

原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

<p>研究開発課題名（研究機関名） 長寿命核種核変換処理用酸化セラミックスに関する研究開発（国立大学法人九州大学）</p> <p>研究開発担当者 機関名：国立大学法人九州大学 総括代表者：安田 和弘</p> <p>研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画） 87,631 千円</p>	
項目	要 約
<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>使用済燃料中に含まれる長寿命の放射線核種を高速増殖炉等の革新的原子炉において短寿命核種あるいは安定核種に変換する核変換処理技術の開発は、核燃料サイクルの確立において重要である。核変換処理用に用いられる材料は、核的に不活性である共に原子炉内での種々の放射線照射に対して優れた耐性を有することが要求される。原子炉照射環境において優れた耐照射損傷性を示す材料を探索・開発するためには、耐照射損傷性のメカニズムを原子レベルで解明することが重要であり、本事業では長寿命核種変換処理候補材料であるマグネシア・アルミネート・スピネル（以下、スピネルと略記）結晶を対象として、電子顕微鏡を用いた原子レベルの観察・分析実験と分子動力学計算法の融合から、照射欠陥の移動、蓄積および集合過程に関する基礎的知見を得ることを目的とする。得られた知見に基づいて、酸化セラミックスの耐照射損傷性の機構、ならびに長寿命核種核変換処理用酸化セラミックスに資する材料の探索、もしくはその材料開発指針について考察を行う。</p> <p>本事業では、以下の3つの開発項目に対して、研究開発を実施した。</p> <p>【1. イオン・電子照射に伴う照射欠陥の形成とその安定性】</p> <p>① イオン・電子照射実験 スピネル結晶にイオンおよび電子を単独あるいは同時に照射する。複数の照射装置を用い、はじき出し損傷量ならびに電子励起/はじき出し損傷比を照射実験変数として制御する。</p> <p>② 電子顕微鏡観察・分析実験 電子顕微鏡を使用し、照射欠陥集合体の形成・成長過程、安定性に関する観察、および照射に伴うイオン配列変化の定量評価を行う。</p> <p>【2. スピネル中の点欠陥挙動に関する計算機実験】</p> <p>① 点欠陥挙動、サイト交換の評価 スピネル中の点欠陥の形成および移動、ならびにサイト交換に関する分子動力学計算を行う。</p> <p>② 点欠陥集合体、不規則化過程の評価 スピネル中の点欠陥の蓄積に伴う集合体形成、ならびに不規則化過程に関する分子動力学計算を行う。</p> <p>【3. 酸化セラミックスの耐照射損傷性機構に関する考察】</p> <p>① 実験、計算結果のまとめ、および考察</p>

	<p>(1)および(2)で得られた成果を整理し、スピネル結晶の耐照射損傷性の機構に関して、原子レベルの考察を実施する。</p> <p>② 総括 本事業の実験および計算による成果を踏まえ、総合評価を実施する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・当初予定の成果 ・特筆すべき成果 ・副次的な成果 ・論文、特許等 	<p>【事業項目1】イオン・電子照射に伴う照射欠陥の形成とその安定性</p> <p>① イオン・電子照射実験 定比性および不定比性のスピネル単結晶試料を加工し、イオンおよび電子照射用の薄膜試料ならびにバルク状試料を作製した。これらの試料に対して、日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて、200 MeV Xe イオンおよび 340 MeV Au イオンを室温にて $1 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{17}$ ions/m² の照射量まで照射した。また、九州大学のタンデム加速器を用いて、2.4 MeV Cu イオンを 873 K にて 4×10^{19} ions/m² の照射量まで照射した。イオン照射した試料から、機械研磨およびイオン研磨法により透過電子顕微鏡観察に適する平面観察あるいは断面観察用薄膜試料を作製した。さらに、透過電子顕微鏡用薄膜試料に 3 keV Ar イオンを照射し、微小転位ループを導入した。この試料を電子顕微鏡内に装着し、200 keV あるいは 1000 keV の電子を照射しながら、電子照射に伴う微細構造変化を 300~450 K の温度にて「その場」観察した。また、照射に用いたイオンおよび電子のスピネル結晶中での電子的阻止能、核的阻止能を計算し、電子励起/はじき出し損傷比および電子励起強度を評価した。</p> <p>以上により、スピネル試料に各種イオンならびに電子を照射すると共に、電子的阻止能および核的阻止能、ならびに電子励起/はじき出し損傷比を評価し、電子顕微鏡観察・分析に適する試料作製を行った。</p> <p>② 電子顕微鏡観察・分析実験 定比性スピネルの微小転位ループは、比較的弱い電子励起の付与により消滅した。照射に伴う個々の転位ループサイズ変化を追跡すると、単調に収縮し消滅するもの、照射初期に成長した後に収縮するもの、および成長するものが存在した。電子照射下において残存する転位ループのサイズは、300 K では減少し、350 K 以上では増加することがわかった。以上の結果は、電子照射下における転位ループ消滅過程において格子間原子が発生していることを示唆しており、転位ループが格子間原子に分解して消滅するという機構を支持している。</p> <p>高速重イオンを照射した定比性スピネル試料中には、柱状の照射欠陥（イオントラック）が形成された。イオン照射量が低い場合においては、イオントラックは個々の入射イオンから直接形成され、その形成しきい値は電子的阻止能値が約 12 keV/nm であった。イオントラックが重畳するような高照射量 ($>1 \times 10^{17}$ ions/m²) では、個々のイオントラックは観察されなかった。また、高照射量においても、非晶質化は誘起されずに結晶性は保持されていた。一方、陽イオン配列は照射量の増加に伴って</p>

正スピネル配列からランダムスピネル配列へと変化し、 3×10^{16} ions/m²の高照射量では、陽イオンが四面体位置から八面体位置へ優先的に移動することが明らかになった。不定比性組成スピネルにおいても、個々のイオントラックは定比性スピネルと類似した構造を呈しており、スピネル構造が保持されることがわかった。

【事業項目 2】スピネル中の点欠陥挙動に関する計算機実験

① 点欠陥挙動、サイト交換の評価

Smith の報告した経験的二体間ポテンシャルを用いて、O, Al および Mg イオンの移動の活性化エネルギーを評価し、点欠陥が移動しやすい経路を調べた。また、格子イオンのサイト交換に伴う格子エネルギー変化、ならびに点欠陥導入に伴う格子エネルギー変化を評価した。フレンケル対の形成エネルギーとして、6~8 eV 程度の値を得た。また、点欠陥の再結合過程を、空孔と格子間原子の距離の関数として調べた。 $1/4a_0$ (a_0 は格子定数) 以下の距離では直接再結合が生じ、それ以上の距離では格子イオンを介した間接再結合が生じること、またその結果としてイオン配列の不規則化が誘起されることがわかった。

② 点欠陥集合体、不規則化過程の評価

計算機中に構築したスピネル結晶中に、300~1500 Kの温度において陽イオンフレンケル対をランダムな位置に逐次導入し、その後の緩和過程を分子動力学法により計算した。導入したフレンケル対数が少ない初期の蓄積過程においては、Mgイオンは四面体位置から八面体位置へ移動し、Alイオンは八面体位置から四面体位置へ移動した。すなわち、陽イオン配列の不規則化が誘起された。導入フレンケル対数の増加に伴い、四面体位置に存在する陽イオンは、八面体位置を優先的に占有するようになり、岩塩構造への相変態が誘起されることがわかった。さらにフレンケル対数を増加させると、結晶性が失われて非晶質となることがわかった。フレンケル対蓄積過程の結晶温度依存性の評価から、温度の増加に伴って岩塩構造への変化あるいは非晶質化に要するフレンケル対数が増加することも明らかになった。

【事業項目 3】酸化物セラミックスの耐照射損傷性機構に関する考察

① 実験、計算結果のまとめ、および考察

高速重イオン照射により形成されるイオントラック中心領域の構造を高分解能像計算ソフトを用いて解析し、中心領域では陽イオンが八面体位置を優先的に占有する空位を含む岩塩構造へ変態していることを示した。また、断面材料観察・分析結果の解析から、イオントラック周辺に誘起される不規則化領域のサイズを電子的阻止能の関数として評価した。その結果、約 10 keV/nm 以上の電子的阻止能により陽イオン配列の不規則化が誘起され、そのサイズは電子的阻止能の増加に伴って増加することを明らかにした。

電子励起下における転位ループの消滅過程をモデル化し、見かけの消

滅断面積を評価した。さらに、消滅断面積の照射温度依存性の解析、消滅により発生した格子間原子の再結合頻度に関する解析、消滅過程における見かけの活性化エネルギーの評価を実施した。その結果、微小転位ループは電子励起下において不安定となり、格子間原子に分解消滅することがわかった。転位ループの安定性は、分解により発生した格子間原子の熱的移動により大きく影響されることも明らかになった。以上に基づいて、スピネル結晶中の転位ループの消滅断面積が大きく、かつ構造空位が消滅により発生した格子間原子の再結合サイトとして有効に作用していることが、スピネル結晶において、転位ループ形成が起り難いことの理由であると結論した。

② 総括

電子励起は、スピネル結晶中のはじき出し損傷により形成された点欠陥および照射欠陥集合体の形成、ならびに照射欠陥の安定性に大きく影響を与えることがわかった。その際、電子励起/はじき出し損傷比および電子励起密度が重要な因子となることを明示した。すなわち、低密度電子励起は、はじき出し損傷により形成される転位ループを消滅させる効果があり、スピネル結晶中の安定な転位ループ核形成を抑制する。スピネル結晶の転位ループ消滅断面積はアルミナ結晶に比べて約 10 倍高く、この結晶の微細構造安定性、すなわち耐照射損傷性に寄与している。一方、高密度電子励起はイオンの飛跡に沿ってイオン配列の不規則化を誘起（イオントラック形成）する。これが多数回重畳する場合には、陽イオン配列はスピネル構造から逸脱し、八面体位置を優先的に占有する。フレンケル対蓄積に関する分子動力学計算は、高速重イオン照射により得られた陽イオン配列変化を再現する結果を示し、高照射量かつ高照射損傷速度の条件下では非晶質化が誘起されることが示唆された。

本事業の成果に基づいて、粒子分散型核変換処理材料のマトリックスとしてのスピネル結晶の適用性を考察した。その際、はじき出し損傷と比較的低密度の電子励起が付与されるマトリックスと、核分裂片の重畳照射を受ける粒子相—マトリックス界面領域の損傷を区別して検討を行った。スピネル結晶は、その電子励起に対する感受性ならびに構造空位の存在により、低密度電子励起とはじき出し損傷が共存する環境においては優れた耐照射損傷性を示すと考察されるが、高密度電子励起を誘起する核分裂生成物が高照射量かつ高線束密度で付与される界面領域では、岩塩構造へ相変化し、さらには非晶質化する可能性があることを考察した。ただし、本事業で実施した実験条件から、実環境での相変化の有無を明確に予想することは困難である。また、耐照射損傷性酸化物結晶の探索・開発に関して、構造空位は点欠陥再結合を促進し、耐照射損傷性に寄与することを示した。しかしながら、構造空位を介して誘起されるイオン配列の不規則化と照射誘起相変化の関係を明らかにすることが必要である。

【事業全体】を通して

本事業では、平成17年度より3年計画で (1) イオン電子照射に伴う照射欠陥の形成とその安定性、(2) スピネル中の点欠陥挙動に関する計算機実験、および (3) 酸化物セラミックスの耐照射損傷性の機構に関する考察、について研究開発を実施した。特に、電子励起とはじき出し損傷の重畳効果の観点から、スピネル結晶中の照射欠陥形成およびその安定性に関する理解を進展させることが出来、本研究の目的であるスピネル結晶の照射損傷機構の理解を原子レベルで深めることが出来たと考える。これらの成果に基づいて、長寿命核種核変換処理用候補材料としてのスピネル結晶の適用性について考察した。

論文、特許等については、以下のとおりである。

1. 論文発表

- Advances in Science and Technology, Vol. 45 (2006) pp. 1961-1968.
K. Yasuda and S. Matsumura, 'Radiation Damage Effects in Insulators for Fusion Reactors: Microstructure Evolution in MgO-Al₂O₃ System Oxide Crystals' .
- 顕微鏡、Vol. 41 (2006) pp. 150-155.
安田和弘、山本知一、島田幹夫、松村晶、「スピネル化合物中のイオントラックの構造と不規則化挙動」
- Journal of Materials, Vol. 59 (2007) pp. 27-30.
K. Yasuda, T. Yamamoto and S. Matsumura, 'The Atomic Structure of Disordered Ion Tracks in Magnesium Aluminate Spinel' .
- Nuclear Instruments and Method in Physics Research B, Vol. 266 (2008) pp. 2834-2841.
K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Seki, K. Shiiyama, S. Matsumura, 'Production and Stability of Radiation-Induced Defects in MgO·Al₂O₃ under Electronic Excitation' .

2. 口頭発表

- 日本金属学会 照射場材料制御研究会、平成 18 年 9 月 17 日
安田和弘、「スピネル化合物中のイオントラック構造とイオン配列」
- Materials Science and Technology 2006 (MS&T' 06)、平成 18 年 10 月 15-19
S. Matsumura, T. Yamamoto, K. Yasuda, Y. Chimi, N. Ishikawa, 'Atomic resolution transmission electron microscope analysis of disordered ion tracks formed in magnesium aluminate spinel by swift heavy ions' .
- Materials Science and Technology 2006 (MS&T' 06)、平成 18 年 10 月 15-19
K. Yasuda, S. Seki, S. Matsumura, 'Stability of Dislocation Loops under Electronic Excitation in MgAl₂O₄ and α-Al₂O₃' .
- 日本顕微鏡学会九州支部総会・学術講演会、平成 18 年 12 月 2 日

	<p>関真一郎、安田和弘、松村晶、「電子励起下における $MgAl_2O_4$ 中の微小転位ループの安定性」</p> <ul style="list-style-type: none"> ・日本原子力学会九州支部第 25 回研究発表講演会、平成 18 年 12 月 6 日 <p>川副慎治、山本知一、安田和弘、松村晶、「高速重イオン照射した $MgAl_2O_4$ スピネルの微細組織観察」</p> <ul style="list-style-type: none"> ・日本原子力研究開発機構「タンデム領域の重イオン科学研究会」、平成18年12月14日 <p>安田和弘、山本知一、川副慎治、松村晶、知見康弘、石川法人、「高速重イオン照射したスピネル結晶中のイオントラック構造とイオン配列」</p> <ul style="list-style-type: none"> ・日本金属第 2007 年春季（第 140 回）大会、平成 19 年 3 月 28 日 <p>川副慎治、山本知一、安田和弘、松村晶、「高速重イオン照射した $MgAl_2O_4$ 中のイオントラック構造」</p> <ul style="list-style-type: none"> ・14th International Conference on Radiation Effects in Insulators, 平成 19 年 8 月 28 日-9 月 1 日 <p>K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Seki, K. Shiiyama, S. Matsumura, 'Production and Stability of Radiation-Induced Defects in $MgO \cdot Al_2O_3$ under Electronic Excitation' .</p> <ul style="list-style-type: none"> ・日本原子力学会 2007 年秋の大会、平成 19 年 9 月 27 日-29 日 <p>椎山謙一、山本知一、安田和弘、松村晶、A, Chartier, C. Meis, 「$MgAl_2O_4$ 中の点欠陥に関する分子動力学計算（1）点欠陥形成および再結合過程」</p> <ul style="list-style-type: none"> ・日本原子力学会 2007 年秋の大会、平成 19 年 9 月 27 日-29 日 <p>安田和弘、関真一郎、山本知一、松村晶、「電子励起下におけるマグネシア・スピネル中の転位ループ成長・収縮過程」</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・目的・目標の設定の妥当性 ・研究計画設定の妥当性 ・研究費用の妥当性 ・研究の進捗状況 ・研究交流 ・研究者の研究能力 	<p>【目的・目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・スピネルについて、耐照射損傷性のメカニズムを原子レベルで解明するという目標設定は学術的に適切であったと判断されるが、当時、すでに、スピネルは核変換用ターゲットの母材として不適であるとの原子炉照射実験の結果が出ていたことに対する評価が必要であった。 ・本研究開発は、代表者らが定常的に行っている研究の一部あるいは一期間を支えるものになっていた。そのため、目標の設定では、明確性、新規性に欠けており、チャレンジングな要素が乏しかった。 ・調査対象が化学量論・非化学量論組成マグネシウムアルミネートスピネルだけであり、他のイナートマトリックス候補のジルコニアや

	<p>マグネシアなども加えるべきであったと思う。</p> <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> 概ね、計画された項目にそって遂行されている。 しかし、従前の研究に対しどこまでが本研究なのかが明確でなかった。 非化学量論組成マグネシウムアルミネートスピネルに関するの評価結果が、やや少ないように思われる。今後の追加実験が望まれる。 <p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> 照射による陽イオン配置のランダム化は、現象論的にはすでに申請者らの過去の研究や他の研究者により報告され分かっていたことであるが、本研究で詳細な検討を行うことによりその機構を示したことは、基礎科学として、対象物質以外にも共通することを含んでおり、興味深い新規な成果である。重イオン照射トラックの構造に関して、新たな知見が得られたといえる。 基礎的な理解に向けた地道な研究の「一環として」評価できる。ただし、実環境での相変化の有無について見通しを明確にするなど、もう一步踏み込んだ取組が欲しかった。 一方、「酸化物セラミックスの照射損傷機構を明らかにすることを試みる」ということに関しては、どこまで試みられたと言えるのかがあいまいで、明確に成果を主張できていないことから、提案された目標が過大であったと思われる。 材料の照射損傷にかかわる原子レベルでのメカニズムの解明に成果を挙げるとともに、核変換用の材料としての適用性についても考察をすることができ、研究の視野を広げることができたと推察される。
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> 本研究開発は担当者らが行う研究の一部を支えたものであったと思われることから、個別の研究開発としての成立性という点で疑問が残る。 本事業で実施した実験条件から実環境での相変化の有無を明確に予想するのは困難とされているが、この理由の大きなものとして、核分裂片による損傷の温度依存性が不確かなことがあげられる。今後のテーマとして、この点を明らかにする実験を計画し、見通しをたてることになるものと思われる。

5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> • スピネル結晶について、耐放射線性の観点からの優れた特性と、実照射下で懸念される事象が明らかにされたことで、今後、実環境下での挙動を明らかにしていく上での有益な知見が得られた。 • 核変換用ターゲットの母材の研究としては、ここで考慮されていなかったヘリウム（超ウラン元素のアルファ崩壊による生成）の挙動の影響解明も大きな課題であり、また、すでに原子炉照射結果もあったので、それらも意識しながら進めれば、より実環境の材料挙動評価へ基礎研究の成果を反映できたものと思われる。 • 基礎研究としては、一定の成果が得られているが、主題のイナートマトリックスとして使用する場合には、耐放射線損傷性以外にも多くの課題があり、イナート・マトリックス燃料に関する既往研究との比較が不十分であったといえるので、今後の総合的な評価が望まれる。 • 当初の目標である耐照射損傷性のメカニズムを原子レベルで解明するということに対して、照射実験と計算機実験をとおして、成果を挙げた。しかし、本研究による新たな成果の一部については、提案時までには得られている成果からの進展が明確ではなかった。 • 対象材料、基本的な解析手法などの多くは先任者から引き継がれているもの、あるいは本研究以前に達成されているものであり、この研究での新規なものでは無いように見受けられる。十分な研究基盤を有しているので、新しいことへチャレンジすることが望まれる。
	<p>A) 想定以上の成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p><input checked="" type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p>C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p>D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>