連載
講座これからの原子力システムを担う
新原子力材料

次世代原子力システムのための材料開発の現状と課題

第6回 機能材料(増殖・増倍材料を含む)

日本原子力研究開発機構 中道 勝, 星野 毅, 東北大学 四竈樹男

機能性材料は必ずしも厳密に定義できる語彙ではない。本稿では、核融合炉の構造健全性を確保する構造材料に対比する形で、強度などの機械的特性以外の特性(機能特性)を積極的に利用する材料として、プラズマ診断、環境診断に関連した計測機能材料、トリチウム増殖材料、ならびに中性子増倍材料など、核融合システムにとって極めて重要な広義の機能性材料について概説する。

I. 計測機能材料

1. 概要

核融合システムでは、燃焼プラズマ計測制御を中心として、核反応状況を的確に把握することが不可欠である。そのため、光学的、電磁氣的、熱的測定が必要で、測定用の窓、センサー、信号伝送システムが必要となる(第1図)。プラズマ診断では、特に紫外から近赤外までの光計測が重要で、そのための光学系窓、センサー、ファイバ等は重要である。また、核融合炉は多くの電磁気系で構成されるため、電気絶縁材料は極めて重要で、主にアルミナ(Al_2O_3)等のセラミックスより構成される。材料としてのセラミックスに関しては、Kingery らによる名著『セラミックス材料科学入門(基礎編, 応用編)』¹⁾がある。

一般的に、機能性材料は放射線の影響で材料特性が大きく変化するが、いかに放射線の影響を低減してこれらの材料を使うかが工学的に重要な課題である。国際熱核融合実験炉 ITER の工学設計で山本²⁾がプラズマ診断用機能性材料に対する放射線の効果(照射効果)を、セラミックスの照射効果全般に関して Hodgson と Shikama³⁾がまとめている。セラミックスの照射効果に関し、一般的な金属系材料に対する照射効果と対比しつつ述べる。

第1図 核融合システムに必要な計測機器²⁾

2. セラミックスに対する照射効果

照射効果は、電子励起効果、原子はじき出し効果と核変換効果からなる。金属では電子励起効果は加熱効果のみだが、セラミックスでは機能特性を大きく変えるだけではなく、ラジオリシス(放射線分解)現象を通じて原子はじき出し効果と同様の構造変化を生じる。ラジオリシス現象はシリカ等の共有性が強い結晶で顕著に現れる。アルミナはラジオリシス現象が生じないと考えられるが、強電場下で電気分解をアシストする形でラジオリシス現象が現れる³⁾。核融合炉では、電子励起を生じる効果は原子はじき出しに対して10~10,000倍程度であり、ラジオリシス効果に敏感な材料は永久的な構造変化を生じやすい。光学材料の単結晶アルミナとシリカガラスを比較した場合、シリカガラスの方が扱いやすく、大型製造に適しているが、ガンマ線等の電子励起により着色し、ラジオリシスにより容易に構造変化する。

原子はじき出し効果では、セラミックスは金属とほぼ同じだが、稠密構造の金属に比べて隙間があり、主に軽

Materials for New Generation Nuclear Energy Systems—Current State and Future Agenda for Material Developments(5); Functional Materials including Breeder and Multiplier: Masaru NAKAMICHI, Tsuyoshi HOSHINO, Tatsuo SHIKAMA.

(2012年 9月4日 受理)

■前回のタイトル

第5回 VおよびW合金

元素で構成されるため、はじき出しのカスケード構造が比較的粗になり、小さなサブカスケードに分かれる。このため、中性子エネルギースペクトル依存性が比較的小さく、一般論的に核分裂炉と核融合炉での相違は小さい。一方、多元系セラミックスは、構成元素間のクーロン相互作用が強く、局所的な結合方向が決められており、化学量論組成を局所的に維持することなどから、空孔等の欠陥が存在し、それらの複合欠陥構造が複雑になる。この結果、10 dpa 以上の重照射による微細組織変化は金属とは異なる。また、セラミックスは塑性変形が小さいため、照射による寸法変化が亀裂生成につながる。特に、アルミナ等の異方構造材は、数 dpa 以上で粒界での亀裂生成(粒界剥離)が生じ、これが材料寿命を決める。耐照射性セラミックスは、化学量論組成制御や結晶構造制御など多様な手法を利用した試みの結果、照射脆化や寸法変化等の材料劣化が小さく、100 dpa を越す材料寿命が想定される材料として開発されている。一例では MgAl_2O_4 のような構造空孔や構造空隙を持つスピネル系材料やイットリウム添加により等方性構造を実現し、構造空孔を導入したイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)等がある⁴⁾。

核変換効果では、酸素等のセラミックス主要構成元素の軽元素の(n, α)、(n, p) 反応(ヘリウムや水素生成反応)が、10 MeV 程度から反応断面積が非常に大きくなるガス核変換効果が重要である。計算では、14.1 MeV の高エネルギー核融合中性子にさらされる部位で、セラミックス中に dpa 当たり数1,000 ppm 以上のガス元素が生成する。核変換によるガス元素生成は、上述の原子のはじき出し効果等による微細組織変化に影響を与え、ガス元素が存在しない場合に良好な耐照射特性を示すセラミックスでも体積膨張(スエリング)等の大きな組織・寸法変化を生じる。また、アルミナ等、比較的にスエリングに耐性を持つ絶縁材料においても、ガス核変換が伴う場合にはある程度スエリングが生じるが、これは軽元素に本源的な問題であり、解決策は見出されていない。

一方、照射効果はフェムト秒の単位で生ずる放射線と材料構成元素との相互作用から、数十年規模の構造変化に至るまでの幅広い時間依存性を持つ。金属では一部を除き、ある時間経過後に、照射効果による微細構造変化に起因して材料特性が変化するのに対し、セラミックスでは極短時間で起きる単寿命の励起欠陥(例えば電子励起による電子欠陥)によりその特性が動的に変化する。この変化は基本的に照射中にのみ観測され、照射が終わるとある程度の遷移期間(通常は数秒以下)を経て元の状態に戻る。これを金属における恒久的な照射効果、積算照射効果に対比させて、動的照射効果と呼ぶ。典型的な動的照射効果としては、照射誘起電気伝導、照射誘起発光、照射誘起誘電損失等が挙げられる。

第2図に米国オークリッジ国立研究所の高出力密度原子炉 HFIR で照射中のアルミナの電気伝導度変化を示す。室温のアルミナの電気伝導度は $10^{-17} \sim 10^{-13} \text{ S/m}$ であるのに対し、原子炉停止時のガンマ線束が 0.1 Gy/s (36 kR/h 程度)以下では 10^{-11} S/m 程度の電気伝導度(絶縁抵抗 $10^9 \Omega/\text{m}$ で通常の絶縁材料ではほぼ $1 \text{ G}\Omega$ を越す電気抵抗に相当する)となり、さらに原子炉稼働中は 10^{-7} S/m を上回る電気伝導度を持つことになる。この動的照射効果に関しては、電子励起効果を抑制する手段として不純物添加、例としてアルミナへのクロム酸化物の添加が提案されているが、核融合環境下の高レベル電子励起状態ではむしろ逆効果であり、極力、高純度の材料使用が推奨されている。

照射誘起発光は照射中にセラミックスが光る現象で、これを用いた放射線計測がシンチレータである。多くのセラミックスは紫外から近赤外にかけて発光する。溶融シリカも強い照射誘起発光を紫外から可視領域で持つ。第3図に原子力機構材料試験炉 JMTR で照射中における、添加元素等を変えた各種溶融シリカ光ファイバに白色光を入力した時の、出力光の色を示す。赤色への変色は、短波長の可視領域(青に近い部分)が照射効果により吸収されたことによる。また、青みがかかった着色の原因は450 nm 付近の強い照射誘起白光と、300 nm 付近から近赤外にかけてのチェレンコフ発光に起因する。これら着色は光信号を歪め、さらには信号強度そのものを低下させるため、実用上大きな問題となる。

第2図 HFIR で照射中のアルミナの電気伝導度変化

第3図 JMTR 炉心に挿入した溶融シリカ光ファイバ中を通過した白色光の出口出力の着色[左より、薄桃、青、水、薄桃、薄桃、薄桃、桃、桃、赤色へと変化](<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/org/research/12.html>)

II. トリチウム増殖材料

1. 概要

核融合炉は燃料に重水素とトリチウムを用いる。重水素は海水から取り出し濃縮して供給するが、トリチウムは天然存在比が極めて低いため、人工的に製造する必要がある。トリチウム増殖材料として、日本では優れたトリチウム放出特性等の観点から Li_2TiO_3 を候補材料として選定しているが、高温・還元・中性子照射環境では、リチウム (Li) の核的燃焼 (トリチウムへの変換)、Li 蒸発及びチタン (Ti) の水素還元による酸素欠損に伴う結晶構造変化が各種特性に影響を与える。そこで核融合環境下でも安定な先進的トリチウム増殖材料を創製した。また、トリチウムは、主に ^6Li の反応で生成するが、同位体存在比は ^6Li が 7.4%、 ^7Li が 92.6% であるため、核融合炉運転に必要なトリチウム量を確保するためには 40~90% 濃縮 ^6Li が必要である。したがって、 ^6Li 濃縮技術開発はトリチウム生産のために最も重要な課題である。

2. 先進的トリチウム増殖材料

まず先進的トリチウム増殖材料として、 Li_2TiO_3 中の Li 含有量を多くすることで、還元されにくい特性を持つことを明らかにした^{5,6)}。無添加 Li_2TiO_3 及び Li 添加型 Li_2TiO_3 の水素雰囲気中で高温加熱前後の色の変化を観察した結果、無添加は水素雰囲気中にて還元反応が生じ、白色から黒色に変化した。Li 添加型は水素により還元されず、高温加熱前後での色の変化はなかった (第 4 図)。

次に、始発原料である水酸化リチウムの水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) とメタチタン酸 (H_2TiO_3) を数日間混合させることにより、常温にてこれら始発原料同士の固相反応が進行し、ゲル状とする新たな Li 添加型 Li_2TiO_3 の合成法を開発した⁷⁾。このゲル状試料を 1,200℃ の希ガス雰囲気にて焼成した結果、Li/Ti 比を無添加 Li_2TiO_3 の 2.0 に対して、2.2 まで Li を過剰添加でき、X 線回折解析からも (XRD) ピークと一致し、 Li_4TiO_4 等の他の相を含まず、

第 4 図 Li_2TiO_3 の水素雰囲気中での高温加熱前後の試料色変化

化学的安定性の高い単一相構造の $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_{3+y}$ を合成することに成功した。

3. ^6Li 同位体分離法

従来技術としては、水銀を用いたアマルガム法があるが、環境への影響や量産化への問題がある。そのため、新たな手法として近年、リチウムイオン電池の先進電解質材料として期待されている Li イオンを選択的に透過させるイオン液体に注目し、Li 同位体分離技術への適応を提案した^{8,9)}。天然同位体比の Li 水溶液 (アノード側) と Li を含まない溶液 (カソード側) の間をイオン液体含浸有機膜にて隔てた電気透析セルに電位を加えることにより、イオン液体含浸有機膜を通して Li イオンのみが移動する。移動の際、 ^6Li イオンは ^7Li イオンより移動速度が速いため、移動後のカソード側は ^6Li が濃縮した溶液になることを利用した Li 同位体分離技術である (第 5 図)。

まずは、Li 原液側と ^6Li 回収側をそれぞれ一つとした単セルを用いて、 ^6Li 同位体分離の原理確認試験を行った。イオン液体として近年、開発された電位窓の広い PP13-TFSI を使用した結果、 ^6Li 同位体分離係数としては、最高で 1.4 と高い値を得ることに成功した。本数値を、 ^6Li 収量との関係を加味した実質的な分離効率 (^6Li 同位体分離効率) として、次式で評価した。

第 5 図 Li 同位体分離技術の原理

第 6 図 最適 ^6Li 同位体分離効率の ^6Li 同位体分離係数依存性

^6Li 同位体分離効率

$$= {}^6\text{Li 収量} \times ({}^6\text{Li 同位体分離係数} - 1)$$

その結果、 ^6Li 同位体分離効率は ^6Li 同位体分離係数 1.05まで急激に上昇し、1.15以降は逆に収量が減少することにより ^6Li 同位体分離効率が下がる結果が得られた(第6図)ことから、既存技術の水銀アマルガム法の ^6Li 同位体分離効率1.06とほぼ同等で、かつ対環境性により優れた手法として適用できることを明らかにした。

今回発案したイオン液体を用いた電気透析法による同位体分離技術は、日本においても工業化(量産化)しやすい技術でもあり、アマルガム法と同等の同位体分離効率を有することから、既存技術に替わる革新的基礎技術といえ、今後、パイロットプラント規模へ向けた研究開発が期待される。

Ⅲ. 中性子増倍材料

1. 概要

核融合炉ブランケットでは、トリチウムを十分に増殖するため、ブランケット内で中性子をより多く増倍する必要がある。その代表的な材料がベリリウム金属(Be)及びその化合物である。Beは、中性子照射により中性子の増倍反応と同時にヘリウムとトリチウムが生成し、そして蓄積されることになる。Be中のヘリウム生成量は、構造材料中に生成するヘリウム生成量の数十倍以上になり、スエリングによる機械的強度の低下など、材料特性に与える影響が問題となる¹⁰⁾。核融合炉においては、20,000 appm He以上及び50 dpa以上の照射を受け、さらに、Beは、高温水蒸気と接すると表面酸化により水蒸気中の酸素を奪い、水素を生成する¹¹⁾。この水素生成反応により、安全上の観点から水冷却を採用しているブランケット設計では、Beの使用最高温度を600℃程度に抑えるなどの制限を設けているが、トリチウム増殖比向上等の観点から、ブランケット内温度をより高くする必要があり、高温下でより安定な材料として、ベリリウム金属間化合物(ベリライド)の製造技術開発を進めている。

2. 先進的中性子増倍材料

従来、真空鋳造法や粉末冶金法が試行されたが、真空鋳造法では、インゴット内に組成のばらつきが生じ、粉末冶金法では、複数の工程を経るため、不純物混入を抑制することが困難であった。また、工程が複雑で、技術的ノウハウを多く含み、再現性や製造コストの観点からも大量製造法としては不向きであった。そこで、新たな合成法として、プラズマ焼結法を適用した^{12~14)}。Be₁₂Tiベリライド合成の場合、BeとTiの原料粉末をBe₁₂Tiの化学量論値の配分で混合して原料粉末を準備する。その原料粉末を、通電するためにグラファイト製の円筒容

器に入れて加圧用パンチで挟み込み、次に1軸圧縮する。そして、パルス電流を負荷して、原料粉末間に放電を起こすことにより、原料粉末表面を活性化(クリーニング)して、最後に、直流電流を負荷して加熱焼結する。このように、原料粉末表面の活性化により、焼結温度を低下でき、簡便で、焼結性を向上できる手法である。

主な焼結パラメータである焼結温度に対する焼結試料の組成影響について調べた結果について述べる。原料純度が99%以上、粉末粒度が50 μm以下のBeとTiの始発混合粉末を原料とした。そして、焼結圧力と焼結時間を各々50 MPa及び20 minと固定し、焼結温度を1,073, 1,173及び1,273 Kとパラメータにして、Be₁₂Tiベリライドの焼結性を確認した。焼結ベリライドのX線回折(XRD)測定結果を第7図に示す。最も低い焼結温度である1,073 K時においては、BeとTiのXRDピークが同定されたが、それらの相対強度は、焼結温度の上昇に伴い減少した。一方、Be₁₂TiのXRDピーク強度は、焼結温度の上昇に伴い化合物化が促進し、その相対強度は増加した。

次に組成比を同定するために、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)による断面組織の組成定量分析を実施した。EPMAによる定量分析の結果より求めた、焼結温度に対する断面組織の組成面積率を第8図に示す。

第7図 焼結ベリライドのXRD測定結果
(上より焼結温度1,073, 1,173及び1,273 K)

第8図 焼結温度に対する試料断面の組成面積率

1,073 K では, Be がおよそ45%を占めていたが, 1,173 K で21%, そして1,273 K では2%と焼結温度の上昇に伴い減少した。一方, ベリライドは, 1,073, 1,173及び1,273 K において, 各々48, 79, 98%と, 1,273 K で焼結することによって, ほぼベリライド組成で占める材料を合成できることが明らかになった。Be₁₂Ti に関しては, 各々32, 43, 91%と増加し, 焼結温度の上昇に伴い化合物化が進み, 目標材料である Be₁₂Ti が約90%以上含むベリライドの合成に成功した。

さらに, プラズマ焼結法のベリライド合成に対する適用性評価のため, バナジウム(V)及びニオブ(Nb)系ベリライドの合成試験を実施した。その結果, Be₁₂Ti と同様に, Be₁₂V 及び Be₁₂Nb 等のベリライドが合成できることを明らかにした¹³⁾。これらの結果から, 今まで種々の技術的問題を含んでいたベリライド合成に関して, 再現性良く, 簡便でかつ廉価に合成できる技術的な見通しを得ることに成功した。

今後は, 大量製造技術の確立に向け, ベリライド合成条件等の最適化を進めるとともに, 原型炉では設計により200 t 以上必要となるベリライドの再処理技術に関する基盤技術の確立が期待される。

Ⅳ. ま と め

セラミックスは金属と比較して, 放射線に対して異なる反応を示す。セラミックスでは, 電子励起効果が動的に大きな特性変化を引き起こし, 更には構造変化を引き起こす場合があることに留意する必要がある。また, セラミックスでは電場, 磁場等の存在が照射効果に大きな影響を与える場合がある。半導体を含む機能性材料は放射線に対して比較的容易に特性変化を引き起こすが, 核融合炉では放射線による特性変化を十二分に勘案した上で, プラズマ近傍で使用することが不可避であり, そのための工学課題を解決することが必要である。

核融合炉ブランケットにおけるトリチウム増殖機能材料であるトリチウム増殖材及び中性子増倍材に関しては, より高温及び高照射下においても健全な先進的機能材料の開発が行われており, 大量製造技術に一定の目処が得られつつある。また, 資源に乏しい日本においては, ⁶Li 濃縮技術や再処理技術に関しても, 日本独自にこれらの調達技術の基盤を構築することは, 原型炉の早期実現に向けて, 必要不可欠である。

— 参 考 文 献 —

- 1) W.D. Kingery, *et al.*, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, (1976); 日本語訳 「セラミックス材料科

学入門(基礎編, 応用編)], 内田老鶴圃, (1980).

- 2) S. Yamamoto, Design Description Document of ITER-EDA, WBS 5.5 M, Radiation Effects, ITER-JCT Garching(1998).
- 3) D. L. Mansur, ed., *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier. (2012).
- 4) 渡部 雅, 平成23年度東北大学工学系大学院博士論文, (2012).
- 5) T. Hoshino, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **75-79**, 939-943 (2005).
- 6) T. Hoshino, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **82**, 2269-2273 (2007).
- 7) T. Hoshino, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **417**, 684-687 (2011).
- 8) T. Hoshino, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **417**, 696-699 (2011).
- 9) T. Hoshino, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **86**, 2168-2171 (2011).
- 10) A. Khomutov, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **307-311**, 630-637 (2002).
- 11) R. A. Anderl, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **258-263**, 750-756 (1998).
- 12) M. Nakamichi, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **417**[1-3], 765-768 (2011).
- 13) M. Nakamichi, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **86**[9-11], 2262-2264 (2011).
- 14) M. Nakamichi, *et al.*, To be published in *Fusion Eng. Des.*

著 者 紹 介

中道 勝(なかみち・まさる)
日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)核融合炉ブランケット増殖機能材料(特に, 中性子増倍材料), 照射試験技術の研究開発

星野 毅(ほしの・つよし)
日本原子力研究開発機構
(専門分野/関心分野)核融合炉の燃料製造に必要なトリチウム増殖材料(リチウムセラミックス)開発, 海水や都市鉱山からのリチウム資源回収の技術開発

四竈樹男(しかま・たつお)
東北大学 金属材料研究所
(専門分野/関心分野)原子炉材料, 照射損傷