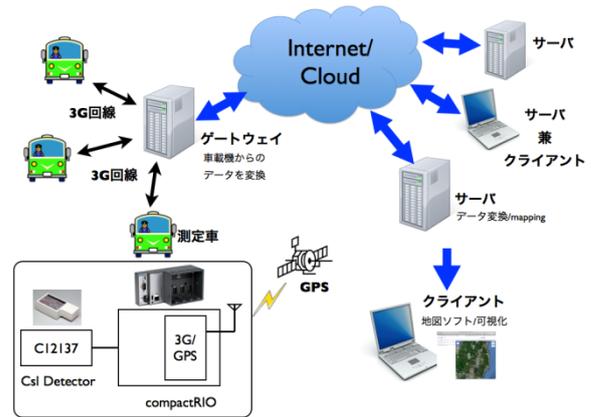


図 3. KURAMA-II の構成



図 4. KURAMA-II 車載器

4. KURAMA II の展開

開発当初の狙い通り、KURAMA-II は生活圏を常時巡回する移動体への搭載に向けた展開を進めている。まず 2011 年 12 月より福島交通株式会社のご協力により、福島市内の路線バスによる実証試験を開始し、これまでの運用で安定な運用に必要な能力を有していることを確認している。より詳細な機器の動作検証やデータ取得・処理手法の確立をめざし、2012 年 11 月現在も実証試験は継続中である。

この実証試験の成果を踏まえ、福島県・JAEA と協力して福島県内の路線バスへの大量展開を進める計画



図 5. バス車内への設置の様子

で、その第一段階として、福島県が導入した KURAMA-II による福島市内の路線バスでの実証試験の拡大と京大の実証試験機によるいわき・郡山・会津の各地域での実証試験を開始する。また、KURAMA-II の扱いやすさや実証試験での良好な成績を踏まえ、文科省が KURAMA-II を 100 台導入して東日本一帯の基礎自治体への一斉貸し出しによる大規模な走行サーベイを実施している。この調査は従来の KURAMA による広域の走行サーベイ調査の補完・拡大という位置づけである。KURAMA-II は電源 on/off 以外の操作が不要であることから、専門知識を持った測定員を擁しない基礎自治体であっても調査に参加可能となり、調査範囲の拡大や基礎自治体の詳細な放射線量マップの作成への希望に応えるものとなっている。2012 年 3 月に行われた 1 回目の調査では、10 都県 199 市町村によって 100 台の KURAMA-II が 18 日間にわたり一斉に稼働された (図 6)。この調査

では約 416 万点のデータが収集され、KURAMA-II の大規模運用能力を実証した。こ

の結果は文科省からプレスリリースとして公開されている⁴⁾。この KURAMA-II による大規模調査は継続的に行われることとなっており、2012 年 8~9 月に 2 回目、そして 2012 年 11 月現在 3 回目の調査が進んでおり、測定結果は順次文科省から公表されることになっている。

5. 今後の展望

小型で高い信頼性と堅牢性を備え、自動測定も可能な KURAMA-II は移動体での連続測定以外の応用も進んでおり、たとえば高い堅牢性を活かしてバイクへ搭載し従来の乗用車では走行できない細い道や山間部での測定も可能となっている。また、小型であることを活かし、従来の GPS より高精度な DGPS を組み合わせた徒歩サーベイシステムで農地や公園の詳細な汚染マップ作成を行う試みも始まっており、それに伴い KURAMA-II を直接モニター、制御できるタブレット端末でのソフトウェア開発も進めている。今後はこれらの実用化も含めて更なる開発と展開を進め、

別紙1
走行サーベイによる道路上の空間線量率マップ(全体版)
(第3次走行サーベイ(平成24年3月期実施))

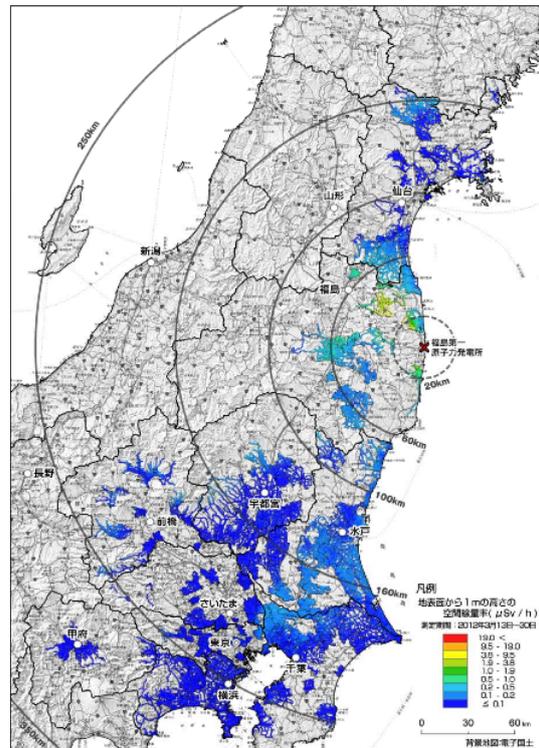


図 6. 2012 年 3 月の調査結果 (文科省発表)



図 7. KURAMA-II 搭載バイク

KURAMA・KURAMA-II を基に被災地における定常的な空間線量の監視体制の構築を実現したい。KURAMA や KURAMA-II が地域を見守る「目」として、住民の生活の安全安心を確保するために貢献できるようになればと考えている。



図 8. iPad でのモニター、制御

参考文献

- 1) 福島県 「自動車走行サーベイモニタリングによる調査結果」
<http://www.pref.fukushima.jp/j/soukoukekka.htm>
- 2) 文部科学省 「放射線量等分布マップ拡大サイト」
<http://ramap.jaea.go.jp/map/>
- 3) 京都大学プレスリリース 「生活圏の空間線量率の継続測定を行う KURAMA-II を開発
～福島で路線バスにおける実証試験を開始～」
http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2011/120126_2.htm
- 4) 文部科学省 「走行サーベイによる連続的な 空間線量率の測定結果(平成 24 年 3 月時点)について」
<http://radioactivity.mext.go.jp/ja/contents/7000/6211/view.html>

Development and Prospect of KURAMA-II

Ryo Okumura, Minoru Tanigaki, Koichi Takamiya, Nobuhiro Sato, Yasuhiro Kobayashi, Hirofumi Yoshino and Hisao Yoshinaga

rokumura@rri.kyoto-u.ac.jp

(P32) 高融点金属材料の高温下における応力負荷特性に及ぼす照射効果

(九大応力研、九大総理工¹、原子力機構²、京大原子炉³) ○徳永和俊、浮田天¹、
荒木邦明、藤原 正、宮本好雄、長谷川 真、中村一男、江里幸一郎²、鈴木 哲²、
榎枝幹男²、秋場真人²、徐 虬³、義家敏正³

1. はじめに

高融点金属材料の中でもタングステンは損耗が少なく高温特性に優れていることから、国際熱核融合実験炉(ITER)、核融合原型炉のダイバータの表面材料(アーマ材)として使用される予定である。このダイバータのアーマ材の表面は 10MW/m² 程度の定常的な高熱負荷に加え、ディスラプションや ELM 時にはパルス高熱負荷を受け、これらによる損傷・損耗はダイバータの寿命やプラズマ放電に大きな影響を与えることが予想されている。この熱負荷はプラズマの電子に加え、燃料である水素同位体や核融合反応により発生するヘリウムの照射による表面熱負荷である。特に、ヘリウムはタングステン中に注入されると欠陥等と非常に強く相互作用しバブル等を形成し、高温までタングステン中に残留することが知られている。その為、注入されたヘリウムは高熱負荷による損傷に影響を及ぼすことが予想される。そこで、本研究では、タングステンにおける水素同位体・ヘリウムと高熱負荷の相乗効果を調べることを目的として、高熱流束の水素同位体及びヘリウム照射実験やこれらに加え、ヘリウムを予照射したタングステンに対して電子ビーム照射によるパルス高熱負荷実験を行い、熱分布により発生する応力負荷を与えた。

2. 実験方法

試料はアライドマテリアル(株)製の粉末焼結タングステン(20 x 20 x 5 mm)で、応力除去処理材と再結晶処理材の2種類の熱処理の異なるもの等を用いた。ヘリウムビーム照射は、原子力機構のダイバータ受入試験装置(DATS)を用いた。照射したヘリウムビームのエネルギーは、18.7 keV で、ビーム中心部での熱流束及びヘリウムビームのフラックスは、 $\sim 6\text{MW/m}^2$ 及び $\sim 2 \times 10^{21} \text{He/m}^2\text{s}$ である。ヘリウムビームの照射時間は、2.8~3.0 s で、130~151 回の照射を繰り返し、照射フルエンスとしては、 $10^{22} \sim 10^{24} \text{He/m}^2$ まで照射を行った。それぞれの試料表面でのヘリウムビーム照射域は 16mm Φ である。また、照射中、表面温度を放射温度計により測定した。これらの試料に対して、原子力機構の高熱負荷試験装置(JEBIS)を用いて電子ビーム照射によるパルス高熱負荷実験を行った。70keV のエネルギーで、熱流束 1GW/m^2 の電子ビームを 4mm Φ のビームリミターを通して、試料表面に照射した。照射時間は 1.0 ms、1.5 ms 及び 2.0 ms で、また、1.0 ms の場合は 10 回までの繰り返し負荷を行った。照射後、試料を取り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用い表面形状等を観察した。

3. 結果

ヘリウム照射によるタングステン表面形状変化をフルエンス及び照射中の最高表面到達温度によりまとめたものを図 1 に示した。ヘリウムの照射量が 10^{22}ions/m^2 以上で、最高表面到達温度が比較的低温の 700°C から 1200°C では、表面には、ドーム状のブリスターが形成される。これは、注入されたヘリウムとヘリウムの照射により形成された原子空孔やそのクラスターとヘリウムが合体することによりヘリウムバブルが形成され、さらにこれらが合体することにより μ オーダのヘリウムバブルが形成され、

その内圧により塑性変形が発生し、プリスターを形成したものと考えられる。また、最高表面到達温度が $1500^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 程度では、比較的表面形状が平坦である。さらに、照射量が $10^{23}\sim 10^{24}\text{ions}/\text{m}^2$ では、プリスターが剥離することにより形成されたと考えられる円形の剥離や微細な形状変化が観察された。また、最高到達温度が、 2500°C 程度の高温では、比較的照射量が低い場合は、白色化、高い場合は、黒色化し、表面がナノ状の突起が形成されていた。本研究では、ヘリウムの照射量が $3\times 10^{23}\text{He}/\text{m}^2$ で、ヘリウム照射時の最高到達温度が 1246°C 程度の比較的表面形状変化が小さい試料(図 2(a))について、パルス高熱負荷実験を行った。未照射試料では、 $1\text{GW}/\text{m}^2$ 、 1ms の電子ビーム熱負荷では電子ビーム照射域の表面は平滑化している。これは、高温時の原子移動によるものと考えられる。一方、ヘリウムの照射量が $3\times 10^{23}\text{He}/\text{m}^2$ で、ヘリウム照射時の最高到達温度が 1246°C 程度のもものでは、電子ビーム照射域の中心部分は、溶融凝固している(図 2(b))。これは、ヘリウム注入により表面層の熱伝導率が低下したことによるものと考えられる。また、この境界部分では、図 2(c)の SEM 像に見られるように直径 $10\mu\text{m}$ のプリスターや 100nm 程度の深いホールが観察された。このプリスターは、注入ヘリウムが 1ms のパルス負荷により巨大なバブルを形成することで発生したものと考えられる。この溶融凝固部分の外側では、直径が数 μm 程度のくぼみや粒界に沿う亀裂等が観察された(図 2(d))。しかし、未照射材に観察された表面の平滑化は見られず、ヘリウム注入により高温時の原子移動が阻害されたものと考えられる。これらの結果は、核融合反応で発生するヘリウムはこれらが対向材料のタングステン注入された場合、プラズマディスラプションや ELM 時のパルス熱負荷特性が変化し、表面層の剥離や、プリスターの形成、溶融などが促進され、大きな損耗やダストの発生をもたらす可能性があること示している。また、表面直下にヘリウムバブルが形成(スポンジ層)されたことによる熱伝導率の低下、原子の熱拡散の低下(回復の遅れ)、材料脆化等が起こるものと考えられる。今後さらに、実機条件に近い場合について研究を進めると共に、さらに、中性子照射効果についても研究を進める。

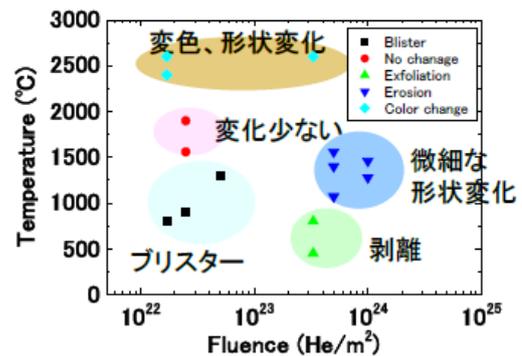


図 1 ヘリウム照射材の表面形状変化のフルエンスと最高到達温度の関係

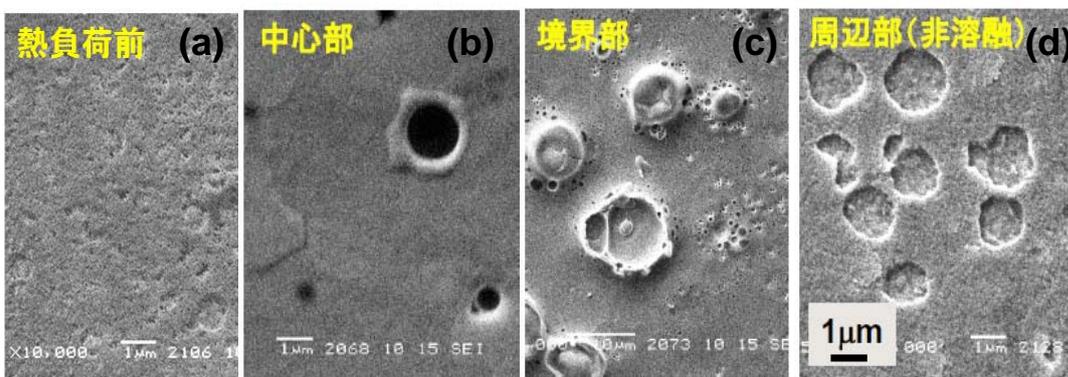


図 2 表面の SEM 像 (a)ヘリウム照射後、(b)ヘリウム照射材のパルス熱負荷後(中心の溶融凝固部)、(c)ヘリウム照射材のパルス熱負荷後(溶融凝固部と非溶融部の境界部分)、(d)非溶融部

Irradiation Effects on Stress Loading Property of Refractory Metal at High Temperature

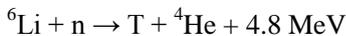
Kazutoshi Tokunaga, Takashi Ukita, Kuniaki Araki, Tadashi Fujiwara, Yoshio Miyamoto, Makoto Hasegawa, Kazuo Nakamura, Koichiro Ezato, Satoshi Suzuki, Mikio Enoeda, Masato Akiba, Qiu Xu and Toshimasa Yoshiie
tokunaga@riam.kyushu-u.ac.jp

(P33) 核融合炉トリチウム増殖材中トリチウムの移行過程に及ぼす照射効果

(静大理放射研¹、京大原子炉²) ○小林 真¹、川崎淨貴¹、藤島徹夫¹、宮原佑人¹、
藤井俊行²、山名元²、大矢恭久¹、奥野健二¹

1. 諸言

資源に乏しい我が国において海水から燃料を取り出すことができる核融合炉開発はエネルギー問題克服のための重要な研究課題である。国際熱核融合実験炉(ITER)の建設がフランス・カダラッシュで始まり、大規模システムにおけるトリチウムの使用が現実味を帯びている。一方、トリチウムは天然にはほとんど存在しないため、核融合炉ブランケットシステムにて以下のようなリチウムと中性子との核反応にて生成させることが考えられている。



そのため、トリチウム増殖材としてチタン酸リチウム(Li_2TiO_3)などのリチウム化合物の導入が考えられている。ブランケットシステムで生成されたトリチウムは精製システムにて純化され、プラズマに供給される。以上の理由から、核融合炉の持続的な運転にはリチウムと中性子との核反応によりトリチウム増殖材中で生成したトリチウムの挙動を制御し、定常的に回収・供給する技術が必要である。

さらに、定常運転には核融合反応での消費量以上のトリチウムを生成することが不可欠である。ブランケットシステムは核融合反応生成物である中性子エネルギーを熱エネルギーに変換する役割も持つことから、高温になることが想定される。高温領域では Li_2TiO_3 中のリチウムが蒸発し、元の Li_2TiO_3 構造が変化すると同時にトリチウム生成効率の減少が予想される。そのため、先進的なチタン酸リチウムである、リチウム濃縮材: $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ ($\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$)の開発が進んでいるが^[1-3]、特に $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中でのトリチウム移行過程の解明はほとんど理解されていない。 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ の大部分は Li_2TiO_3 構造から成っているが、過剰なりチウムが Li_4TiO_4 構造を形成していると考えられるため^[4,5]、 Li_4TiO_4 におけるトリチウム移行過程の理解が $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中におけるトリチウム移行過程の理解に繋がると期待される。そこで本研究では $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ と同様に、 Li_2TiO_3 及び Li_4TiO_4 に対し熱中性子照射を行うことで、材料中にトリチウムを生成させ、昇温脱離法により得られたトリチウム放出挙動を比較することで、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ における Li_4TiO_4 構造の影響を明らかにした。

2. 実験

本研究では $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$, Li_4TiO_4 粉末(株式会社 化研 製)を試料として用いた。XRD測定の結果から $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$ 中には Li_2TiO_3 構造に加えて Li_4TiO_4 構造も存在していることが明らかになった。SEM (Scanning Electron Microscope)測定から、 $\text{Li}_{2.0}\text{TiO}_3$ の粒径は $3.0 \mu\text{m}$ 、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$ 及び $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$ の粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であり、 Li_4TiO_4 では $12 \mu\text{m}$ であった。試料表面・内部に存在する水などの不純物を除去するため、石英管に 0.3 g 詰めた試料をHe減圧下にて室温から 1173 K まで3時間かけて加熱を行った。3時間温度を保持した後、 1173 K から室温まで3時間以上かけて冷却した。その後大気に曝露せずに石

石英管に封入した。石英管に封入した試料をポリエチレン容器に詰め、京都大学原子炉実験所圧気輸送管 (KUR Pn-2)にて熱中性子照射を行った。熱中性子フラックスは $5.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2}$ で熱中性子フルエンス $3.3 \times 10^{15} \text{ n cm}^{-2}$ まで照射を行った。図 1 に本研究で用いた昇温脱離装置の簡略図を示す。装置は試料の加熱部、トリチウム測定用の比例計数管、トリチウム回収用の水バブラーから成っており、各部位間はステンレス配管により接続されている。加熱機構には PID(比例・積分・微分)制御が可能なセラミックス電気管状炉(アサヒ理化製作所製、瞬間最大温度: 1373 K(100 V))を用いた。炉の温度は炉内に設置された熱電対により制御した。検出器には比例計数管(アロカ社製 GC-2003BU)を用いた。放出したトリチウムのキャリアガスとして、本研究ではヘリウムガスを用いた。キャリアガスの流速はマスフローコントローラ(M.F.)により制御した。キャリアガス中の水や酸素等の不純物を除去するため、モレキュラーシーブ(MS-5A)及び 623 K に加熱した純銅に通した。その後キャリアガスは試料に到達し、脱離したトリチウムを回収する。脱離し、キャリアガスにより回収されたトリチウムは比例計数管①(PC.1)に導かれる。そのため、比例計数管①では放出した全てのトリチウムが検出される。また、比例計数管にはトリチウムを回収したキャリアガスだけでなく、計数ガスである CH_4 ガスが導入される。 CH_4 ガスの流速はマスフローコントローラにより制御される。特に比例計数管①に入る前に、 CH_4 ガスは水バブラーに通され、その後トリチウムを含んだキャリアガスと合流する。ここで一度水を通す理由は CH_4 ガス中に含まれる水が比例計数管①におけるメモリ効果を抑制するためである。さらにメモリ効果対策として、比例計数管①及び比例計数管以前のステンレス配管は、比例計数管及びステンレス配管内壁に吸着したトリチウムを脱離させるため、常に 373 K に維持した。比例計数管①の後には純水の入った水バブラーを備え付け(バブラー①)、水形で脱離したトリチウムのみを捕集した。その後に取り付けてある比例計数管②(PC.2)にはガス形で脱離したトリチウムのみが導入され、比例計数管①における結果との比較から、脱離したトリチウムの水形とガス形の化学形分離を可能とした。比例計数管②の後に備え付けられている酸化銅 (CuO)は常に 573 K に熱されており、ガス形で放出したトリチウムガスを水形に酸化させるために使用した。最終的に水形に酸化されたトリチウムは純水の入ったバブラー②にて回収される。

中性子照射後の各試料に対して昇温脱離(TDS)法により各試料からのトリチウムの放出挙動を明らかにした。試料の加熱温度領域は室温から 1173 K とし、昇温速度は 0.5 K/min とした。また、一定の加熱温度条件下でのトリチウム放出を測定する、等温加熱実験を行うことでトリチウム放出を速度論的に解明した。加熱温度領域は Li_2TiO_3 , $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ に対しては 500- 600 K とし、 Li_4TiO_4 に関しては 450-550 K とした。各実験後にバブラーの水を一定量回収し、シンチレータ溶媒

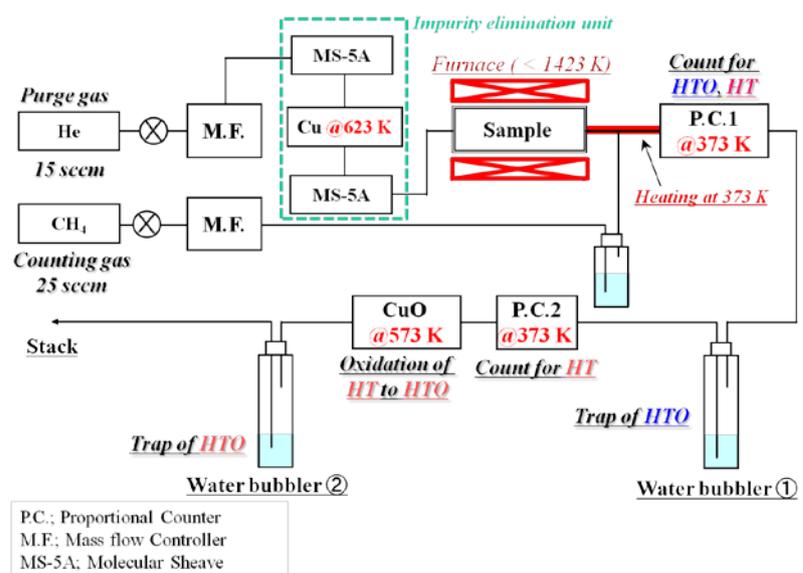


図 1 トリチウム TDS 装置の概略図

(Perkin Elmer 社 : Emulsifier-Scintillator Plus)に溶解した後、液体シンチレーションカウンタにて放出したトリチウムの定量を行った。

3. 結果・考察

図2に熱中性子照射した Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ に対してトリチウム TDS 装置を用いて昇温速度 0.5 K/min で測定したトリチウム TDS スペクトルを示す。液体シンチレーションカウンタによる各バブラーに回収されたトリチウム測定の結果から、トリチウムの殆どが HTO の化学形で放出することがわかった。生成したトリチウムの量は $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ の量と比較して非常に少ないことから ($[\text{T}/\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3] \sim 10^{-6}$)、ほとんどのトリチウムが表面の酸素との反応を経て放出したと考えられた。TDS スペクトルは2つの放出ピークに分離することが可能で、 480 K 付近のピークを Peak 1、 600 K 付近のピークを Peak 2 とした。リチウム濃度の異なる試料間の比較から、Peak 1 において、 Li_2TiO_3 ではほとんど放出が見られないのに対し、 $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$ では全放出量の 5%、 $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$ では 15% 程度放出しており、試料中のリチウム濃度の上昇に従い増加していることがわかった。これより、Peak 1 におけるトリチウム放出は $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中の Li_4TiO_4 構造に起因していると考えられた。一方、Peak 2 は Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ で見られ、この脱離ピークは Li_2TiO_3 構造に起因したトリチウムの放出であると考えた。

まず Peak 2 におけるトリチウム放出の律速過程を解明するため、 Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ に対し等温加熱実験を行った。トリチウム放出の律速段階が拡散過程である場合、トリチウム放出速度は Fick の拡散方程式に従うことが考えられる。一般に、球状の媒体からの拡散律速での放出量は式(1)で表すことが出来る^[6,7]。

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2t}{a^2}\right) \quad (1)$$

ここで α はトリチウム放出率、 D は拡散定数、 a は球の半径、 t が経過時間である。 a の値に関しては SEM

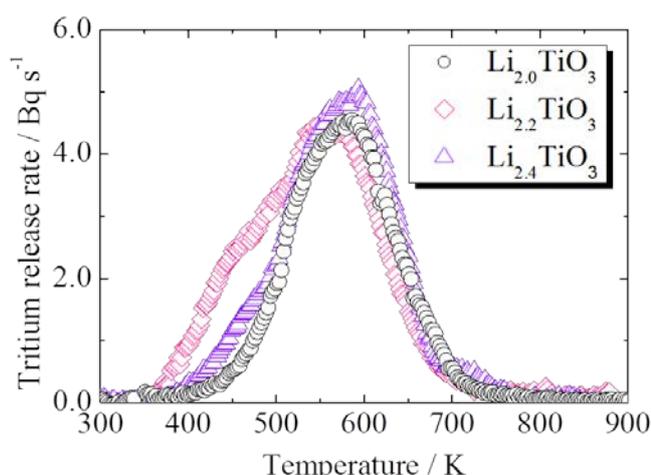


図2 熱中性子照射した Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ におけるトリチウム TDS スペクトル

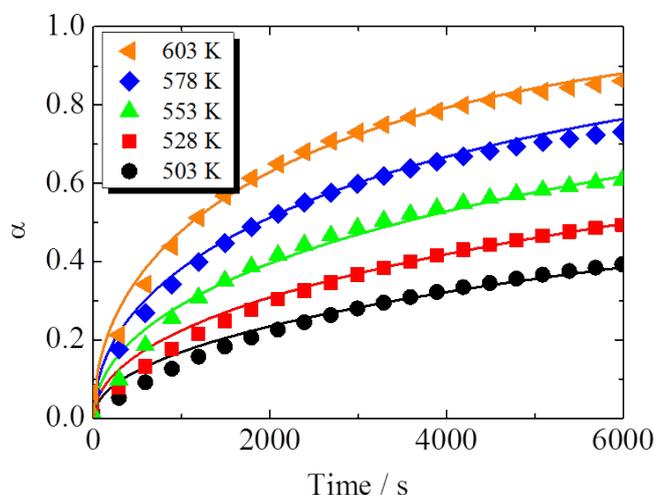


図3 各温度での Li_2TiO_3 からのトリチウム放出率と拡散律速モデルによる理論曲線の比較

測定の結果から Li_2TiO_3 は 1.5 μm , $\text{Li}_{2.2}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_3$ に関しては 0.5 μm とした。図 3 に各温度での Li_2TiO_3 の加熱において、時間 t に対するトリチウム放出率 α をプロットしたものを示す。加熱温度の増加に伴いトリチウムの放出速度が増加することがわかる。式(1)を用いた理論曲線も図 3 に併せて示した。各温度でのトリチウム放出挙動と式(1)を用いた解析の結果はよく一致しており、 Li_2TiO_3 からのトリチウム放出は拡散律速であることが示された。さらに、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ についても同様に、トリチウム放出は拡散方程式でフィットできることが分かり、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ からの Peak 2 としてのトリチウム放出はリチウム濃度に関わらず、拡散がトリチウム放出の律速過程であると考えられた。また、各試料の拡散の活性化エネルギーは約 0.6 eV 程度で、リチウム濃度の異なる試料間での差はほとんどなかった。このことはこの活性化エネルギーが Li_2TiO_3 中でのトリチウム拡散の活性化エネルギーであり[7,8]、リチウム濃縮した試料でも同様の過程が律速であることを示唆している。

次に $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ で見られた Peak 1 の解明を試みた。Peak 1 におけるトリチウム放出量はリチウム濃度の増加に伴い増加傾向にあることから、 Li_4TiO_4 構造に起因すると考えられたため、 Li_4TiO_4 に関して TDS 測定を行った。図 4 は昇温速度 0.5 K/min での熱中性子照射した Li_4TiO_4 のトリチウム TDS スペクトルである。トリチウム放出スペクトルは主に、450 K の Peak A、600 K 付近の Peak B から成っていることが分かった。Peak A は $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ における Peak 1 と放出温度領域が一致した。また、Peak B は Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ で見られた Peak 2 と同様の温度領域に位置している。しかしながら、 Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ で見られた Peak 2 は Li_2TiO_3 中の拡散が律速段階であるトリチウム放出と帰属されており、Peak B は Li_4TiO_4 構造における異なる過程でのトリチウム放出であると考えられる。さらに、Peak B は Peak 2 と比較し、放出ピークが鋭い傾向にある。一般に、放出ピークの形状は反応の進行速度を反映し、鋭い脱離ピークは急速に反応が進行

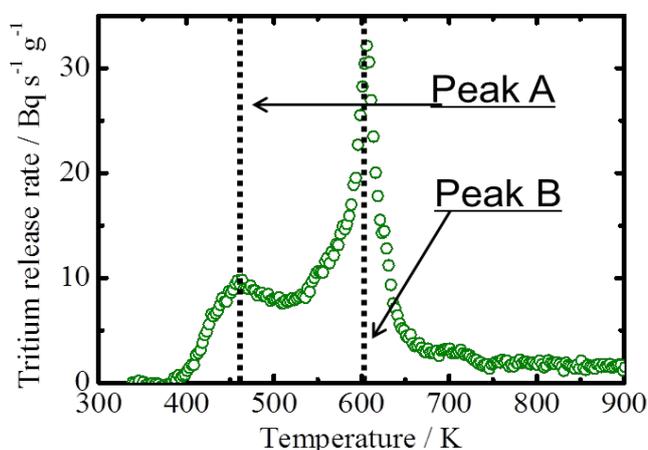


図 4 熱中性子照射した Li_4TiO_4 の昇温速度 0.5 K/min におけるトリチウム TDS スペクトル

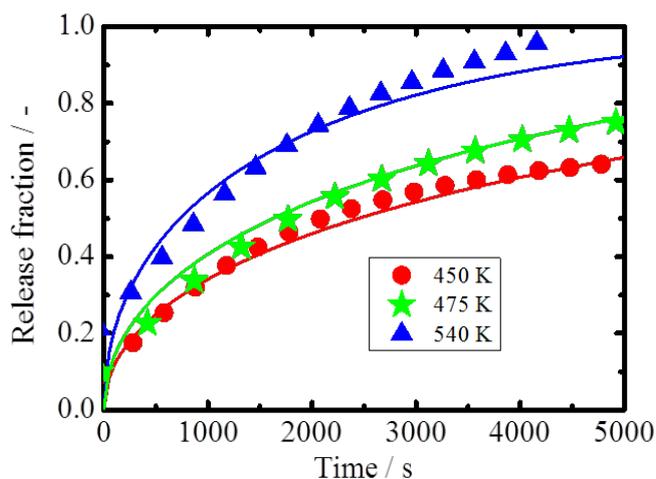


図 5 Li_4TiO_4 における各温度でトリチウム放出挙動と拡散モデルによるフィッティング

していることを示している^[8]。この理由から Peak B は Li_4TiO_4 内部に強く捕捉されたトリチウムの脱捕捉が律速段階である放出であると考えられた。

Peak A におけるトリチウム放出の律速段階を解明するため、熱中性子照射した Li_4TiO_4 に対し等温加熱実験を行った。TDS 測定から、Peak B の割合が Peak A よりも大きいため、Peak B の影響を無視できるように等温加熱実験は出来るだけ低温で行った。図 5 に Li_4TiO_4 に対する等温加熱実験の結果を示す。 Li_4TiO_4 に対して得られた等温加熱時のトリチウム放出挙動を、 Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ と同様に式①を用いて解析し、拡散律速による理論曲線を図 5 に加えた。拡散律速モデルは Li_4TiO_4 からのトリチウム放出を再現したことから、Peak 1 は Li_4TiO_4 中の拡散過程が律速となることが明らかとなった。Peak A として放出するトリチウムの捕捉サイトは未だ明らかではないが、Peak A は 450 K 付近という低温領域に出現することから、 Li_4TiO_4 構造の結晶格子間が主な捕捉サイトになっていると予想された。 Li_4TiO_4 における等温加熱実験で得られた拡散の活性化エネルギーは 0.34 eV で Li_2TiO_3 中の拡散エネルギーよりも低い値となった。この結果は Peak 1 及び Peak A が Peak 2 よりも低温領域に位置するという結果と一致している。一方 Peak B は放出温度領域や放出ピークの形状などから、O-T 結合を形成して滞留しているトリチウムの放出と考えられた。 Li_4TiO_4 は Li_2TiO_3 と比較して不安定であり、 H_2O や CO_2 などと容易に反応することが知られている[4]。このような不安定性は Li_4TiO_4 中の酸素が活性であることを意味しており、熱中性子照射により生成したトリチウムが Li_4TiO_4 構造中の酸素と化学的結合を形成する確率が高いことが想定された。そのため、 Li_4TiO_4 においては O-T 結合が主なトリチウムの滞留状態となると考えられた。

$\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ のトリチウム TDS スペクトルは、 Li_4TiO_4 で観測された 450 K 付近のトリチウム放出ピーク (Peak 1) と、 Li_2TiO_3 で観測された 600 K 付近の放出ピーク (Peak 2) から成っていた。等温加熱実験により Li_2TiO_3 からのトリチウム放出は主に Li_2TiO_3 中の拡散過程が律速段階となり放出していることが明らかとなった。一方、 Li_4TiO_4 のトリチウム TDS スペクトルで出現した 450 K 付近の Peak A では、トリチウムは Li_4TiO_4 中の拡散過程が律速となり放出していることが分かった。以上の結果から $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中からのトリチウム放出過程は Li_2TiO_3 及び Li_4TiO_4 、それぞれの構造における拡散過程が律速となった 2 つの放出過程の複合的な放出であることが分かった。

総括

本研究では先進トリチウム増殖材であるリチウム濃縮したチタン酸リチウム ($\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$) 中でのトリチウム移行過程を明らかにするため、 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ と同様に、 Li_2TiO_3 及び Li_4TiO_4 に対して熱中性子照射を行い、TDS 測定によりトリチウム放出挙動を調べた。 $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中のトリチウムは、 Li_2TiO_3 では観測されなかった 450 K 付近のトリチウム放出ピーク (Peak 1) と、 Li_2TiO_3 でも観測された 600 K 付近の放出ピーク

ク(Peak 2)として放出することが分かった。また、等温加熱実験により Li_2TiO_3 及び $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ からのトリチウム放出は主に Li_2TiO_3 中の拡散過程が律速段階となり放出していることが明らかとなった。一方、 Li_4TiO_4 中のトリチウムは 450 K 付近の Peak A と 600 K 付近の Peak B として放出し、特に Peak A は $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ のみで確認された Peak 1 に相当すると考えられた。等温加熱実験の結果から、Peak A において、トリチウムは Li_4TiO_4 中の拡散過程が律速となり放出していることが分かった。また、 Li_4TiO_4 中のトリチウム拡散の活性化エネルギーは Li_2TiO_3 中の拡散の活性化エネルギーよりも低く、相対的に低いトリチウム放出温度領域と一致した。以上の結果から $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中からのトリチウム放出過程は Li_2TiO_3 及び Li_4TiO_4 、それぞれの構造における拡散過程が律速となった 2 つの放出過程の複合的な放出であることが分かった。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 20246131 及び特別研究員奨励費の助成を受けたものである。

文献

- [1] T. Hoshino *et al.*, J. Nucl. Mater. **386–388**, 1098–1101 (2009)
- [2] T. Hoshino *et al.*, Fusion Eng. Des. **84**, 956–959 (2009)
- [3] T. Hoshino *et al.*, Fusion Eng. Des. **82**, 2269–2273 (2007).
- [4] M. Hara *et al.*, J. Nucl. Mater. **404**, 217–221 (2010).
- [5] M. Kobayashi *et al.*, Fusion Eng. Des., **87**, 471 (2012).
- [6] K. Okuno and H. Kudo, Fusion Eng. Des. **8**, 355 (1989).
- [7] H. Kudo and K. Okuno, J. Nucl. Mater., **101** 38 (1981).
- [8] M. Kobayashi *et al.*, Fusion Sci. Technol., **62**, 56 (2012).

The Irradiation Effect on the Tritium Transport Processes in Tritium Breeding Materials

Makoto Kobayashi, Kiyotaka Kawasaki, Tetsuo Fujishima, Yuto Miyahara, Toshiyuki Fujii, Hajimu Yamana, Yasuhisa Oya and Kenji Okuno

f5144008@ipc.shizuoka.ac.jp

(P34) 小角散乱法による温度応答性 2 成分系多孔ゲルの構造解析

(京大原子炉、京大院工¹) ○佐藤信浩、大場洋次郎、上木祐太郎¹、杉山正明

1. 緒論

高分子ゲルは、高分子鎖の架橋による 3 次元ネットワーク構造を持つ物質であり、固体と溶液の中間的な性質を示すことから、医療衛生材料や食品、緩衝剤など日常的に幅広い分野で用いられている。近年、NC ゲルや環動ゲルなどの高強度ゲルが新たに見いだされ、ゲルの研究に新たな発展がもたらされるとともに、高性能・高機能ゲルの開発や応用化に向けた研究がますます盛んに行われるようになった。

高分子ゲルの合成は、一般に架橋剤の存在下でモノマーを重合するいわゆる化学架橋により行われるが、一方で、高分子溶液に γ 線を照射することによって架橋を行う放射線架橋によってもゲルを合成することが可能である。最も簡便な例では、適当な濃度の高分子水溶液に γ 線を照射するだけでゲルを形成することが可能であり、この場合、溶媒である水とゲルを構成するポリマー以外の成分は全く含まない純度の高いゲルを生成することが可能となる。このように、放射線架橋ゲルは生成物中の残存不純物を低減することができる利点を持つ一方、ポリマーの状態直接架橋を行うため得られたネットワーク構造は化学架橋の場合と比較して構造の乱れが少なく均一な構造を有するという結果も報告されており、化学架橋ゲルと比較した際の優位性を有している。

以上のような利点を踏まえ、我々はこれまで図 1 に示すようなポリマーを用いて γ 線照射によるゲル化反応やグラフト反応を利用したゲル材料の機能化に関する研究を進めてきた。汎用ポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)はその水溶液に γ 線照射を行うことで容易にゲル化することが知られている。一方、ポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAm)も容易にゲルを生成するポリマーとして知られているが、PNIPAm ゲルを水で膨潤させたハイドロゲルは、34°C 付近の温度で大きく体積が変化する体積相転移の現象を示す。そこで我々は、予め γ 線照射により合成された PEG ゲルをマトリックスとし、そこに温度応答性高分子である PNIPAm のモノマーを浸潤させて γ 線重合を行うことで汎用高分子のゲルに温度応答性を付与できることを見いだした。また、多数の空孔を持つ多孔性 PEG マトリックスゲルに同様に PNIPAm 鎖を導入したところ、PNIPAm 鎖が空孔内で局在化し非多孔性ゲルとは異なる膨潤収縮挙動を示すことも明らかにした。しかし、ゲルの機能性を解明するためには、膨潤収縮のような巨視的な物性変化だけではなく分子レベルのナノ構造を詳細に調べることが不可欠である。そこで、本研究では、 γ 線照射により合成した PEG/PNIPAm 2 成分系ゲルについて、X 線小角散乱法(SAXS)および中性小角散乱法(SANS)によるナノ構造解析を行い、温度変化にともなう微視的な構造の変化と空孔の有無による相違について調べた。本報告においては、主に SAXS の結果を中心に述べる。



図 1 2 成分系高分子ゲルに用いられる 2 種のポリマー。

左：ポリエチレングリコール(PEG)、右：ポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAm)

2. 実験

市販の PEG (分子量 20,000) 10 wt% の水溶液に対して窒素ガスバブリングを行い、酸素を除去した後、京都大学原子炉実験所コバルト 60 γ 線照射装置を用いて線量率 1 kGy/h で 60 kGy の γ 線を照射した。生成したゲルは、膨潤・乾燥を 3 回以上繰り返し未反応 PEG を除去した後、10 wt% NIPAm 水溶液を充分含浸させた。これを取り出し、濾紙で余分な水溶液を吸い取った後、窒素雰囲気下、線量率 1kG/h で 1kGy の γ 線を再度照射した。照射終了後、蒸留水での膨潤と乾燥を 3 回以上繰り返し、最終的に PEG/PNIPAm 2 成分系ハイドロゲルを得た。また、PEG のゲルを合成する際に、PEG 水溶液中に粒径 0.2 μm および 1 μm のシリカ微粒子 (宇部日東化成 ハイプレシカ) を超音波照射により分散させ、これをゲル生成後にフッ酸を用いて分解除去することによって、多孔性の PEG マトリックスゲルを合成し、上述と同様の方法で PNIPAm を含む多孔性 2 成分系ゲルを得た。

SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL 10C ビームラインの小角散乱測定装置を利用して行った。X 線の波長は 1.488 \AA 、検出器にはイメージングプレート (理学 R-AXIS VII) を用い、カプトン窓のあるテフロン製のサンプルセルに試料ゲルを充填した状態で、恒温水を循環した銅製セルホルダー内にセルを設置することで温度調節を行った (図 2)。

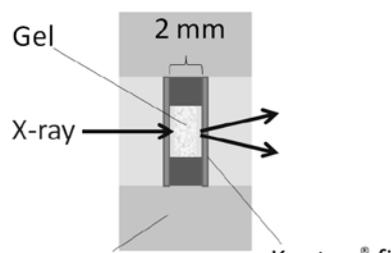


図 2 SAXS 測定用ゲル試料

3. 結果と考察

図 3 に乾燥状態のゲルにおける散乱曲線を示す。散乱ベクトルが 0.38 nm^{-1} 付近にピークが観測され、Bragg の式によりこの散乱ベクトル値に対応する相関距離を求めると 16 nm となった。これは、PEG 鎖の結晶あるいは稠密架橋部位など、凝集した鎖間の間隔を示すものと考えられる。この距離は PNIPAm 鎖の導入の有無にほとんど依存しないことから、乾燥状態においては PNIPAm 鎖の導入による構造の違いはほとんど見られないことがわかる。また、シリカの重量比が低い (空孔の数が少ない) 場合には、PNIPAm の有る無しによらずわずかな相関距離の増加が見られており、空孔の導入により凝集鎖間距離が増大することが示される。また、さらにシリカの分率が増加すると、シリカ同士の凝集等により微視的な変化は逆に見られなくなることが明らかとなった。

一方、膨潤ゲルにおいては、乾燥状態とは全く異なる変化が観察された。膨潤ゲルにおいては、全て、 0.38 nm^{-1} 付近のピークは観測されなくなり単調な減少曲線へと変化する。これは、凝集鎖が水に溶解し

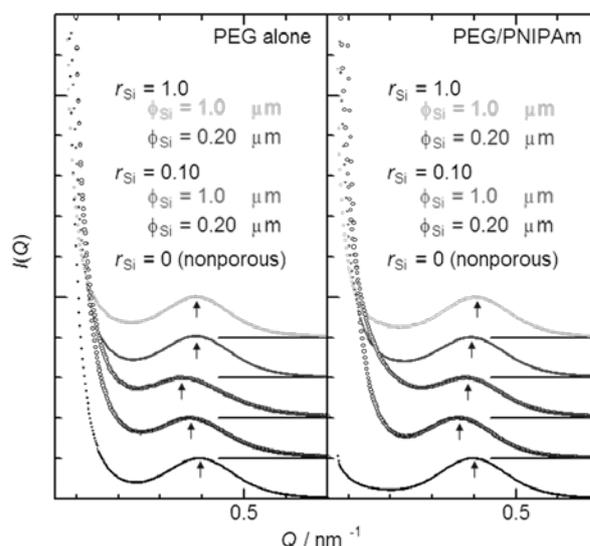


図 3 乾燥ゲルにおける SAXS の結果。 r_{Si} はシリカの重量比、 ϕ_{Si} はシリカの粒径を表す。

て明確な相関距離が喪失したことを示している。また、PNIPAm 鎖が膨潤状態にある 20 °C での測定結果において、PEG 単成分のゲルの散乱曲線に対し PEG/PNIPAm 2 成分系ゲルは 0.1–1.0 nm⁻¹ 付近にブロードな肩が見られるようになる。これは、PNIPAm 鎖の導入によって、膨潤ゲル中に相分離構造のような不均一な構造が形成されたことを表している。

図 4 に PNIPAm 鎖を導入した 2 成分系ゲルについての SAXS の結果を示す。PNIPAm 鎖が膨潤状態にある 20 °C と収縮状態にある 42 °C で散乱曲線には大きな違いが見られる。20 °C では全体的にゆるやかな減衰を示すのに対し、42 °C では小角領域に急峻な減衰が現れる。この現象は、温度上昇にともない大きな凝集構造体が形成されることを示している。小角領域の減衰は両対数プロットにおいて直線となっており、べきの関係 $I(Q) \propto Q^{-\alpha}$ にあることがわかる。ここで $-\alpha$ は Porod 勾配と呼ばれ、凝集構造と周辺領域の界面の構造を表す。界面の次元性 D と Porod 勾配 $-\alpha$ の間には、 $D = 6 - \alpha$ の関係がある。従って、界面が明確な 2 次元の平滑な面のときは、 $\alpha = 4$ となり、界面構造が乱れて 3 次元的になってくると、 α は 4 より小さな値となる。シリカの凝集が見られないシリカ重量比の小さいゲル ($r_{Si} = 0.1$) において、シリカ粒径 Φ_{Si} と α の関係をまとめると次表のようになる。

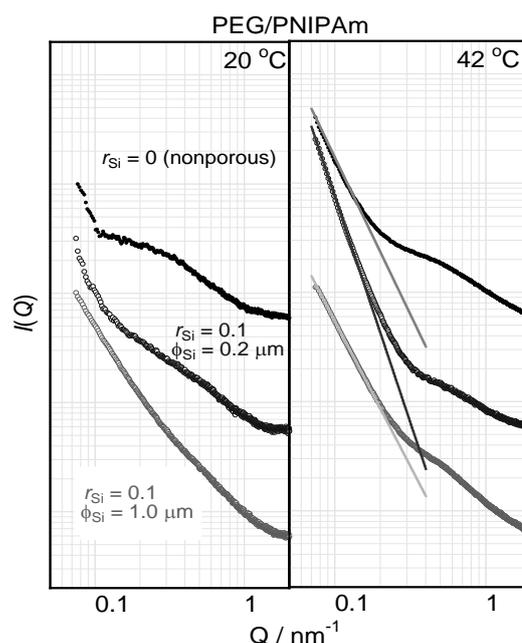


図 4 PNIPAm の相転移温度の前後における膨潤ゲルの SAXS 測定の結果。PNIPAm 鎖の収縮する 42 °C においては、小角領域に急峻な減衰が見られる。

Φ_{Si} (μm)	0 (nonporous)	0.2	1.0
$-\alpha$	-2.87	-4.14	-2.66

以上の結果から、空孔の存在しない場合や用いたシリカ粒径が 1.0 μm の場合には界面構造が不鮮明であるが、粒径が 0.2 μm の場合は、界面構造が明確になるということが明らかとなった。これは、以下のように説明できる。すなわち、空孔の存在しない場合は、PNIPAm 鎖が PEG マトリックスゲル中に均一に分散しているため、温度上昇により PNIPAm 鎖が凝集した場合でも相分離構造が不明確であるが、粒径 0.2 μm の場合は、空孔内で PNIPAm 鎖が凝集してまとまり境界のはっきりした相分離構造を形成する。さらに粒径が 1.0 μm となった場合は、凝集構造の空間スケールが SAXS で観測する観測領域よりも大きくなるため、見かけ上空孔がない場合と同様に見えるためであると考えている。

現在、この系を用いて SANS の実験をすすめており、2 成分中の一方の成分重水素化したゲルについて適当な組成の H₂O/D₂O 混合溶媒中で SANS 測定を行い、一方の成分の構造のみを浮かび上がらせる、いわゆるコントラストマッチング法による構造解析を進めている。

(P35) マイクロリアクターによる同位体分離

(広大工、東工大原子炉¹、名大医²、北大工³、広大ナノ・バイオ融合⁴)
○裕隆太*、佐久間洋一¹、緒方良至²、渡慶次学³、三宅亮⁴、秋田誠広

1. Challenge on ⁴⁸Ca enrichment

The application of recent advances in microchip technology to our liquid-gas extraction by utilizing circulated liquid-gas multi phase flow in a microchannel chip without any stirring will be quite attractive and can be also applied for chemical separation of hydrogen isotopes. Now the widest variety of stable isotopes is mainly separated at electromagnetic separators and gas centrifuges. Flexible highly efficient centrifugal technology is only possible for those elements (about 20) which have gaseous compounds at room temperature. Therefore, these methods cannot meet the separation of hydrogen and calcium isotopes.

At first, we found that calcium isotopes were actually fluctuated by liquid-liquid extraction using dicyclohexano-18-crown-6 and the advantage of our chemical exchange method is verified not only for an ion separation, but also for an isotope separation. We also evaluated each contribution ratio of the field shift effect and the hyperfine splitting shift effect to the mass effect of the calcium isotopes and found the contribution of the field shift effect is small. ¹⁾ Recently chromatography experiments using benzo-18-crown-6 resin were also carried out and calcium ion selectivity and isotope effects was observed. ²⁾ However, it was found that the absorption of calcium depends on the concentration of “additional” hydrochloric acid in solution and its observed separation factor is about one order smaller than the direct liquid-liquid extraction. These indications are promising towards the calcium separation by the liquid-liquid phase transfer system with the help of a microchannel chemistry.

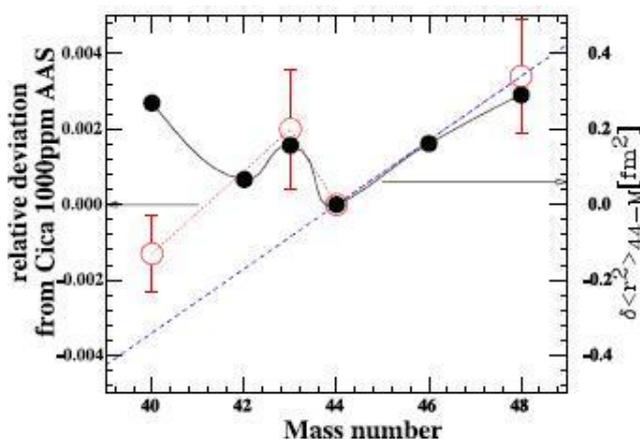
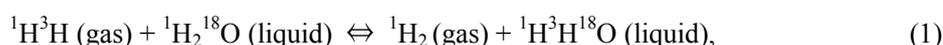


Fig. 1. Observed calcium isotope effects (left axis) and experimental values for the mean square nuclear charge radii (right axis) of the calcium isotopes relative to ⁴⁴Ca. Filled (line) and open (dotted) points correspond to nuclear charge radii and our obtained data, respectively. The dashed line is the expected mass effect, which shows a linear relationship with mass number.

* Present address: 大阪産業大学

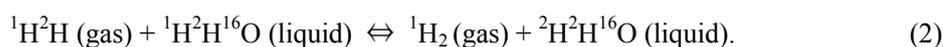
2. Remove of Tritium from Tritiated Water

Tritium is produced by the side reaction of $^{18}\text{O}(\text{p,t})^{16}\text{O}$ during the production of PET-FDG ($[^{18}\text{F}]$ -2-fluoro-2-deoxy-D-glucose). Several processes for the tritium separation have been developed, e.g., distillation, chemical exchange, catalytic exchange, and electrolysis.³⁾ The chemical exchange utilizing microchannel chip is totally a brand-new technique and had the advantage of fast and high conversion phase-transfer synthesis exploiting the liquid-gas (liquid) interface formed in a microchannel chip.⁴⁾ Simple introduction of two phases into the microchannel provided a stable liquid-gas (liquid) interface, and the large specific interfacial area and short molecular diffusion distances had a higher conversion than those of any macroscale reaction with strong stirring. Microreactor system is superior to normal batch systems not only for a high conversion close to 100 %, but also for a fast reaction time less than a few seconds. The liquid-gas two phases - transfer occurs according to the following exchange reaction:



where we can treat HT gas rather than severely regulated HTO liquid making use of molecular tritium and isotope exchange reaction.

First, we tested D_2O liquid in eq. (2) instead of HTO liquid in eq. (1) for ease of handling and measuring of its concentration in the phase-transfer reaction:



The microreactor has depths of 90 μm and 22 μm , widths of 194 μm and 64 μm , for gas phase and liquid phase, respectively, and a liquid-gas contact length of 20 mm. The reaction was performed by introducing a D_2O liquid and a H_2 gas through the two-inlets of the microreactor under continuous flow conditions at ambient temperature. The concentration of D_2O was measured by the density meter (Anon Paar DMA 5000M, which is the most accurate density meter on the market). The accuracy is 0.000005 g/cm^3 . Next, we examined the effect of the flow rate on liquid phase for the mean residence time of 0.2 or 4 sec (9.65 $\mu\text{l}/\text{min}$ for 0.2 sec and 0.57 $\mu\text{l}/\text{min}$ for 4 sec). In both cases, the reactions proceeded smoothly to afford the phase-transfer of deuterium. As comparison, the flow rate reduction to about 6 % is effective to increase the reaction yield of about 1 % to 3 %. It is noted that the current flow rate will require a hundred minutes to a day to process one ml amount and we are planning to utilize microreactor with patterned surfaces featuring the hydrophilic and hydrophobic and fabrication of a piling-up for the next step.

References

- 1) R. Hazama, Y. Tatewaki, T. Kishimoto, K. Matsuoka, N. Endo, K. Kume, Y. Shibahara, M. Tanimizu, Proc. of 6th Rencontres du Vietnam, Gioi Publishers (2007) 383: arXiv:0710.3840.[nucl-ex].
- 2) K. Hayasaka, T. Kaneshiki, M. Nomura, T. Suzuki, Y. Fujii, Prog. Nucl. Ener. 50 (2008) 510.
- 3) Y. Ogata, Y. Sakuma, N. Ohtani, M. Kotaka, J. Radioanal. Nucl. Chem. **255** (2003) 539.
- 4) H. Hisamoto, T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori, Chem. Commun. 24 (2001) 2662.

Isotope Separation by Microreactor

Ryuta Hazama, Yoichi Sakuma, Yoshimune Ogata, Manabu Tokeshi, Ryo Miyake, Masahiro Akita
hazama@due.osaka-sandai.ac.jp

トピックス講演

(2) 放射線照射および加齢による水晶体タンパク質の異常凝集と異性体分析に関する研究

(京大原子炉) ○ 藤井智彦* 藤井紀子

1. はじめに

白内障は、ほぼすべての人に生じる代表的な加齢性疾患であるが、白内障発症の原因はいまだ解明されていない。我々は水晶体タンパク質の異常凝集が白内障の発症の原因であると考え研究を進めている。ヒトの水晶体は主に α -、 β -、 γ -クリスタリンという構造タンパク質で構成されている。 α -クリスタリンは αA 、 αB の 2 種、 β -クリスタリンは $\beta A1$ - $\beta A4$ 、 $\beta B1$ - $\beta B3$ の 7 種、 γ -クリスタリンは γS 、 γA - γD の 5 種のサブユニットからなる。正常の水晶体ではこれらのタンパク質が規則正しい立体構造を取り、相互作用をすることで水晶体の透明性を保っている。それに対して白内障の水晶体では紫外線や放射線などの外的ストレスによりタンパク質を構成するアミノ酸残基が糖化、リン酸化、酸化、脱アミド化、異性化など様々な修飾(翻訳後修飾)を受けることでタンパク質の構造が変化しタンパク質が凝集すると考えられている。これらの知見を背景に本講演では放射線による水晶体タンパク質への影響研究の一環として、

- 1) αA -クリスタリンと αB -クリスタリンのガンマ線に対する感受性の差異について、
- 2) 加齢や放射線照射によって生じるアスパラギン酸(Asp)残基の異性体の網羅的検出に関して、迅速で簡便な画期的な分析方法を開発したので紹介する。

2. αA -クリスタリンと αB -クリスタリンのガンマ線に対する感受性の差異

水晶体の主要タンパク質である α -クリスタリンは αA -クリスタリン(αA)と αB -クリスタリン(αB)のサブユニットから成り、約 30 量体のヘテロポリマーの会合体を取っている。 αA と αB はアミノ酸配列で約 57%の相同性があり、 β や γ -クリスタリンの無秩序な凝集を阻害するシャペロン機能を有しており、この機能により水晶体の透明性を維持していると考えられている。 α -クリスタリンはなぜ αA または αB の単一成分から成る会合体ではなく、 αA と αB から成るヘテロポリマーなのか?その理由については不明である。そこで我々は αA と αB は様々なストレスに対し応答が異なり、両者が種々のストレスに対し相補的に機能しているのではないかと考えた。そこで外的ストレスの一つであるガンマ線を選び、 αA および αB にガンマ線を照射し、照射後の αA および αB の構造および機能変化を解析し、両タンパク質への放射線影響に対する比較を行った^{5),6)}。

2-1. αA -、 αB -クリスタリン会合体のサイズの変化

ガンマ線照射前後の αA および αB の会合体の大きさを測定するために、ゲルろ過クロマトグラフィーを行った(図 1)。図 1 に示すようにガンマ線未照射では αA および αB とも分子量約 60 万の会合体を形成し、会合体の大きさに違いは無かった。しかし、ガンマ線照射をすると、 αA および αB とも線量に依存して高次の会合体が形成された。特に αB (図 1 右図)は、 αA (図 1 左図)より、ガンマ線照射による凝集体形成が顕著で、1.0 kGy 照射で排除限界分子量(V_0 : 約 700 万)に達する高次会合体が形成され、会合

*現在、帝京大学 中央RI教育・研究施設

体のサイズは不均一となり、2.0 kGy 照射では 700 万の会合体が主成分であることが明らかとなった。これに対し、 αA は 1.0 kGy 照射でも凝集化は進行せず、未照射時と同様に分子量約 60 万の会合体を維持していた。この結果から、 αA の方が αB より放射線照射に対して安定であることが示唆された。

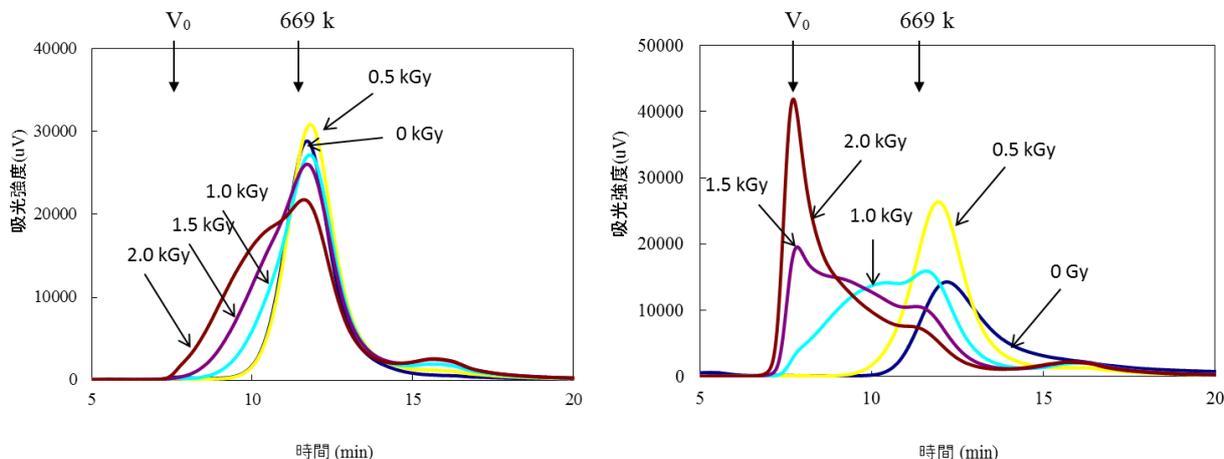


図 1: ガンマ線を照射した αA (左図)および αB (右図)のゲルろ過クロマトグラフィーの結果

2-2. αA -, αB -クリスタリンのシャペロン活性の変化

次にガンマ線照射前後の αA および αB のシャペロン活性の変化を alcohol dehydrogenase (ADH)の凝集抑制能により評価を行った(図 2)。ADH の凝集は 360 nm の散乱強度で測定した。ADH は 37°C で加熱すると凝集が起こる(図 2 ADH only)。この系に未照射の αA または αB を加えて加熱すると、 αA および αB のシャペロン活性により、ADH は凝集しない(図 0 Gy)。しかし、両者を比較すると未照射では αB の方が αA より散乱強度が低いのでシャペロン活性能がやや高いことが分った。次に αA および αB にガンマ線照射し、 αA および αB のシャペロン活性測定を行った。 αA は 0-2.0 kGy ガンマ線照射を行ってもシャペロン活性を保持していた(図 2 左図)のに対し、 αB は 0.5 kGy の照射でシャペロン活性能が約 50%低下し、1.0 kGy 以上の照射で約 80%も低下し、シャペロン活性をほとんど失った(図 2 右図)。

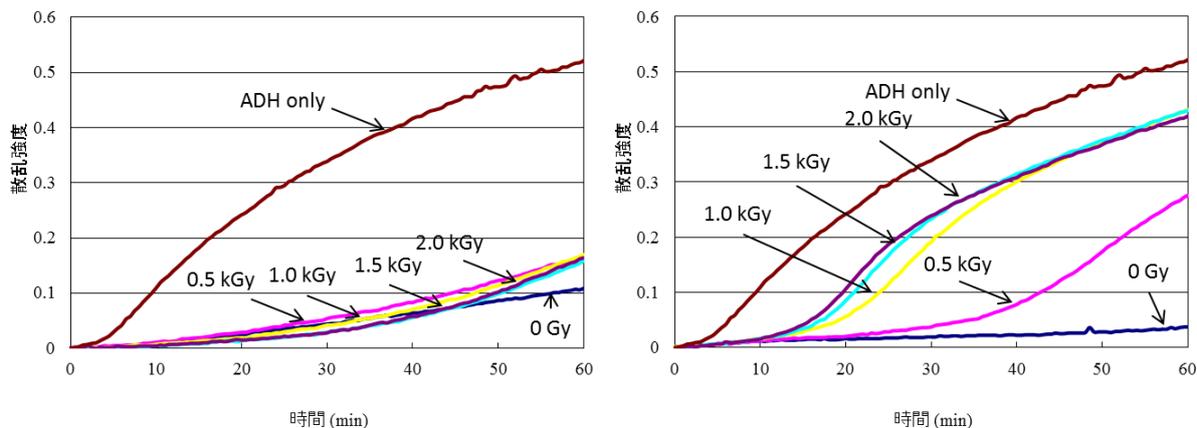


図 2: ガンマ線を照射した αA (左図)および αB (右図)のシャペロン機能の結果

本研究結果より、ガンマ線照射を行うと αA および αB とも会合体の大きさが増加し、シャペロン機能が低下することから、会合体の大きさとシャペロン活性の関係があることが示唆できた。またガンマ線により生じたラジカル反応に対する感受性は αB の方が αA より高いことが明らかになった。今後は αA と αB が種々のストレスに対し相補的に機能しているために水晶体中でヘテロポリマーとして存在するという我々の仮説を立証するため、他の外的ストレスによる検証を行う予定である。

3. アスパラギン酸残基の異性体の新規の分析方法

水晶体を構成しているタンパク質は代謝することなく中心部に蓄積することから、加齢と共に翻訳後修飾したタンパク質が増加する。タンパク質に様々な翻訳後修飾が起こることで構造と機能が変化し、水晶体が混濁し、白内障が惹起すると考えられている。我々は翻訳後修飾の一つであるアスパラギン酸 (Asp) 残基の異性化 ($L\alpha$ 体から $L\beta$, $D\alpha$, $D\beta$ 体への異性化) が白内障の疾患の原因ではないかと考えている。我々は以前、老人性白内障患者の水晶体の αA Asp 58, 151, αB Asp 36, 62, $\beta B2$ Asp 4 が著しく異性化していることを報告した^{2), 7), 8)}。図3にタンパク質中の Asp 残基の異性化反応機構を示した。

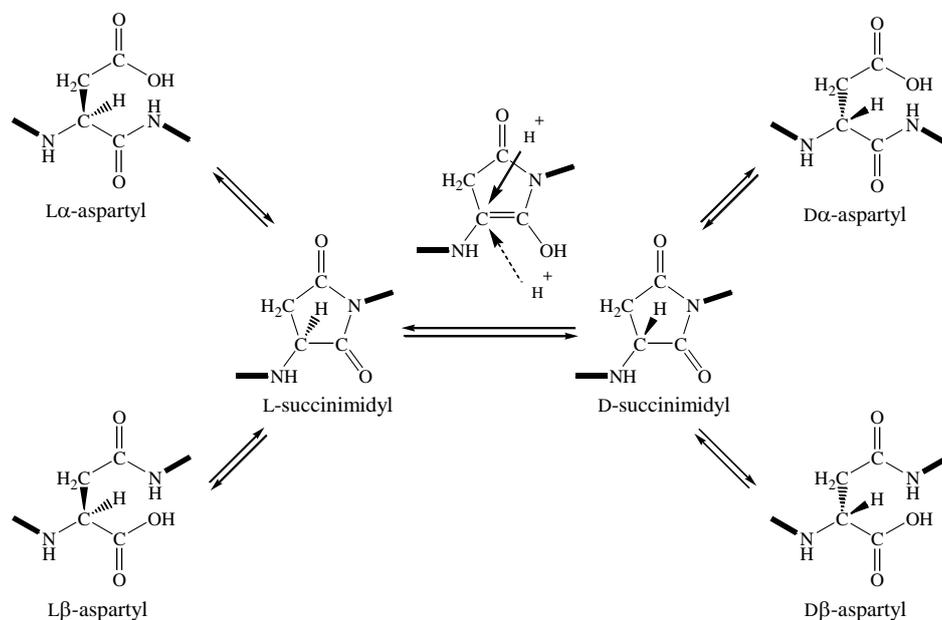


図3: タンパク質中の Asp 残基の異性化機構

上図のように Asp 残基は側鎖にカルボニル基を有するため容易に5員環イミドを形成する。この5員環イミドがケト・エノール平衡により α 炭素の水素が脱離し付加してラセミ化する。ラセミ化したイミドはそれぞれ加水分解し、 $L\alpha$ -Asp, $L\beta$ -Asp, $D\alpha$ -Asp, $D\beta$ -Asp の4種類の異性体を生成する。これらの反応は可逆平衡で、生理的条件下で容易に進行する。図3で明らかかなように β 体の Asp 残基は通常の α 体より主鎖が長くなる。このように Asp 残基が異性化することで、タンパク質の2次構造や高次構造に変化をもたらす異常凝集を引き起こすと考えられる。これらを立証するためには多くの種類の水晶体を分析する必要があるが、現在の特定タンパク質中での部位特異的な Asp 異性体の化学分析は複雑で時間を要する。そこで我々は液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS) を用いた簡便、迅速な新規な Asp の異性体分析法を考案し、確立した¹⁾。

水晶体を超音波でホモジナイズし、遠心分離して、沈殿画分(water insoluble: WI)および上清画分(water soluble: WS)に分け、トリプシンでタンパク質をペプチド断片化した。図 4 a-1 は WI、図 4 a-2 は WS 画分のタンパク質のトリプシン処理後のペプチド断片を LC-MS で測定した結果である。 αA 55-65 番目のアミノ酸配列は TVLDSGISEVR で分子量が 1174.6 である。LC-MS では 2 価のイオンで検出されやすいので、TVLDSGISEVR の $[M+2]^{2+}$ は 588.3 m/z である。図 4 a-1 および a-2 のデータを用いて 588-589.5 m/z のピークに対して横軸を時間、縦軸を強度でプロットした(図 4 b-1 および 4 b-2)。WI(図 4 b-1)では同じ m/z を持つピークが主に 4 つ、WS(図 4 b-2)では主に 3 つのピークが検出された。

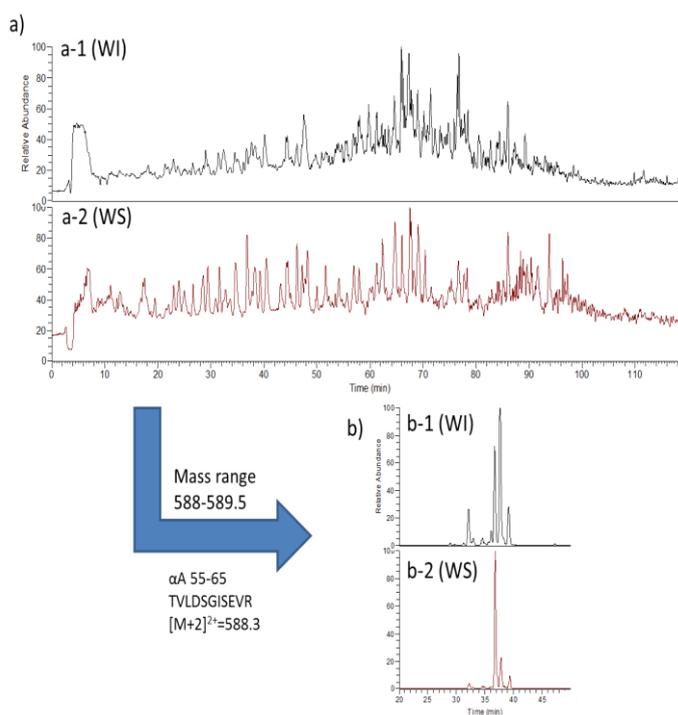


図 4: WI および WS のペプチドを LC-MS で分析した結果(a) および 588-589.5 m/z でプロットした結果(b)

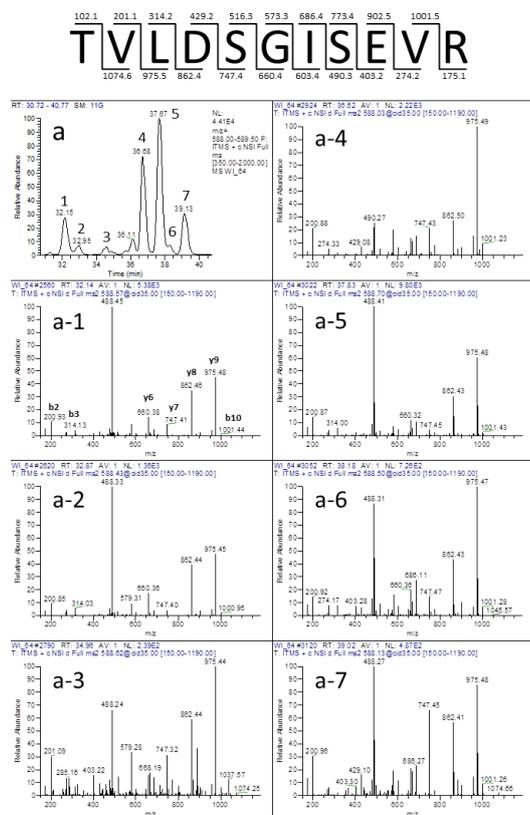


図 5: 588-589.5 m/z でプロットした各ピークを MS/MS した結果

これら複数のピークのペプチドを同定するために、各ピークの MS/MS を比較した(図 5)。MS/MS とはプリカーサーイオン(目的のイオン)をヘリウムなどで物理的に壊し、得られたフラグメントイオンの質量分析を行うことであり、このフラグメントイオンを用いることでペプチドの配列を決定することができる。図 5 a 上のピーク 1-7 はすべて WI の 588-589.5 m/z の質量を有するペプチドである。これらのピーク 1-7 に対してそれぞれ、MS/MS を行ったのが図 5 の a-1~a-7 に該当する。図 5 の a-1~a-7 に示すように MS/MS で得られたフラグメントイオンはすべて、 αA 55-65 (TVLDSGISEVR)のフラグメントイオンと一致した。この結果から図 5 a のピーク 1-7 はすべて αA 55-65 ペプチドと同定できた(TVLDSGISEVR)。以前の研究により Asp の 4 つの異性体残基を含むペプチドは逆相クロマトグラフィー上で分離時間が異なることが明らかになっている⁴。したがって今回得られた複数のピークは αA 55-65 ペプチド中に含まれる Asp 58 残基の異性体の存在に由来することが示唆された。

次にこれらのピークを同定するため Asp の 4 つの異性体(Lβ, Lα, Dβ, Dα 体)残基を含む αA 55-65 ペプチドを合成し、逆相クロマトグラフィーで溶出した(図 6)。合成ペプチドの溶離時間(図 6 a-3)との比較により、図 6 a-1 (WI)、図 6 a-2 (WS)のピーク 1, 4, 5, 7 はそれぞれ、Lβ-, Lα-, Dβ-, Dα-Asp を含むペプチドであることが判明した。ペプチド中の Asp の異性体比は本クロマトグラフィー上のピークの面積比によって決定した。また、小さいピーク 2, 3, 6 は同定できなかったが、グルタミン酸(E)残基の異性体ペプチドであると推定された。

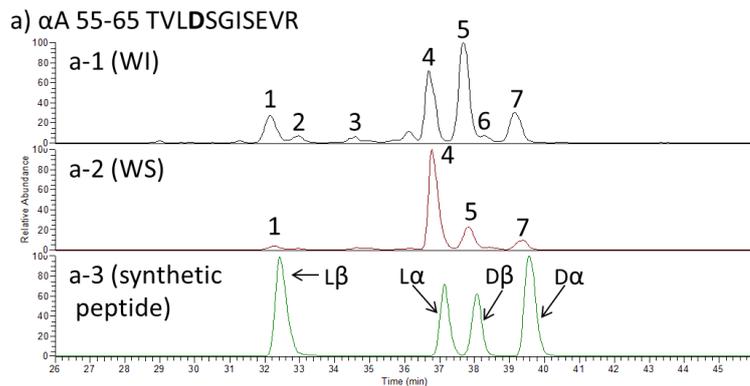


図 6: WI および WS の溶離時間と合成したペプチドの溶離時間を比較した結果

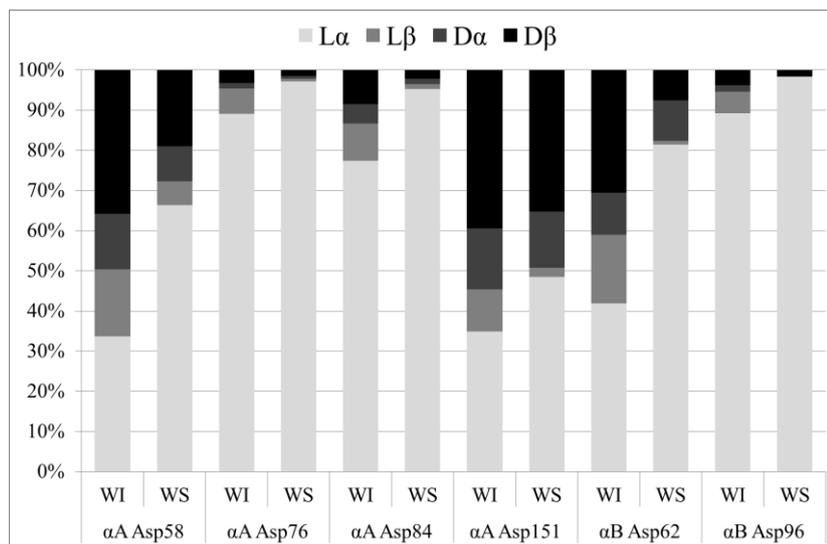


図 7: WI および WS 中の αA-, αB-クリスタリン中の Asp 残基の異性体比

これらの方法にしたがって他のクリスタリンペプチドに含まれる Asp 残基の異性体比も算出した(図 7)。本方法で同定できた Asp の異性体は αA Asp 58, 76, 84, 151 および αB Asp 62, 96 であった。αA Asp 58, 151 および αB Asp 62 の異性化率が高く、その異性体比もほぼ以前の研究結果と同じであったことから、今回行った LC-MS によるタンパク質中の Asp 残基の異性体分析の方法の精確さが立証できた。また各残基の WI と WS に含まれるタンパク質中の Asp 残基の異性化率を比較すると、すべての Asp 残基において WI 画分の方が異性化率は高かった。WI 画分に含まれるクリスタリンは、元来、可溶性のクリスタリンが不溶化、凝集化して WI 画分に移行したタンパク質である。図 7 で示したように WI 画分の方が、Asp 残基の異性化率が高かったという結果は Asp 残基の異性化がタンパク質の凝集に深く関与していることを示している。

この分析方法はタンパク質を精製する必要がなく、また Nano-LC-MS システムを使用しているのでサンプルが少量で分析可能であることが利点である。またタンパク質中の Asp 残基の異性体の存在は LC-MS の分析を行うだけで判明するため、非常に簡便で迅速に判断できる。今後、この方法により、多数、多量の異性体分析が可能となり、放射線照射、加齢性疾患の試料の分析が容易になると考えられる。

参考文献

- 1) Norihiko Fujii, Hiroaki Sakaue, Hiroshi Sasaki and Noriko Fujii. A Rapid, Comprehensive Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS)-based Survey of the Asp Isomers in Crystallins from Human Cataract Lenses *J. Biol. Chem.* 287 (2012) 39992 – 40002.
- 2) Norihiko Fujii, Takehiro Kawaguchi, Hiroshi Sasaki, and Noriko Fujii. Simultaneous Stereoinversion and Isomerization at the Asp-4 Residue in β B2-Crystallin from the Aged Human Eye Lenses. *Biochemistry* 50 (2011) 8628-8635.
- 3) Yuzo Yamazaki, Norihiko Fujii, Yutaka Sadakane and Noriko Fujii. Differentiation and Semiquantitative Analysis of an Isoaspartic Acid in Human α -Crystallin by Postsource Decay in a Curved Field Reflectron. *Anal. Chem.* 82 (2010) 6384-6394.
- 4) Noriko Fujii, Norihiko Fujii, Masashi Kida, Tadatoshi Kinouchi. Influence of L β -, D α - and D β -Asp isomers of the Asp-76 residue on the properties of α A-crystallin 70-88 peptide. *Amino Acids* 39 (2010) 1393–1399.
- 5) Norihiko Fujii, Tamao Hisano, Noriko Fujii. Study of subunit interactions of alpha A- and alpha B-crystallin and the effects of gamma-irradiation on their interactions by surface plasmon resonance *Biochim. Biophys. Acta* 1784 (2008) 1507-1513.
- 6) Norihiko Fujii, Tooru Nakamura, Yutaka Sadakane, Takeshi Saito, Noriko Fujii. Differential susceptibility of alpha A- and alpha B-crystallin to gamma-ray irradiation. *Biochim. Biophys. Acta* 1774 (2007) 345-350.
- 7) Noriko Fujii, Kenshi Satoh, Kaoru Harada, Yoshihiro Ishibashi. Simultaneous Stereoinversion and Isomerization at Specific Aspartic Acid Residues in α A-Crystallin from Human Lens. *The Journal of Biochemistry* (1994) 663-669.
- 8) Fujii N, Ishibashi Y, Satoh K, Fujino M, Harada K. Simultaneous racemization and isomerization at specific aspartic acid residues in alpha B-crystallin from the aged human lens. *Biochim Biophys Acta.* 1204 (1994) 157-63.

The Increase of the Aggregation and Aspartate Isomerization in Aged and Irradiated Lens Proteins, Using a New Detection Method

Norihiko Fujii and Noriko Fujii

特別講演

(S2) 放射性廃棄物と関わって

－ 逆浸透法による放射性核種の除去 －

(京大原子炉) 小山昭夫

1. はじめに

2011年3月11日の福島第一原発事故により大量の放射性核種が環境に放出され、水道水や井戸水中にも検出された。被ばくを考える上から事故当初は Te などの短半減核種が重要であり、次いで半減期約8日の ^{131}I が重要核種となり、数ヶ月たつと半減期約2年の ^{134}Cs と半減期約30年の ^{137}Cs が主要核種となる。放出された放射性核種の量はいろいろな推定がなされているが、セシウムは10~30PBq、 ^{131}I はその数倍とされている。

事故後はいろいろな被ばくが問題とされたが、水道水などの飲料水の放射性核種による汚染もその一つである。ヨウ素やセシウムが検出され、福島県では未だに地下水や湧き水を飲料にしているところもあり、これらをどのように浄化するかが議論される中で市販の浄水器の能力が注目された。浄水器にもいろいろなタイプがあり、活性炭を用いるものやイオン交換樹脂を用いるものなどもあるが、ここでは筆者が過去に関わった逆浸透膜を用いる浄水器について述べる。

逆浸透法は原理的にほとんどの放射性核種の除去が可能であるはずであるが、浄水器メーカーなどにはそれぞれの会社が販売する浄水器について放射性核種の除去が可能かどうかの問い合わせが殺到し、その確認を求められた(らしい)。浄水器メーカーでは放射性核種の分析ができないので、一部の浄水器メーカーでは高額のコストを負担して外部の分析機関に測定を依頼した。事故後、比較的早い時期にこのような測定結果をホームページに掲載したメーカーの例では、飯舘村で採取した溜め池の水を分析し、セシウム 25Bq/L、ヨウ素 500Bq/L あったものが、同社の逆浸透式浄水器を通すとそれぞれ検出限界値(6Bq/L)以下になったという分析機関の結果を掲載している。この会社はこの浄水器を数十台飯舘村に寄贈する計画を立て、それを聞きつけたテレビ局から筆者にこの水の分析結果の妥当性と浄水の飲料についての問い合わせがあり、後日、実験所で逆浸透法について2~3時間インタビューを受けた。別の会社のホームページに、事故後数ヶ月経過した溜まり水でセシウムのみが500Bq程度検出され、やはり逆浸透式浄水器で検出限界以下に浄化された例が掲載されている。その後水道水ではセシウムが検出されることはなくなったが、事故から1年以上経過した後も福島県の渓流水などで10Bq以上のセシウムが検出されており、浄化が必要な場合、逆浸透法は有効な手段と考えられる。

2. 放射性廃液処理と逆浸透法

原子炉実験所の気体、液体、固体の放射性廃棄物の流れを図1に示す。大きく、発生、処理、保管のプロセスに分けられる。そのうち廃棄物処理棟に設置されている放射性廃液処理装置は、蒸発濃縮処理装置、イオン交換処理装置、凝集沈殿(汚泥減容のための凍結再融解装置を含む)処理装置で構成されておりそれぞれの処理装置は長所、短所があり、処理部では廃液の性状などを考慮して、最適な処理法

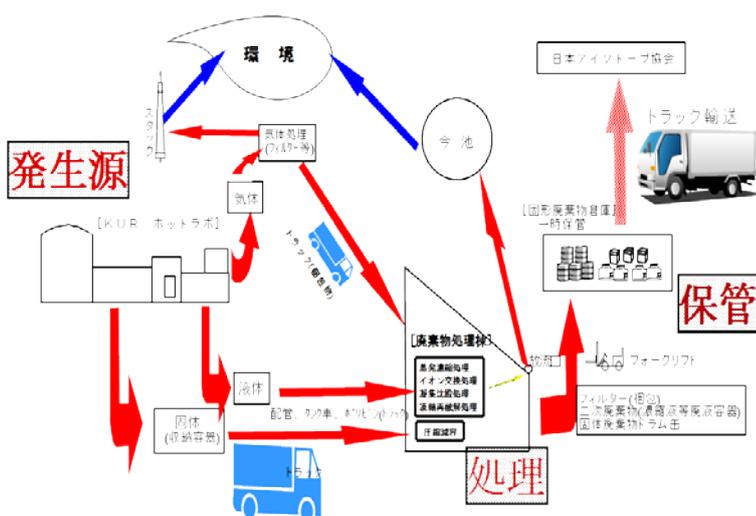


図1 原子炉実験所の気体、液体、固体の放射性廃棄物の流れ

を選択している。発生源は原子炉、ホットラボ、トレーサーラボ、廃棄物処理建屋、イノベーションラボ等放射性物質を取り扱う場所であり、処理により発生する二次廃棄物は現状では原則施設内に保管している。原則という言葉がつくのは、放射性廃棄物といわれるものがそれぞれの事業を規制する法律により縦割りに分割され、原子炉廃棄物、RI廃棄物やその他の廃棄物に分類されることによる。

2-1. 原子炉実験所における廃液処理の実績

イオン交換樹脂再生廃液などの中レベル廃液は蒸発濃縮処理し、低レベル廃液は凝集沈殿、またはイオン交換処理を行っている。イオン交換処理にはイオン交換樹脂塔とセシウム除去のための無機イオン交換体(パーミキュライト)塔がある。凝集沈殿スラッジをさらに減容するため凍結再融解処理装置でスラッジを数%にまで減容する。凝集沈殿処理の結果を処理前後の濃度で図2に示す。低レベル廃液はもとの濃度が低いので除染係数はあまり大きくならないが、 α 核種はすべて検出限界値($1 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)以下となり、 $\beta \cdot \gamma$ 核種は1~10の除染係数をとる。処理済み液は原則として検出限界値以下で放流する方針をとっているため、検出限界値以下にならなかった場合は、イオン交換樹脂やパーミキュライトを充填したイオン交換装置でさらに処理を繰り返している。このような繰り返し運転した様子を図3に ^{137}Cs と ^{60}Co 濃度を例として示す。図3からわかることは、 ^{60}Co はイオン交換樹脂によく吸着し、 ^{137}Cs

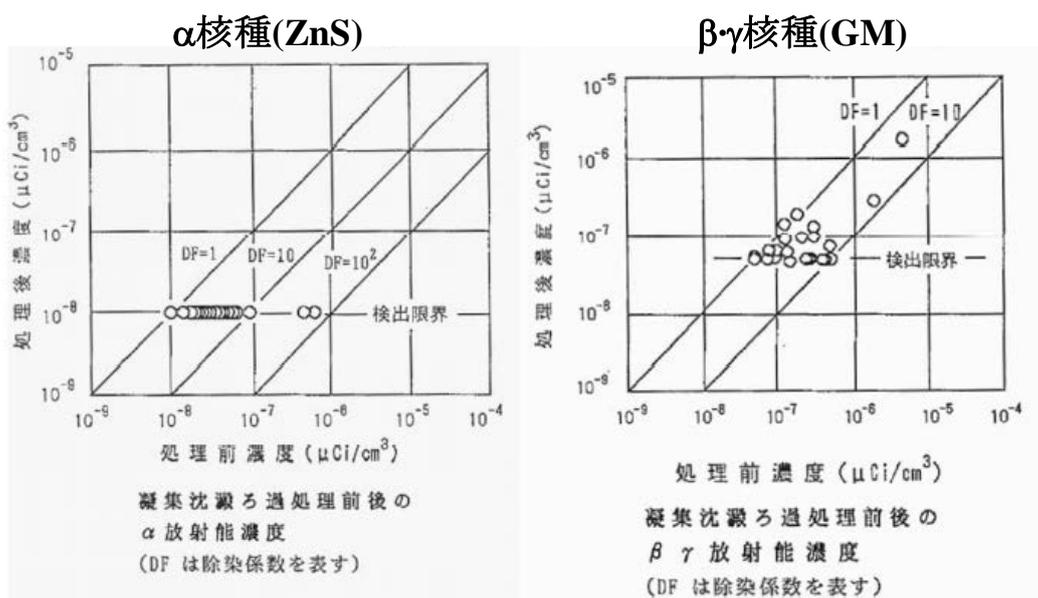


図2 凝集沈殿処理前後の α 及び $\beta \cdot \gamma$ 核種濃度

はイオン交換樹脂にはあまり吸着せず、天然粘土鉱物であるパーミキュライトに吸着しやすいということである。また、蒸発濃縮処理装置は主として KUR のイオン交換塔再生廃液の処理に用いられるが、すべての核種が検出限界値以下になっており、優れた除染性能を示す。

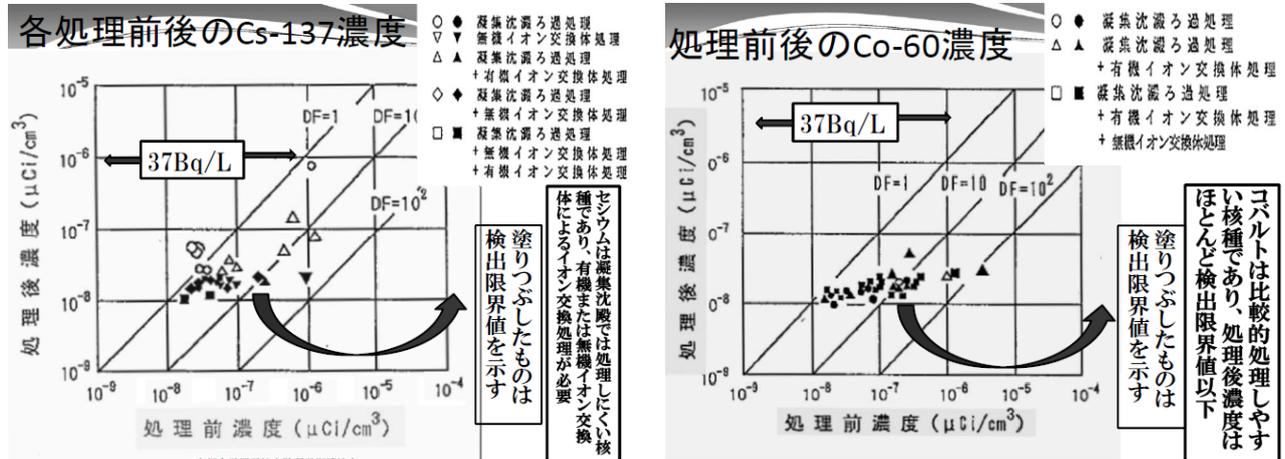


図3 各処理前後のセシウム及びコバルト濃度

2-2 逆浸透法による放射性廃液処理に関する研究

原子力発電所や放射性物質を使用する事業所から発生する放射性廃液の処理法として、逆浸透法を適用することの可能性と、適用限界などについて実験的に検討した。逆浸透法の歴史を概観すると、1748年 Abbe Nolet による半透膜における浸透現象の発見を端緒とし、van't Hoff による希薄溶液の浸透圧に関する法則へと続く。浸透圧以上の圧を濃厚溶液側に加えると溶媒は希薄溶液側に移動し、溶質の濃縮と溶媒の精製が可能となる。相変化を伴うことなく溶質と水を分離できるため、分離に要するエネルギーが非常に少ないという利点に着目し、1951年米国で塩水転換法が制定され、海水淡水化技術に関するプロジェクトを担当する内務省塩水局が設置された。

1960年に California 大学の S. Loeb や S. Sourirajan らにより塩分除去性と水分透過性にすぐれた非対称性酢酸セルロース膜の製造方法が開発され、実用的な膜透過量と塩分分離性能を持つ逆浸透膜が誕生した。その後、ポリアミド系の膜の開発や管型モジュール、スパイラル型モジュール、中空繊維型モジュールなどの具体化した膜モジュールが完成し、現在では日量 100 万トンの海水淡水化プラントも計画されている。

このように圧力を分離の駆動力とするため装置や操作が簡易であり、常温で相変化を伴わず溶質と水を分離でき、所要エネルギーが少ないなどの特徴を持つため、海水淡水化以外にも、純水製造、有価物の濃縮回収、廃液処理などに利用されている。これらの特徴を利用して逆浸透法を放射性廃液処理に利用する可能性を検討した。原子炉一次冷却水などの低モル濃度廃液を想定し、市販されているキャリアフリーの放射性核種を用いて可能な限り極低濃度から 1 モル程度までの広い濃度範囲で実験を行った。検討すべき項目として、他の処理法と比較した除染係数や減容比、除染係数の溶質濃度依存性、共存するイオンが除染係数に与える影響、運転操作の容易さ、二次廃棄物発生量等も考慮したトータルの評価などがある。

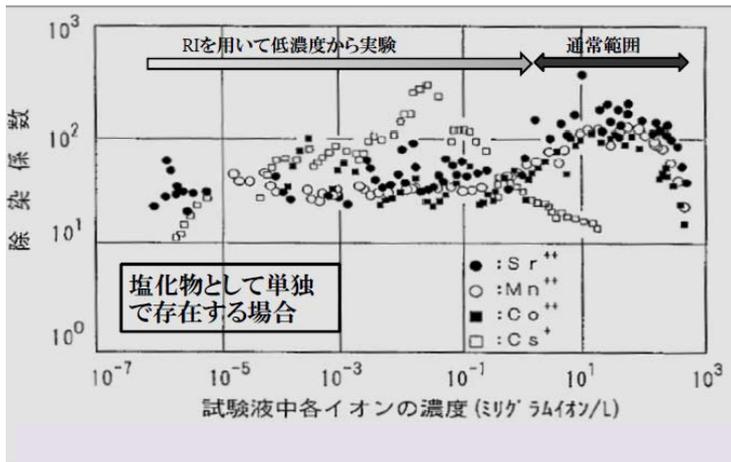


図4 試験液中濃度変化に伴う除染係数の変化

廃液が存在することを考慮すると重要である。変動の要因として、酢酸セルロースの持つイオン交換能の影響、膜材と水との誘電率の違いによりイオンが界面から受ける電氣的反発力などが考えられるが、

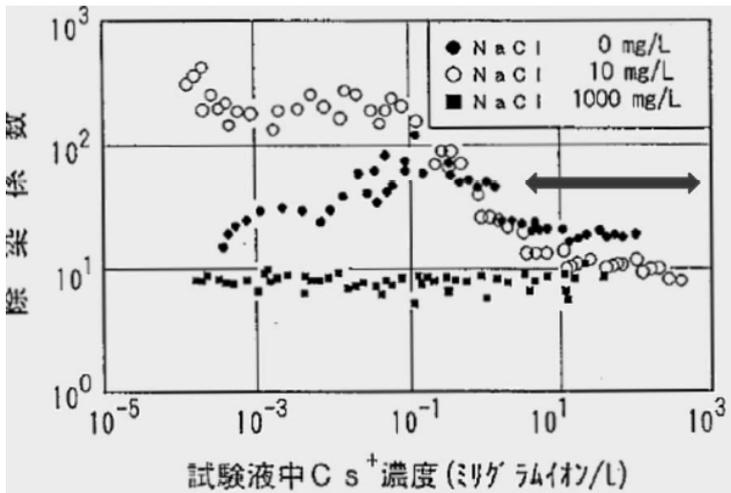


図5 共存Na濃度によるCsの除染係数変化

みた場合、大まかな傾向として、図4のCsと同じように 10^{-1} ミグラムイオン/Lあたりにピークを持ち、 10 ミグラムイオン/L以上の濃度ではほぼ一定の除染係数を示す。

b) 除染係数に対する共存イオンの影響

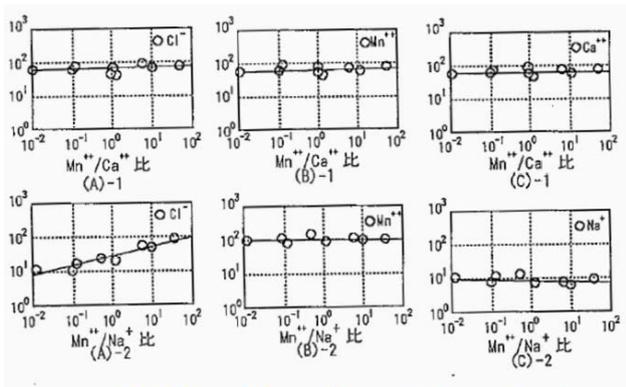
このように各イオンは濃度により除染係数は変動するため、共存するイオンの影響を検討するため、数ミグラムイオン（カチオン濃度）以上の濃度で、濃度による変動が見られず、除染係数が一定と見なせる範囲で実験を行った。実験は、共通アニオンを持つ2種類のカチオンの挙動、共通カチオンを持つ2種類のアニオンの挙動、及び Cs^+ 、 Mn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の4成分系で行い、結果の一例を図6に示す。 Cl^- が共通アニオンの場合、1価カチオンどうし、または2価カチオンどうしの組み合わせでは互いに影響せず、1価カチオンと2価カチオンが共存するとき、2価カチオンは1価カチオンより1桁程度高い値をとり、また共存する1価カチオンの影響を受けにくい、1価カチオンは共存する2価カチオンの

2-3 実験結果

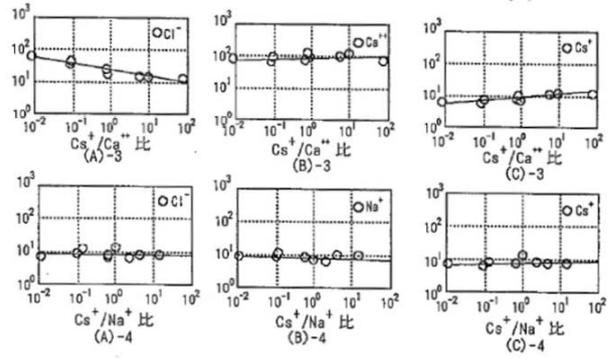
a) 除染係数の濃度依存性

図4に示すように対イオンがClイオンで実験した結果、数ミグラムイオン（カチオン濃度）以上の濃度では、1価カチオンのCsは約10、2価カチオンのSr、Co、Mnは約100の除染係数を取り、逆浸透法を放射性廃液処理に用いることが可能である。また、1価カチオンも2価カチオンも試験液中濃度が低濃度側では除染係数は変動する。このことは放射性廃液の場合原子炉一次冷却水のように低モル濃度の

これらの要因で実験結果の傾向を説明することはできない。試験液中溶質濃度が約 100 ミグラムイオン/L以上になると、カチオンの電荷数に関わらず除染係数は急激に低下するが、このときの除染係数の低下は、浸透圧の増加による実効圧の低下によるものであり、溶解拡散モデルのような溶質の膜透過に関する係数を定数としたモデルで説明する事ができる。除染係数の溶質濃度による変動を確かめるため、CsにNaを 10mg/L と 1000mg/L 添加して実験を行った結果を図5に示す。CsとNaを合わせて



Cl⁻が共通アニオンの時のMn²⁺とCa²⁺及びMn²⁺とNa⁺の濃度変化に伴う除染係数の変化



Cl⁻が共通アニオンの時のCs⁺とCa²⁺及びCs⁺とNa⁺の濃度変化に伴う除染係数の変化

図6 Cl⁻が共存アニオンの場合のCs及びMnの除染係数に与えるCaの影響

影響を受けやすく、2価カチオン濃度の増加とともに、1価カチオンの除染係数は小さくなる傾向がみられる。共通アニオンであるCl⁻の除染係数は、1価カチオンが多い場合には1価カチオンと同程度、2価カチオンが多い場合には2価カチオンと同程度であり、1価、2価のイオンが混在する場合は両方の平均的な値が得られた。共通アニオンがNO₃⁻でも同様の傾向が見られたがNO₃⁻の方がCl⁻よりも若干膜を透過しやすい結果が得られた。共通アニオンがSO₄²⁻の場合もCl⁻の場合と同様の傾向が見られるが、全体的にCl⁻の場合と比べて1桁程度高い除染係数をとる。アニオン、カチオンとも2価の場合除染係数は200~300と高い値が得られた。このような傾向はカチオンとアニオンを入れ替えて実験を行っても同様の結果が得られた。

一方、酢酸セルロース製逆浸透膜の放射線耐性についてはいくつかの報告が見られる。Lamachandhranら¹⁾は、1mCi/mL (3.7 × 10⁷ Bq/mL) の¹³⁴Csを含む液を用いて60日間逆浸透装置を連続運転した場合でも、膜の性質に変化はなかったと報告し、Dytneriskiiら²⁾は累積吸収線量が8 × 10⁶ Rad (8 × 10⁴ Gy) に達するまで非対称性酢酸セルロース膜を照射しても膜の性能の劣化はみられなかったと報告している。さらに、幸田ら³⁾も⁶⁰Co線源を用いて膜を照射し、10⁷ Rad (10⁵ Gy) の累積吸収線量でも膜の性質に変化は見られなかったと報告している。これらの結果から、通常の放射性廃液を逆浸透処理する場合には、膜の放射線分解は考慮する必要はないといえる。

3. おわりに

本報は、放射性廃液処理と逆浸透法について個人的な関わりを中心に述べたものであるが、最後に福島第一原発事故により放出されたセシウムにより汚染された廃棄物、その焼却灰、あるいは下水汚泥やその焼却灰の処分地からの浸出水とその処理について一言する。8000Bq/kg以下のものについては一般の処分場で処分し、それ以上のものは指定廃棄物として国が処分の責任を持つとされているが、いずれにしても処分地からは雨水等による浸出水が発生する。環境省によれば調査した処分地でのセシウムの浸出濃度は高くないとされている。しかし、最終処分地、中間処分地も含めて多くの処分がこれからも行われることを考えると、浸出水中のセシウムの監視と管理が必要である。

このような状況を踏まえ、環境省では凝集沈殿・砂濾過、生物処理、活性炭吸着、キレート樹脂処理

等の現行の浸出水処理工程でのセシウム除去の検討を行った。安定セシウムは普通の焼却灰中に高濃度に存在しているため、福島第一原発の事故の影響を受けていない地域においても検出されることを利用して、複数の最終処分場の浸出水処理施設において安定セシウムを IPC-MS によって測定したところ、処理施設によって安定 Cs 濃度に違いはあるが、原水と処理水で顕著な差がない、すなわち、浸出液等に陽イオンとして溶存するセシウムは、現行の浸出水処理工程ではほとんど除去されないことを明らかにした。

一方、逆浸透膜の設備を有する浸出水処理施設において調査した結果、除去率 98.7%以上の結果が得られ、すなわち、逆浸透膜を使用した設備を有する廃棄物処分場浸出水処理施設においては、放射性セシウムが混入したとしても放流水中の放射性セシウム濃度は極めて低く抑えられると考えられる。このように、既存の処分場も、あるいはこれから建設される処分場も浸出水中のセシウムの挙動に注意が必要である。

参考文献

- 1) J. Appl. Pol. Soc. 28, 1641 (1983).
- 2) Soviet Atomic Energy 35, 1104 (1973).
- 3) 日本原子力学会講演要旨集第II分冊, G48, p.102 (1982).

A Study on Radioactive Waste

Akio Koyama

koyama@rri.kyoto-u.ac.jp

トピックス講演

(3) 中性子電気双極子能率測定のための超冷中性子高密度輸送法の開発

(京大原子炉、KEK¹、京大化研²、RIKEN³、名大理⁴、東大素粒子セ⁵、九大理⁶、ILL⁷)
○北口雅暁、有本靖¹、今城想平²、岩下芳久²、関義親³、清水裕彦⁴、三島賢二⁵、
山下了⁵、吉岡瑞樹⁶、Peter Geltenbort⁷、NOP collaboration

1. はじめに

現代物理学は、現在の物質優勢の宇宙はいかにして形成・進化してきたか、自然の基本的な相互作用とはどのようなものか、という問いに答えようと発展してきた。20世紀物理学の一つの完成形「素粒子標準理論」は Weinberg-Salam 理論と量子色力学の組み合わせによって様々な素粒子反応を説明することに成功した。しかし現在において「標準理論」は、基本的な4つの相互作用のエネルギーが大きく異なり統一されていないこと、基本的対称性の破れの起源を説明しないこと、といった点で満足いく理論ではないと考えられるようになった。「素粒子標準理論を超える物理とは何か？」は21世紀物理学の最も重要な課題の一つである。

「標準理論を超える物理」を実験的に検証する方法として ILC などの高エネルギー実験とともに超精密測定によるものがある。相互作用の高次ループのしみ出しを調べることは、現在の加速器実験ではすぐには到達できない高エネルギー実験に対応し「標準理論を超える物理」の早期発見あるいは強い制限を与えることができると期待されている。その中でも中性子の電気双極子能率の測定はクォークの電気双極子能率と直接結びつきクリアな実験が行えること、現在の測定精度が、「標準理論を超える物理」として有力視されている超対称性理論の予言する値まであと一步のところまで迫っていることなどから、非常に有望なものの一つである。

電気双極子能率の測定には極めて運動エネルギーの低い中性子、超冷中性子を用いる。超冷中性子は物質の核力ポテンシャルによって容器内に貯蔵することができ、微小な相互作用を長時間蓄積して拡大することができる。スピンをそろえた中性子を容器に貯蔵し、電場磁場との応答を見る。測定領域の電場磁場の一様性やその測定精度などの系統誤差を低減するために、測定容器の体積を小さくすることが重要である。統計精度を保ったまま体積を 1/100 にするために、中性子密度を 100 倍に増加させたい。大強度加速器などによって高密度で発生させた超冷中性子も、単純に空間的に拡散させるだけの従来の輸送方法では測定容器に導くまでに希薄になってしまう。発生位置での高い密度を保って中性子を輸送することが、測定容器内の超冷中性子の密度向上、つまり電気双極子能率の測定精度の向上にとって、極めて重要である。

我々は現在 J-PARC での中性子電気双極子能率測定実験を提案している。J-PARC の大強度パルスビームを用いれば瞬間的には非常に高い密度の超冷中性子を発生させることができる。これを密度を保って蓄積容器に輸送するための光学系を開発している。特に、拡散する超冷中性子を容器位置で再集束させるデバイス「Rebuncher」を開発・実証した。開発と計画の現状について報告する。

2. 中性子電気双極子能率とその測定

基本粒子のゼロでない電気双極子能率 (EDM) は時間反転対称性を破る。荷電変換対称性とパリティ対称性が破れているのだから CPT 定理から時間反転対称性も破れていなければならないはずである。中性子 EDM は過去 50 年にわたって探索されているが未だ有限値は発見されていない。素粒子標準理論が与える値は $10^{-30} \sim 10^{-31} \text{ ecm}$ と比べて小さい。一方超対称性理論 (SUSY) など標準理論を超える物理は $10^{-27} \sim 10^{-28} \text{ ecm}$ のオーダーでその存在を予言しており、現在の上限値測定精度 $2.9 \times 10^{-26} \text{ ecm}$ (90% C.L.) はあと一步のところまで迫っている。中性子の電気双極子能率は標準理論を越えた物理の探索の強力な手段の一つである (図 1)。

現在の上限を与えている測定は、超冷中性子を用いたものである [1]。スピンをそろえた超冷中性子を蓄積し電磁場中で歳差回転させ、電場の向きの違いによる回転周波数の変化を見る (図 2)。その測定の系統誤差のうち最も大きいものは磁場の不定性である。蓄積容器内での磁場分布はスピン歳差回転を変化させ、電場と電気双極子モーメントによる歳差回転と区別がつかない。1fT の変化による歳差回転と EDM 10^{-27} ecm が対応する。そのため磁場を均一に、擾乱を極めて小さくしておく必要がある。蓄積容器をなるべく小さくし磁場の一様性を高め、また磁場測定プローブをなるべく接近させて配置することで磁場の測定精度を向上させたい。測定の統計誤差の観点からは当然中性子数が多いほうが望ましい。双方を満たすためには蓄積容器内の超冷中性子の密度が高いことが必要になる。世界各地で 1000 UCN/cc を一つの目標に、新しい超冷中性子源の開発が進められている。

3. J-PARC での中性子電気双極子能率測定実験と中性子輸送光学系

我々は現在、J-PARC での中性子電気双極子モーメントの測定を計画している。LINAC の大強度陽子ビームを用いて高密度超冷中性子を発生・輸送・蓄積し、世界最高精度で電気双極子モーメントを測定する計画を提案した (J-PARC PAC P33) (図 3) [2]。

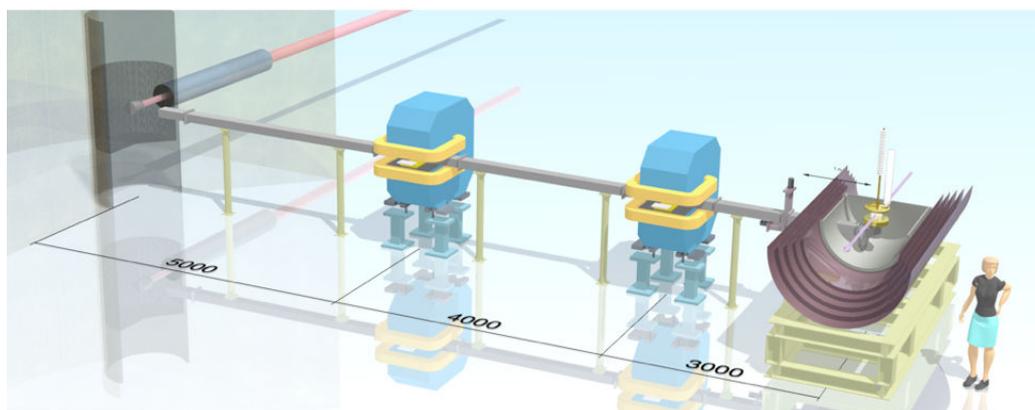


図 3 : J-PARC 陽子ビームを用いた中性子電気双極子モーメント測定計画の全体図

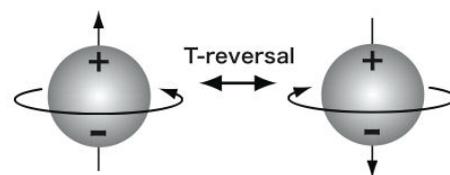


図 1 : 中性子電気双極子モーメントと時間反転対象性の破れ

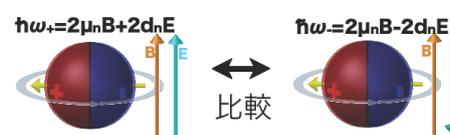


図 2 : 超冷中性子の歳差回転による電気双極子モーメント測定原理

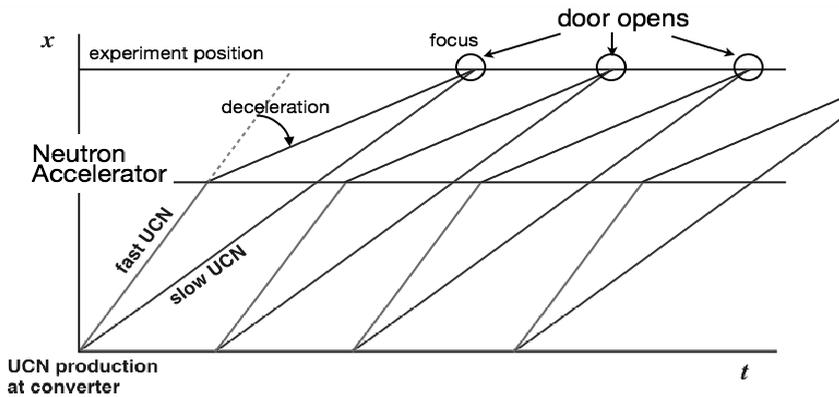


図4：超冷中性子リバンチャーの原理と、シミュレーションによる蓄積密度向上の様子

J-PARC 陽子線形加速器から得られる陽子ビームはパルスあたりの強度が強い。直接専用ターゲットに打ち込んで、最適化された超冷中性子コンバータで超冷中性子に変換したとすると、6200 UCN/cc/pulse の超冷中性子が発生しうる。しかし単純に空間的に拡散させるだけの従来の輸送方法では測定容器に導くまでに希薄になってしまう。高性能中性子光学系を用いて測定容器で発生位置での密度を再現させる。

中性子パルスの時間集束を利用してこれを実現させる。パルス中性子では速度分布を持った中性子が同時に発生し、ある位置には速度に応じて異なる時刻に到着する。蓄積容器までの輸送途中に中性子を加減速させる素子を置く。加減速量を時刻（＝中性子の初速）に応じて変化させれば蓄積位置への到着時刻をそろえることができる。これにより拡散による密度の低下を防ぎ、また集束した中性子が到達する時間のみ容器の扉を開けることでこぼれ出る中性子を減らすことができる (Figure 1)。これをリバンチャーと呼び、加減速するデバイスをリバンチャーと呼ぶ。リバンチャーを用いた輸送系を実証するための開発・実験を行った。

4. 超冷中性子リバンチャーの実証

I. 超冷中性子ガイド管の開発

中性子を期待通り集束させるためには、加減速器による制御以外では輸送方向速度の変化を起こさないことが必要である。中性子はガイド管と呼ばれる管の内面を多数回反射しながら発生位置から測定位置まで輸送されるが、その反射に際して進行方向が変わらないことがこれに対応する。ガイド管内面に凹凸があると入射角と反射角が等しくない非鏡面反射が起こり、進行方向速度を乱す。

表面粗さを 1nm 以下に磨いたガラス基板に中性子への反射能力の高い Ni をコーティングし、形状誤差 1mrad 以下で全長 5.6m のガイド管に組み立てた。後述するフランスでの実験によって、パルス超冷中性子を輸送しその時間構造が崩れないことを確認した。

II. 異方性中間磁極によって均一な勾配磁場を発生させる電磁石の開発

中性子の加減速には、Adiabatic Fast Passage と呼ばれるスピン反転を用いる。勾配磁場を中性子が通過する際、その磁場と共鳴条件を満たす周波数の振動磁場とエネルギーを交換する。この際、断熱条件を満たす滑らかな勾配磁場が必要である。

異方性中間磁極を組み込むことによって、中性子通過位置で一様な勾配磁場を発生させる電磁石を開発した (図 5 左)。最大磁場強度は 1T、スピン反転領域の磁場勾配は 400Gauss/cm、ビーム断面の強度の一様性は 4%以下、である。

III. 時間的に周波数変調可能な高周波振動磁場コイルの開発

中性子の時間集束には、加減速器に早く到着した中性子は大きく減速し、遅く到着した中性子は小さく減速する、という動作が必要である。Adiabatic Fast Passage で交換されるエネルギーは振動磁場の周波数に比例するので、中性子パルスの到着時刻に応じて適切な周波数に変調できる振動磁場コイルが必要である。可変コンデンサを時間的に駆動し、30MHz から 17MHz にわたって RF 回路の共振条件を保ってコイルに電力を供給できるシステムを開発した。(図 5 右)

IV. パルス超冷中性子の加減速、時間集束の実証

II の電磁石と III の振動磁場コイルを組み合わせた Adiabatic Fast Passage スピン反転素子を用いて、中性子加減速実験を行った。フランスラウエ・ランジュバン研究所の高出力原子炉から得られる連続超冷中性子ビームを中性子シャッターにより整形してパルス超冷中性子を模擬した(図 6)。I で述べたガイド管を用いて超冷中性子を輸送する。その途中に中性子加減速素子を挿入し、加減速動作ありとなしとで飛行時間スペクトルを比較した。減速された中性子が検出器位置に時間空間的に集束するよう振動磁場の周波数を変化させた。その結果、振動磁場を入力した時間に加減速装置を通過した中性子に対応する検出時刻の計数は減少し、遅れた時刻にピークが確認できた。また加速された中性子によるピークも見える。実験結果は集束を考慮した中性子輸送のモンテカルロシミュレーションとよく一致した(図 7)。また、振動磁場の入力時刻や時間幅、磁場強度を変化させるとそれに応じて検出器での飛行時間スペクトルも期待通り応答した。これらから、リバンチャーによって超冷中性子を自在に制御できることが実証できたと考えている。

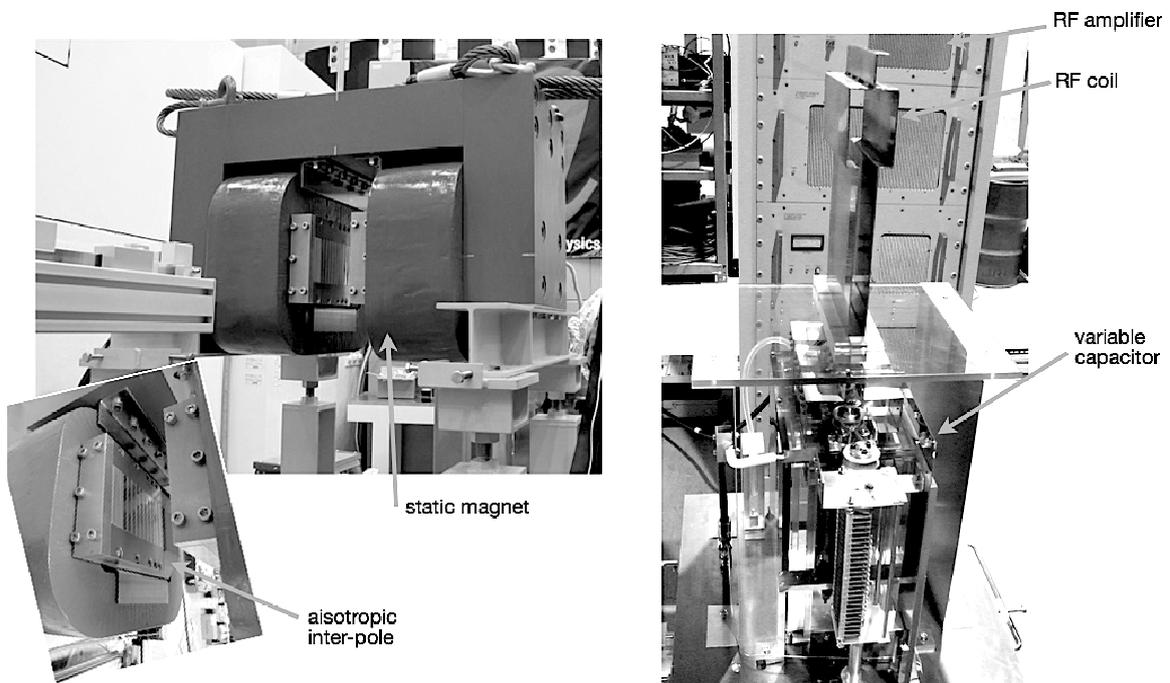


図 5 : 異方性中間磁極を用いた静磁場コイル (左) と、共振回路をもつ RF コイルシステム (右)

図 6 : ILL でのリバンチャー
実証実験の配置

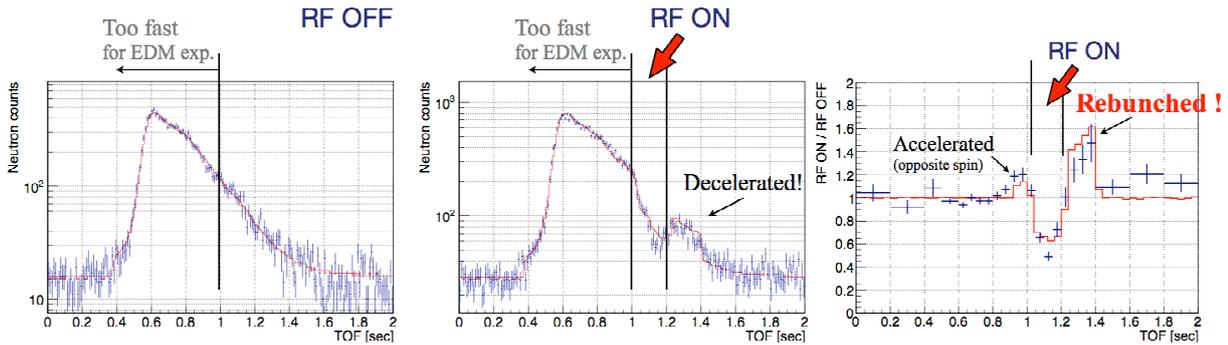
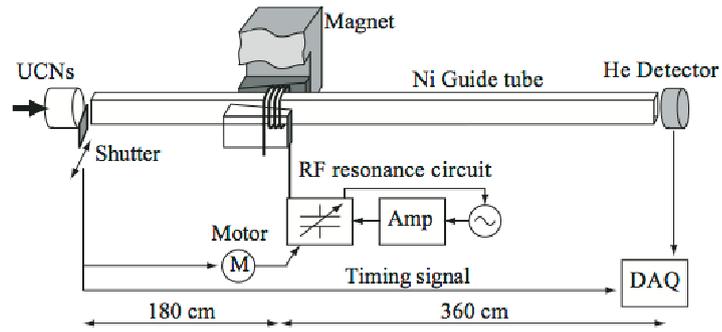


図 7 : 飛行時間スペクトル。RF OFF (左) と ON (中央)。その比 (右)
実験結果 (点) とモンテカルロシミュレーション (線)

一方、スピン反転率は 0.5 程度と高くなかった。このため加減速される中性子の量は半分程度になり集束の効果が小さくなった。これは振動磁場の強度が不足していることを示している。現在より電力の大きな RF 増幅器を用いたシステムを準備している。また計画している実際の実験に用いるためには、より幅広い周波数帯域、より大きなガイド管に対応したリバンチャーや、より輸送効率の高いガイド管が必要である。現在これらについての開発が続けられている。

5. まとめ

「標準理論を超える物理」を実験的に検証する方法として中性子の電気双極子能率の測定は非常に有望なものの一つである。超冷中性子蓄積による測定では、電場磁場の一様性からくる系統誤差を低減させるために、蓄積容器内の中性子密度の向上が重要である。J-PARC など大強度パルス陽子ビームを用いて瞬間的に発生させた高密度超冷中性子を効率よく実験領域に輸送するために、中性子加減速素子を開発し、実際に超冷中性子を用いた実験によって加減速、集束を確認した。現在、ガイド管の輸送効率の向上やリバンチャーの性能向上の開発を進めている。

これらを達成すると超冷中性子密度を 1 桁から 2 桁増加させ、中性子電気双極子能率の測定感度を 1 桁向上する事が可能になる。現在我々は、J-PARC の線形加速器から得られるパルス陽子ビームを用いてパルス超冷中性子を発生させ、今回開発した中性子加減速器によって密度を保ったまま輸送し、高精度の電気双極子能率測定を行う実験を J-PARC に提案している。発生ターゲットや電気双極子能率測定装置も含めて、研究開発を進めていく計画である。

参考文献

- 1) C. A. Baker *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 131801 (2006).
- 2) http://j-parc.jp/jhf-np/pac_1001/pdf/KEK_J-PARC-PAC2009-11.pdf
- 3) H. M. Shimizu *et. al.*, Nucl. Instr. and Meth. A **634**, 525-527 (2011).
- 4) Y. Arimoto, *et. al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **22**, 4500704 (2012).
- 5) Y. Arimoto, *et. al.*, Phys. Rev. A **86**, 023843 (2012).

Development of Transport Optics for Pulsed Ultra-Cold Neutrons for Neutron EDM Experiment
Masaaki Kitaguchi, Yasushi Arimoto, Sohei Imajo, Yoshihisa Iwashita, Yoshichika Seki, Hirohiko M. Shimizu, Kenji Mishima, Satoru Yamashita, Tamaki Yoshioka, Peter Geltenbort and NOP Collaboration
kitaguch@rri.kyoto-u.ac.jp

特別講演

(S3) 放射化学を志して四十余年

(京大原子炉) 柴田誠一

1. はじめに

私が原子炉実験所に着任してから 17 年目を迎えた。気が付けば退職の時が目前で、あっという間の時間経過であった。九州大学理学部の学生として卒業研究で放射化学を専攻し、東京大学原子核研究所に職を得て、その後京都大学原子炉実験所に異動した。この間、一貫して放射化学関連研究を行ってきたが、ここでは、これまでに行った研究の概略を、どのようにしてこのような研究を始めるに至ったかに重点をおいて紹介する。

2. 宇宙線生成核種に関する研究

卒業研究の講座配属で放射化学講座(当時、梅本春次教授、高島良正助教授、松田英毅助手、後に大崎進助手)を選び放射化学に関する研究を開始した。いくつか提示されたテーマの中から、宇宙線生成核種 ^{53}Mn に関する研究を選び、微量マンガンの化学分離法の開発からスタートした。当時、研究室では、放射化学的に純粋な ^{53}Mn の製造を目指しており、1970 年の夏、 $^{54}\text{Fe}(\gamma, n)^{53}\text{Fe} \rightarrow ^{53}\text{Mn}$ 反応 (^{53}Fe は 8.5 分の半減期で β^+ 壊変し ^{53}Mn になる) による電子線型加速器を用いた ^{53}Mn 製造の共同利用実験で、初めて原子炉実験所に足を踏み入れた。共同利用施設の初めての利用経験でもあった。当時 ^{53}Mn の半減期は 2×10^6 年と核図表 (Chart of the Nuclides) に掲載されていた (現在は 3.7×10^6 年) が、より高精度の半減期の測定が期待されていたこともこの研究の背景にあった。

大学院に進学してからもこの研究を継続させ、理化学研究所(理研)のサイクロトロンを用いた $^{52}\text{Cr}(d, n)^{53}\text{Mn}$ 、 $^{51}\text{V}(^3\text{He}, n)^{53}\text{Mn}$ 、 $^{50}\text{Cr}(\alpha, n)^{53}\text{Fe} \rightarrow ^{53}\text{Mn}$ 反応による ^{53}Mn の製造実験を行った。 ^{52}Cr 、 ^{50}Cr のターゲットとしてはいずれも濃縮同位体を用いた。理研で照射した試料からのマンガンの化学分離と測定は、東京大学物性研究所(物性研)の本田雅健教授(当時)にお願いし、物性研の RI 実験室で行った。最終的に、 $^{50}\text{Cr}(\alpha, n)^{53}\text{Fe} \rightarrow ^{53}\text{Mn}$ 反応が副生成物の ^{54}Mn (半減期: 312 日) の生成量が少なく ^{53}Mn の製造には最適であるとの結論が得られた。この研究の遂行中、私が博士課程 1 年の時、指導教授の梅本先生が急逝された。突然の訃報に驚いたが、この製造実験のまとめだけでは学位論文は書けないと思い、 ^{53}Mn の宇宙化学的な応用として、宇宙線生成安定核種 ^{53}Cr を質量分析法で測定し、 ^{53}Mn の結果と併せて ^{53}Mn - ^{53}Cr 法による宇宙線照射年代の測定を考えた。本田先生に相談したところ、この内容について厳しいコメントもあったが、この年代測定のため鉄隕石を使うことを許可していただいた。鉄隕石からマンガンとクロムを化学分離し、 ^{53}Mn は $^{53}\text{Mn}(n, \gamma)^{54}\text{Mn}$ 反応による放射化分析で、宇宙線で生成した ^{50}Cr 、 ^{53}Cr 、 ^{54}Cr は質量分析法で測定し、照射年代を求めた。得られた年代はいずれも 10^8 年のオーダーで、他の核種を用いた年代と矛盾しない結果が得られた。この頃、Allende 隕石の white inclusion に酸素の同位体比異常が発見され話題となっていた。私も white inclusion の試料をいただき、 ^{53}Mn の壊変でできる ^{53}Cr の異常が検出できないか、クロムの同位体比を測定したが、結果は残念ながらネガティブであった。この間、高島先生からは、ご自身の専門とは違うテーマであったにもかかわらず、研究の遂行を温かく見守っていただき、博士課程を無事修了できた。

この研究の過程で、宇宙線による核反応との関連から高エネルギー核反応、特に核反応機構について研究してみたいと思っていたところ、東京大学原子核研究所(核研)の助手公募を知り応募した。厳しい面接があったが、幸いにも採用されることになり、加速器での実験も可能な研究の場を得た。

3. 高エネルギー核反応の研究 — 迅速化学分離法の開発

核研では低エネルギー部化学室（当時、田中重男助教授、今村峯雄助手、井上照夫技官）に所属し、業務としてRI実験室の管理を受け持つことになった。最初の仕事はRI実験室の改造で、クリーンルームの導入のための設計からであった。この改造のための打合せ等で、多くの職員と面識を得たが、化学室のメンバー以外、周りはずべて物理の研究者という環境でしばらくの間戸惑うことばかりであった。

その当時、放射化学の中の核化学グループは、京都大学原子エネルギー研究所の西朋太教授（当時）を代表者として、高エネルギー物理学研究所（KEK）の12 GeV陽子シンクロトロンを用いた π^- の実験を行っていた。核研に着任してから私もこの実験に参加したが、この実験の過程で、西先生からアメリカペンシルベニア州ピッツバーグのカーネギー・メロン大学のキャロル教授のところでのポストドク募集を紹介していただき、核研では将来計画が動き出し多忙な時期であったが田中先生の了解も得て、海外での研究生活を送ることができることになった。

この頃、核研では空芯ベータスペクトロメータによる ^{252}Cf を線源として用いる共同利用実験が計画されていた。私にも研究代表者から線源調製を手伝ってほしいかとの依頼があったが、アメリカへ行くことが決まっていたため断った。これがその1年後の1980年、私がアメリカにいる時に起きた ^{252}Cf の汚染事故につながった実験であった。

1979年11月にカーネギー・メロン大学に到着後、キャロル教授から与えられたテーマは、高エネルギー陽子と ^{92}Mo 、 ^{96}Mo 、 ^{100}Mo 及び ^{89}Y との核破砕反応により生成する放射性核種の生成断面積を、できるだけ短寿命の核種まで精度よく測定し、その核反応機構について検討することで、特にその当時のChart of the Nuclidesで、半減期1-5分と示されていてまだ確定していなかった $^{81-84}\text{Zr}$ の半減期を、迅速化学分離法を開発して、決定するというものであった。実験はロスアラモス国立研究所の線型加速器を用いて、陽子エネルギー500 MeV、800 MeVで行った。2年間の滞在中8回ロスアラモスへ出かけたが、ピッツバーグ到着後最初の実験で出かけるまでの3ヶ月間は、ジルコニウムの迅速分離法の開発、それからターゲットとして用いる濃縮同位体 MoO_2 とイットリウム金属を迅速化学分離のためあらかじめ水溶性の化合物に変えておくための開発研究に没頭した。

1回目の実験は、水溶性化合物にしておいたターゲットを陽子で照射し、照射直後にラビットシステムを使ってターゲットステーションから実験室に戻ってきたターゲットからジルコニウムとイットリウムを分離するスキームの確認が主目的だったが、この最初の実験で、放出核種が未知の112 keVの γ 線を検出できた。その後実験を繰り返すことで、再現性を確認し、この γ 線は26分の半減期で減衰する ^{84}Zr であると同定できた。この結果は現在、Chart of the Nuclides、Table of Isotopesに採用されている。また、この実験の過程で、当時Table of Isotopesに掲載されていた ^{87}Zr の1228 keV γ 線の存在度4%が誤りで、実際は2.8%であることも示すことができた。

2年間の滞在中に一度、1980年に、ロスアラモスでNuclear ChemistryのWork Shopが開催され、その時は家族も一緒に参加した。その帰り、ロスアラモスからサンタフェへ向かう国道沿いのCamel Rockのところでわざわざ車を止めて、キャロル教授が家族写真を撮ってくれた。懐かしい思い出です。

4. 光核反応の研究 — 加速器質量分析

アメリカから帰国してまもない1982年早春に、家族を乗せて家内の実家へ車を走らせていた時にラジオから流れてきた臨時ニュース、「ただいま東京都田無市緑町3丁目の東京大学原子核研究所で火災が発生し、……。」には驚いた。実家へ着いてからすぐに核研に連絡を取り、RI実験室は大丈夫だと聞いて内心ほっとしたことを覚えている。これはサイクロトロンの電源室で発生した火事で、しばらく加速器の運転はできなくなった。

帰国後も高エネルギー核反応に関する実験を継続して行いたいと思い、いろいろと検討した結果、核研の1.3 GeV電子シンクロトロンを用いた高エネルギー制動放射線による核反応実験を行うことを計画した。テスト的にビームタイムをもらって実験を行い、面白い実験ができると手ごたえを感じたが、シ

シンクロトロンビームのタイムは昼夜連続の1週間単位での利用であったため、私と今村先生の2人では、とても体力が持たないということで、金沢大学の坂本浩教授（当時）に応援を求めた。坂本先生は核研の先輩でもあり、その頃東北大学原子核物理学研究施設（当時）の電子線型加速器を使って実験されており、制動放射線利用の核反応実験の経験者ということで心強い協力者でもあった。それに、KEKでの実験の時からお世話になっていた追手門学院大学の藤原一郎教授（当時）にも加わってもらい、光核反応の研究グループを結成し、300 MeV以上では核研のシンクロトロンを、200 MeV以下では東北大学の電子線型加速器を用いて実験を開始した。この実験は1980年代半ばから2000年にかけて行った。

光子による核反応は、低エネルギーでは巨大共鳴を、エネルギーが高くなると(3, 3)共鳴を経由して反応が進行する。この反応開始の最初のステップは陽子などのハドロンの反応とは明らかに異なっており、放射化学者が得意とする反応生成物の収率分布を求めて、その中にハドロンの反応と光子反応の違いを見出すことが所期の目的であった。この実験によりハドロン入射と光子入射ではターゲット核に持ち込まれる励起エネルギーは光子反応の方が小さく、また、光子の反応の方がハドロン反応より低い照射エネルギーで励起エネルギーは飽和に達するという結果が得られた。この実験の進行の過程で、光子の反応に特有の(γ , π^\pm)についてターゲット核を変化させてその系統性を調べる実験も行った。特に(γ , π)反応による生成核は、高エネルギーの陽子の反応では生成しにくい核であり、化学分離することにより容易に測定可能なことから、この実験で得られる特異的なデータとして追いつけた。さらに、ターゲット核より原子番号が2つ上の生成核が得られる(γ , 2π)反応についても、反応生成核の検出を試みたが、残念ながらこちらの方は有意な結果は得られなかった。また、高エネルギー核反応に特有のフラグメンテーション過程で生成する軽核の測定も行い、ハドロン反応の結果との相違について比較検討した。この軽核のうち ^{10}Be 、 ^{26}Al の測定は、東京大学のタンデム加速器に設置されて間もない加速器質量分析(AMS)により行った。得られた一連の実験結果を理論的解析結果と比較するために、PICAコードを、アメリカのコードを作成した研究者に手紙を書いて送ってもらい解析に用いることで、得られた結果の信頼性を確認した。

また、KEKの12 GeV陽子で照射した試料を、筑波大学の森茂樹教授（当時）のご好意で譲り受けることができ、12 GeV陽子からのフラグメンテーション生成核 ^{10}Be 、 ^{26}Al の測定をAMSにより行った。このエネルギーでは、ターゲット核の質量が増加するにつれこれら軽核のフラグメンテーション過程による収率が増加することを定量的に示すことができた。この結果と光子反応の結果から、この入射エネルギー領域では光子反応でのフラグメンテーション生成核の収率の方が低いことがわかった。これは、上記の光子とハドロンの反応におけるターゲット核に持ち込まれる励起エネルギーの違いとも矛盾しない結果であった。

5. 準単色中性子核反応断面積測定

1980年代半ば頃、中性子による放射化断面積は、中性子エネルギーが数10 MeVをこえると単色の中性子が得られないこともありデータは極めて少ない状況であった。この領域の断面積は、放射線場における放射化の評価、加速器遮蔽、宇宙化学など様々な分野における基礎データとして極めて重要であることから、核研の学際研究室（1980年代半ばの所内改組により放射線管理室（当時、中村尚司助教授、上養義朋助手、大久保徹技官、後に佐藤信吾技官、中村助教授異動後に柴田徳思教授）と化学室が合同して学際研究室となった）では、SFサイクロトロンにp-Be準単色中性子場を作り、得られる中性子スペクトルを測定、評価し、この準単色中性子を利用して核反応断面積の測定実験を行った。上記の光核反応の(γ , π^\pm)反応について、それぞれ二次的に発生した陽子、中性子により同じ生成核が得られることから、これらの光核反応の議論に対しては、二次反応の補正が必要である。陽子については十分な報告値があるが、数10 MeV領域の中性子核反応断面積のデータはほとんどなく、そこで、この中性子場を利用して実験を行った。また宇宙化学的に興味のある長寿命核種の生成断面積の測定も行った。

しかしながら実験が進行すると、このp-Be中性子場で得られる中性子の単色性は必ずしも十分では

なく、よりよい精度で生成断面積を求めるために、p-Be 場からより単色性の優れた p-Li 場に変更して実験を継続した。この p-Li 中性子場は、核研の SF サイクロトロンに設置されたのを最初として、その後、より高エネルギーの中性子を求めて、原研高崎（当時）のサイクロトロン、理研のリングサイクロトロン、大阪大学核物理研究センター（RCNP）のリングサイクロトロンにも設置された。RCNP では 200 – 400 MeV の中性子が得られ、現在私の研究室でも U.C. Berkeley、大阪大学のグループと共同で準単色中性子核反応断面積の測定実験を行っている。

6. ニュートリノ質量測定 — LB 膜線源調製

1980 年代、核研では、トリチウムのβ線スペクトルの測定からニュートリノの質量を求める研究が行われた。ニュートリノは、β壊変におけるエネルギー保存則を満たすためにパウリにより導入された粒子であり、その質量はゼロに近いと考えられてきたが、理論的にゼロである必然性がないために、その質量の測定が行われてきた。1979 年までに 10 編に及ぶ実験結果が発表され、その都度その上限値は下がってきたが、有限値を与えた結果の発表はなかった。ところが、1980 年旧ソ連のグループが、トリチウムのβ線スペクトルの測定から初めて有限値 ($14 \text{ eV} < m_\nu < 46 \text{ eV}$) を発表した。現在では、スーパーカミオカンデでの測定からニュートリノが質量をもつことは確かになってきているが、当時この発表は、非常に注目を集め、世界各地でこの結果を検証するための実験が開始された。核研でもこの検証実験を行うことになり、私もこの研究グループの一員としてこの実験に加わった。そして、グループ内で唯一化学のバックグラウンドをもつ研究者として、β線スペクトル測定のための線源調製を担当した。

当時核研にあった空芯ベータスペクトロメータを用い優れたエネルギー分解能でスペクトルを得るためには、使用する線源の幅が狭く、かつ線源の厚さができるだけ薄いという条件を満たす必要があった。このニュートリノ質量測定の実験のためには、トリチウムのβ線スペクトルの end-point 付近のスペクトルの形を正確に測定する必要がある。そのためには統計量を稼ぐ必要があり、必然的に高強度の線源が求められる。この実験では、高放射能の線源でエネルギー分解能が優れたスペクトルを得ることが最も重要であった。しかしながら、通常の方法で高強度の線源を調製すると必然的に線源が厚くなり、エネルギー分解能が失われるというジレンマがあった。我々はこの問題を、次の 2 つの方法により解決した。即ち、(1) 線源の調製法として、界面物性の分野等で用いられているラングミュア・プロジェクト (LB) 法を採用した。この方法で、線源の厚さが単分子膜厚単位で制御可能で非常に薄く、しかも分子サイズのレベルで均一で、さらに線源の面積を大きくすることで放射能強度を高くすることができた。(2) 大面積にしたことによる焦点のずれは、線源の位置に応じて電位を与えてβ線を加減速し、再びβ線を 1 点に集束させる非等価ポテンシャル法を採用することにより解決し、高分解能を実現した。

我々は、できるだけ比放射能を高くするために、線源物質として炭素数 20 のアラキジン酸のカドミウム塩を選び、その 2 分子膜の形で、大面積 (60 mm × 200 mm) で、かつ高放射能の以下の 2 種類の LB 膜線源を調製した。(1) トリチウム線源：トリチウム標識化アラキジン酸と安定なカドミウムを結合させたものと、(2) 標準線源（エネルギーの絶対較正、測定系の応答関数の導出、測定系の安定性のモニターに用いる）：安定なアラキジン酸と放射性核種 ^{109}Cd を結合させたもので、LB 法では、化学的には全く同じに両線源を調製でき、これにより、信頼性の高い応答関数を実験的に求めることができる。これは、我々のグループの実験の大きな特徴であった。実際の LB 膜線源の調製は水平付着法で行い、そのための調製装置はグループで独自に開発した。均一性の良い LB 膜線源を再現性よく調製することは非常に難しい命題ではあったが、何とか克服できた。また、この LB 膜線源の線源厚さが 2 分子層で $\sim 50\text{\AA}$ と薄く均一なことから、 ^{109}Cd からのオージェ電子スペクトルを、それまで報告されていた結果より高分解能で精密に測定できた。

この実験はほぼ 10 年にわたって行われ、最終的に旧ソ連のグループのデータを否定する結果を得た。そして私は、この結果を、グループを代表して 3 つの国際会議で発表する機会を得た。そのうちの 1 つ、1990 年に旧チェコスロバキアのプラティスラバで開催された 14th Europhysics Conference on Nuclear

Physics に出席するために現地に列車で着いた時、当時はまだ共産圏の国で、現地の通貨も持たず銀行も閉まっていて、ホテルまでどうして行こうかと思案していた時に親切なおじさんが現れてホテルを通るバスに乗せてくれ、自分が持っていたバスのチケットを運転手に渡してくれた。十分にお礼も言うことができなかつたが、その時受けたさりげない親切は忘れられない。

7. 原爆中性子線量評価に関する研究

核研で私が所属していた学際研究室は業務として所全体の放射線管理を担当していたが、1990年代の初め頃、核研は大型ハドロン計画と呼ばれた将来計画の実現へ向けて努力していた。そして、この計画の推進の一環として、運転を終了して10年程経過していた古い加速器（FM/FFサイクロトロン）が設置されていた建屋を、この計画のため新しい加速器を入れる建屋として整備することが決定され、FM/FFサイクロトロンを解体することになった。この解体にあたって、学際研究室では、発生する放射性廃棄物の保管庫を新設するとともに、サイクロトロン本体及びその周辺の残留放射能を測定し、放射化の程度を評価する作業を開始した。最終運転時から10年が経過していたが、その材質から、半減期5.27年の ^{60}Co の γ 線は容易に検出でき、サイクロトロンの各部位の残留放射能分布を求めることができた。学際研究室では、 ^{60}Co のほかにも検出可能な放射性核種について測定することを決定し、材質と半減期から ^{55}Fe （半減期：2.73年）、 ^{63}Ni （半減期：100年）に注目した。 ^{55}Fe は軌道電子捕獲壊変核種で γ 線を放出しないためX線（5.9 keV）の測定をSi(Li)検出器で、 ^{63}Ni は β 壊変核種で同様に γ 線を放出しないため β 線（最大エネルギー：67 keV）の測定を液体シンチレーションカウンタで行った。

核研では、その当時話題となっていた17 keVの重ニュートリノの存在の有無の検証実験を ^{63}Ni の β 線測定により行っており、最終的にその存在を否定する結果を得たが、私もこの実験グループのメンバーとして電着法による線源調製を担当した。このようなことからニッケルの化学分離を含めた ^{63}Ni の残留放射能測定は主として私が行うことになった。

サイクロトロンの各部位での残留放射能の測定結果から、それぞれの部位に照射された中性子線量の評価が可能になる。学際研究室では、このことに注目して検討を進め、原爆の中性子線量評価への応用を研究テーマとして取り上げた。当時、原爆中性子線量評価にはDS86（Dosimetry System 1986）が用いられていたが、このDS86による評価値と残留放射能の測定値との間には、爆心から近距離では計算値が大きく、遠方では測定値が大きいという系統的な相違が認められていた。この問題の解明のために速中性子生成核種 ^{63}Ni の測定が有効と考えられ、この研究がスタートした。

この原爆中性子線量評価のためには、 $^{63}\text{Cu}(n, p)^{63}\text{Ni}$ 反応の核反応断面積が基礎データとして不可欠であるが、その測定値がほとんど報告されていないことがわかり、核研のSFサイクロトロンの中性子場はこの実験のためにはエネルギーが高すぎたので、東北大学高速中性子実験室のダイナミトロンに設置された中性子場を利用して、この反応の励起関数を測定する実験を開始した。この実験ではターゲットとして銅の中空の球殻ターゲットを用いるなど、核反応断面積を中性子エネルギーに対して連続的に得るための工夫をした。得られた励起関数は原爆中性子のエネルギー領域では、JENDL-3.3、ENDF/B-VI、FENDL/A-2.0による計算値と矛盾はなかった。

この研究で用いた原爆で被爆した銅試料は、広島大学から採取された雨樋と原爆ドームの屋根の部分から採取されたもので、特に雨樋試料については約2 kgもの大量の銅からニッケルを抽出するという大変な化学分離の作業が行われたが、どちらの試料に対しても、 ^{63}Ni の β 線スペクトルを明確に検出することができた。この結果は新しい線量評価システムDS02ともよく一致した。

この研究は、放射線管理の現場から生まれたものであり、サイクロトロン解体の際、 ^{60}Co の測定で残留放射能の測定は十分としてそこで終わっていたならば日の目を見なかった研究である。また、この研究は核研時代に開始したが、ここに紹介した成果が得られたのは、私が原子炉実験所へ異動後のことである。

8. マルチトレーサ調製法の開発とその応用

ある体系中の元素の挙動を追跡するために添加する物質のことをトレーサというが、そのうち放射性トレーサは壊変の際に放出する放射線を測定することで感度よく元素の挙動を追跡できることから広く利用されている。従来、放射性トレーサは単独で利用されるケースがほとんどであったが、理研のグループは、リングサイクロロンが新たに設置されたことに対応して重イオン核反法を利用してマルチトレーサの調製法を開発した。マルチトレーサ法とは、核反応により生成した多くの元素の放射性同位体を用いることにより、それらの元素の化学的挙動を同時に追跡できる新しい技術である。この特徴は、同一の実験条件で、多くの元素の化学的挙動について同時に追跡できることにある。

原子炉実験所に着任するにあたって、この技術を原子炉中性子を用いた核分裂反応生成物に応用できないかと考えた。核分裂生成物は、かつて大気圏内核実験が行われていた頃は、死の灰として恐れられていたもので、それを有効利用するための基礎研究と位置付けて研究をスタートさせた。原子炉実験所では、私が利用した多くの加速器施設とは異なって、ウランを利用できることが1つのモチベーションになった。この実験のポイントは、核分裂生成物をどのようにしてターゲットとして用いる UO_2 から迅速に分離して、マルチトレーサ溶液とするかであった。何回か試行錯誤の照射実験の後、ホットラボでの雑談中、思いがけず貴重なヒントを得て、核分裂生成物を捕獲する物質を加えることによりこの課題を解決できた。こうして原子炉照射によるマルチトレーサの調製法を予想より短期間で確立でき、トレーサ溶液をアンプルに封入し、共同利用研究者へ供給するために所外へ搬出することも可能とすることができた。また、このマルチトレーサの中からユーザーの要望に応じて必要なトレーサを抽出するための化学分離法も開発できた。このマルチトレーサを用いた応用研究の今後の進展に期待している。

9. おわりに

私は核研の時も原子炉実験所に移ってからも一貫して業務として放射線管理を担当する研究室に所属してきた。それと同時に、研究面では加速器、原子炉等の全国の共同利用施設をユーザーとして利用してきた。原子炉実験所の放射線取扱主任者に選任されてからのこの10年間は、管理する側と利用する側の両者の経験を生かして、共同利用者に対し実験がやりやすい環境で、しかも管理上も抜かりがないことを念頭に、特に規制上の問題から新しい研究の芽を摘んでしまうことだけはないように、努めてきたつもりである。管理は、ユーザーにとって通常はほとんど気づくことなく、しかし何かトラブルがあった時には適切に対応できることが理想ではないかと考えてきたが、原子炉を有する実験所の主任者としては、至らない点も多々あったのではないかなと思う。皆様のご寛容をお願いします。

振り返ってみると、管理業務を担当しながらでも、やりたい研究を存分に行うことができた幸せな充実した研究生活であったと思う。このような恵まれた環境を与えていただいた皆様に心から感謝いたします。長い間どうも有難うございました。

Over Forty Years as a Radiochemist

Seiichi Shibata

shibata@rri.kyoto-u.ac.jp

トピックス講演

(4) 液体リチウムターゲット加速器 BNCT 照射システム開発の現状と課題

(京大原子炉、助川電気工業¹、東京工業大学²)

○古林 徹、三浦邦明¹、林崎規託²、有富正憲²

1. はじめに

ホウ素中性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy: BNCT)用の中性子源は、発生機構から原子炉、加速器、アイソトープの3種類に大別できる。現在まで研究用原子炉がその時間的な安定性と十分な中性子強度が得られることから用いられてきた^[1]。加速器は多くの長所を持ちながら強度不足のためBNCTに利用できなかったが、その技術の進歩から見直されている^[2]。加速器BNCT照射システムの検討は、1980年代始めから着手した欧米が先行し、日本は1994年の第一回加速器中性子捕捉療法国際会議からである。現在までの世界の主な研究開発計画は、米国(MIT, LBL, BNL, INL)、欧州(バーミンガム大学、トリノ大学)、ロシア、アルゼンチンなどである。

加速器を用いて発生させる中性子のエネルギーは、中性子発生反応形式と入射粒子のエネルギーで決まる。加速器は、BNCT照射システムを実現するために必要な入射粒子の条件を満足させれば、円形か線形か、またRFか静電型かなどの加速器の種類や形式などは問わない。なお、BNCT照射システムの成立条件は、BNCTに必要な強度を有している中性子照射場を実現できることが最低条件になる。社会が受け入れやすい実用的な観点では、BNCT中の患者全身被ばくの低減、作業従事者への被ばく対策、施設周辺への放射線漏洩対策などが求められる。現在までに、実用化を目標にしたプロジェクトは、 ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ 、 ${}^9\text{Be}(p,n){}^9\text{B}$ 、 ${}^9\text{Be}(p,xn){}^9\text{B}$ の3つの中性子発生反応であり、全て固体ターゲットを用いている。

ここでは、医学利用に重要となる、安全性と安定性に基づいた高い信頼性を有する加速器BNCT照射システム開発に係る液体リチウムターゲットの現状と今後の課題を報告する。

2. 加速器BNCT照射システム

中性子発生反応として、発生中性子の収率やそのエネルギースペクトルへの配慮から、当初は ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ 反応(Q値:-1.64MeV、しきい値:1.881MeV)と、 ${}^9\text{Be}(p,n){}^9\text{B}$ 反応(Q値:-1.85MeV、しきい値:2.06MeV)が、現実的なものとして検討されてきた。現在では、上記2つの反応に加えて ${}^9\text{Be}(p,xn){}^9\text{B}$ 、 ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$ 、 $\text{D}(d,n){}^3\text{He}$ 、 $\text{D}(t,n){}^4\text{He}$ 、(X,n)、(e,n)、Ta、Wなどの核破砕、等の反応で発生する中性子でも、BNCTに有効な中性子照射場を設計できる事が示されている。現在までに実用化を目指して取り組まれているプロジェクトの仕様概要を表1に示す。入射陽子エネルギーと必要平均電流値は概ね反比例の関係にあることから、いずれのシステムでも、入射陽子ビームによるターゲットでの発熱は30~60kWになる。固体ターゲットの場合は発熱と放射線損傷への対策が不可欠になっている。

我々は ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ 反応について、以下の2つの利用法が可能であることを示した。

(1) 2.5MeV前後の陽子で発生する中性子を減速して利用する方法(減速利用法)^[3,4]、

(2) 1.9MeV前後の陽子で発生するしきい値近傍反応中性子を直接利用する方法(直接利用法)^[5,6,7,8,9]

特に、 ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ しきい値近傍反応で発生する中性子は、エネルギーが小さく、また前方向に偏って

表1 世界の主な加速器 BNCT 照射システム開発計画仕様一覧

加速器とその条件				中性子発生反応とターゲット						備考
名称	加速方法	電圧 MeV	電流 mA	反応	状態	直径 cm	厚さ mm	冷却方法	利用法	プロジェクト名等
ダイナミトロン	静電	3.0	20	${}^7\text{Li}(p,n)$	固体	10	0.15	水冷	減速	IBA-Methods(日本)**
ダイナミトロン	静電	2.8	4	${}^7\text{Li}(p,n)$	固体	4	0.15	水冷	減速	Birmingham (UK)
タンデム VITA	静電	2.5	10	${}^7\text{Li}(p,n)$	固体	10	0.10	水冷	減速	BINP (Russia)
TESQ	静電	2.5	20	${}^7\text{Li}(p,n)$	固体	10	0.15	水冷	減速	CNEA (Argentine)
RFQ	RF	1.92	20	${}^7\text{Li}(p,n)$	液体	3	1.0	Li	直接	東工大
RFQ	RF	2.5	20	${}^7\text{Li}(p,n)$	固体	10	0.15	水冷	減速	国がん研セーCICS*
FFAG-ERIT	RF	11	70	${}^9\text{Be}(p,n)$	固体	10	0.01	輻射	減速	つくば-NEDO**
RFQ	RF	8	10	${}^9\text{Be}(p,n)$	固体	10	0.5	水冷	減速	つくば-三菱重工*
サイクロトロン	RF	30	1	${}^9\text{Be}(p,xn)$	固体	14	5.5	水冷	減速	京大炉-住友重工*

*：日本で実用化に向けて研究開発が現在進められているプロジェクト。**：中断されているもの

放出される特性があることから、減速体系や中性子コリメータ（絞り込み装置）を不要か簡素化できる、など照射装置を小型化でき、使い勝手を飛躍的に向上させることができる。実用的な観点から直接利用法が可能な中性子発生反応は、 ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ 反応だけである。なお、直接利用法には、照射方向が設定しやすい等の多くの長所がある反面、しきい値近傍で発生する中性子数が入射陽子エネルギーの影響を受けやすいこと、また、ターゲットで発生する γ 線を低減する必要があること等の課題があった。このような背景から、しきい値近傍反応中性子を利用した都市部病院併設型の加速器 BNCT 照射システムの検討を進めてきた^[10,11,12,13,14,15]。一方、減速利用法には、中性子発生数が入射陽子エネルギー変動の影響を受け難く、医学利用で重要な安定性の面の長所がある。従って、加速器 BNCT 照射システムとしては、原子炉 BNCT 照射システムとほぼ近い特性を持ち、照射場の安定性に優れている減速利用法と、使い勝手に優れている直接利用法のそれぞれの長所を生かすために、両方の利用法を実現して提供することを目指している。加速器 BNCT 照射システムの構成の一例を図1に示す。

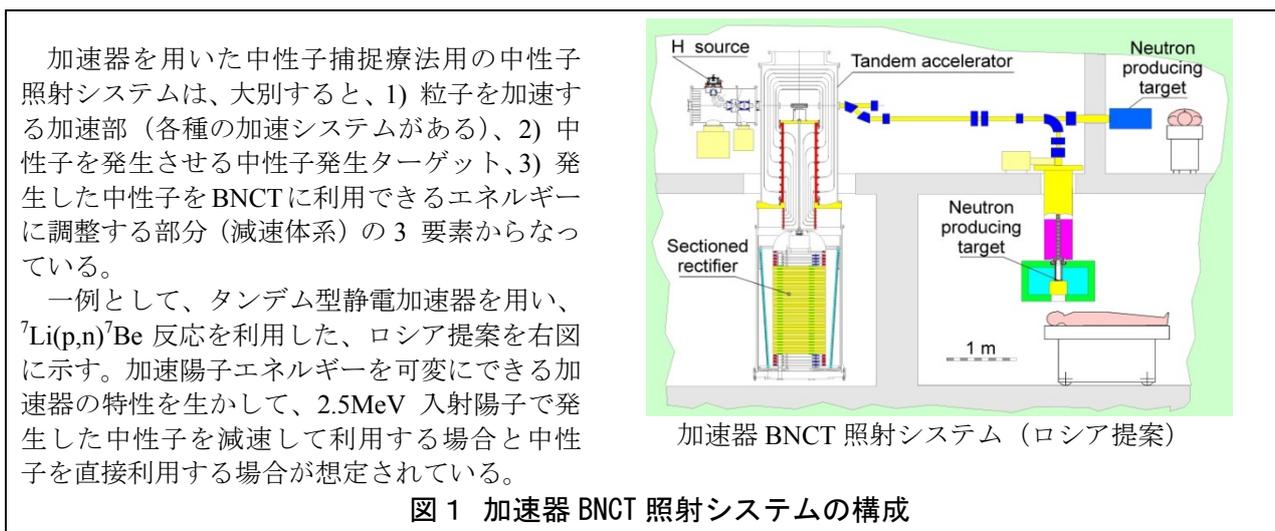


図1 加速器 BNCT 照射システムの構成

ここで、実用的な加速器 BNCT 照射システムの優劣は、システムの安全性・安定性に基づく高い信頼性、また、保守管理の容易さ等の利便性などの総合的な評価によって決まる。それを判断する技術的な

項目は1) 粒子加速部(陽子などの加速方法やビーム輸送方法、加速電圧・電流値) 2) 中性子発生ターゲット部(中性子発生反応、除熱特性、使用可能時間) 3) 中性子エネルギー調整部(減速・反射体系、直接利用システム等)にある。それぞれのシステムの特長の長短が、そのシステムの将来性を決めると言っても過言でない。

3. 液体リチウムターゲット開発の経緯と現状

加速器の中性子発生ターゲットとして固体リチウムの検討が主流であったが、実用化に当たっては主に放射線損傷に起因する不安定性、使用寿命の短さ、除熱性能の劣化が指摘されていた。2006年に開かれた第12回中性子捕捉療法国際学会において、「固体ターゲットの寿命がBNCT利用には短すぎる」ことが、IBA-Methodsプロジェクト検討などから明らかになった。液体リチウムターゲットは、放射線損傷が無く、また被曝対策が不可欠な ${}^7\text{Be}$ の連続除去が可能、など多くの長所を持っているが、主に取り扱い面の課題から敬遠されてきた。これを契機に、 ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ 反応中性子の直接利用法の特性の良さを利用する為にも、医学利用で重要な安定性を持った液体ターゲットの実用化を検討することにした。

加速器BNCT照射システム用の液体リチウム中性子発生ターゲットとして、 10^{-3}Pa 程度の真空中で形成する液幕流(空中に形成)と液膜流(板上に形成)の2種類を検討した。ターゲット寸法は、加速器からの陽子ビームの直径を3cmと仮定して、有効部を幅50mm、長さ50mmに設定し、その厚さは、減速利用法にも直接利用法にも対応できるように2.5MeV陽子の液体ターゲット内の飛程(約0.25mm)以上で可能な限り薄くすることとした。有効部の流速目標は、液体リチウムを沸点(10^{-3}Pa で 344°C)以下にする熱除去の視点から30m/sとした。これらの条件はロシアで実施されたIFMIFプロジェクトの実験検討^[16]を参考に、液体リチウムループを小型する実用的な観点から決定した^[17,18,19]。

IFMIFプロジェクトに習って、まず常温の水を用いて模擬実験^[20]を行い、安定な流動特性が得られたノズルを用いて、液体リチウム(250°C前後)の流動特性実験^[21]を実施した。科研費基盤研究A(H20~23年度: No.20240054)「加速器中性子捕捉療法照射システム用の液体リチウム中性子発生ターゲットの開発」(研究代表者:古林 徹)の検討によって液幕流及び液膜流の形成条件および液体リチウムの取り扱い方法などについて、成立性を見通しを得ることができた。そこで、H22年度NEDO「中性子捕捉療法用病院併設型小型直線加速器の研究開発/液体リチウムターゲットと発生中性子線に関する研究開発」(研究開発責任者:古林 徹)、(研究代表者:林崎規託)で新たな液体リチウムループを製作し、実証試験を行い実用化に目処をつけた(プレス発表http://www.titech.ac.jp/file/press_201202201.pdf)。写真1参照。

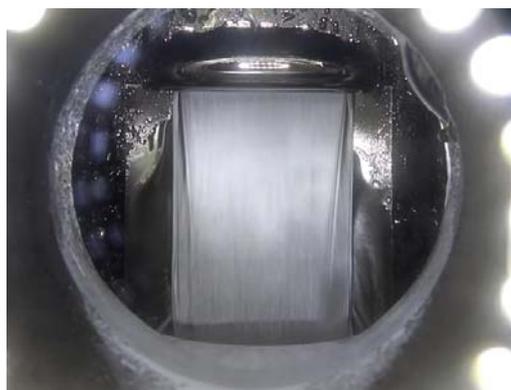


写真 1. 実証試験に成功したリチウム液膜流(220°C, 流速毎秒30m, 雰囲気圧力 10^{-4}Pa): 液膜流は湾曲板の凹面上を、上から下方向に流れ幅45~50mm、長さ50mmの範囲に厚み0.6mmで安定形成されている。

4. BNCT照射システムとBNCTの原理やホウ素化合物との関係

ホウ素中性子捕捉療法の原理と特徴を図2に示す。BNCTでは、ホウ素を含むがん細胞と正常細胞を

中性子捕捉療法(Neutron Capture Therapy:NCT)の原理は、中性子を照射したときに飛程が短く高 LET (Linear Energy Transfer)の重荷電粒子などを発生する同位元素を、あらかじめ治療すべき癌細胞に特異的に取り込ませておき、中性子照射により癌細胞だけを選択的に破壊するものである。現在のところ、化合物として生体に取り込ませやすい ^{10}B が用いられている。これらのことから、ホウ素中性子捕捉療法 (Boron NCT:BNCT) と呼ばれている。また、BNCT の特徴は、 ^{10}B と熱中性子が $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応により発生する α 粒子と ^7Li 核 (生体内での飛程はそれぞれ約 $10\ \mu\text{m}$ と $5\ \mu\text{m}$) により細胞レベルの選択的治療が原理的に可能なことである。

BNCT 治療時の吸収線量分布は、ホウ素濃度およびその分布並びにそこでの熱中性子束分布に左右される。従って、BNCT 用中性子照射システムの設計では、深部に届きにくい熱中性子の cm オーダの空間的な制御性が課題である。

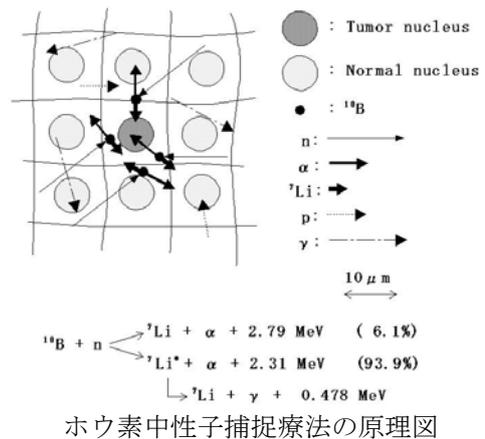
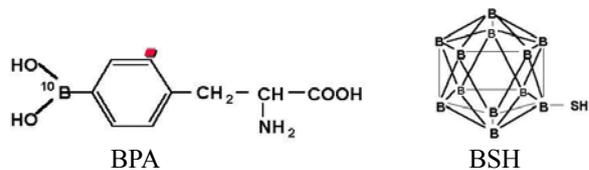


図2 ホウ素中性子捕捉療法の原理と特徴

含む患部に熱中性子を均一に照射することがポイントである。他の放射線療法のように物理的に放射線をがん細胞や腫瘍部に集中して照射する必要は無い。また、効果的な BNCT の実施には、体内のホウ素濃度の時間変化に合わせてタイミング良く中性子照射をする必要がある。現在使われている2種類のホウ素化合物とその時間変化特性を図3に示す。このことから、短時間で起動や停止が可能でしかも使い勝手の良い加速器 BNCT 照射システムの重要性が理解できる。

現在用いられているホウ素化合物は略称を BPA と BSH と呼ばれる2種類である。BNCT の手順は、最初に BNCT の適応症例に該当する条件の判定を ^{18}F -BPA を用いた PET 画像診断法で患部とその周辺のホウ素濃度比を評価して行う^[22,23]。次に BNCT 実施当日は、患者の血中のホウ素濃度を即発 γ 線測定法^[24]で実測し、時間変化を加味して線量評価を行う。なお、ホウ素化合物を静脈から投与した後の BNCT 実施までの待ち時間は、体内への取り込み機序の違いから BPA が約2時間、また BSH は約12時間が目安である。



現在用いられている2種類のホウ素化合物

現在主流になっている BNCT 中に手術を行わない方法では、この2種類の化合物が利用できる。一方、初期の頃の脳腫瘍への BNCT は術中 BNCT (放射線感受性の高い頭皮及び頭蓋骨を中性子照射する直前に手術によって照射野から外して行う方法)であり、脳への取り込み機序と待ち時間の観点から BSH だけが用いられた。術中 BNCT は、深部に大きな線量を投与できるという長所を持つ反面、通常2回の手術(病院での腫瘍摘出手術と、その1~2週間後に中性子照射施設での BNCT のための開頭手術)が必要であり、患者や医師の負担が大きい。最初の手術に引き続いて BNCT が実施できれば、長所を活かすことができる。

図3 BNCT の手順とホウ素化合物

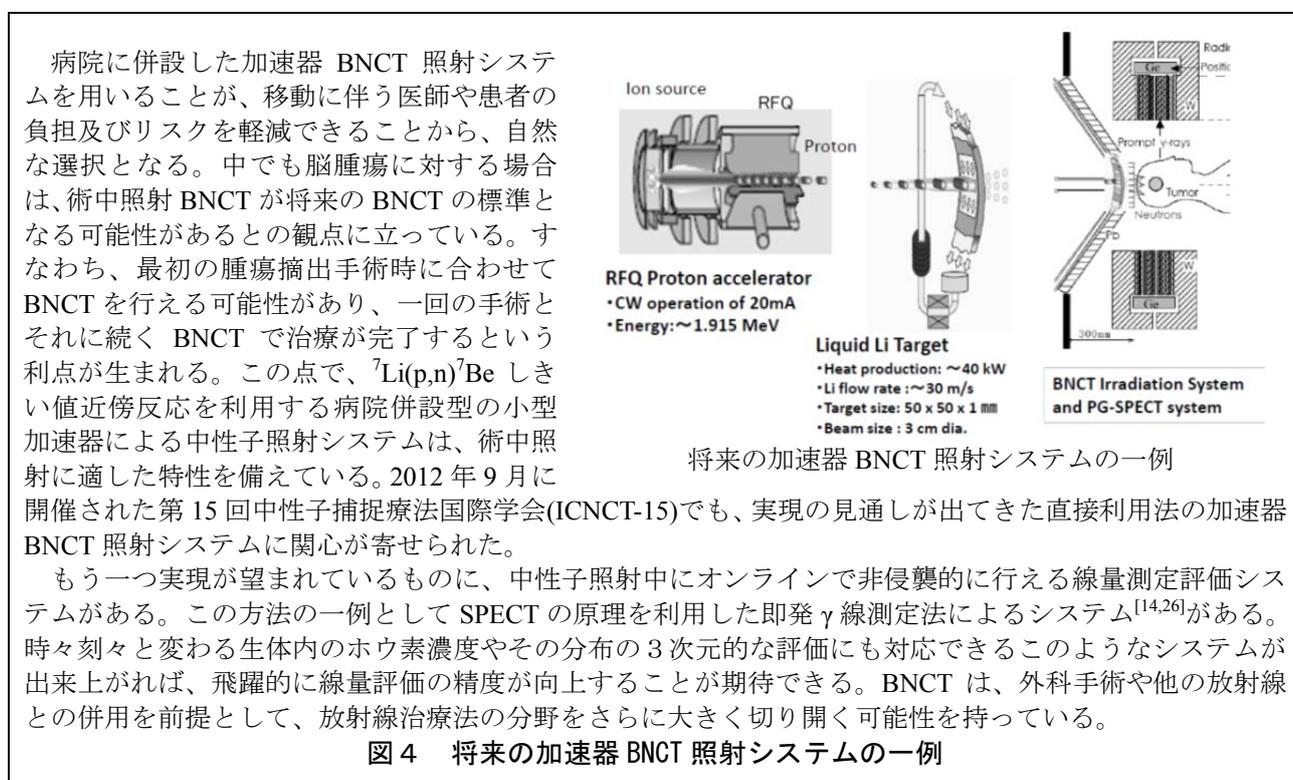
5. 今後の課題と将来の展望など

液体リチウムターゲット加速器 BNCT 照射システムの実用化までの主な課題は以下の2つである。

- ① 液体リチウムターゲット: BNCT 利用に必要な 20mA 程度の陽子ビーム照射時における、安全性、安定性、システムとしての使用寿命、等を実用的な条件で実験的に確認すること、
- ② RFQ 加速器^[25]: 液体リチウムターゲットと結合した状態において、平均電流 20mA の陽子ビームを安定して供給できることを、実機を製作して確認すること。

現在、加速器 BNCT 照射システムの研究開発は、実用化に向けての最終段階にあるが^[27]、その焦点は BNCT 照射性能を確保した上で、BNCT 中の患者全身被ばくの低減、作業従事者への被ばく対策、施設周辺への放射線漏洩対策などにあると言っても過言でない。当面原子炉中性子を利用して中性子捕捉療法を実施せざるを得ない状況であるが、原子炉もいつまで利用できるか定かでないだけに速やかに加速器システムに移行するのが自然である。なお、技術の世界では、最後は良いものしか残れないという厳然としたルールが存在している。従って、実用レベルに達したシステムの完成後も将来的に長く使用されるためのシステム開発が必要である。その判断基準は、安全性と安定性に基づいた高い信頼性、故障時への対応も含めた保守管理の容易さ等を強く意識した、経済的で使い勝手の良い、社会が受け入れやすい実用機の提供であることは明白である。

我々が想定している将来の加速器 BNCT 照射システムの一例を図 4 に示す。液体リチウムターゲットと直接利用法の組合せは、安定していつでも利用できる小型の加速器 BNCT 照射システムを都市部に実現できる可能性があることから、魅力的な選択肢になり得るものといえる。



【謝 辞】

本研究は、科研費基盤研究 B (H17~19 年度 : No.17300172) 「小型陽子加速器で発生する中性子を直接利用する中性子捕捉療法用照射場の開発」と科研費基盤研究 A (H20~23 年度 : No.20240054) 「加速器中性子捕捉療法照射システム用の液体リチウム中性子発生ターゲットの開発」で得られた結果を基に、H22 年度 NEDO 「がん細胞選択的な非侵襲治療機器の基盤技術開発／中性子捕捉療法用病院併設型小型直線加速器の研究開発／液体リチウムターゲットと発生中性子線に関する研究開発」P10030 を受けて実施した。関係した方々に心より感謝の意を表します。

【参考文献】

- [1] T.Kobayashi, et al., "The Remodeling and Basic Characteristics of the Heavy Water Neutron Irradiation Facility of the Kyoto University Reactor Mainly for Neutron Capture Therapy", *Nuclear Technology*, **131** (2000) 354-378.
- [2] T.E.Blue and J.C.Yanch, "Accelerator-based epithermal neutron sources for boron neutron capture therapy of brain tumors." *Journal of Neuro-Oncology* **62** (2003) 19-31.
- [3] K.Tanaka, T.Kobayashi, et al., "Dose Distributions in a Human Head Phantom for Neutron Capture Therapy using Moderated Neutrons from the 2.5 MeV Proton- ^7Li Reaction or from Fission of ^{235}U ", *Phys. Med. Biol.*, **46** (2001) 2681-2695.
- [4] K.Tanaka, T.Kobayashi, G.Bengua, et al., "Characterization of Moderator Assembly Dimension for Accelerator BNCT of Brain Tumors using $^7\text{Li}(p,n)$ Neutrons at Proton Energy of 2.5MeV", *Medical Physics* **33**, (2006) 1688-1694.
- [5] K.Tanaka, T.Kobayashi, et al., "Irradiation characteristics of BNCT using near-threshold $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ direct neutrons: application to intra-operative BNCT for malignant brain tumors" *Phys. Med. Biol.*, **47** (2002) 3011-3032.
- [7] G.Bengua, T.Kobayashi, K.Tanaka and Y.Nakagawa, "Evaluation of the Characteristics of Boron-Dose Enhancer (BDE) Materials for BNCT using Near Threshold $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ Direct Neutrons", *Phys. Med. Biol.*, **49**[5] (2004) 819-831.
- [8] G.Bengua, T.Kobayashi, K.Tanaka, et al., TPD-based evaluation of near threshold mono-energetic proton energies for the $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ production of neutrons for BNCT, *Physics in Medicine and Biology* **51**, (2006) 4095-4109.
- [9] T.Kobayashi, G.Bengua, K.Tanaka and Y.Nakagawa, "Variations in lithium Target Thickness and Proton Energy Stability for the Near-threshold $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ Accelerator-based BNCT", *Phys. Med. Biol.*, **52**, (2007) 645-658.
- [10] T. Kobayashi, et al., "Small Accelerators for the Next Generation of BNCT Irradiation Systems," *Transaction of Fusion Science and Technology*, Vol. 47 (2005) pp.201-204.
- [11] G.Bengua, T.Kobayashi, K.Tanaka, et al., "Beam shaping assembly with thick liquid lithium target for neutron production in BNCT", *Neutron Capture Therapy ENEA*, ENEA (2008) 454-457.
- [12] T.Kobayashi, G.Bengua, K.Tanaka, "Neutrons for BNCT from the Near Threshold $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ on a Thick Li-target", *Neutron Capture Therapy ENEA*, ENEA (2008) 478-481.
- [13] T.Kobayashi, G.Bengua, et al., "Development of a BNCT Irradiation System using $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ Near Threshold Neutrons", *New Challenges in Neutron Capture Therapy 2010*, Buenos Aires (2010) 515-518. ISBN: 978-987-1323-19-7.
- [14] T.Kobayashi, G.Bengua, N.Hayashizaki, et al., "A novel BNCT Irradiation System with an On-line Monitor using $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ Near Threshold Neutrons", *Radiation Measurements* **46** (2011) 2000-2002.
- [15] T.Kobayashi, K.Tanaka, G.Bengua, N.Hayashizaki, et al., "Development of Liquid Lithium Target of $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ Reactions for Accelerator Based BNCT Irradiation System", *IFMBE Proceedings* **39** (2012) pp. 1907-1910.
- [16] N.Loginov, et al., 2009, "Experimental investigation of the IFMIF target mock-up" *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 pp. 958-962.
- [17] J.N.Nolen, et al., 2005, "A High Power Beam-on-target Test of Liquid Lithium Target for RIA," ANL-05/22 Argonne National Laboratory.
- [18] C.B.Reed, et al., 2007, "Engineering and Safety Issues of Lithium Targets and Film Strippers," The 3rd High-Power Targetry Workshop, Sep. 10-14, 2007, Bad Zurzach, Switzerland.
- [19] Y.Momozaki, et al., 2007, "Thermal Design Analysis for Liquid Metal Windowless Targets," 3rd High-Power Targetry Workshop, Sep. 10-14, 2007, Bad Zurzach, Switzerland.
- [20] M.Takahashi, T.Kobayashi, et al., 2010, "Study on Liquid Lithium Target System for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT)" *Proc. of The 18th Int. Conf. on Nucl. Eng. (ICONE18)*, May 17-21, 2010, Xi'an, China, ICONE18-29516.
- [21] M.Takahashi, T.Kobayashi, et al., 2011, " Study on High Speed Lithium Jet for Neutron Source of Boron Neutron Capture Therapy (BNCT)" *ICONE19-43192. Journal of Power and Energy Systems* Vol. 6 No. 2 (2012) 324-338.
- [22] Y.Imahori, S.Ueda, T.Kobayashi, et al., "Positron Emission Tomography-Based Boron Neutron Capture Therapy using Boronophenylealanine for High-Grade Gliomas: Part II", *Clinical Cancer Research*, Vol. **4** (1998) 1833-1841.
- [23] Y.Imahori, S.Ueda, T.Kobayashi, et al., "Positron Emission Tomography-Based Boron Neutron Capture Therapy using Boronophenylealanine for High - Grade Gliomas: Part I", *Clinical Cancer Research*, Vol. **4** (1998) 1825-1832.
- [24] T.Kobayashi and K.Kanda, "Microanalysis System of ppm-order ^{10}B Concentration in Tissue for Neutron Capture Therapy by Prompt Gamma-Ray Spectrometry", *Nucl. Instr. Meth.*, **204** (1983) 525-531.
- [25] N.Hayashizaki, T.Ishibashi, et al., "Multi-beam RFQ linac structure for heavy ion fusion" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **606** (2009)107-110.
- [26] T.Kobayashi, Y.Sakurai and M.Ishikawa, "A Noninvasive Dose Estimation System for Clinical BNCT Based on PG-SPECT -- Conceptual Study and Fundamental Experiments Using HPGe and CdTe Semiconductor Detectors", *Medical Physics*, **27** (9), (2000) 2124-2132.
- [27] H.Tanaka, Y.Sakurai et al., "Characteristics Comparison between a Cyclotron-based Neutron Source and KUR-HWNIF for Boron Neutron Capture Therapy" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267** (2009) 1970-1977

Development of Liquid Lithium Target for Neutron Capture Therapy Using Accelerator
Tooru Kobayashi, Kuniaki Miura, Noriyosu Hayashizaki and Masanori Aritomi
kobato@rri.kyoto-u.ac.jp

特別講演

(S4) 新たなる高みに立ったホウ素中性子捕捉療法 (BNCT)
- 30 年余の研究で学びしこと、伝えたいこと -

(京大原子炉・附属粒子線腫瘍学研究センター) 小野公二

1. はじめに

私は 1991 年 11 月 1 日に教授として医学部から異動した。当時の原子炉実験所は学内外の厳しい評価に直面しており、原子炉実験所のあり方検討の委員会では廃止も含めた侃々諤々の議論がなされていた。他分野の人事は委員会の議論の推移を見守ってのこととし、私の場合は、1990 年に再開した臨床 BNCT の継続を迫られての久しぶりの教授人事であつたと聞いている。着任時、私より年長で最も若い教授は藤田薫頭教授で、10 歳年長であつた。その後、従前から実験所に在籍の方々や新たに着任の教員の方々の非常な努力で、設立後最大の危機を脱し今日に到っている。実験所を取り巻く地元の状況も当時と現在では大きく異なっており、往時を振り返ると隔世の感がある。この特別講演は BNCT を焦点にした講演ではあるが、顧みるに医学部時代の問題意識や研究で培った手法が原子炉実験所での BNCT の基礎研究で随分と活かされている。そこで、その時代の研究から話を始めることとする。

2. 低酸素増感剤の研究

私が放射線医学の研鑽を始めた 1970 年代の前半は、X線束を癌病巣に確実に集中しつつ周辺正常組織の被曝線量を大幅に低減できる日常的な技術は未確立であつた。その為、治療成績の向上には、生物学的 (放射線) 癌の特徴 (低酸素、低 PH など) を利用して癌への選択的効果を増強することに大きな期待が掛けられていた。大きく二つの流れがあつた。一つは高 LET 放射線の速中性子線を用いて癌のみ存在する X線抵抗性の低酸素細胞をも強力に破壊する試みであつた。唯これには加速器 (サイクロトロン) が必要なことから、もっと簡単で一般の病院へも普及可能な手法として推進されたのが低酸素細胞増感剤とハイパーサーミアの研究開発であつた。これらは菅原先生、阿部光幸先生の基礎と臨床の二人のリーダーによって推進され、菅原先生の言葉によれば「貧乏人のサイクロトロンを開発する」と云う放射線腫瘍学における「京都学派」(私はそう呼びたいし、呼んでも良いと思っている) の一大プロジェクトであつた。私は低酸素細胞増感剤の研究を担当した。研究の始めは非常勤医員の頃だつたと思うので卒後 3 年目である。その後、故小野山靖人先生と一緒に京大から川崎医科大学へ赴任し、そこで研究を続けた。その時の研究の一部を紹介する。低酸素細胞の増感には酸素の直接吸入が効果的と思えるが、酸素は血管から漏出・浸透していく途中で癌細胞に消費され、必ずしも低酸素癌細胞まで届かない。そこで考案されたのが酸素同様の親電子性を有するニトロイミダゾール化合物、Misonidazole、である。研究に用いた癌は C3H/He マウスに自然発生の乳癌で、病理組織学的に典型的な腫瘍索構造を呈し、正酸素圧、低酸素圧、そして無酸素・壊死の領域が分かり易い実験腫瘍である。照射の 12 時間後の病理組織では、血管に近い正酸素圧領域で変成細胞の割合が高く、血管-細胞間の距離の増大に応じてその割合が低減していく様子が明瞭に分かる。そして低酸素細胞増感剤の併用によって、この低減が明確に緩和され、増感剤の効果が示された。この細胞変成は後で考えると apoptosis であつた。当時は放射線細胞死で apoptosis の概念が提唱されて日が浅く、承知していなかった (私のみならず殆どの者

が知らなかった)。従って、このデータは放射線が誘導する apoptosis が酸素圧依存であること、低酸素細胞増感剤によって apoptosis が増強されることを明瞭に示したことになる。1990 代の後半に思い出して文献を渉猟したが、斯うした所見に該当する論文は外に遭遇しなかった。この系による手法は、放射線と抗腫瘍剤、分子標的薬剤などの併用効果が低酸素や放射線感受性の不均一にどう影響するか、更には BNCT での薬剤分布の不均一に由来する効果の不均一を検出したり、その対策を研究したりする上で有用な手法になると今は思っている。

この頃は週 3 回の外来診療と病棟での担当患者の診療を行いつつの実験研究であり、夜の 7 時～8 時頃から準備を始めて、実験が深更に及ぶこと頻であった。低血糖で頭がフラフラした経験が幾度もあった。実験動物の飼育はもとより、照射実験のため、ベータートロンやリニアックを自ら操作した(担当の放射線技師が信頼してよくぞ許してくれた、と今は思っている)。診療用の放射線治療装置で実験動物を照射すること等、現在では考えられないが四半世紀以上前は許されていた。関連病院の外来診療に出かける日の朝、患者さんの治療開始前にリニアックを操作して数十匹のマウスに照射を行ったこともしばしばあった。これは流石に自分でも遣り過ぎだったと思っている。

この時代には、低酸素細胞増感剤の効果と細胞や組織のチオール量の関係などの研究も精力的に行った。それは 1984 年～1986 年のカリフォルニア大学サンフランシスコ校での抗癌剤の効果とチオール量の関係の研究へと続いていくのだが、振り返ると実に多様な評価法を修得した。腫瘍の反応評価では TCD50 Assay、TGD50 assay、Lung Colony Assay、正常組織の反応評価では Spleen Colony Assay、肋骨断面の骨髓病理像による血液幹細胞の生存率 Assay、腸管の Crypt Cell Assay、放射線口腔死、皮膚反応のスコア評価法等々である。これ等は誰かに「手を取り足を取り」されて修得したものではない。必要に直面して多くは論文で読んで、兎に角、試したのである。古典的な手法であるが、今以てこれだけの手法を修得、使いこなした者は教室にいないのでは無いかと思っている。

3. カリフォルニア大学 SF 校、エッセン大学の時代

1984 年～1986 年を、カリフォルニア大学 SF 校・放射線腫瘍学教室の基礎研究室とエッセン大学・医学放射線生物学研究所で研究員として過ごした。1980 年代に入って癌の X 線抵抗性に関し、伝統的な低酸素細胞の外に癌細胞の中には潜在致死損傷の回復能の大きい細胞集団が在り、これこそが X 線抵抗性の主因であるとの知見が出された。この潜在致死損傷の回復阻害剤が研究の焦点となり、1982 年から放射線基礎医学教室の者が前任者として SF 校で研究していた。それを私が引き継ぐことになった。研究室の Director の W. C. Dewey 教授は米国放射線科学会で最大の放射線生物学研究グループを率いていた。彼の祖父(曾祖父?)は南北戦争にも参戦し、1898 年の米西戦争において米国海軍がマニラ湾のスペイン艦隊に完勝した時のアジア方面戦隊司令官で海軍の英雄である George Dewey 提督その人である。SF のユニオンスクエアの尖塔の記念碑は Dewey 提督を記念して海軍が建てたものである。第二次大戦後にトルーマンの二期目の選挙で共和党の大統領候補となった Thomas Dewey は W. C. Dewey 教授の又従兄弟である。日本で例えれば、東郷平八郎の一族の様な方であったが、親切で親日的でもあり非常に大切にしてくれて貰い楽しい在米生活を送ることが出来た。唯、研究では前任者の結果の再現がならず、Dewey 教授も前任者の結果に疑問を抱いた様で、8 ヶ月後くらいに研究テーマを変更し、日本での抗癌剤の効果とチオールの関係に関する研究を深化させることになった。幸い、JNCI、Br. J. Cancer、Int. J. Radiat. Oncology Biology & Physics 等に論文を出す研究結果を得た。唯、前課題の研究が思うに任せない時期に、阿部先生にその

ことを手紙で伝えると、「研究は帰国してからも出来るのだから、“Methodik”を確り修得して帰りなさい」と云うことであった。とは云うものの、培養細胞での colony assay や in vivo-in vitro assay 等は既に使っていた手法であり、さて、何を修得すべきか思案した。その時、最初の課題に関係して一つのアイデアが浮かんだ。潜在致死損傷の回復の研究では、この回復が効果的に生じる plateau phase の培養細胞を使う。固形腫瘍では plateau phase culture で疑似できる増殖停止の静止期細胞が大半を占めている故でもある。そこで、この静止期細胞の放射線照射に対する反応を直接に検出する手法が考案できないかと考えた。BUdR の連続投与後に細胞を免疫染色すれば固形腫瘍内の増殖期細胞を特定できる。それは逆に静止期の細胞が同定できることを意味する。細胞毎の放射線損傷を簡便に検出する「小核試験」の存在は既に知っていた。そこで二つを結合すれば静止期細胞の反応を検出できると考えた。アイデアは完璧だと思った。この手法を帰国までに確立したいと思った。「小核試験」による研究がエッセン大学の C. Streffer 教授の研究所でなされていることを知っていた。阿部先生に「小核試験」の修得のため、教授の研究所に滞在したいので頼んで欲しいとお願いした。教授は幾度も来日しており、既に相知る間柄ではあったが、何よりも阿部先生の在独時代からの永年の親友であったので先生を介してお願いした訳である。帰国日程の関係でドイツ滞在の期間は3ヶ月と限られていた。「小核試験」は直ぐに修得できたが、問題の静止期細胞の同定は発注した抗 BUdR 抗体がどう云う訳か滞在中に終に届かなかった。手法の一部を修得して帰国することとなった。

4. 「小核試験」を主軸にした新手法の開発

未完のアイデアを完成させるべく勇んで帰国したのだが、帰国すると日常の臨床で兎に角忙しい。完成に向けた実験をする余裕の無いまま過ごしている間に、ドイツで得た手法の精度に問題の在ることが分かった。小核は照射後に細胞分裂を経て出現する。従って頻度は照射後に1回分裂した細胞の割合に影響される。一定時間後に評価すると、分裂細胞の割合は線量依存でもあるし、細胞本来の周期の長短も影響する。解決法を思案していた時、ウィーン大学の放射線腫瘍学教室から私のグループへ勉強と共同研究とで来ていたウィーン大学助手の Bandl 君がほんの少し前に雑誌に発表された興味深い論文を探し出してきた。それは、細胞質の分裂は完全に阻害するが核の分裂を阻害しない Cytochalasin B を加えると、分裂期を経過した細胞は悉く2核の細胞として同定できると云う報告であった。これで問題が解決し、Colony 形成能と小核頻度との極めて正確な関係が求まった。Colony 形成能で求めた線量・生存率関係が LQ モデルで表現できる細胞では、線量・小核頻度関係も LQ モデルで表現でき、お互いの α/β 値は能く一致することが分かったのである。更に、小核を持たない2核細胞の割合は指数表示で線量に対し直線的に減少することも分かった。その時の直感で、線量・小核頻度関係の α 値と、同時に Colony 形成法で求めた線量・生存率関係の α 値を比較すると、小数点以下2桁まで見事に一致したのである。この一致には驚愕したが、数度の繰り返し実験でも同様の結果であった。後年、これは BNCT の様な高 LET 放射線治療の効果を解析する上で、特に効果の不均一の解析で有用性を示すこととなった。さて、閑話休題、未完の手法を完成させるべく共同研究者の出現を待っていた。すると1987年に増永慎一郎先生（現、准教授）が関連病院から大学院生として帰学した。数ヶ月を経た頃だったと思うが、「研究のテーマは決まったのか？」と尋ねると「未だ、決まっていません」とのことであった。そこで阿部先生にプロジェクトの話を

すると、「増永君がOKするのであれば、そうしなさい」となった。増永先生に「アイデアは完璧だ、必ず出来る」「今まで推測の域を出なかった現象を解析できる」「未だ世界の誰もやっていない」「論文が山のように作れるぞ」と云いながらプロジェクトを説明した。放射線診断学が中心の臨床を行っていた医師に直ぐに理解できたとは思われないが、旬日を経ずして、「考えていると興奮して昨夜はよく眠れませんでした」と云うに及んでプロジェクトは完成を目指して動き出したのである。期待に違わず能く実験し、大学院の終わりにはこのテーマで主論文が完成し米国の放射線科学会誌 (Radiation Research) に掲載された。これによって、放射線、抗癌剤、温熱処理等の DNA 損傷を惹起する処置に対する静止期細胞集団の感受性やその細胞集団の放射線損傷からの回復、さらには低酸素細胞集団との関係等が系統的に解析できた。亦、後年、この細胞集団と転移能についての解析にも役立った。当然のことながら、BNCT の基礎研究では大いに役立つこととなった。

5. 原子炉実験所での研究

原子炉実験所へは上野陽里先生の後任教授として異動した。当時の所長は西原英晃教授である。実は、先生は香川県立丸亀高校の先輩であったのだが、教授に選任されるまで知らなかった。発令日が米国の放射線腫瘍学会 (ASTRO) 参加による海外出張と重なっており、帰ってから辞令の交付を受けたのだが、「教授発令の日になかった奴はおまえが初めてだ」と今は亡き某教授に嫌みを云われたのを能く覚えている。当時は文部大臣辞令による発令であった（その数年後には総長辞令に変わった）。有り難い辞令なのだが小さな紙切れ一枚で、何時の間にか紛失してしまい、今は手元にない。

実験所での臨床研究は武蔵工大（現東京都市大学）炉の運転不能事態によって 1990 年に再開された。再開前の神戸大学三島教授の悪性黒色腫に対する世界最初の BNCT 臨床研究の準備から研究に関わっていたが、丁度、ASTRO へのお出張中に後に共同研究者となる京都府立医大学脳神経外科の上田聖教授から BNCT 研究に関して相談したい旨の連絡があり、帰国後、お尋ねした。そこでは BPA による脳腫瘍の BNCT と治療計画に当たっての ^{18}F -BPA PET の利用等を相談した。これは 2 年余の後の 1994 年 2 月、世界最初の BPA による悪性脳腫瘍の BNCT として結実した。唯、当時、実験所では BNCT 研究が必ずしも歓迎されていた訳ではなかった。炉の停止と再起動を要する BNCT は連続したビーム利用が必要な研究者には不都合だったからである。欧米は既に熱外中性子利用の直前で、脳腫瘍 BNCT で照射時に開頭手術が不可避な熱中性子に特化した重水設備は世界の趨勢に遅れた設備でもあり、熱外中性子と連続運転中の臨床利用を可能とする改造が待望されていた。その時、困難と知りつつも文部省にお願いしていた改造費が、1995 年度の補正予算で充当された。その時の感激は今なお記憶に鮮明である。改造なくしてその後の発展は無かった。しかし、改造設備の性能は目標の 1/3 に止まり、その後、ガンマ線の増加を容認して調整を指示、何とか 2/3 まで上昇させた。性能が目標に届いていたなら、4~5 年は早く研究が進んでいたであろう。反面、弱点克服の努力から今に生きる種々のアイデア・技術も生まれた。腫瘍のホウ素濃度の上昇をも意図した集積機序の異なる二種のホウ素薬剤の併用（この研究には我々が開発した静止期細胞の選択的反応評価法が有用であった）、中性子分布を改善する術後死腔髄液の非侵襲的空気置換（小野提案、宮武教授、櫻井准教授が共同）や照射野中央部の遮蔽（小野提案、櫻井准教授が共同）、不破信和・愛知県立がんセンター部長（現、兵庫県立粒子線医療センター院長）を共同研究者に引き入れての頭頸部癌に

対する IVR による選択的ホウ素薬剤動注や、肝細胞の BNCT 損傷の小核試験による研究を応用し鈴木実先生（現、准教授）が開発を主導したホウ素薬剤の肝腫瘍への選択的閉じ込め等、がそれである。

2001 年 12 月に阪大歯・口腔外科の加藤逸郎先生と共同で行った再発耳下腺癌の BNCT の成功は研究に大きな飛躍をもたらした。適否審査の症例申請を躊躇する程の巨大腫瘍で、顔面皮膚が広く破壊されていたが、幸いにも「先ず目標量の 50%を照射、安全性と効果を確認した後に、残りの 50%を照射のこと」の条件付で許可された。理論に違わず、軽度皮膚反応の外に有害事象なく腫瘍は略完全に縮退した。再発頭頸部癌に対する世界初の BNCT の成功である。翌年の国際学会における本症例の発表は欧州における頭頸部癌 BNCT 開始の契機ともなり、KUR でも刺激されたように様々な癌の BNCT 件数が急増、2005 年度には 86 件に達した。悪性髄膜腫（大阪医大・宮武教授の主導、小野共同）、多発肝臓癌（小野、鈴木実准教授の主導）、悪性胸膜中皮腫（小野主導、川崎医大・平塚教授、兵庫医大・中野教授、近畿大・中川教授、大阪大・奥村教授、国立尼崎病院・遠藤部長、鈴木実准教授等の共同）、肺癌、直腸癌局所再発、乳癌局所再発、四肢肉腫等の BNCT 臨床研究が参画グループとの共同で広く実施された。また、木梨准教授によるリンパ球の小核試験を用いた研究によって、BNCT の全身被曝影響は通常の X 線治療より小さいことも分かった。

斯かる研究の進展を予期し、加速器中性子源の開発プロジェクトを着任後間のない医学物理学分野の丸橋晃教授と共に本格的に開始したのは 2003 年であった。途中で想定外の困難にも遭遇したが、住友重機械工業との共同開発になる加速器中性子照射システムは医学物理学分野・田中浩基助教の大いなる貢献も在って完成、2008 年末に実験所に設置された。陽子電流の漸増試験を経て 2009 年夏にはビームの物理特性試験とステラファーマとの共同による生物特性試験が粒子線腫瘍学研究センターと医学物理分野の力を結集して実施された。これら結果に基づき 2012 年春には再発悪性神経膠腫を対象とする治験申請が行われ、2012 年 10 月に治験開始、11 月 14 日に世界最初の症例の加速器 BNCT が行われた。BNCT は癌種毎の治験を必要とし、広い適応承認には長い年月を要する。今後、再発頭頸部癌、悪性胸膜中皮腫などの肺癌の治験に向けた準備も進めねばならない。世界の研究者が注視する治験の成否は BNCT の将来に重大なる影響を与える。我々は尚一層、奮励努力しなければならない。

顧みるに、原子炉実験所での BNCT 研究の発展に寄与した第 1 の要素は、研究用の中性子源（原子炉）の存在である。大学などの研究者に広く門戸を開いた利便性の高い全国共同利用の設備無くして今日の発展は無かった。第 2 は、BNCT 研究に責任を負う研究センター、研究分野の存在である。附言すれば、BNCT 研究の全体を博観できる放射線腫瘍学と医学物理学の専門家を集め、彼らに研究の責任を委ねたことである。それにより放射線科、脳外科、耳鼻咽喉科、皮膚科、外科等々の臨床医から、生物学者、医学物理学者、化学者等に到る多くの関連研究者を糾合できた。第 3 は、特に 2000 年以降、BNCT 研究が所内各部門・分野の研究者、技術職員、事務職員の方々の広い支持を得て、強力な支援を頂いたことである。第 4 は、地元住民と自治体、特に熊取町や大阪府の方々の強い支援である。そして第 5 には共同研究企業の住友重機械工業の加速器システム開発の努力、およびホウ素 10 を高純度に濃縮できる今や世界唯一の在阪企業ステラケミファ（ファーマ）が切畑光統・大阪府大教授の指導を受けてホウ素化合物の大量合成に努力したことが挙げられる。

我々は研究炉に加え、臨床専用の新たな中性子源を実現した。上記の 5 要素が維持される限り、我が国の、そして、亦、世界に冠たる BNCT 研究のセンターとしての原子炉実験所の地位が揺らぐ

ことは無いと確信している。

今、新たな高みに立った BNCT 研究であるが、原子炉実験所でなければ此処に到ることはできなかったと考えている。それを可能にしたのは実験所の二重の意味で高度に学際的研究所である特徴による。所内の各研究分野を本部キャンパスのマップ上に展開すると、理学部・農学部のある北部から医学生命系学部のある近衛南部までの理系全学部と重なる。そして、その各分野が所外の研究者と学際的に繋がっているのである。斯う書きながら、1903年に刊行された岡倉天心「東洋の理想」の一章が、ふと、思い浮かんだ。大唐の都の長安で、中華の人、印度から来た人、そして日本からの人が出会い、異文化が融合し新たな文化が創成される感動的な話である。天心は日本に今に伝わる民話として紹介しているが、高校の同級生で国文学の教授をしている友人に調べて貰った処、調査の範囲ではその民話を見つけることはできなかった。過去一世紀の間に消滅したのか？ いや、ひょっとすると、天心の創作では？と、今は少し疑っている。何れにせよ、大唐の都の長安がそうであったように、実験所は異分野の研究が融合し新たな研究が生まれる処であって欲しいし、実験所の特に若い研究者の方々にはそうした意思を強く持って研究を進めて欲しい。これが伝えたいことの一つである。

今、実験所は BNCT 研究で新たな歴史の創造者となった。そこで、一つの興味深い話を紹介しておこう。いつ聞いたのかは、もう忘れてしまった話である。それを私に話した先生も誰から聞いたか記憶があやふやであった。その話というのは、さる学会で、某有名大学の教授が放射線研究（？、私に話してくれた先生が放射線の研究者であったので、私がおの様に思い込んでいるのかも知れない）の歴史について講演した時、それを聴いていた二人の碩学の遣り取りである。一人の碩学が云った「彼が歴史の講演、何時も素晴らしきかな！」。すると別の碩学曰く「**歴史を語る者、語られる者に如かず**」と。しばし黙したる後、彼の碩学が反論した「彼の司馬遷は歴史を記して、名を残せり。此は如何」 碩学、答えて曰く「史記は体系的史書の始めなり。司馬遷、その創始者の故をもって、歴史に名を残せり」と。「歴史を語る側ではなく、歴史で語られる名誉ある側に立ちたい」とは誰しもが思うであろう。特に若い研究者の諸君はこの意欲を持って研究に勤しんで欲しいと強く思っている。これが伝えたいことの一つ目である。

いよいよ退任の日まで残り 2 ヶ月となった。所内外の多くの方々に助けられて無事、任期を全うできる処に漕ぎ着けた。原子炉実験所の大いなる発展を祈念しつつ、皆に深い感謝の意を表す。

Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) at a New Stage

Koji Ono

onokoji@rri.kyoto-u.ac.jp

第 47 回京都大学原子炉実験所学術講演会プログラム

1 月 29 日(火) 13:00～18:30

開会の挨拶 (13:00～13:05) 所長 森山裕丈

新人講演

- 1) 13:05～13:35 座長 三澤毅
中性子検出器の開発と応用
原子力基礎工学研究部門 (核変換システム工学研究分野)
八木貴宏

プロジェクト研究成果講演

- PJ1) 13:35～14:15 座長 森一広
材料の組織変化に及ぼす高エネルギー粒子線の照射効果
原子力基礎工学研究部門 (照射材料工学研究分野)
徐虬

特別講演

- S1) 14:15～15:05 座長 徐虬
高エネルギー中性子による FCC 金属のカスケード損傷
原子力基礎工学研究部門 (照射材料工学研究分野)
義家敏正

————— (休 憩) 15:05～15:20 —————

新人講演

- 2) 15:20～15:50 座長 福永俊晴
金属材料研究に向けた KUR-SANS の整備
粒子線基礎物性研究部門 (粒子線物性学研究分野)
大場洋次郎

トピックス講演

- 1) 15:50～16:30 座長 高宮幸一
有機シンチレーション物質の開発と国際動向
原子力基礎工学研究部門 (放射線安全管理工学研究分野)
中村秀仁

一般講演(ポスター発表) (16:30~18:30)

- P1) J-PARC BL06 用中性子スピネコー分光器群(VIN ROSE)建設の現状
○日野正裕、北口雅暁、川端祐司 (京大炉)、小田達郎 (京大工)、山田悟史、瀬戸秀紀 (高エネ機構)
- P2) 電子線加速器 (LINAC) を用いた生物影響研究用の中性子照射場の開発
○徳永直也 (京大院農)、高橋千太郎、八島浩、堀順一 (京大炉)
- P3) KUR の微調整棒に対する粗調整棒による制御棒干渉効果の測定
○佐野忠史、藤原靖幸、張儉、高橋佳之、中森輝、山本俊弘、中島健 (京大炉)
- P4) 中性子イメージングを用いたセメント硬化体中の水分測定
○沼尾達弥、舟川勲 (茨大工)、手島直之 (茨大工)、川端祐司、齊藤泰司 (京大炉)、山形豊、広田克也、森田晋也 (理研)、井上貴博、鈴木雅人 (産総研)
- P5) 加速器駆動未臨界システムによる中性子照射施設的设计
○三澤毅 (京大炉)、林栽瑢 (KAERI)
- P6) 高品質結晶生成を目指した、磁気力場中でのタンパク質結晶化
○喜田昭子、沼本修孝 (京大炉)
- P7) 天然方解石の照射誘起発光
○栗田高明、岸野哲也、牧文哉、中島和也 (鳴門教育大学)、徐虬 (京大炉)
- P8) KUR 反応度測定システムの開発とその適用
○中森輝、佐野忠史、藤原靖幸、張儉 (京大炉)
- P9) 中性子小角散乱シミュレーションによる水溶液中大規模籠状物質の構造解析
○上木祐太郎 (京大大学院工)、藤田誠 (東大工)、佐藤宗太 (東大工)、大場洋次郎、佐藤信浩、杉山正明 (京大炉)
- P10) 超伝導線安定化材の極低温での中性子照射試験
○吉田誠、中本建志、荻津透、飯尾雅実、佐々木憲一、菅野未知央、西口創、槇田康博、三原智、吉村浩司 (KEK)、青木正治、板橋隆久、久野良孝、佐藤朗 (阪大理)、栗山靖敏、宮田清美、森義治、秦斌、佐藤紘一、徐虬、義家敏正 (京大炉)
- P11) トリウム水酸化物溶解度に及ぼす加熱の影響
○小林大志、佐々木隆之 (京大工)、森山裕丈、藤井俊行、山名元 (京大炉)
- P12) 中性子照射による金属材料中の炭素 14 の生成とその溶出挙動
○伊達海斗、佐々木隆之、高木郁二、秋吉優史、小林大志 (京大工)、藤井俊行、奥村良、福谷哲、森山裕丈、山名元 (京大炉)
- P13) KUR-SANS を用いたミセルのナノ構造計測
○原一広、柳野智、宮崎智博、吉岡聰 (九大工)、大場洋次郎、佐藤信浩、杉山正明 (京大炉)
- P14) イオン吸着に伴う界面活性剤のミセル構造変化
○原一広、柳野智、宮崎智博、吉岡聰 (九大工)、大場洋次郎、佐藤信浩、杉山正明 (京大炉)

- P15) ガンマ線照射による有機物質の機能化
○原一広、岡部弘高、Nazia Rahman、柳野智、宮崎智博、吉岡聰（九大工）、大場洋次郎、佐藤信浩、杉山正明（京大炉）
- P16) 中性子反射率法及び水晶発振子マイクロバランス法を用いた油性剤吸着層の物理物性の把握
○前田成志、平山朋子、松岡敬、中野大輔（同志社大）、日野正裕、北口雅暁、小田達郎（京大炉）
- P17) Zr 基非晶質バルク合金への電子線照射効果に関する研究
○小野寺直利、石井康嗣、岩瀬彰宏、堀史説（阪府大）、横山嘉彦（東北大金研）、徐虬、佐藤紘一、義家敏正（京大炉）
- P18) B2 実験孔照射装置の特性評価
○高宮幸一、田中浩基、佐野忠史、吉野泰史、奥村良、飯沼勇人（京大炉）
- P19) KUR における中性子イメージングの工学的応用
○伊藤大介、齊藤泰司、川端祐司（京大炉）
- P20) 液体金属気液二相流の乱流特性に関する研究
○浅井勇吾（京大院）、齊藤泰司、伊藤大介（京大炉）
- P21) フミン酸共存下におけるトリウムの見かけの溶解度とその解釈
○松浦由佳、小林大志、佐々木隆之（京大工）、藤井俊行、森山裕丈、山名元（京大炉）
- P22) $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導ガラスの電気伝導特性と局所構造
○市田智晴（京大院工）、森一広、小野寺陽平、福永俊晴（京大炉）
- P23) KUR 低温照射設備 (LTL) を用いた Fe-Cu 合金の電気抵抗測定
○佐藤紘一（京大炉）、横谷拓哉（京大工）、徐虬、義家敏正（京大炉）
- P24) 中性子小角散乱による Ti-Cr-V 水素吸蔵合金の表面構造観測
○森一広（京大炉）、岩瀬謙二（茨城大）、大場洋次郎、杉山正明、福永俊晴（京大炉）
- P25) 沸騰熱伝達におよぼす紫外線及び放射線照射の影響
○西大樹（京大院）、伊藤大介、齊藤泰司（京大炉）、長谷一毅（京大院）
- P26) 200MeV 中性子による核反応断面積の測定
○鈴木啓仁（京大院工）、関本俊、八島浩（京大炉）、二宮和彦、笠松良崇（阪大院理）、嶋達志（阪大 RCNP）、高橋成人、篠原厚（阪大院理）、松村宏、萩原雅之（高エネ研）、西泉邦彦（カリフォルニア大）、M.W.Caffee（パデュー大）、柴田誠一（京大炉）
- P27) 研究炉安全に関する炉心模擬流路内気液二相流の界面積濃度輸送モデルの開発
○沈秀中（京大炉）、日引俊（米国パーデュー大原子力工学）
- P28) メカニカルグラインディング処理による $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の非晶質化と電気伝導度の変化
○又野卓（京大院工）、森一広、小野寺陽平、福永俊晴（京大炉）
- P29) 京大炉電子ライナックによるコヒーレント THz 放射吸収分光実験
○奥田修一（阪府大地域連携）、下邨広元（阪府大院工）、高橋俊晴（京大炉）

P30) ラウエランジュバン研究所における極冷中性子を用いた高分解能 MIEZE 型スピ
ンエコー分光器の開発

○小田達郎 (京大院工)、日野正裕、北口雅暁、川端祐司 (京大炉)、
Peter Geltenbort, Thomas Brenner (ILL)

P31) KURAMA-II の開発と展開

○奥村良、谷垣実、高宮幸一、佐藤信浩、小林康浩、吉野泰史、吉永尚生 (京大炉)

P32) 高融点金属材料の高温下における応力負荷特性に及ぼす照射効果

○徳永和俊 (九大応力研)、浮田天志 (九大総理工)、荒木邦明、藤原正、宮本好雄、
長谷川真、中村一男 (九大応力研)、江里幸一郎、鈴木哲、榎枝幹男、秋場真人 (原子
力機構)、徐虬、義家敏正 (京大炉)

P33) 核融合炉トリチウム増殖材中トリチウムの移行過程に及ぼす照射効果

○小林真、川崎浄貴、藤島徹夫、宮原佑人 (静岡大放射研)、藤井俊行、山名元 (京大
炉)、大矢恭久、奥野健二 (静岡大放射研)

P34) 小角散乱法による温度応答性 2 成分系多孔ゲルの構造解析

○佐藤信浩、大場洋次郎 (京大炉)、上木祐太郎 (京大院工)、杉山正明 (京大炉)

P35) マイクロリアクターによる同位体分離

○裕隆太 (広大工)、佐久間洋一 (東工大炉)、緒方良至 (名大医)、渡慶次学 (北大工)、
三宅亮 (広大なノ・バイオ融合)、秋田誠広 (広大工)

1 月 30 日(水) 9:30~15:55

トピックス講演

2) 9:30~10:10 座長 森本幸生

放射線照射および加齢による水晶体タンパク質の異常凝集と異性体分析に
関する研究

放射線生命科学研究部門 (放射線機能生化学研究分野)

藤井智彦

特別講演

S2) 10:10~11:00 座長 福谷哲

放射性廃棄物と関わって

原子力基礎工学研究部門 (放射性廃棄物安全管理工学研究分野)

小山昭夫

————— (休 憩) 11:00~11:15 —————

トピックス講演

3) 11:15～11:55 座長 石禎浩

中性子電気双極子能率測定のための超冷中性子高密度輸送法の開発
粒子線基礎物性研究部門（中性子応用光学研究分野）
北口雅暁

————— (休 憩) 11:55～13:15 —————

特別講演

S3) 13:15～14:05 座長 沖雄一

放射化学を志して四十余年
原子力基礎工学研究部門（同位体製造管理工学研究分野）
柴田誠一

トピックス講演

4) 14:05～14:45 座長 齊藤泰司

液体リチウムターゲット加速器 BNCT 照射システム開発の現状と課題
放射線生命科学研究部門（放射線医学物理学研究分野）
古林 徹

————— (休 憩) 14:45～15:00 —————

特別講演

S4) 15:00～15:50 座長 増永慎一郎

新たなる高みに立ったホウ素中性子捕捉療法(BNCT)
- 30年余の研究で学びしこと、伝えたきこと -
附属粒子線腫瘍学研究センター
小野公二

閉会の挨拶（15:50～15:55） 所長 森山裕丈