

令和5年度 共同利用成果報告書

目次

1. 大型設備の経過報告

1.1 ライナック経過報告

1.2 重照射(HIT)経過報告

1.3 ブランケット経過報告

2. 共同利用成果報告(F, L, H, Y 各シリーズ)

2.1 弥生オフパイル(F シリーズ):計 5/6 テーマ(別表)

2.2 ライナック(L シリーズ):計 7/10 テーマ(別表)

2.3 重照射(H シリーズ):計 8/13 テーマ(別表)

2.4 弥生研究会(Y シリーズ):計 0/3 テーマ(別表)

3. 令和5年度専攻内行事一覧

4. 各種委員会名簿

5. 令和5年度 UTNL レポート

2023年度 共同利用テーマ一覧 (Fシリーズ)

採番	テーマ名称	テーマ代表者	実験参加代表者	専攻内幹事
2023 F 01	V&Vのための精度保証実験データベース構築	岡本 孝司	岡本 孝司	三輪 修一郎
2023 F 02	Xバンド加速器の応用研究	長谷川 秀一	長谷川 秀一	長谷川 秀一
2023 F 03	電子ライナック駆動小型中性子源の開発と利用	長谷川 秀一	長谷川 秀一	長谷川 秀一
2023 F 04	レーザーを用いた核物質分光分析システムの検討	長谷川 秀一	長谷川 秀一	長谷川 秀一
2023 F 05	腐食特性を向上させたZr基、Fe基合金の開発	叶野 翔	叶野 翔	叶野 翔
2023 F 06	非晶質バリア材料の廃棄体特性評価	齊藤 拓巳	齊藤 拓巳	齊藤 拓巳

2023年度のFシリーズの研究テーマは6件（うち新規1件）

2023年度 共同利用テーマ一覧 (Lシリーズ)

採番	テーマ名称	テーマ 代表者	実験参加 代表者	専攻内 幹事
2023 L 01	水溶液の放射線効果の研究	山下 真一	山下 真一	山下 真一
2023 L 02	パルス&プローブ法を用いる超高速反応の研究	室屋 裕佐	室屋 裕佐	山下 真一
2023 L 03	不定比金属組成、微細組織を制御した超伝導体結晶のピンニング特性に及ぼす電子線照射効果	下山 淳一	下山 淳一	叶野 翔
2023 L 04	高温・超臨界溶媒の放射線化学	室屋 裕佐	室屋 裕佐	山下 真一
2023 L 05	フォトカソード RF 電子銃の高性能化	山下 真一	山下 真一	山下 真一
2023 L 06	高速応答シンチレータの開発と性能評価	越水 正典	越水 正典	山下 真一
2023 L 07	MA分離抽出剤の放射線分解メカニズムの研究	樋川 智洋	樋川 智洋	山下 真一
2023 L 08	放射線誘起活性種の時間分解ラマン分光	山下 真一	山下 真一	山下 真一
2023 L 09	放射線に誘発される化学種への磁場効果	坂田 洞察	坂田 洞察	山下 真一
2023 L 10	レーザー光科学と量子ビーム科学の融合領域形成	坂上 和之	坂上 和之	坂上 和之
2023 S 01	フェムト秒ライナックのためのマシンスタディ	山下 真一	山下 真一	山下 真一

2023年度のLシリーズの研究テーマは11件（うち新規1件）

2023年度 共同利用テーマ一覧 (Hシリーズ)

採番	テーマ名称	テーマ代表者	実験参加代表者	専攻内幹事
2023 H 01	先進原子炉構造材の照射効果	叶野 翔	叶野 翔	叶野 翔
2023 H 02	原子炉構造材料の照射劣化機構の研究	藤井 克彦	三浦 照光	叶野 翔
2023 H 03	核融合炉材料の照射効果	叶野 翔	叶野 翔	叶野 翔
2023 H 04	大強度陽子加速器標的環境に耐えうる新材料の照射損傷の基礎研究	牧村 俊助	牧村 俊助	叶野 翔
2023 H 05	核融合炉ブランケット用機能性被覆の照射・腐食相乗効果	近田 拓未	近田 拓未	叶野 翔
2023 H 06	イオン照射を用いた照射劣化モデル化研究	関村 直人	村上 健太	叶野 翔
2023 H 07	Ion irradiation effects on microstructure and hardness changes of high purity vanadium alloys	申 晶潔	申 晶潔	叶野 翔
2023 H 08	低放射化ハイエントロピー合金の照射損傷組織に及ぼすガス原子の影響	橋本 直幸	橋本 直幸	叶野 翔
2023 H 09	<i>Irradiation effects of Zr-based accident tolerant fuel claddings</i>	<i>YANG Hui long</i>	<i>YANG Hui long</i>	叶野 翔
2023 S 02	イオンビーム照射による原子力材料の照射損傷実験	叶野 翔	叶野 翔	叶野 翔

2023年度のHシリーズの研究テーマは10件（うち新規1件）

2023年度 共同利用テーマ一覧 (Yシリーズ)

採番	テーマ名称	場所時期, 開催場所	主催者	申請者
2023 Y 01	原子力専攻施設共同利用成果報告会 (14)	8月頃, 本郷または オンライン (仮)	阿部弘亨	山下真一
2023 Y 02	原子・分子の分光分析技術とその応用 (8)	9月頃, 東海村(仮)	長谷川秀一	長谷川秀一
2023 Y 03	界面の放射線効果に関する研究会 (7)	3月頃, 本郷・東海 村・オンラ イン(仮)	山下真一	山下真一

2023年度のYシリーズの弥生研究会は3件 (うち新規0件)

原子力発電所の安全設計、シビアアクシデント評価や、福島第一原子力発電所廃炉に関する研究を行っている。実機条件を評価するためのシミュレーション技術開発に加えて、シミュレーションの検証、妥当性確認と不確かさ定量化(V&V/VVUQ)を推進するための基礎実験を実施している。

キーワード : SiC, Oxidization, Micro-particle, aggregation, eutectic reaction

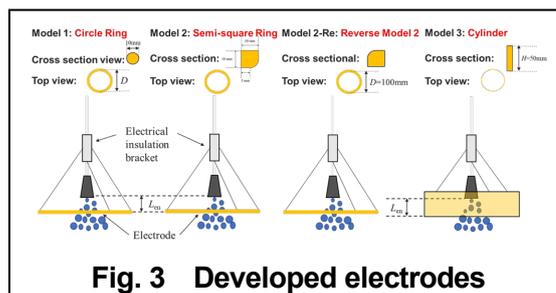
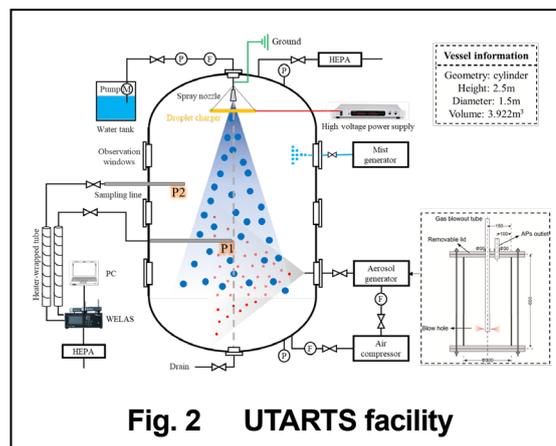
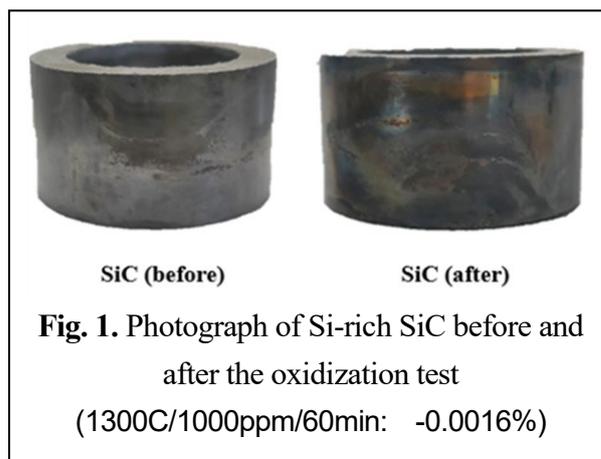
1. Research on HTGR

高温ガス炉の燃料コンパクトに SiC を用いることで、耐酸化性の高い燃料コンパクトが製造できる。円筒形燃料とすることによって、冷却性能を増大する事も可能となる。燃料コンパクトには TRISO 燃料粒子が含まれる。TRISO は設計最高使用温度が 1600°Cであり、SiC コンパクト製造時にも 1600°C以下での焼結が必要になる。このため、反応焼結法を用いてコンパクトを生成した。低温での反応焼結のため、Si が 10%程度残ることがわかった。この Si-rich SiC を用いて、高温酸化実験を行った。酸化により SiO₂ が生成されると重量は増加する。一方で、本実験においては、ほぼ重量増減が観測されなかった。これは、SiO(気体)と SiO₂(固体)の生成が発生した可能性もある。複数回の実験を行い、実験条件によって重量増加と重量減少が観測されることを確認した。

また、JAEA が作成した黒鉛酸化量評価コード (THYTAN)を改良し、SiC 酸化量評価が行えるようにした。重量増加条件については、改良コードにより、酸化量を評価できることがわかった。一方、重量減少条件のモデル化が必要となる。

2. Interaction of mist and micro-particle

Decommissioning of 1F requires the removal of the solidified radioactive debris from the damaged reactor structures. During cutting and cleaning processes, submicron-sized radioactive aerosol particles (APs) are generated, potentially spreading within the PCV and posing a radioactive threat to the public and environment. In this year’s experimental studies at Blanket, by using our UTARTS facility, we focused on studying methods to suppress and eliminate these radioactive aerosols within the PCV to prevent environmental contamination. We firstly conducted the experiments by using neutral spray and neutral mist to study the better configuration to improve the performance of neutral spray system to remove the agglomerated aerosol-mist



particles. Further, we developed the charging system to further improve the aerosol spray scavenging efficiency and enhance the aerosol-mist agglomeration. Our developed techniques were also validated at more realistic conditions in the laser-induced aerosol generation & spray scavenging experiments.

Figure 2 depicts our UTARTS facility. The main containment vessel is made by stainless steel with 2.5-m height and 1.5-m in diameter along with a total volume of 3.92 m³. The facility is equipped with a water pump for the spray generation with different spray nozzles. An aerosol generator coupled with an air compressor is used to inject aerosol particles (APs) into the vessel. A mist generator is also connected to the top part of the vessel for the experiments requiring mist. Finally, two sampling lines connect two points in the vessel to an aerosol analyzer WELAS 3000 through a heated pipe to evaporate water droplets coming from the spray or mist. Figure 3 shows some electrodes we developed for charging the water spray and water mist.

In the neutral spray & mist experiments, we validated the effectiveness of using aerosol-mist agglomeration method for the improvement of aerosol scavenging. To have a better performance for removing agglomerated aerosol-mist particles, the water spray droplet velocity and coverage were suggested to enlarge for capturing the large-sized particles by enhanced inertial impaction. Experimental results from charging cases show that a saturation of the aerosol removal efficiency seems to be achieved at high voltage due to the enhanced droplet deposition on the electrode, corona discharge and space charging. For safe industrial operations (esp., localized aerosol suppression in a damaged reactor), voltage at saturation stage but without corona discharge may be considered. The aerosol scavenging process is accelerated by using the charging spray with both polarities.

Present study develops improved spray system with effective electrical electrodes and attains important knowledge for understanding the effects of charging configurations on the aerosol scavenging process. Data from our experiments is expected to be useful for further model developments and validations regarding the aerosol scavenging in Fukushima decommissioning.

3. ステンレス鋼と B4C の共晶溶融現象

原子力発電所のシビアアクシデントにおいて、制御材である B4C と周辺構造材であるステンレス鋼間で発生する共晶溶融現象を理解することは、溶融物のその後の配置過程などを理解するために重要である。本研究では、共晶溶融現象の溶融可視化実験を実施し、発現条件の整理および生成物を検討した。本年度は、パウダー状 B4C とペレット状 B4C サンプルの初期形状の差異が、共晶溶融の発現および生成物に与える影響を調査した。ペレット状の B4C を用いた場合の温度履歴を示す。共晶溶融は 1350°C 付近で発生し、これはパウダー状 B4C を用いた場合とは異なる結果となった。ペレット化による反応表面積の減少が要因と考えられる。実験後、反応生成物を SEM-EDX を用いて観察した。観察された反応生成物はおおよそ固溶体であり、生成物についてもパウダー状 B4C とペレット状 B4C で違いが見られた。以上から、初期形状の差異が大きく共晶溶融の発現条件や主要生成物に影響を与えることが示唆された。本実験結果をモデル化し高精度なシミュレーション手法の開発を引き続き実施する予定である。

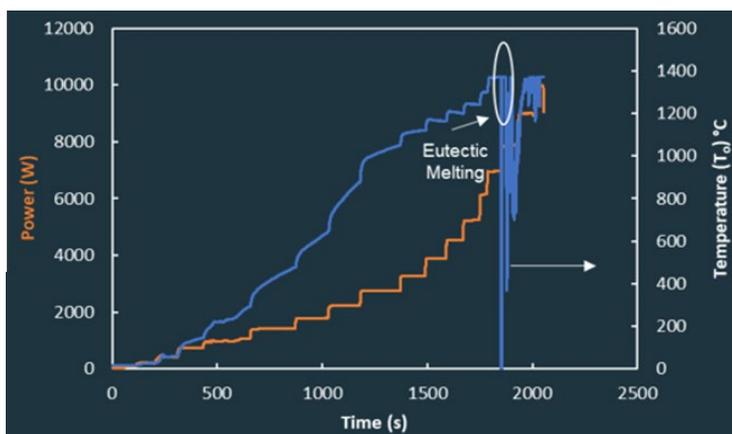


図 4 ペレット B4C を用いた際のペレット温度履歴

成果リスト(一部)

- [1] Xu R*, Sharma K A*, Miwa S*, Suzuki S, Development of improved spray system with effective electrical electrodes for efficient aerosol removal in Fukushima Daiichi decommissioning: An experimental study in UTARTS facility, *J Aerosol Sci*, 181, 106431, 2024.
- [2] Xu R*, Sharma K A*, Ozdemir E, Miwa S*, Suzuki S, Experimental investigation on effective aerosol scavenging using different spray configurations with pre-injection of water mist for Fukushima Daiichi decommissioning, *Nucl Sci Tech*,

35, 42, 2024.

- [3] Xu R*, Sharma K A*, Ozdemir E, Miwa S*, Suzuki S, Numerical investigation on improved spray system for efficient aerosol removal during the decommissioning of Fukushima Daiichi nuclear power plants, *Nucl Eng Des*, 419, 112960, 2024.
- [4] Sharma K A*, Xu R*, Ahmed Z, Miwa S*, Suzuki S, Investigation of aerosol generation through laser cleaning of various surfaces and optimization of mist and spray scavenging, *J Aerosol Sci*, 177, 106329, 2024.
- [5] Sharma K A*, Xu R*, Ahmed Z, Miwa S*, Suzuki S, Scavenging of laser-generated aerosols with electrostatic-charged spray droplets, *J Aerosol Sci*, 174, 106254, 2023.
- [6] Xu R*, Sharma K A, Ozdemir E, Miwa S*, Suzuki S, Pellegrini M, Investigation on aerosol spray scavenging by using a multi-hole nozzle with water mist for decommissioning of Fukushima Daiichi power plants, The 30th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE 30), 2023.30, 1304, 2023, May 21-26. Kyoto, Japan.
- [7] Xu R*, Sharma K A, Ozdemir E, Laffolley H, Miwa S*, Suzuki S, Efficient aerosol control and removal for Fukushima Daiichi Decommissioning: study on spray scavenging of aerosols in UTARTS facility, 2024 Korea-Japan Bilateral Workshop on Nuclear Safety Information Exchange, 2024. January 25-27. Seoul, South Korea.
- [8] Xu R*, Sharma K A, Ozdemir E, Miwa S*, Suzuki S, Experimental study on aerosol removal using electrically charged spray scavenging, The 12th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flows (ISMTMF 2023), 2023. November 27-30. Tokyo, Japan.
- [9] Sharma K A*, Xu R, Ahmed Z, Miwa S*, Suzuki S, Efficient aerosol scavenging and laser decontamination for decommissioning of Fukushima Daiichi nuclear power station, 10th International and 50th National Conference on Fluid Mechanics and Fluid Power (FMFP), 113, 2023, December 20-22. Jodhpur, India.
- [10] Sharma K A*, Xu R, Ahmed Z, Miwa S*, Suzuki S, Aerosol generation by continuous fiber laser irradiation of various surfaces and spray scavenging, 20th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics (NURETH-20), 2282-2293, 2023, August 20–25. Washington, D.C., USA.
- [11] Xu R*, Sharma K A, Miwa S*, Suzuki S, Okamoto K, Experimental Investigation on Aerosol Scavenging by Electrically Charged Spray with Preinjected Water Mist for Fukushima Daiichi decommissioning, The 14th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal-Hydraulics, Operation, and Safety (NUTHOS-14), 2024. August 25-28. Vancouver, Canada .
- [12] Xu R*, Sharma K A, Miwa S*, Suzuki S, Development of the electro-scavenging technique using multi-scale charged droplets, 2024 Annual Meeting of AESJ (Atomic Energy Society of Japan), 2024. March 26-28. Osaka, Japan.
- [13] Xu R*, Sharma K A, Miwa S*, Suzuki S, Development of the electrical spray charging system for aerosol control in Fukushima Daiichi decommissioning, The 9th Conference for R&D Initiative on Nuclear Decommissioning Technology by the Next Generation (NDEC9), 2024. March 21-22. Fukushima, Japan.
- [14] Xu R*, Sharma K A, Laffolley H, Miwa S, Suzuki S, Experimental study of enhanced spray scavenging of laser-generated aerosol particles by pre-injecting charged water mist, 20th Academic Conference of JSM (Japan Society of Maintenology), 2024. August 5-8. Tokyo, Japan.

High-energy X-ray imaging testing is expected to figure out internal structures of aging infrastructure without any destructions. However, images with high resolution are necessary for subsequent segmentation and 3D construction. Experimental research and numerical works have been conducted to improve both the quality and efficiency of X-ray inspection technique.

Keywords : high-energy X-ray, infrastructure, image processing, geant4, non-destructive detection.

1. Introduction

The aging problem of society infrastructure threatens daily activities of the human beings, and therefore, advanced inspection and maintenance techniques are required to ensure the public safety. Bridges, as a typical infrastructure, have drawn significant attention. Given the continued use requirements, various non-destructive techniques such as acoustic emission (AE), ultrasonic testing, and radiography (RT) are widely used in bridge inspection. RT is the most effective method in detecting hidden internal defects due to the outstanding penetration ability of X-rays. However, low energy X-ray sources cannot provide clear contrast within concrete, whereas high energy X-ray sources are expected to significantly improve bridge inspection technology. Thus, 950keV and 3.95MeV portable high-power X-ray sources have been developed and ready for developing in bridge inspection. Except for experiments, numerical works based one Monte Carlo Geant4 code were conducted simultaneously for optimizing the inspection strategy and even noise evaluation in X-ray images. To further explore the depth information of bridges, tomosynthesis reconstruction were also initially developed based on simple structures.

2. Geant4 simulation

Geant4, a typical Monte Carlo code is developed to meet the challenges of creating complex and robust software frameworks for particle and nuclear physics experiments. Its functionality encompasses tracking, geometry, physics models, and handling of particle interactions with materials. Herein, Geant4 is used to simulate the interaction between photons and the specimen and the final projections on the detector. To test the detectability of X-ray imaging technique in evaluating grout loss of sheath structures (important internal structures of bridges), a simple numerical model shown in Fig.1(a) was built in Geant4. Fig.1 (b) shows the output image of the detector, which is transformed from the photon energy deposited on the detector. Fig.1 (c) draws the gray value profile for better identifying the grout and air existing inside the sheath structure. The result verified the feasibility of the X-ray inspection technique in detecting defects inside bridge. Complex geometries representing various bridge structures will be further developed to figure out the imaging characterization and optimize the inspection strategy for accuracy detection and evaluation of bridge state.

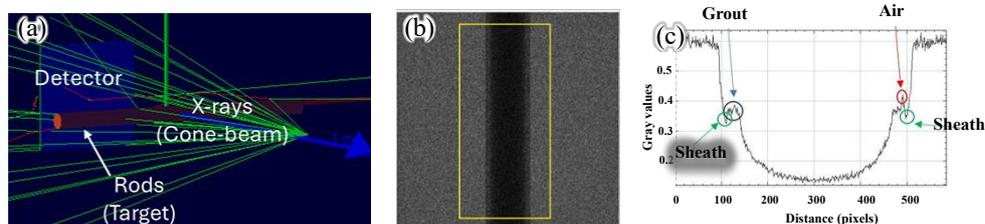


Fig.1 (a) The setup in Geant4; (b) the output image of Geant4 model; (c) the gray value profile of area inside the yellow square in (b).

3. Image correction

Generally, the energy of photons in an X-ray source has broad distribution. Therefore, the actual photographs will exhibit uneven illumination, with areas closer to the center of the x-ray source appearing brighter, as shown in Fig. 2. The projection image in Fig.2 was captured without any specimen placed between the X-ray source and the detector, i.e. the background image. The gray value profile along the red line segment shows that the values are the highest near the center, decreasing from the center as the distance. The uneven illumination can result in

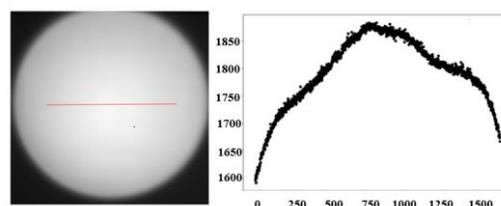


Fig.2 the uneven illumination in background image.

excessively bright parts of the image, thereby causing a loss of detail. This effect is demonstrated in Fig. 3 (a), which shows a real image taken at the bridge. We extracted grayscale values from the area in the yellow square.

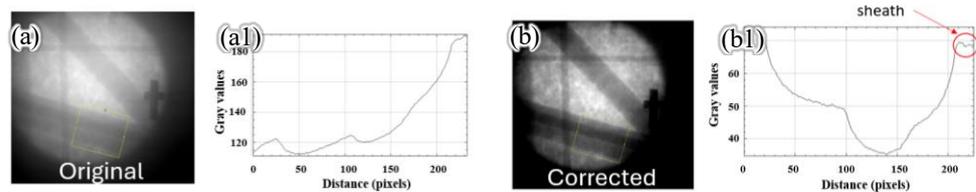


Fig.3 (a) the original image and the gray value profile of the area in the yellow square, (b) the corrected image and its corresponding gray value profile.

Due to the uneven illumination, it is challenging to discern the internal structure of the sheath in Fig. 3 (a) and the corresponding gray value profile in Fig. 3(a1). To subtract the background shown in Fig. 2 from Fig. 3 (a), a fitting function was developed based on Fig. 2 and then was applied to Fig. 3 (a). Fig. 3(b) shows the corrected results and the corresponding gray value profile, from which the difference caused by two rods and the overlap can be discerned. Additionally, the presence of the sheath is visible, indicating that necessary post-imaging processing is effective in real-world bridge inspections.

4. A Bridge specimen

To test the image quality of the X-ray source in our lab, the bridge specimen shown in Figs.4 (a) and (a1) was used for imaging. Its dimensions are 800(width) × 500 (height) × 880(depth) mm. Figs.4 (b) and (c) show the original projection and its filtered image of the specimen.

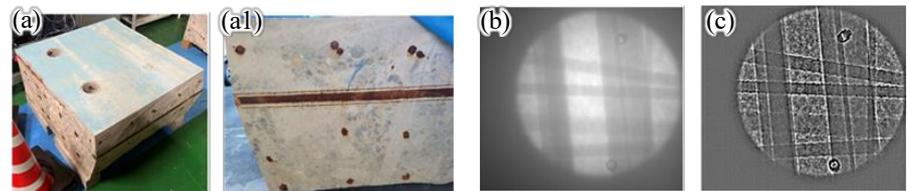


Fig.4 (a) and (a1) the size of the bridge specimen: 800(W)×500(H)×880(D) mm, (b)the original image, (c) the filtered image.

The sheath and steel rods inside the concrete can be seen from the side. Thus, high-energy X-rays effectively reveal the arrangement of the steel rods inside the sample. Obviously, the rods overlap with each other and bring difficulty in distinguishing them one by one. An effective method for evaluation is expected in X-ray inspection technology. On the one hand, optimize the position relationship among X-ray source, specimen and detector, which can be conducted by establishing a numerical model based the original bridge design. On the other hand, suitable post image processing methods will be helpful in improving the evaluation accuracy and efficiency.

Acknowledgements

Thanks for the Council of Science, Technology and Innovation (CSTI)'s Strategic Innovation Program (SIP) of Japan for the funding support. Thanks for the NEXCO research institute and Sekou research institute for their testing assistance.

Achievement list

- [1] Hengxi Chen, Image Processing for Grout Loss Detection in Bridge Inspections, 名古屋大学東山キャンパス, 原子力学会 2023 秋の大会 (2023).
- [2] Hengxi Chen, The University of Tokyo, Master thesis (2024).

レーザー分光に基づく新たな放射性核種分析法の開発を目的として、共鳴イオン化質量分析法、イオントラップ微量分析法、高感度吸収分光法、など、精密レーザー技術を駆使した研究開発を多角的に進めている。2023年度は、原子炉棟ホットエリア内での⁹⁰Srイオントラップ装置の再立ち上げを進めるとともに、本館別館実験室において、様々な対象の分析を目指し、高反射率光共振器を利用した超高感度吸収分光装置を、1650 nm から 400 nm までの多様な波長において構築し、原子や分子に対する吸収分光実験を実施した。特に 1650 nm の分光装置を用いて、大気中に微量に存在する炭素同位体置換メタン (¹³CH₄) を検出することができた。

キーワード：微量物質分析、レーザー、共鳴イオン化、吸収分光、光共振器、放射性ストロンチウム

1. はじめに 福島第1原子力発電所事故を踏まえ、核物質をはじめとするさまざまな核種の微量分析の必要性が高まっている。本研究では、既往手法に対し、レーザーを用いた新たな同位体微量分析開発のための基礎基盤研究を行っている。具体的には、レーザーと物質の相互作用を利用し、核種を選択的に分析可能なレーザー分光に基づく手法に着目し、これまででない放射性核種分析法の開発を目指すものである。前年度までに引き続き2023年度は、原子炉棟内のホットエリアにて⁹⁰Sr原子の共鳴イオン化分析法の開発、および⁹⁰Srイオントラップ微量分析法の開発に取り組むとともに、研究棟別館実験室にて、光共振器強化型吸収分光に基づく微量同位体・放射性核種分析法の開発に関して多角的に研究開発を遂行した。

2. 原子炉棟ホットエリアにおける研究開発 レーザー共鳴イオン化に基づく手法により新たな⁹⁰Sr分析法の開発を進めている。これまでの成果によりSr原子の同位体選択的レーザー共鳴イオン化手法として、Sr⁺イオンの4d²D_{3/2}準位に収束するRydberg系列のうち、有効主量子数 $n_{\text{eff}} \sim 39$ の自動電離準位に遷移させる3段階起スキーム：460.9 nm–655.2 nm–426.3 nmが有効であることが示され、それを用いた⁹⁰Srの選択的イオン化に成功している。2023年度は継続して共鳴イオン化実験を行い、上述したスキームの3段階目(426.3 nm)について電場の影響でエネルギー準位がシフト・分裂するシュタルク効果の観測を行い、微量⁹⁰Sr分析に対する適用可能性について知見を深めた。この際、エアコンの風などが外乱となり、光学実験系の中長期的な安定性に影響していることが問題となったため、安定性向上を目的として、光学台に囲いを設け、光学実験体系の安定化を図った(図1(a))。また、過去に実施した⁹⁰Srイオントラップ実験についてより高い感度を実現するために、イオン源-マスフィルターとイオントラップ部の間に、減速用のイオンガイド系(図1(b))を導入し、装置の再立ち上げを進めている。次年度には、本装置を用いたイオントラップ実験を行い、その性能を評価する計画である。

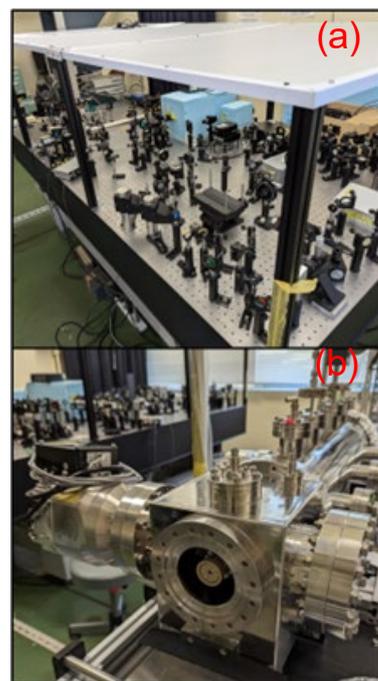


図1 ホットエリア実験系

(a) レーザー光学台

(b) イオンガイド装置

3. 研究棟別館実験室での開発 上述した共鳴イオン化による手法は、高い同位体選択性を有することが期待できる一方で、その実現のためにはロータリーポンプとターボ分子ポンプを組み合わせた超高真空装置が不可欠である。このため、装置全体の大型化・大電力化は否めず、実験室レベルでの運用が想定される。これに対し、より小型で、将来的には可搬な装置の実現が期待できる新たな分析手法として、高反射率光共振器を利用してその感度を飛躍的に向上させた光共振器強化型レーザー吸収分光法、特にキャビティリングダウン分光法(Cavity Ringdown spectroscopy: CRDS)に着目した。キャビティリングダウン分光法では、高反射率光共振器によるレーザー光の多重反射を利用して1m以下のガスセル長で実効光路長を数km以上まで向上させ、合わせて共振器内蓄積光子の滞

在時間を観測することでレーザー強度変動の影響を相対化させた超高感度な吸収分光法である。本手法を原子力分野における様々な核種分析に適用すべく、試料前処理系等と組み合わせた新たな分析装置の開発を多角的に進めている。2023年度は主に(1) 直流グロー放電 CRDS による原子吸収分光法の開発、(2) Sr を含む分子を対象にした CRDS 法の開発、(3) 地層処分に係る微量同位体分析法の開発の3つのテーマについて取り組んだ。

(1) 直流グロー放電 CRDS 直流グロー放電により試料を原子化し、CRDS によりその光吸収を観測する手法（直流グロー放電-キャビティリングダウン分光法）の開発を進めている。前年度は波長 400nm 帯で CRDS 光学系と中空陰極グロー放電セルによるプロトタイプ実験装置を構築し、原理実証として、ガドリニウム同位体吸収スペクトルを観測する実験を行った。2023年度はこれに引き続き、装置の性能向上を目指し、400nm 帯でより高い反射率を有する光共振器ミラーの導入や低熱膨張金属を利用した高安定共振器セルの設計などを行った。構築した新たな装置を利用した原子スペクトル取得実験を次年度に実施する計画である。また、2022年度に得られた成果を中心にまとめ、国際学会にて報告した[1]。

(2) Sr を含む分子を対象にした CRDS 分子の同位体シフトは原子と比較して数桁大きいので、これを利用して ^{90}Sr を含む分子の吸収を CRDS により選択的に測定できれば、新たな ^{90}Sr 分析法が実現できる。一方このためには、対象分子についてエネルギー遷移の詳細な調査を行う必要がある。2022年度は自作した外部共振器型半導体レーザーを用いて SrO の 870 nm 帯 (A-X(1,0)バンド帯) に存在する吸収のうち、バンドヘッド領域の吸収遷移を観測することに成功した。2023年度は観測されたピークのより高い精度での同定のために、より広範な周波数領域でのスペクトル観測を目指し、本郷より連続発振 Ti:Sa レーザー（コヒーレント製リングレーザー、図2）を移設し、CRDS 装置と組み合わせた新たな体系を構築した。これにより、バンドヘッド領域から 400 GHz 程度の広範な周波数領域で ^{88}SrO ・ ^{87}SrO ・ ^{86}SrO の3つの分子種について、A-X(1,0)バンドに由来するピークをそれぞれ複数観測することができ、得られたピークがどの回転量子数遷移のピークであるかを同定することができた。今後、この結果をもとに遷移計算に用いる分光パラメータを実験に合わせて再評価し、計算による吸収ピーク位置の予測精度を向上することで、 ^{90}SrO の遷移位置を予測し、管理区域内に装置を持ち込んで ^{90}SrO の吸収ピーク観測の実証を目指す。

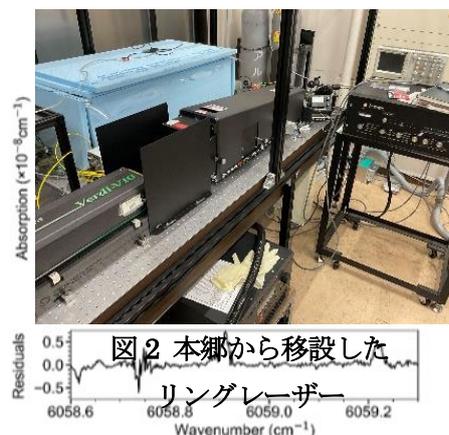


図2 本郷から移設した
リングレーザー
図3 大気中メタン分子
吸収スペクトル[2]

(3) 地層処分に係る地下水同位体分析への適用性検討 高レベル放射性廃棄物の地層処分実施に向けた地下水流動解析結果の妥当性確認のため、地下水年代の推定や核種移行解析などに資する地下水水質データの取得が重要な調査項目となっている。これらに係る地下水水質分析は現状、ボーリング孔内部から地下水試料を採取し、地上に持ち出してそれぞれの項目について分析を行うのが一般的である。CRDS に基づく地下水試料中同位体分析が確立できれば、より原位置に近いところでの直接分析が実現できる可能性がある。2023年度は、2022年度に構築したメタン分光用 1650 nm 帯 CRDS 装置の性能を、レーザー光源の狭線幅化やより高精度な波長較正法を導入することによって向上した。これにより、検出感度が向上し、大気存在メタン（約 2 ppm）中の $^{12}\text{CH}_4$ ・ $^{13}\text{CH}_4$ を検出することができ（図3）、その同位体比を評価した結果、大気存在メタンとして矛盾のない結果を得ることができた。本成果をまとめ論文として投稿した[2]。今後、溶液試料に溶存する同位体を CRDS により分析する手法の開発を進めると同時に、地層処分においてより分析ニーズの高い放射性ヨウ素などの長半減期放射性核種を対象とした CRDS の開発を行う計画である。

謝辞 本成果には、科研費若手(23K13686)、科研費学変 B(22H05023)、NUMO 共同研究による成果を含みます。

成果リスト（書籍、学術論文、基調／招待／依頼講演、記事、プレス発表、学位論文など）

[1] Ryohei Terabayashi and Shuichi Hasegawa, CLEO 2023 Technical Digest Series, JW2A.148. (2023).

[2] Ryohei Terabayashi, Fumiko Yoshida, Takanori Kunimaru and Shuichi Hasegawa, Rev. Sci. Instrum. **95**, 043005 (2024).

2023F-05

腐食特性を向上させた Zr 基、Fe 基合金の開発

叶野翔^{1, 2}、Li Bo¹、阿部弘亨¹

1: 東京大学原子力専攻、2: 量子科学技術研究開発機構

Cr 基の金属被膜燃料被膜管の酸化/腐食挙動に関するデータベース整備として、通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験、ならびに、その微細組織分析を実施した。1173 - 1573 K における大気酸化雰囲気下において Cr-7Fe 試料は純 Cr と同等、ないしは、それよりも高い耐食性を有することを確認した。

キーワード： 軽水炉、燃料被覆管、事故耐性燃料 (ATF)、高温酸化

1. はじめに

2011 年の 1F 事故後以降、事故耐性燃料 (ATF) の研究開発が世界各国で精力的に進められている。金属被膜ジルカロイは、現行材のジルカロイ (Zry) 表面に Cr 基被覆をコーティングすることで、通常運転や事故時の腐食を抑制することができる。しかし、脆性材料である Cr は、室温/高温 (1473 K) における圧縮降伏強度が 200/50 MPa であって、これまでに、Cr への第二元素として Ni、Mo 等を微量添加することで機械特性や耐食性、さらには、熱的安定性の改善が図られると考えられている。ただし、燃料被覆管材料の使用条件として、Cr への第二元素添加により中性子経済、熱伝達特性を著しく劣化させないことが肝要であり、当該観点より、Cr-Fe、Cr-Sn、Cr-Al 系が利用可能性の高い合金系であることが分かった。これらより、本研究では Cr 基被膜材料の酸化/腐食挙動に関するデータベースの整備を目的とし、通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験、ならびに、その微細組織分析を実施した。

2. 方法

供試材としてアーク溶解法によって作製した Cr-7Fe (wt.%) を使用した。これらは $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ に断片化し、試料表面をエメリー研磨紙によって機械研磨し、表面粗さを制御した。その後、熱重量測定装置内において大気雰囲気下での 1173、1273、1373、1473、1573 K の高温酸化試験を実施し、その重量変化を評価した。なお、ここでは、試料ホルダーとしてアルミナ製坩堝を使用し、参照材料としてアルミナ粉末を用いた。試料の昇温速度は 20 K/min とし、所定温度において ~3 hr の等温保持中の試料の重量変化を評価した。酸化試験後の試料は、斜入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXRD)、光学顕微鏡、SEM 観察、ならびに、EDS を実施し、酸化被膜特徴の評価を実施した。

3. 結果と考察

熱重量測定より、いずれの温度条件においても放物線則に従った重量増加を示した。ここで、水や大気、水蒸気環境下における重量変化は放物線速度定数 (k_p) と揮発速度定数 (k_v) の 2 種の速度定数パラメーターと時間との積として表現できることが経験的に知られており、ここでは、各速度定数パラメーターの酸化試験温度依存性を評価した。その結果、試験温度上昇に伴い k_p が緩やかに増加する傾向は示していたものの、これらの試験温度条件下での活性化エネルギー (E_a) は、~210 kJ/mol と見積もられた。これより、本試験条件の範囲内では、いずれも同一の活性化過程により酸化反応が進行していることが分かる。なお、その他の Cr 基合金における高温酸化試験との比較より、純 Cr と比較して第二元素の添加により k_p が低下することが分かっており、本研究結果もこれと類似した傾向を示していることが分かった。一方、 k_v は温度上昇に伴い低下した。これは、試験温度の上昇に伴い基板と酸化層の体積膨張率の不一致、ないしは、酸化層の速い成長速度に起因した被膜剥離の可能性が考えられ

る。ただし、酸化試験の初期過程においては、Cr の酸化と揮発との競合反応によって重量増加、ないしは、その酸化挙動を整理できるのだが、長期間曝露では、上記の腐食機構以外の因子が重量増加特性に影響を与えている可能性も高い。このことから、今後は、当該モデルの妥当性検証を行う予定としている。

異常条件を模擬した高温大気雰囲気下における酸化挙動評価より、Cr-7Fe 試料は、純 Cr と同程度、もしくは、それよりもやや優れた安定性を有することが分かった。そこで、当該酸化条件下で形成した微細組織特徴を X 線回折や組織観察から評価した。ここでは、X 線の照射角度(ω)を 1、2、3、4、5、10、15° とし、試料内部への X 線の侵入深さを制御し、酸化被膜の膜構造の同定を試みた。これらより、 $30 < 2\theta < 75^\circ$ 範囲内に 34、36、42、43、44、50、55、63、65、73、76° 付近に回折ピークが確認され、これらの大部分が Cr_2O_3 に帰属することが分かった。また、X 線の照射角度が増加することで、44° 付近に存在する Cr からの回折ピークの強度が増加し、微小ではあるものの、43° 付近に Cr_2N 、ないしは、 Fe_3O_4 に帰属する回折ピークが認められた。これらより、当該酸化条件下で形成する被膜は Cr_2O_3 が主体であって、その内部、ないしは、酸化被膜/金属の界面付近に Cr_2N や Fe_3O_4 が内在した微細組織特徴を有していると推測される。また、酸化試験後の光学顕微鏡による組織観察結果では、被膜内にボイド組織が確認され、このボイド組織はランダムなサイズ分布、形状を有していた。また、被膜と基材は必ずしも密な接合状態でなく、一部の領域において被膜剥離が確認された。ただし、Cr 基材の局所的な酸化反応が確認されなかったことから、これらの被膜剥離は、試験後の冷却過程に形成したものと考察される。

3. まとめと今後の予定

Cr 基被膜材料の酸化/腐食挙動に関するデータベース整備として、通常条件及び異常条件を模擬した腐食試験、ならびに、その微細組織分析を実施した。Cr-7Fe 試料に対し異常条件を模擬した 1173 - 1573 K における大気酸化雰囲気下の重量増加率は試験温度の増加に伴い増大し、いずれの試験条件においても放物線則に従った増加を示した。X 線回折、ならびに、微細組織観察を通し、被膜は Cr_2O_3 を主成分とした微細組織特徴を有しており、微量、且つ、微細な Fe_3O_4 、 Cr_2N を含有していることが分かった。なお、一部の観察領域において被膜剥離が確認されたが、当該箇所における基板の局所的な酸化反応(酸化組織)は確認されなかったことから、ここで確認された被膜剥離は、酸化試験後の冷却過程における被膜と基板との熱膨張率の違いに起因したものと考察される。

引き続き、通常条件や事故条件下における腐食試験により純 Cr や Cr 基合金の耐食性を評価し、金属被膜ジルカロイの酸化/腐食挙動に関するデータベースを整備する。

成果リスト

該当なし

ジオポリマーによる Cs の収着試験を実施した。pH 領域に関わらず、塩濃度が低いほど、また Cs 濃度が低いほど収着割合が高い傾向が認められた。また、酸性領域では収着割合が低下する。収着は主にイオン交換によるもので、共存する陽イオンの影響を受けることが再現され、モデルによる収着メカニズムの裏付けも実施した。

キーワード：非晶質バリア材料、ジオポリマー、Cs、収着

1. 本文

はじめに

原子力エネルギーの利用において、安全で効果的な廃棄物管理システムの開発が求められている。福島第一原子力発電所 (1F) のデブリ取り出しに伴う廃棄物や汚染水処理に伴う二次廃棄物、中間貯蔵されているサイト外汚染土、運転・廃止措置により発生する低レベル廃棄物の安定化処理は急務である。これらの廃棄物を適切に管理し、長期的な安全性を確保するためには、効果的なバリア材料が必要である。セメント系材料やジオポリマーなどの非晶質材料は、放射性廃棄物の固化処理に用いられており、核種の閉じ込めと長期的な安全性を担保する観点から重要な役割を果たすと考えられている。廃棄体マトリクスとしてのセメント系材料やジオポリマーの性能は、核種の最大装荷濃度、圧縮強度、耐熱性、耐放射線性に加え、長期間にわたるバリア特性の評価が、材料の特徴の理解に不可欠である。特に、放射性核種の移行遅延能力がセメントより高いとされているジオポリマーのバリア性能や長期変遷についての知見の蓄積は不十分であり、詳細な研究が求められている。ゆえに、本研究の目的は、セメント系非晶質材料、特にジオポリマーのバリア性能を構造や化学反応の観点から明らかにし、その高機能化および安全評価の信頼性向上につなげることである。本年度は、ジオポリマーによる Cs の安定同位体を用いた収着実験から、その収着性能を評価した。

方法

本課題では、水酸化ナトリウムと水ガラスからなるアルカリ刺激材と、メタカオリンからなるジオポリマー (Na-MKGP) を使用した。Si:Al:Na 比は 2:1:1 である。室温下および湿潤状態にて、1 週間の養生を実施した。その後、粉碎し、1 μ m 未満の粒径を持つ粉体とした。のちに、Na-MKGP と共存する余剰の NaOH を除去するために透析を実施し、Cs の収着試験に供した。Cs の収着試験は、過塩素酸ナトリウムを用いて 0.1M あるいは 0.01M の塩濃度に調整し、Cs 濃度は 1.0 または 0.1 mM にて実施した。収着割合を求める pH 範囲は、4-10 とした。24 時間の反応ののちに、誘導結合プラズマ質量分析計 (Agilent 7500cx) を用いて、溶液に残存する Cs の濃度を測定した。加えて、収着試験の結果に対し、イオン交換および表面錯体理論を用いた “two-site proteolysis no-electrostatics surface complexation/cation exchange (2SPNE SC/CE)” モデルを用いてフィッティングを行なった。

結果と考察

図 1 に、pH に対して Cs の収着割合をプロットした図を示す。Cs の収着割合は、塩濃度が低い方が高く、Cs 濃度が低い方が高い傾向があった。pH 領域により傾向は変わらなかったが、酸性領域においては、その差は小さくなる傾向が確認された。また、塩濃度、すなわちイオン強度により収着割合が変化することから、Cs の収着は系に共存する溶存陽イオンにより大きく影響を受けることがわかる。これは、イオン交換により、Cs がジオポリマー中の収着サイトに存在することを示している。また、酸性領域においては、プロトンも競合のイオンとなりうるため、収着割合が低下したと考えられる。また 2SPNE SC/CE モデルのフィッティングはおおよそ収着試験結果を再現するものとなり、イオン交換により Cs の Na-MKGP に対する収着が説明できることを裏付けた。

まとめ

本課題は、ジオポリマーのバリア性能を評価することを目的とした。今回の実験では、Na-MKGP を使い、Cs の安定同位体を用いた収着試験を実施した。塩濃度と Cs 濃度を変化させ、pH が 4-10 の範囲で評価した、収着割合は塩濃度が低いほど、Cs 濃度が低いほど高くなる傾向が見られ

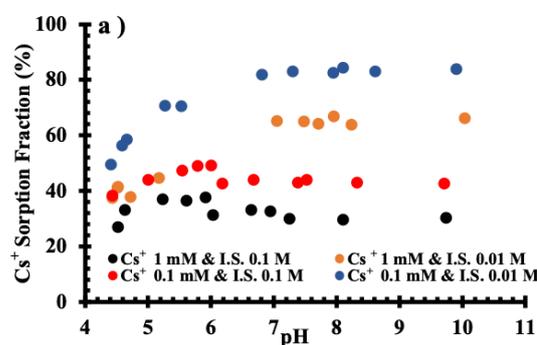


図 1. イオン強度と Cs 濃度の異なる系の Cs 収着割合の pH 変化 [1]

た。酸性領域では収着割合が低下し、イオン交換が主要な要因であることが示唆された。また、2SPNE SC/CE モデルによるフィッティングが収着試験結果を良好に再現できたことから、ジオポリマーへの Cs の収着反応がイオン交換によると結論付けられる。

引用文献

[1] Yildirim, A. C., Toda, K., & Saito, T. (2024). Determination of the sorption mechanisms of sodium-alkalinized metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 251. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107303>

成果リスト

1. A. C. Yildirim, K. Toda, T. Saito, 18th International conference on the chemistry and migration behavior of actinides and fission products in the geosphere, Poster Presentation: “Metal ion diffusion through metakaolin-based geopolymer”
2. A. C. Yildirim, K. Toda, T. Saito, Atomic Energy Society of Japan (AESJ) Meeting - 2023, March, Oral Presentation: “The Effect of Structural Integration of Radionuclides and Sodium Alkalinized Metakaolin-Based Geopolymer on Leakage from Host Matrix”
3. A. C. Yildirim, K. Toda, T. Saito, Atomic Energy Society of Japan (AESJ) Meeting - 2023, March, Poster Presentation: “Multisite Sorption Mechanism of Potassium Alkalinized Metakaolin Based Geopolymer”

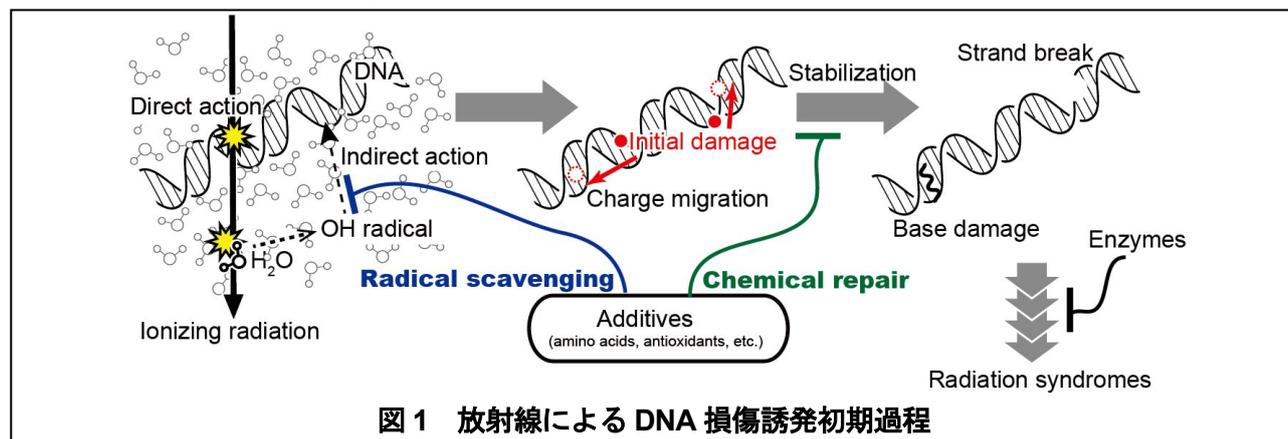
LINAC からの 10 ns の短パルスを用い、瞬間的に放射線分解を起こし、その後の時間挙動を直接追跡している（パルスラジオリシス法）。放射線によって誘発される DNA 損傷の初期過程、放射線を利用した高分子材料の機能化、有害物質の分解、リソグラフィ基礎過程、など様々な水溶液系の放射線化学反応について研究を進めている。

キーワード： パルスラジオリシス、ラジカル、時間分解測定、反応機構、放射線化学

1. はじめに

水は人類の生活環境においてもっともありふれた物質の一つであり生体主成分でもある。放射線の生体影響のメカニズム解明だけでなく、様々な分野での放射線利用を高度化するためにも、放射線場における水の分解や水溶液中での化学反応は重要である。LINAC からの短パルス電子ビームを用いることで、放射線により誘発される現象を時間分解で観測することができる（パルスラジオリシス法）。本課題では、光吸収の時間変化から水溶液試料中での化学反応を追跡している。

放射線による DNA 損傷誘発の初期過程を図 1 に示す。放射線のエネルギーを吸収するのが DNA かその他の分子かにより、直接作用と間接作用に分類される。間接作用においては水が放射線分解し、生成した活性種のうち主に酸化性の OH ラジカルが DNA に初期損傷を誘発する。直接作用や間接作用で生成した初期損傷は、その後、比較的ゆっくりと安定化していき、安定な DNA 変異（鎖切断、塩基脱離部位、ピリミジン塩基損傷、プリン塩基損傷など）が形成される。これらの多くは体内の修復作用によって修復される。放射線からの DNA 防護メカニズムとして、ラジカル捕捉（radical scavenging）と化学修復（chemical repair）の二つがある。前者は OH ラジカルが DNA と反応するのを阻害するもので、数ナノ秒以内に起こる必要がある。一方で、後者は比較的ゆっくりとしたプロセスであり、微量添加剤の場合にはこちらが期待される。本研究では、アミノ酸やペプチドをこのような微量添加剤として、放射線防護または放射線増感に利用することを視野に入れており、そのための基礎反応データを本共同利用において取得している。



2. パルスラジオリシス法

加速エネルギー 35 MeV、直径 5 mm、パルス半値幅 1-10 ns の電子ビームを用いた。パルスあたりの吸収線量は最大 100 Gy 程度で、必要に応じて Cu や Pb 等の減弱板を用いて減少させた。遅延発生器 DG535/DG645 (Stanford Research Systems) を用い、電子線パルスと分析光のタイミングを揃え（同期制御）、照射にともなう透過光強度の変化を観測した（光強度の変化から吸光度を求めた）。電子線パルス照射していないときの光強度が I_0 、電子線パルス照射したときの光強度が I のとき、吸光度は $Absorbance = \log_{10}(I/I_0)$ となる。吸光度の時間変化から、化学反応の時定数や反応速度定数が評価し、時間各波長で取得した吸光度の時間変化（過渡吸収）を任意の時間（電

子線パルスからの経過時間) で切り出すことにより、その時間における過渡吸収スペクトルが得られる。

3. 結果と考察

PCP (Positively-Charged Peptide) とは、ペプチドを構成するアミノ酸にアルカリ性アミノ酸を含んでおり、アミノ基がカルボキシル基よりも多く、結果として正電荷に帯電しやすいペプチドである。本研究では PCP を、His-Tyr-His と Lys-Tyr-Lys (His: ヒスチジン、Tyr: チロシン、Lys: リジン)、の2種類を固相合成法により合成した。PCP は、その正電荷により、負電荷に帯電した DNA のリン酸部位に結合しやすく、DNA 近傍に局在できる可能性がある。

OH ラジカルとの反応における過渡吸収をまず調べた。図 2 の左側には PCP の過渡吸収スペクトル、右側には構成する各アミノ酸の過渡吸収スペクトルを示す。PCP の predicted は、アミノ酸の過渡吸収スペクトルから予測されるものを示している。Measured で示す実験結果と概ねよく一致していた。ただし、330 nm 付近で差が見られた。この波長域は Tyr 由来のピークであり、Tyr の反応が PCP では阻害されていることを示唆している。さらに、反応速度定数も評価したところ、Tyr の反応が阻害 (shielding) されていることがこちらでも確認された。

ヌクレオチドの一つである dGMP (deoxyguanosine monophosphate) を DNA のモデル分子として用い、OH ラジカルに dGMP が酸化された後に、PCP により回復される様子 (化学回復) も観察した。この場合は shielding のような効果は確認されず、むしろペプチド化することで、反応性が上がることを示された。

一連の成果は参考文献 [1] として出版されているのでそちらを参照されたい。

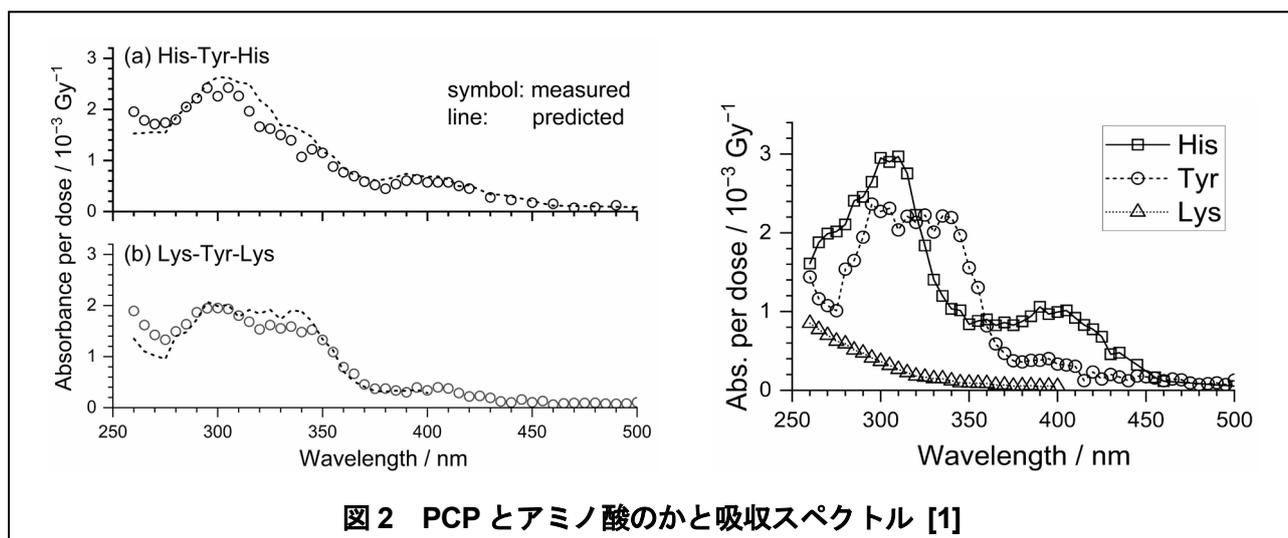


図 2 PCP とアミノ酸のかと吸収スペクトル [1]

成果リスト

- [1] C. Tian, S. Yamashita, Y. Obata, A. Kimura, H. Yu, M. Taguchi, "Hydroxyl Radical Scavenging and Chemical Repair Capabilities of Positively Charged Peptides (PCPs): A Pulse Radiolysis Study", *Free Radical Research* **58** (6-7), 388-395 (2024). <https://doi.org/10.1080/10715762.2024.2385342>.
- [2] 田超中, "放射線防護剤としての正電荷ペプチドに関する研究: 初期過程に焦点を当てて", 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻、修士論文 (2024).
- [3] 篠原俊輔, "放射線誘発 DNA 損傷に対するアミノ酸の防護効果", 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻、修士論文 (2024).
- [4] 山下真一, "放射線による DNA 損傷誘発の初期過程における水和水の重要性", *月刊「化学工業」* **74** (2), 85-89, 2023.
- [5] S. Yamashita, H. Yu, C. Tian, Y. Obata, "Radiation damage to DNA and its protection with a tiny amount of additives considering the water-DNA interface." (invited talk), 4th International Conference on Ionizing Processes 2024 (ICIP2024), Notre Dame, Indiana, USA, August 11-15, 2024.

不定比金属組成、微細組織を制御した超伝導体結晶の
ピンニング特性に及ぼす電子線照射効果

仙波 実怜**, 堀口 佳吾**, 元木 貴則**,

叶野 翔*, 安見 厚志*, 下山 淳一**

東京大学大学院工学系研究科*, 青山学院大学理工学部**

表題の研究課題のもと、令和5年度は昨年度に引き続き、最近開発した単一方向結晶成長法(SDMG法)で育成したDy123およびY123溶融凝固バルクについて電子線照射によるピンニングセンター導入の効果を調べる研究に取り組み、臨界温度および臨界電流特性におよぼす電子線照射効果の評価を進めた。

キーワード: 高温超伝導体、銅酸化物、電子線照射、ピンニング、不定比金属組成

1. はじめに

超伝導体への電子線照射により導入される欠陥はピンニングセンターとなり、臨界電流特性を大きく向上させることが可能である。ピンニングセンターは欠陥や常伝導析出物の形状、大きさ、分布のほか、超伝導母相の凝縮エネルギーの改善もピンニング力に寄与する。超伝導凝縮エネルギーに影響するRE/Ba固溶の制御のため、仕込金属組成を制御したバルクについて、電子線照射により点欠陥状のピンニングセンターを導入し、その前後の超伝導特性を調べることで臨界電流特性の改善の指針を確立することを目指している。今年度は昨年引き続き一方向溶融成長(SDMG)法で育成したDy123, Y123 all *c*-growthバルクに電子線照射を行い、RE元素の違いによる照射効果の違いを調べた。

2. 実験方法

Fig. 1に示す手順で実験を行った。RE123:RE211 = 7:3 (RE = Dy, Y)のモル比で混合されたTEP社製混合微細粉末を850°C, 12hで仮焼成した粉末にAg₂Oを10 wt%, CeO₂ 0.5 wt%を添加した前駆体ペレットを成型した。EuBCOバルクを種基板として、Dy123, Y123溶融凝固バルクを作製した。得られたバルクは還元アニール(P_{O2} = 1 kPa, 850°C, ~36 h)と酸素アニール(425°C, ~200 h)による酸素量制御を行った。小片試料はバルク中心で種基板から2 mm離れた位置から切り出し、電子線照射を計2回行い欠陥の導入をした。これらの試料について、照射前及び照射量が異なる試料の磁化率をSQUID磁束計により測定し、臨界電流密度J_cを算出した。J_cの算出は磁化ヒステリシスの幅から拡張Beanモデルを用い、照射量は単位面積を通過した電子の量として電流値と照射時間から見積もった。照射量は1回目が3.3×10¹⁷ cm⁻²、2回目が3.2×10¹⁷ cm⁻²である。

3. 結果と考察

Fig. 2にSDMG法で育成したDy123, Y123 all *c*-growthバルクの小片試料の電子線照射前後の磁化率の温度依存性を示す。同じ試料に対して2回の電子線照射を行っており、図中のopenシンボルは未照射、closedでかつ丸のシンボルは1回目(3.3×10¹⁷ cm⁻²)、closedで四角のシンボルは2回目(6.5×10¹⁷ cm⁻²)の総照射量を示している。各試料のT_cは照射量が増大するとともに増加する傾向が見られた。通常、照射した電子が酸素不定比性を有するCuO鎖内のOの一部をはじき出すためにT_cの低下が見られる。一方、今回の照射に伴うT_cの向上は、酸素量の減少によりキャリアの弱いオーバードープ状態から最適ドープ状態に近づいたためと考えられる。Fig. 3に77 Kおよび60 Kにおける臨界電流特性の変化を示す。照射前のJ_cはDy123とY123でほぼ同等であるが、1度目の照射後、特にY123でJ_cが大きく上昇し、さらに不可逆磁場も顕著に高くなった。Y123のほうがDy123よりRE/Ba固溶が小さく、凝縮エネルギー密度が高い超伝導が発達していることが示唆された。2度目の照射後は、Y123はほとんどJ_c特性に変化は見られなかった一方、Dy123では照射量の増加に伴うさらなるJ_cの向上が見られた。例えば、77 K, 1 T下におけるJ_cは、未照射から順に、1.2×10⁴, 2.1×10⁴, 2.7×10⁴ A/cm²と変化した。Y123とDy123では同じ照射量でも欠陥の入り方やピンニングセンターとしての寄与が異なることが示唆される。

今後は、SDMG法で育成したRE123溶融凝固バルクを中心に、さらに追加照射を行うとともに臨界電流特性におよぼすRE元素依存性、結晶育成後の還元ポストアニールによるRE/Ba固溶抑制の影響、照射前のキャリドープ状態依存性を系統的に評価したい。

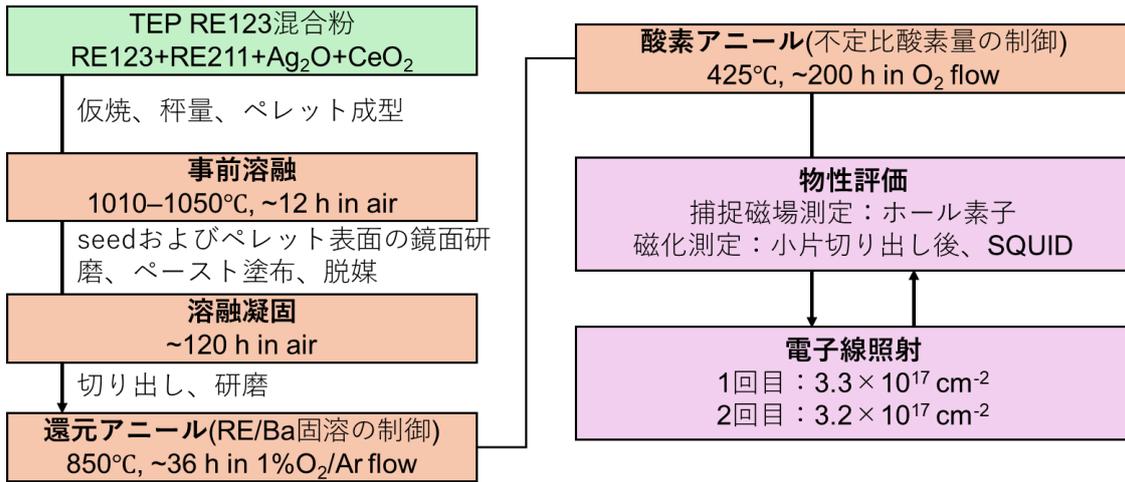


Fig. 1 実験手順

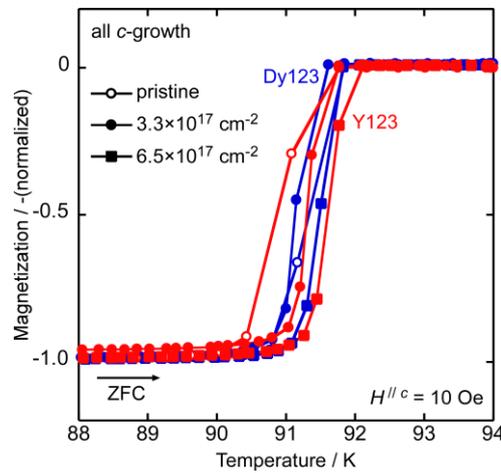


Fig. 2 電子線照射を行った Dy123, Y123 溶融凝固バルクの磁化率の温度依存性

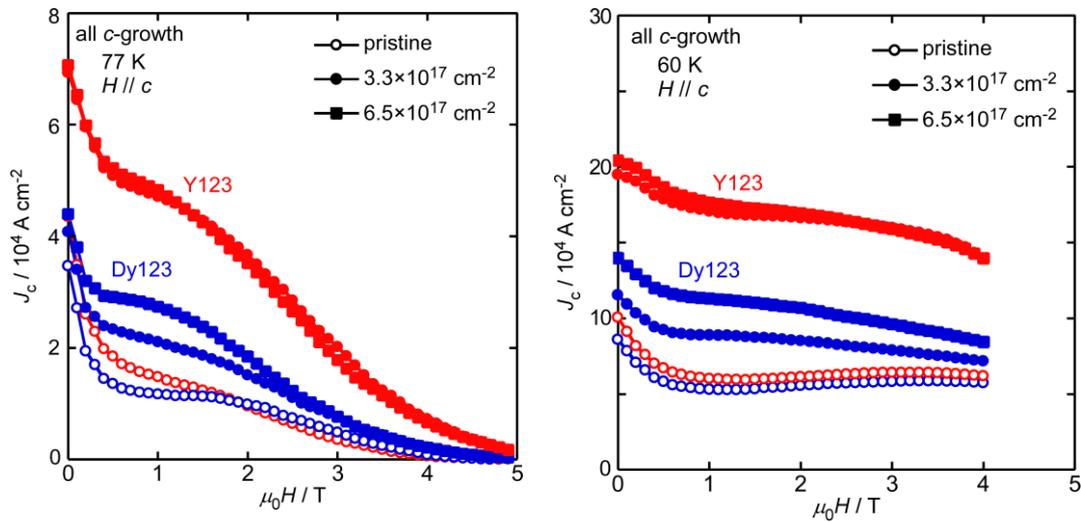


Fig. 3 SDMG 法で育成した Dy123, Y123 溶融凝固バルクの電子線照射による臨界電流特性の変化(77 K, 60 K)

Yb²⁺イオンの 5d-4f 遷移は、これまでに利用されていた同種の遷移を提示する Ce³⁺、Eu²⁺、あるいは Pr³⁺の代替となりうるが、長寿命のスピンの禁制遷移を示しうる点において、s のシンチレーション挙動は複雑である。本研究では、Yb²⁺イオン添加結晶シンチレータである Yb 添加 SrBr₂において、項間交差およびスピン禁制遷移における熱活性化過程の存在をシンチレーション減衰挙動に観測した。

キーワード： 5d-4f 遷移、スピン禁制遷移、項間交差、温度依存性

1. はじめに

無機シンチレータにおいて主流となる材料開発アプローチの一つは、希土類イオンの 5d-4f 遷移による発光を用いるものである。その多くでは、これらの希土類イオンは発光中心として微量添加される。Ce³⁺や Eu²⁺の利用が多く、より短波長かつ短寿命の発光を得るために Pr³⁺が利用されることがある。これらのイオンを発光中心として用いる場合、シンチレータ開発は、これらの発光中心を添加すべきホスト化合物の選定と濃度の選択にゆだねられることになる。

近年、我々のグループの開発も含め、Yb²⁺の 5d-4f 遷移を用いる研究が進みつつある[1]。特にハロゲン化物中に添加された場合に、高いシンチレーション収率が得られている。一方で、Ce³⁺や Eu²⁺の場合と異なるのは、Yb²⁺の励起状態からの 5d-4f 遷移においては、そのスピン状態に応じて、短寿命のスピン許容遷移と長寿命のスピン禁制遷移とが観測される。シンチレータとしての用途では、短寿命のスピン許容遷移が望ましい。これら二種類の遷移の割合は結晶場などに依存し、項間交差の活性化エネルギーも結晶場などに依存するため、減衰挙動の温度依存性に基づいて議論することが重要である。

本研究では、最近我々のグループで開発した、Yb²⁺添加ハロゲン化物シンチレータの特性について、パルス電子線を用いた低温でのシンチレーション減衰挙動測定に基づいて議論する。

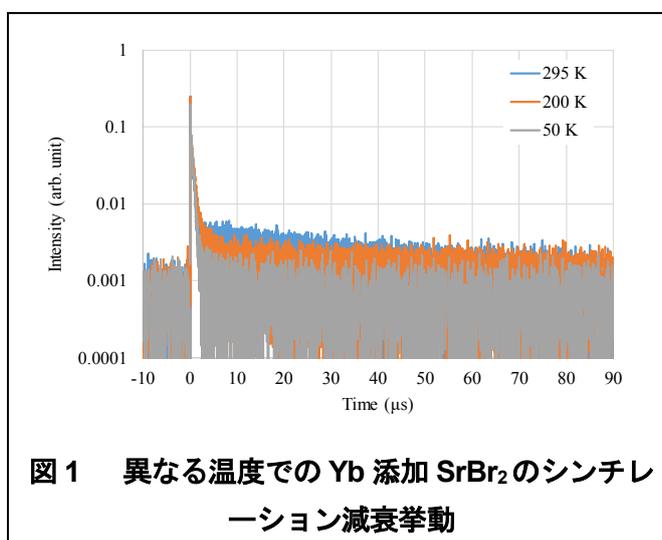


図1 異なる温度での Yb 添加 SrBr₂ のシンチレーション減衰挙動

2. 実験方法

東京大学原子力専攻の電子線形加速器からの短パルス電子線を用い、クライオスタット中の試料を励起し、シンチレーションを生じた。試料からのシンチレーションをレンズおよびミラーにより MCP 内蔵型光電子増倍管へと輸送し、その検出信号をデジタルオシロスコープにて取得した[2]。25 パルス分の検出信号を平均し、シンチレーション減衰挙動を得た。

3. 結果と考察

図1に、異なる温度での Yb 添加 SrBr₂ 結晶のシンチレーション減衰挙動を示す。温度低下とともに、長寿命成分のシンチレーション減衰挙動が遅くなり、また、相対強度も低下した。これらのことは、項間交差が熱活性化過程であり、またスピン禁制遷移の減衰を促進するような熱活性化過程が存在することが明らかとなった。

参考文献

[1] K. Mizoi, et al., *Appl. Phys. Express* **13**, 112008 (2020).

[2] K. Shibuya et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 083303 (2007).

マイナーアクチノイド(MA)分離プロセスで利用が見込まれる抽出剤であるテトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)やヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド(HONTA)のアルコール中における放射線分解挙動を、パルスラジオリシス法による時間分解計測により調べた。

キーワード: マイナーアクチノイド, 溶媒抽出, TODGA, HONTA, パルスラジオリシス

1. 本文

日本原子力研究開発機構では、高レベル放射性廃液に含まれる放射性元素のうち、半減期が長く、かつ放射性毒性の高い MA を分離するため、MA と選択的に錯形成することにより廃液中から除去可能なアミド系抽出剤の開発を進めてきた(Y. Sasaki, et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **44**, 405 (2007)). 溶媒抽出法に基づいた分離プロセスでは、多くの場合において抽出剤はドデカンにより希釈して使用されるが、相分離及び沈殿物抑制の観点から体積分率で数十パーセントの高級アルコールが添加される(Y. Ban, et al., *Solv. Extr. Ion Exch.*, **37**, 27 (2019)). 抽出剤の放射線分解過程に対するアルコール添加の影響については、アルコール分子が抽出剤の分解反応に寄与するドデカンラジカルカチオンのスカベンジャーとして働くことが報告されているが、一方でアルコールの添加による抽出剤の分解抑制効果は見られず(G. P. Horne, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 24978 (2020)), その詳細についてはまだ明らかになっていない。そこで昨年度は、アルコール添加によって生成することが予想される溶媒和電子と抽出剤の反応を調べた。

2. 実験

TODGA および HONTA を 1-オクタノールに 0.01 mol/dm^3 の濃度で希釈した溶液を調製し、アルゴンガスで脱気したものを、試料として用いた。比較のため、PUREX 法に用いられるリン酸トリブチル(TBP)について、同様の操作を行った試料も調製した。パルスラジオリシス実験では、東京大学大学院が有する線形加速器から供給される 35 MeV 電子線(パルス幅: $\sim 20 \text{ ns}$)を線源として、電子線と同期したキセノンフラッシュランプを分析光源として用いた。

3. 結果と考察

1-オクタノール中の溶媒和電子は 630 nm 付近にピークを持つ吸収帯を有する。一方、1-オクタノール中にアミド系抽出剤を添加すると 520 nm 付近に抽出剤の放射線分解由来の吸収帯が確認されたことから、この吸収を避けるために 630 nm より長波長側で溶媒和電子の観測を行った。図 1 に 700 nm で観測した溶媒和電子の過渡吸収を示す。1-オクタノール中の溶媒和電子は数マイクロ秒程度の寿命を持つ。TBP を添加しても溶媒和電子の収量や寿命は変化しなかったのに対し、アミド系抽出剤を添加すると減衰が速くなった。これはアミド系抽出剤が溶媒和電子と反応していることを表しており、抽出剤が還元されたことを示唆している。

TBP や MA 分離用抽出剤の多くは、ドデカン中においてドデカンラジカルカチオン等の酸化種との反応により放射線分解に至るものと考えられてきた。本実験で示したように、TBP の場合は溶媒和電子などによって還元される反応は起こらない、もしくはその分解過程への寄与はごくわずかであると考えられる。しかしながら TODGA や HONTA といったアミド系抽出剤については、特に相改質剤としてアルコールを 10%以上溶媒へ添加するような条件では抽出剤が還元されることで放射線分解することが示唆された。この還元反応による放射線分解経路を含め、今後引き続きアミド系抽出剤の放射線分解過程の解明を試みる。

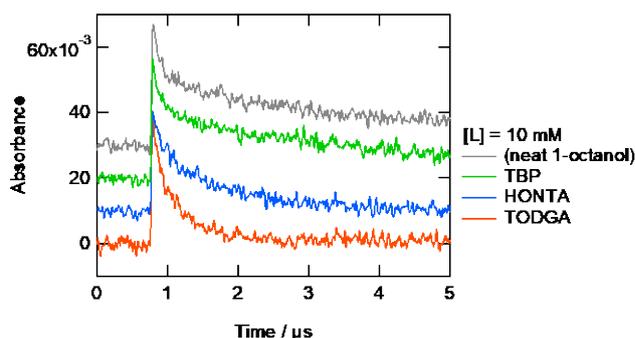


図 1 放射線照射によって 1-オクタノール溶液中に生成した溶媒和電子の過渡吸収

LINAC からの 10 ns の短パルスを用い、瞬間的に放射線分解を起こし、その後の時間挙動を直接追跡している（パルスラジオリシス法）。水溶液系の放射線化学反応についてこれまで吸収分光を用いて研究を進めてきたが、透明度の低い試料には適用できず、より複雑な系での測定を見据え、ラマン分光を導入した。ハロゲン化物イオンのダイマーラジカルアニオンを観測した。波長可変レーザーも導入した。

キーワード：放射線効果、パルスラジオリシス法、ラジカル、共鳴ラマン分光、時間分解測定

1. はじめに

放射線効果の研究は、放射能や放射線の発見後、すぐに始まった。特に初期過程の研究ではパルスラジオリシス法が広く普及し、大きな成果を挙げてきた。パルスラジオリシス法では、化学変化を紫外可視域の吸収分光により検出することがほとんどである。歴史的にはチェレンコフ光を分析光に用いたことが起源だが、測定系を構築しやすいことも広く普及した理由である。しかし、吸収分光は元々透明な試料でないと測定が行えない。また、多くの過渡生成物は似たような波長域に吸収帯を持ち、個々の時間挙動を分離することが困難なケースも多い。そこで、電子励起ではなく振動励起あるいは回転励起に対応した振動分光に着目している。振動分光としては赤外域の吸収分光とラマン分光が候補となる。しかし、赤外域に強い光源や感度の高い検出器が乏しい。そこでラマン分光をパルスラジオリシス体系に導入し、従来の紫外可視吸収分光とは異なる観点で放射線誘起化学反応を追跡できるように体系を改良している。ラマン分光は信号が微弱だが、電子励起による光吸収がある波長の光に対しては共鳴が起こって信号が大幅に改善される。そこで本課題ではこの共鳴を利用している。

2. 方法

図 1 に時間共鳴ラマン分光体系を示す。

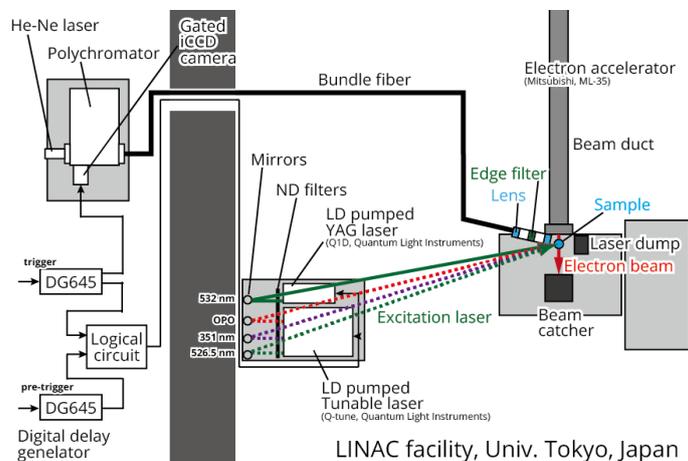


図 1 時間分解共鳴ラマン分光体系

電子線加速器の先端にサンプルを設置し、電子線パルスを照射し、タイミングを合わせて励起レーザーもあて、散乱した光を検出する。励起レーザーには主に、安定性と強度に優れた LD 励起固体レーザー Quantas Q1-1064-Q1D-SH (Quantum Light Instruments) の二倍高調波 (532 nm, ~16 mJ/pulse, <10 Hz) を用いている。異なる波長の励起レーザーを用いる際には、光パラメトリック発振器 (OPO, optical parametric oscillator) Q-tune E-10 (Quantum Light Instruments) を利用した。ラマン散乱の信号は微弱なため、放射線ノイズや電磁ノイズを避けるために検出系は隣の測定室に設置し、光ファイバー (バンドルファイバー) で伝送している。励起レーザーと同じ波長が散乱されるレイリー散乱の成分は強すぎるため、エッジフィルタにより 532 nm 以下の波長を除去している。ラマン散乱のうち、長波長側に波長が変化するストークス散乱した成分を観測している。散乱光の検出にはツェルニターナ型イメージング分光器 SR-500I-B1 (Andor Technology) とゲート付き CCD カメラ DH340T-18F-A3 (Andor Technology) を用いている。電子線パルス、励起レーザーパルス、検出器の同期には遅延発生器 DG645 (Stanford Research System) を用いている。

3. 結果と考察

電子線、レーザー、測定系について動作のタイミングと位置を慎重に合わせることで時間分解共鳴ラマン散乱の信号が取得できた。試料の位置や励起レーザーの集光位置は、電子線パルス照射していない状態で水分子のラマンスペクトルが最も感度よく観測されるよう調整した。 $(\text{SCN})_2^-$ の信号を4倍音まで明確に観測できた(図2)。 Br_2^- と Cl_2^- についても7倍音程度まで信号を観測することができた(図3)。 I_2^- については、安定生成物である I_3^- の蓄積の影響で観測できなかった。

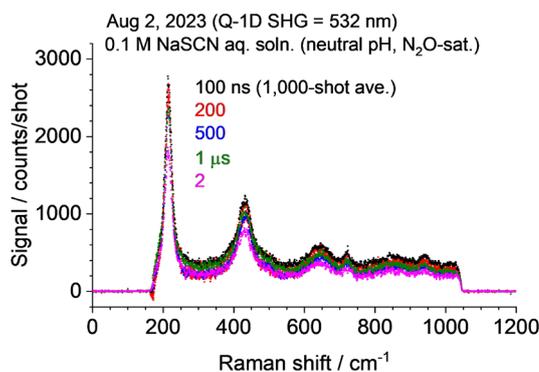


図2 $(\text{SCN})_2^-$ のラマンスペクトル

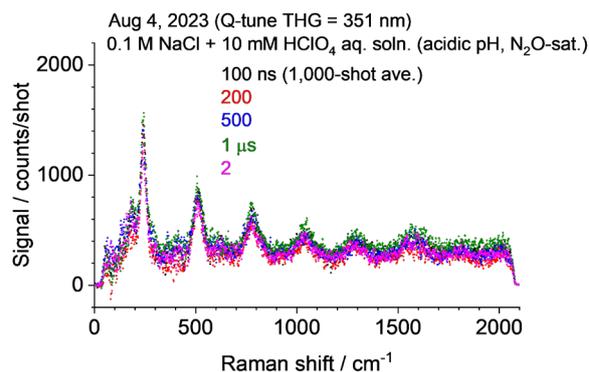
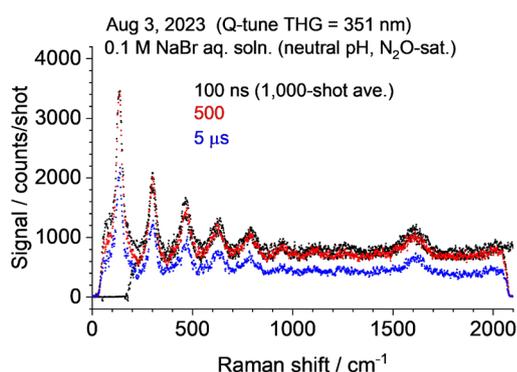


図3 Br_2^- (左) と Cl_2^- (右) のラマンスペクトル

謝辞

装置設計では藤塚守先生および藤乗幸子先生(ともに大阪大)に、実際の測定についてはI. Janik先生(米国ノートルダム大)に助言いただいた。本研究はJSPS 科研費 18H03891 および 19H00880 の助成を受け、東京大学原子力専攻の共同利用研究の一環として実施した。

成果リスト

- [1] Shinichi Yamashita, "Installation of Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy to Pulse Radiolysis Setup of the University of Tokyo", 32nd Miller Conference on Radiation Chemistry, 2023.6.3-8.

坂田洞察¹、大和田明歩¹、橋本英子²、安見厚志²、沼川愉里加¹、
酒井 剛志¹、中尾純¹、山口光¹、山下真一²

1 大阪大学大学院医学系研究科、2 東京大学大学院工学系研究科

抄録：細胞に放射線を照射する際、放射線と平行に磁場を印加すると放射線に誘発される細胞致死率が増加する現象が見出された。この現象のメカニズムは不明であるが、荷電粒子の受ける磁場効果だけでは説明できない。本研究では放射線による水分解を介して生成される化学種(特にOHラジカル)の受ける磁場効果をパルスラジオリシスの手法を用い測定した。KSCN水溶液を用いたOHラジカルの測定実験を行った。

キーワード：OHラジカル、パルスラジオリシス、電離放射線、磁場効果、細胞殺傷能力

1. 本文

はじめに

2019年、全く新しい放射線生物現象が発見された。平行磁場印加による放射線の生物学的効果比(RBE)の増感である。細胞の放射線照射中、照射ビーム方向に平行な磁場を印加すると、非磁場印加時に比べ細胞の生存率が著しく低下する事が分かった。この感受性増感は極めて甚大で、陽子線治療と炭素線治療の効果比ほどの差がある。本現象は荷電粒子の受ける磁場効果では説明できず、本研究では放射線による水分子分解を介して生じる化学種の受ける磁場効果に注目した。特に本研究ではOHラジカルの受けるスピン偏極を起因とするOHラジカルペアの相互作用の変化を調べる。

方法

東京大学原子力専攻所有のライナックを用いたパルスラジオリシス実験を行う事で、OHラジカルの収量を測定する。KSCNを主体とした水溶液を用い電子線を照射する。OHラジカルが溶液内で発生すると $SCN_2\cdot$ が発生する。電子線(図1白矢印)と直行した解析光(図1灰矢印)を照射し、 $SCN_2\cdot$ の吸収が最大となる波長での光吸収強度を測定する事で、電子線照射に誘発されるOHラジカルの発生量を推定する。電子線の軸に対し平行に0.6Tとなる磁場を発生させられる磁気回路(黒線)を設置する事で水溶液を封入する試料セル(黒点線)の周辺に磁場を発生させる。磁場を発生させる時とさせない時のOHラジカルの収量を比較する事でOHラジカルの生成に対する磁場効果を調べる。本年の研究では、試料濃度を変化させる事で、反応速度をコントロールし、ラジカル収量の時間変化を調べた。

結果と考察

図2に測定したOHラジカルの時間変化を示した。横軸にOHラジカルが反応までに要する平均時間をとっている。この反応に有する時間は反応速度定数と試料濃度から推定した。磁場を印加した際の収量変化は、電子線照射からの時間が長いほど変化が顕著である事を見出した。

まとめと今後の予定

平行磁場印加による放射線の生物学的効果比(RBE)の増感に関与しうるOHラジカルの収量を、パルスラジオリシスの手法を用い測定した。OHラジカルの収量は $SCN_2\cdot$ の光吸収強度から推定した。OHラジカルの収量に対する磁場効果は、照射から長時間経過した際に顕著である事を見出した。本研究は大阪大学の修士論文としてまとめられた。今後はモンテカルロシミュレーションと組み合わせる事で、OHラジカルの反応速度定数を決定し、化学的な動力学の変化を調べる。放射線のDNA損傷シミュレーションを実施する事で、化学的な反応の変化によって平行磁場効果を説明できるか検証する。

成果リスト

[1] 大和田明歩, 大阪大学大学院 医学系研究科, 修士論文 (2023).

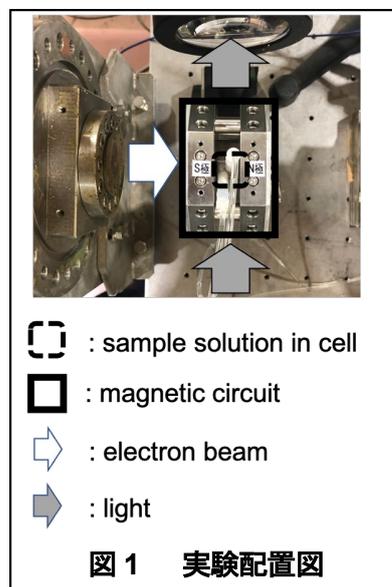


図1 実験配置図

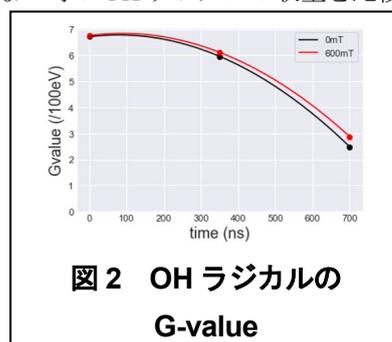


図2 OHラジカルの
G-value

表題の研究課題のもと、令和5年度は光と量子ビームの連携・融合研究に向けて、主として光源開発を行った。高効率かつ短パルス、長波長の中赤外レーザーであるツリウムファイバレーザーの発振器及び増幅器の構築と評価を進めた。

キーワード： レーザー、高輝度ビーム、超短パルス、レーザー加速

1. はじめに

レーザー技術の発展は著しく、アト秒のレーザーや超高強度レーザーなど先端的な技術が実現するとともに、一般社会生活にも広く活用されている。一方で、量子ビーム技術も短パルス技術や高輝度ビーム生成技術などによりX線領域のレーザー発振の実現や、放射光に比肩する輝度を持つ小型な光源なども視野に入っている。これらの発展著しい技術領域を融合することを目指す。また、このような連携・融合の深化によって双方に新たな価値を創造するとともに、東京大学の拠点としての価値を高めていくことを目指す。当該年度は最終的な目標としての高輝度量子ビーム生成及びレーザーによる電子ビーム加速に向けたシステムの構築を進めた。

2. 実験方法

高輝度量子ビーム生成・レーザーによる電子ビーム加速に向けて、レーザー光源開発を進めた。近年、波長 $2\mu\text{m}$ と比較的長く、かつ高効率・短パルスなレーザー光を構築できるツリウム(Tm)を添加したファイバによるファイバレーザーの研究が盛んにおこなわれている。このような特徴はレーザーによる電子加速においても非常に利点が多いことから、このレーザー光源の採用を決め、構築を進めた。Tmファイバはいくつかの光吸収ピークを有し、最終的には $1.9\text{-}2.0\mu\text{m}$ の光を生成する。光吸収のための励起光として、波長 793nm のレーザーダイオード及び波長 $1.5\mu\text{m}$ のErファイバによる光源を用いてTmファイバレーザー発振器の構築を行った。Fig. 1にそれぞれの励起光波長において構築したレーザー発振器のセットアップを示す。概ね自由空間のセットアップは同様で、非線形偏波回転を用いたモード同期を採用している。Tm添加ファイバとして、 793nm 励起の場合にはダブルクラッドファイバを用い、 1560nm 励起の際にはシングルモードファイバを用いている点が異なり、そのため必要とする励起光も異なっている。 793nm のレーザーダイオードは最大 8W 出力できる一方、 1560nm のEr-Yb DCF増幅器からの出力は最大 1W 程度であるが、これが両セットアップには適した励起光パワーである。

3. 結果と考察

Fig. 2に発振したTmファイバレーザーの評価結果を示した。令和5年度の段階では、 793nm の励起光を用いたTmファイバレーザーのみ、パルス発振させることができた。 1560nm のErレーザー励起に関しては、分散の補償が不十分と思われるため、継続してモード同期発振試験を行っていく予定である。Fig. 2(a)にはパルス発振時のパルス波形を示した。約 25MHz の繰り返しでパルス発振しているのが分かる。表示されているパルス幅はフォトダイオード及びオシロスコープの分解能によるパルス幅であり、実際にはps程度の幅であることが想定される。Fig. 2(b)には励起光強度(レーザーダイオードの電流) vs レーザー出力の関係を示した。約 2.5A 程度の電流印加時において、出力が不連続に変化していることが分かる。これがモード同期の閾値となっておりこれより高い電流値ではパルス発振をしている。Fig. 2(c)には、パルス発振時のスペクトルを示した。約 100nm の非常に広い帯域を持つレーザーパルスが確認されており、正しく圧縮を行った場合には、数十fs程度の超短パルスが得られることが想定される。今後、継続して発振器の特性評価などを行い、 1560nm 励起の発振器のモード同期発振を実現し、安定な発振器を構築するとともに、増幅器などを接続した高出力化や別途並行して準備している高輝度電子源との接続に向けたシステム構築も進めていく予定である。

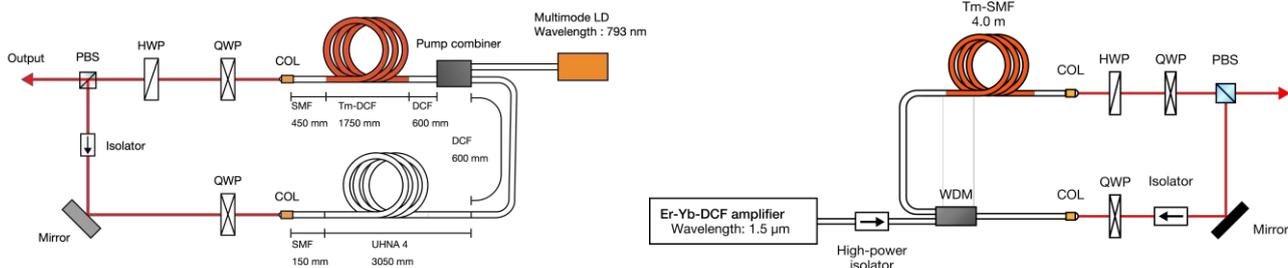
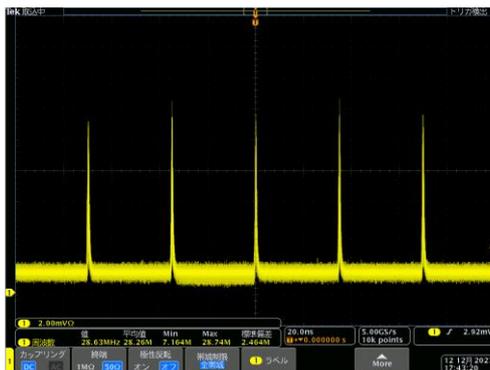
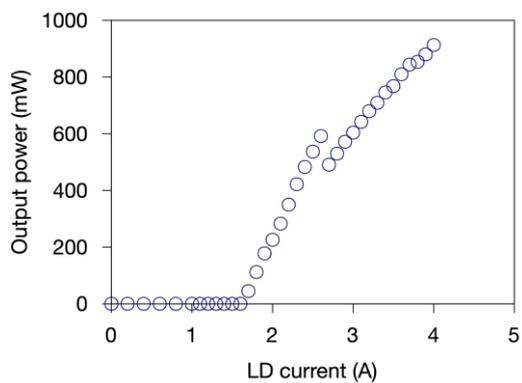


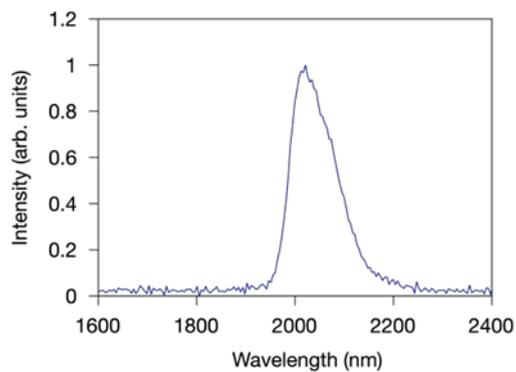
Fig. 1 : 構築した2種類のTmファイバレーザー発振器 (左 : 793nm 励起、右 : 1560nm 励起)



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 : 793nm 半導体レーザー励起のTmファイバ発振器における超短パルスレーザー発振結果 (a) パルス出力波形 (b) 励起光 vs レーザー出力の関係 (c) パルス発振時のレーザー光のスペクトル

Since the 2011 Fukushima-Daiichi accident, Cr coatings on Zircaloy for accident-tolerant fuel claddings have gained attention. The effect of solute elements, especially under irradiation, is still unclear. In this study, Cr-7Fe was irradiated with 2.8 MeV Fe²⁺ to 20 dpa at 550 °C. Results show Fe doping strengthens the material and reduces irradiation-induced hardness compared to pure Cr. Microstructure analyses reveal Fe can limit defect diffusion and void swelling. APT results indicate no harmful Fe-rich clusters in irradiated Cr-7Fe, showing improved irradiation resistance over pure Cr.

Key words: Accident tolerant fuel cladding; Chromium; Ion irradiation; Dislocation loops; Void swelling

1. Introduction

Manipulating solute elements is a widely used strategy to enhance the irradiation resistance of materials. Solute atoms can strengthen the material as a solid solution, act as sinks for recombining irradiation-generated point defects, and form precipitates. To improve the performance of Cr-based coatings on Zircaloy cladding, Cr-Fe alloy was chosen for several reasons. Firstly, Cr-Fe alloy has better ductility than pure Cr, which is crucial since pure Cr is brittle at relatively low temperatures. Secondly, Cr's excellent corrosion resistance is maintained when Fe is a minor alloying element. Stainless steels with 17–18% Cr form a protective chromium oxide scale, suggesting that Fe in Cr alloy should minimally impact Cr oxide layer formation. Lastly, Cr-Fe alloy is expected to have superior radiation resistance compared to pure Cr.

The purpose of present study is to clarify the irradiation resistance of Cr-7Fe and pure Cr under ion irradiation at 550 °C, focusing on irradiation-induced hardening, void formation, swelling rates, and potential Fe-cluster formation.

2. Experimental procedure

Pure Cr and Cr-7Fe (wt.%) specimens were prepared by vacuum arc melting using raw materials of pure Cr (99.995 wt.%) and pure Fe (>99.99 wt.%). The resulting ingots were then cut into plates and annealed at 800°C for 2 hours to achieve the recrystallized microstructure, followed by furnace cooling to relieve mechanical stress. The irradiation experiment was conducted at High Fluence Irradiation Facility of University of Tokyo (HIT) using 2.8 MeV Fe²⁺ at 550±2°C. The damage distribution was simulated using SRIM, with a peak dose of 20 dpa at a depth of 800 nm and a dose rate of 1.97×10^{-3} dpa/s. Nano-indentation tests were performed on all specimens before and after irradiation using a Shimadzu DUH-211S equipped with a Berkovich indenter. Thin transmission electron microscopy (TEM) foils were prepared using a Hitachi FB-2100 focused ion beam (FIB) and subsequently polished electrolytically. Atom probe tomography (APT) experiments were carried out with a Cameca LEAP 4000X HR in laser mode at 54 K, with a laser pulse energy of 50 pJ and a pulse frequency of 200 kHz.

3. Results and discussions

The hardness of unirradiated Cr-7Fe is estimated to be 1.1 GPa, which is higher than that of pure Cr. After irradiation, the hardness of pure Cr increased from 2.3 GPa in the unirradiated state to 4.6 GPa at 15 dpa. In contrast, despite Cr-7Fe being irradiated to a higher dose of 20 dpa, it exhibited less significant hardening compared to pure Cr. The irradiation-induced hardness for Cr-7Fe at 0.1 dpa, 3 dpa, and 15 dpa were 0.77 GPa, 1.95 GPa, and 2.26 GPa, respectively. Notably, the hardness

of Cr-7Fe irradiated to 20 dpa was the lowest among all samples, at 0.43 GPa. This absolute hardness was even lower than that of pure Cr irradiated to 3 dpa. These results indicate that adding Fe to Cr improves mechanical properties and significantly reduces irradiation-induced hardening.

In irradiated pure Cr, voids differ significantly in distribution, shape, and swelling compared to those in Cr-7Fe alloy. In Cr-7Fe, most voids are cubic with faceted {001} planes, while some are nearly spherical, likely due to including impurity in the sample. To avoid free surface traction effects and point defect diffusion into unirradiated regions, void distribution and swelling were measured at depths of 500-800 nm. The sample thickness was determined using convergent beam electron diffraction. The void size follows a Gaussian distribution, averaging 8.2 nm. Ryabikovskaya et.al. reported that the irradiation-induced void swelling is estimated to be 1.5 % at the 20 dpa, indicating that the swelling in Cr-7Fe (0.35%) is significantly lower than in pure Cr at 20 dpa and the same temperature, and even lower than in 3 dpa irradiated pure Cr (0.59%). Thus, Cr-7Fe exhibits much better irradiation swelling resistance than pure Cr.

The APT analysis results of Cr-7Fe alloy specimens, both before and after irradiation, include atom distribution maps and the nearest neighbor distribution (NND) of Fe. The atom distribution maps show no clear Fe-rich clusters.

4. Summary and future work

To enhance irradiation resistance, the strategy of regulating solute atoms, specifically replacing pure Cr with Cr-Fe alloy, was proposed to improve the performance of Cr-coated Zircaloy. Preliminary results show that Cr-7Fe alloy exhibits higher hardness before irradiation and lower hardness after irradiation, demonstrating significantly improved resistance to irradiation-induced hardening.

Achievement

- [1] L.J. Cui, Y.F. Du, H.L. Yang, J.A.K. Jovellana, Q.Q. Shi, S. Kano, H. Abe, Improved irradiation resistance of Cr-Fe alloy for Cr-coated Zircaloy application in accident tolerant fuel, *Scr. Mater.* 229 (2023) 115344.

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115344>.

In order to clarify the origin of radiation-induced amorphization of $M_{23}C_6$ in F82H steel, the HREM observation of the irradiated and unirradiated bulk $M_{23}C_6$ (M: Cr, W) via atomic scale analysis was performed in this study.

キーワード : Fusion reactor; Reduced activation ferritic/martensitic steel; Radiation induced amorphization; $M_{23}C_6$; Transmission electron microscopy;

1. はじめに

F82H steels, which is promising structural material for the Japanese DEMO fusion reactor, belongs to the classification of tempered martensite structure and contains nanoscale particles, including MX (M: Ta and V, X: C and N) and $M_{23}C_6$ (M: Ta and V, X: C and N). These particles act as barriers to suppress dislocation migration and provide sink sites for the annihilation of irradiation-induced defects. Consequently, they contribute significantly to the improvement of the thermal stability and irradiation integrity of the steel.

Various efforts have been made to clarify the stability of these carbides under irradiation to provide a better understanding of the structural integrity of the steel with respect to its future practical applications. It is well known that the crystalline-to-amorphization (c-a) transition of $M_{23}C_6$, also called radiation-induced amorphization (RIA), has been observed under irradiation. In our previous studies, the amorphization of $M_{23}C_6$ particles could be observed under ion irradiation at a temperature below ~ 623 K, and a core-shell structure with crystalline-core and amorphous-shell phases was formed after irradiation. In more detail, the chemical and topological disordering of $M_{23}C_6$ particles in F82H were visualized by high-resolution electron microscope (HREM) observation. The lattice parameter of $M_{23}C_6$ particle was estimated to be 1.083 nm, and the preferential occupation site of W before irradiation was identified as the 8c site by High-Angle Angular Dark Field (HAADF) observations. An important finding is that the W-free $M_{23}C_6$ particle in the Fe-8Cr-0.1C ternary model alloy retained its crystallinity even at higher doses and low temperatures. This comparison suggests that the addition of W affects the irradiation response of the $M_{23}C_6$ particle. However, the underlying mechanism remains unclear, especially the role of the solid solute W atoms in the RIA of $M_{23}C_6$ particles, which is of great importance in predicting the instability behavior of the $M_{23}C_6$ particle in a fusion reactor environment.

In order to verify the effect of W concentration on the RIA of $M_{23}C_6$, the bulk $M_{23}C_6$ specimens with different W concentrations were investigated, so far. The results showed that the lattice parameter of the $M_{23}C_6$ increased with increasing W addition, and the maximum value was estimated to be 1.083 nm at the W concentration of 12 at.%. Amorphization was observed only in the 4W specimen, with a W concentration 12 at.%, under 160 keV-He⁺ irradiation < 500 K, indicating that the instability of $M_{23}C_6$ under irradiation is strongly related to the W concentration. However, the atomic-scale microstructural analysis of the irradiated bulk $M_{23}C_6$ specimen is still lacking, resulting in an insufficient understanding of the chemical and topological disordering in the bulk $M_{23}C_6$ due to irradiation. Therefore, the purpose of the present study is to clarify the origin of radiation-induced amorphization of $M_{23}C_6$, the HREM observation of the irradiated and unirradiated bulk specimens via atomic scale analysis was performed.

2. 方法

The 160 keV-He⁺ irradiation was performed at the High Fluence Irradiation facility of the University of Tokyo (HIT). Helium (He) ions were bombarded into the specimen to mitigate the effect of chemical composition change on the amorphization process. The irradiation temperature was maintained <500 K during the irradiation. The damage dose and rate were estimated from the average beam flux (ϕ) and the SRIM displacement calculation. The depth of the damage peak is located at ~0.4 μm from the surface. The irradiation damage achieved in this study was 5.0 dpa for each specimen. Cross-sectional TEM analysis was performed to evaluate the occurrence of amorphization after irradiation. The thin TEM lamella was prepared by the standard Focused Ion Beam (FIB) lift-out technique on a Hitachi FB-2100 system, and the surface was protected by a W-deposition layer to prevent irradiation damage caused by FIB processing. Low-energy argon ion milling was then performed prior to TEM/STEM observation to remove the artificial defects produced by FIB. After FIB and low-energy argon milling processing, TEM/STEM observation was performed to identify the RIA features. The probe spherical aberration-corrected (Cs-corrected) microscope (FEI Titan3 G2) was used for atomic-scale observation at the working voltage of 300 kV.

3. 結果と考察

From the HREM observation of the irradiated bulk M_{23}C_6 specimens, a significant change in atomic arrangement due to irradiation was detected in all the specimens, especially in the region below 500 nm. The basic lattice structure could be detected in 1W and 2W specimens (< 500 nm), although the intensity of each atomic column varies in the irradiated region. It is suggested that the chemical disordering is surely caused by the irradiation, however, this is not the primary effect of the amorphization. In the 4W specimen, no periodic rule of atomic arrangement was observed in the irradiated region, indicating the occurrence of RIA in the regions <500 nm. In order to further evaluation of the magnitude of the chemical disordering, a line analysis of the Fast Fourier Transform (FFT) of HREM image was performed. As a result, in the 1 W specimen, peaks from each crystal plane were observed even within the irradiation region. In contrast, although crystallinity is shown in the HREM image, the intensities in the 2W specimen were relatively low, indicating that the extent of crystallinity was reduced by irradiation. In addition, in the 4W specimen, there were no peaks corresponding to any crystal plane within the irradiated region. Based on these results, it is clear that a higher W concentration is more likely to promote the occurrence of chemical disordering, which is closely related to the occurrence of RIA.

3. まとめと今後の予定

RIA was observed only in the 4W specimen, corresponding to a W concentration of ~12 at.%, indicating that RIA is strongly related to the W concentration in the bulk M_{23}C_6 . Analysis of both HAADF and FFT images revealed that the occurrence of chemical disordering varies with W concentration and irradiation dose. A higher W concentration tends to produce more pronounced chemical disordering. The visualization of atomic-scale displacements due to irradiation will be performed more deeply to understand the instability of the particle under irradiation.

成果リスト

- [1] Sho Kano, Huilong Yang, Masami Ando, Dai Hamaguchi, Takashi Nozawa, Hiroyasu Tanigawa, Tamaki Shibayama, Hiroaki Abe, Transmission electron microscopy study of the radiation-induced amorphization in the Cr-W-C ternary M_{23}C_6 , Journal of Nuclear Materials, 594 (2024) 155012.

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.155012>.

大強度陽子加速器施設では、ビームの直撃を受ける生成標的やビーム窓に用いるための、極限環境に耐えうる新材料の開発が急務となっている。ビーム窓用チタン合金と標的用高靱性タングステン合金を中心に、照射損傷による特性劣化を低減した新材料の開発およびその損傷機構の解明を、イオンビーム照射試験により効率的に実施する。

キーワード： 大強度陽子加速器、生成標的、ビーム窓、チタン合金、タングステン合金、照射損傷

1. はじめに

長基線ニュートリノ振動やミューオン電子変換実験、核破砕中性子を用いた物性実験等、素粒子物理学や物質生命科学の新たな展開のため、従来達成できなかった大強度の陽子加速器開発が進められている。これら先端加速器での安定した大強度運転のため、陽子ビームに直接さらされる二次粒子生成標的やビーム窓等に用いられる極限環境に耐えうる新材料の開発と、その照射損傷による特性劣化のメカニズムの解明が世界的な急務となっている。

現在ビーム窓として用いている 64 チタン(Ti-64)合金は、僅か0.1dpa程度の照射量で急激に硬化・脆化してしまうことが分かっており、高シンク効果が期待される時効熱処理を最適化しβ母相内に微細なα相を高密度で析出させたTi15-3合金や、サブμスケールの微細粒構造をもつα合金DAT54などの調査を進めている [1][4]。

核破砕中性子生成やミューオン電子変換実験用の標的材料候補であるタングstenは、～1200℃を超えると再結晶により著しく脆化するとともに、照射によっても脆化する。耐照射性能を高めるためメカニカルアロイング(MA)により炭化チタンやチタン酸化物を粒内に分散させ微細粒化したW-TiC合金(NIFS-W)や、脆い粒界を遷移金属炭化物(TiC)で強化した高靱性タングsten合金(TFGR-W)の開発を進めている。

中性子源の水銀標的容器であるSUS316L、ビーム窓材であるA5083に関して耐用年数の確認を進めている。

日米共同研究では、米国で開発を目指すナノファイバー材に関する研究を進めている。

高エネルギー陽子照射では核破砕によるヘリウムが多く生成され、脆化を引き起こすことが懸念されており、関連研究が進められている[2]。今後、重イオンとヘリウムによるデュアルイオン照射の重要性が増すと予想される。

本研究では、多様なチタン合金のスクリーニングと熱処理法の最適化をイオンビーム照射試験によって効率的に実施するとともに、高靱性タングsten合金、SUS316L、A5083、ナノファイバー材など次世代加速器標的・窓材料の照射損傷に関するデータを取得する。

2. 方法

2023年度には以下のような照射を行った。

- 2023/11/13-17 鉄 2.8MeV + He 160 keV イオン照射 ナノファイバー材 Yttrium Stabilized Zirconia 10 dpa, 2000 appm/dpa 300℃
- 2023/11/21 He 160 keV イオン照射 W-CNT, W-TiC CNT
- 2024/3/4-6 2.8MeV 鉄イオン照射 SUS316L, SUS316L 浸炭, SUS316LTIG 溶接材 7 dpa 200℃
- 2024/3/21, 22 Fe²⁺(2.5MeV) + He²⁺(160keV) Ti-15-3, DAT54, Ti-64 6.3dpa+41appm-He/dpa 300℃

3. 結果と考察

ナノファイバー材では、熱衝撃耐性や欠陥の表面への拡散から高い照射耐性を期待している、一方で、熱伝導の確保は検討すべき課題である。今回の、銅製 TEM グリッド上に付着されたナノファイバー材の前面にデグレータとしてニッケル箔を配置してイオン照射を行ったが、熱伝導の不足からかナノファイバーは原型をとどめていなかった。改善が必要とされる。

タングステン中に高エネルギー陽子照射によって生成されるヘリウムバブルを抑制するためにカーボンナノチューブを材料中に混ぜ合わせた W-CNT と W-TiC-CNT を試作して照射を行った。现阶段では材料の完成度

が高くなくポアが多く含まれている。照射時間の制限からシングルヘリウムイオン照射を実施した。照射後試料は米国にて TEM 観察によるヘリウムバブルの観察を進めている。

J-PARC 中性子源に使用される SUS316L 材は浸炭処理によって硬度を増し、流動する水銀によるキャビテーションダメージを抑制している。母材と浸炭部の照射効果を比較するために、鉄イオン照射を行った。ナノインデントによる硬さ測定では、顕著な硬度上昇は見受けられないが、表面状態を考慮した慎重な計測を予定している。

Ti-64 に室温下で Fe²⁺イオンを 11dpa まで照射した試験片の TEM 観察の結果、 α (HCP) 相には高密度の欠陥クラスターが観測されたが、 β (BCC) 相には、10dpa 程度までそのような損傷がみられないこと、代わりに、準安定な ω 相の前駆体に相当する一様均質な格子歪みが照射量にかかわらず安定して存在することが分かった。このサブナノメートルサイズの均質な格子乱れに期待される強いシンク効果か、あるいはこの格子配位の持つ空孔の高い移動度によって誘発される異常な点欠陥の再結合により、 β 相が α 相より高い耐照射性を持つ可能性がある [3]。

まとめと今後の予定

J-PARC 全体の標的・ビーム窓の照射効果・ヘリウム脆化に関する研究を展開していく。

参考文献

- [1] T. Ishida, Development of Highly Irradiation-Resistant Titanium Alloy Materials for Use in High-Intensity Accelerator Target Environments, the 21th edition of the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-21), 26 October 2023, Granada, Spain <https://sites.fusion.ciemat.es/icfrm-21/>.
- [2] T. Sakamoto et al., “Fabrication of bulk-sized W-1.1%TiC alloy with helium bubble retention via powder metallurgical route incorporated with helium ambient mechanical alloying”, Vacuum 228 (2024) 113482, DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113482

成果リスト

- [3] T. Ishida et al., “Contrasting irradiation behavior of dual phases in Ti-6Al-4V alloy at low-temperature due to ω -phase precursors in β -phase matrix”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 995, 15 August 2024, 174701, DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174701
- [4] T. Ishida, E. Wakai, C. J. Densham, “Use of Titanium Alloys in High-Energy Accelerator Science and Their Radiation Damage Tolerance”, Titanium Europe 2024, Dublin, Ireland, May 8, 2024.
- [5] Sujit Bidhar et al., “Advanced Material Studies for High Intensity Proton Production Targets and Windows”, The 45th meeting of the US Japan Science and Technology Cooperation Program in High Energy Physics, Poster award runner up



図：ナノファイバー材はイオン照射によって温度が上昇して原型をとどめていなかった。

2023 H 05

核融合炉ブランケット用 機能性被覆の照射・腐食相乗効果

近田 拓未¹, 塚本 錬¹, 村松 平蔵¹, 叶野 翔²

¹静岡大学, ²東京大学

核融合炉ブランケットでの使用が検討されている機能性被覆の電気絶縁性能に与える反跳粒子の影響の解明を行うために、反跳粒子を模擬したイオンを注入した被覆試料に対して電気化学測定を実施した。電気伝導度は注入量、注入時の温度に左右されることなく上昇することが明らかになった。

キーワード： トリチウム, 透過, 被覆, 照射, 反跳粒子

1. はじめに

将来の基幹エネルギー源として有望な核融合炉は、燃料として重水素とトリチウムを利用する。これらの水素同位体は高温下で金属中を高速で拡散することから、特に放射性物質であるトリチウムの透過漏洩が課題とされている。その解決策として、水素低透過性のセラミックス被覆を配管等に施すことが検討され、現在までにセラミックスを材料とした被覆が優れた水素同位体透過低減性能を示している。近年では、核融合炉内の放射線による被覆への照射影響に関する研究が進展し、被覆の微細構造の変化が明らかにされた。さらに、核融合炉内の高エネルギー中性子と炉内の粒子が反跳し、被覆内部に粒子が留まり、被覆の電気絶縁性能に影響を与える可能性がある。しかし、この事例について研究例が少なく反跳粒子がセラミックス被覆に与える影響が不明瞭であった。そこで本研究では、核融合炉ブランケット用水素同位体透過低減被覆に対して、反跳粒子として考えられている鉄イオンを注入し炉内の状況を模擬した。その後電気化学測定を実施することで、被覆の電気特性に及ぼす反跳粒子照射影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験手法

低放射化フェライト/マルテンサイト鋼 F82H を基板として用い、水素同位体透過低減被覆とし酸化ジルコニウム (ZrO_2) 被覆を有機金属分解法で作製した。また、被覆表面に金属電極を作製した。次いで、1 MeV の鉄イオンを 350 °C, 450 °C, 550 °C で照射し、被覆内に 1000, 2000 appm の鉄イオンを注入した。その後、室温下にて電気化学測定を実施した。また、試料分析として走査型電子顕微鏡を用いた。

3. 結果と考察

本報告では、 ZrO_2 被覆試料の電気化学測定の結果について述べる。

図 1 に前年度に行った鉄イオン照射によって被覆試料内部に 100, 1000, 5000 appm の注入量を与えた ZrO_2 被覆試料の電気伝導度を示す。1000 および 5000 appm の Fe^{2+} を注入した被覆は、注入前と比較して電気伝導度が 1~3 桁上昇した。さらに、室温下から 550 °C までの温度帯で電気化学測定を実施した結果、全体的に電気伝導度は上昇した。一方、450 °C 付近では電気伝導度を低下した。電気化学測定時の温度上昇により、450 °C 付近に至るまでの過程では、鉄イオン注入によって導入された照射欠陥、注入された鉄イオンの存在が電気伝導度の上昇に寄与していたと考えられる。450 °C を超える範囲では照射欠陥の回復および、鉄イオンの拡散が生じたため、電気伝導度が低下したことが示唆された。次に、図 2 に以前行った鉄イオン照射後の被覆試料の電気化学測定の結果を示した。1000 および 5000 appm の Fe^{2+} を注入した被覆は、注入前と比較して電気伝導度が 1~3 桁上昇した。400 °C 以下では、 Fe^{2+} 注入試料は照射試料と比較して 3~5 桁高い電気伝導率が得られた。以上のことから、電気伝導度を与える影響は、照射よりも注入の方が大きいことが明らかになった。図 3 に今年度に行った高温条件下の鉄イオン照射によって被覆試料内部に 1000, 2000 appm の注入量を与えた被覆試料の電気伝導度の値を示す。550 °C で電気伝導度は最大 5 桁上昇したが、室温条件下で照射した試料と比べて有意な差は確認されなかった。したがって、高温照射時は照射欠陥の回復および注入イオンの拡散は優先的には起こらないことが示唆された。

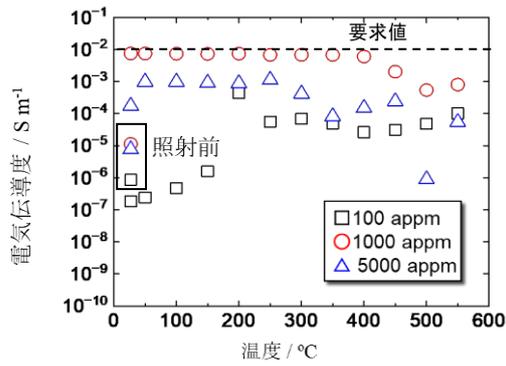


図1: 室温下Fe²⁺注入前後のZrO₂被覆における電気伝導度

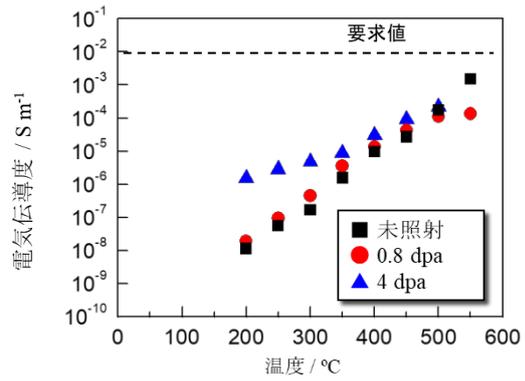


図2: 室温下Fe²⁺照射前後のZrO₂被覆における電気伝導度

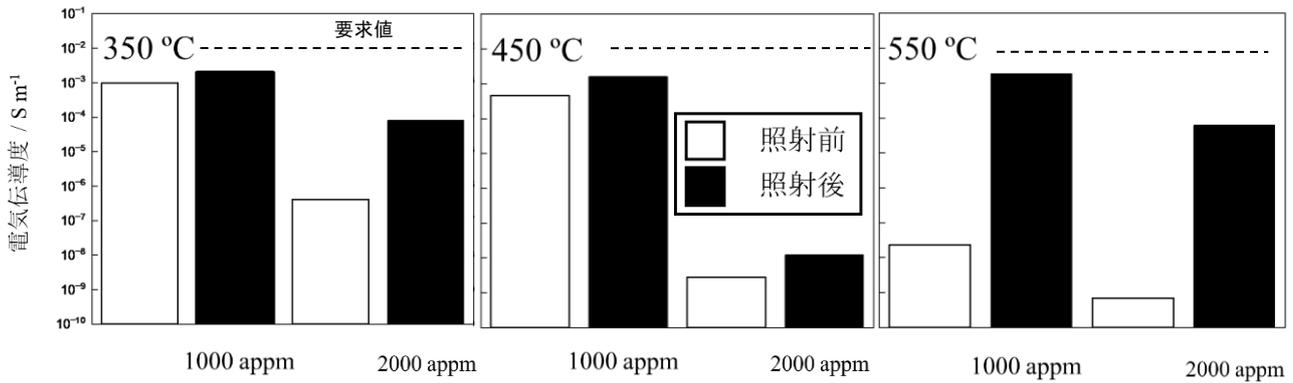


図3: 高温下Fe²⁺注入前後のZrO₂被覆における電気伝導度

4. まとめ

本研究では、高温下で鉄イオンを注入した核融合炉ブランケット用水素同位体透過低減被覆に対して、電気化学測定を実施した。高温下で鉄イオン注入を実施した試料は電気伝導度の低下が確認できた。さらに注入量や温度差による電気伝導度の有意な変化は室温下の電気化学測定からはみられなかった。以上のことから、昨年度の研究で確認された照射欠陥の回復や注入されたイオンの拡散は、高温照射時には優先的に起こり得ないということが示唆された。

成果リスト

- [1] T. Chikada *et al.*, 15th International Conference on Fusion Nuclear Technology, oral presentation, September 2023.
- [2] 塚本錬, 他, 日本放射線安全管理学会第22回学術大会, ポスター発表, 2023年11月.

2323H-06

イオン照射を用いた照査劣化モデル化研究

関村直人, 村上健太, 陳東鉞, 陳良, 陳心潤, 譚欣, 山本琢也
東京大学, 清華大学, 上海交通大学, 長岡技術科学大学,
カリフォルニア大学サンタバーバラ校

原子力構造材料（金属、及びコンクリート骨材）を Fe イオン及び He イオンで照射して、はじき出し損傷を起因とする様々な現象（析出物の形成、非晶質化、転位ループの形成、He バブルの形成、及びそれらに伴う機械的特性の変化）を分析した。

キーワード： 照射損傷, 原子炉圧力容器, コンクリート, 高エントロピー合金

1. 本文

イオン照射は、原子力構造材料においてははじき出し損傷を起因として生じる複雑な現象を把握し、それをモデル化するために有用な実験技術である。この共同利用課題では、研究代表者・及び分担者が設計・開発・維持してきた基盤的な実験装置（HIT のビームライン 2, 5, 7 等）を利用して、様々な材料を対象として照射劣化のモデル化を行うことを目的としている。今年度は、HIT を利用して次の成果を得た。

(1) 照射劣化の中性子束効果

原子炉圧力容器及びステンレス鋼における中性子束効果の解明のため、過年度に照射した試料を詳細に解析した。また、そこから得られた劣化モデルの不確かさに関する知見が、劣化の予測式等に与える影響を考察した[4, 6-9]。HIT において中性子—イオン照射の組合せ照射を行った結果を分析し、中性子照射材と比較して、形成される溶質原子クラスターのサイズや数密度、組成等に大差がないことを確認した。また、ステンレス鋼中の Si 濃度の揺らぎに着目した分析を実施した。

(2) コンクリート骨材

日本国内の原子力発電所で使用されている代表的な骨材に対する照射試験を継続し、多数の鉱物における照射誘起体積膨張を評価した[2]。その結果、石英がもっとも体積膨張が大きいという基本的な知見に変更はなかったものの、応力によっては自由体積方向へと膨張しやすい鉱物があることが示された。また鉱物のひび割れなど、構造強度の観点から興味深い現象も見いだされた。

また過年度に照射された材料を分析し、その膨張に照射誘起粘性流動が大きな影響を与えことを示した。電子スピン共鳴分光の結果をイオン照射による体積膨張及び透過電子顕微鏡の観察結果と比較した。イオン照射の場合、試料が完全に非晶質化してからも体積膨張が継続しており、その活性化エネルギーがケイ素の対電子の拡散の活性化エネルギーと近い値を持つことが示された。[5, 11]

(3) 熱力学的な視点からの原子炉圧力容器の照射脆化挙動の分析

照射脆化の支配因子は、新しい金属間化合物の析出であると仮定し、取り得る金属間化合物の組成や温度範囲を、意図的に既設炉よりも高い溶質原子濃度、高い照射温度において系統的に評価した[10]。その結果、350 度付近では Ni-Mn-Si はいわゆる G 相と呼ばれる金属間化合物によく似た組成を示しており、G 相の形成は模擬物質や照射材の X 線回折からも示唆されることが分かった。一方で、温度が高くなるにつれて、組成比が変わり、優位な金属間化合物が変化することが示唆された。模擬物質を作成し、その機械的特性等を測定した。

(4) その他

高エントロピー合金に関する新しい照射テーマが立ち上がったので、その実施のために予備的な検討を行った。また福島第一原子力発電所事故の挙動を模擬する研究において、HIT に付帯する材料作成設備、分析設備を利用した。[1, 4]

成果リスト

- [1] Li Xueqi, 東京大学大学院, 修士論文 (2023).
- [2] Yang Fan, 東京大学大学院, 修士論文 (2024).
- [3] I Wayan Ngarayana, *et al.*, Nucl. Sci. Eng. 198, 818-824, (2023).

- [4] Nguyen Ba Bu Chinh, *et al.*, Nucl. Mater. Energy 39, 101639 (2024).
- [5] K. Murakami, *et al.*, J. Nucl. Mater, in Press, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.155326>
- [6] K. Murakami, *et al.*, Proc. SMiRT-27, <https://confit.atlas.jp/guide/event/smirt27/subject/We.1.H-01/advanced>
- [7] D. Y. Chen, *et al.*, Proc. SMiRT-27, <https://confit.atlas.jp/guide/event/smirt27/subject/Mo.1.H-04/advanced>
- [8] K. Murakami, *et al.*, ” Reassessment of damage production in iron-based alloys using new primary radiation damage indicators”, The 23rd meeting of the International Group on Radiation Damage Mechanisms in Pressure Vessel Steels (IGRDM23), March 18-22, 2024, Trinity College, Oxford, UK.
- [9] K. Murakami, *et al.*, “Neutron-Ion Combination Irradiation: Project overview and the first result”, IGRDM23, 2024
- [10] X. R. Chen, *et al.*, Effect of Irradiation Temperature on Mn-Ni-Si Clusters in RPV Model Alloys, IGRDM23, 2024
- [11] K. Murakami, *et al.*, ” On the use of ion/electron accelerators to evaluate the details of radiation-induced volume swelling in aggregate minerals”, International Committee on Irradiated Concrete 6th General Meeting, Nov. 14, 2023, Kawasaki, JAPAN.

High-purity vanadium alloys containing much lower interstitial impurities and high-activation impurities were developed to improve the low-activation properties and reduce the recycling period after use in fusion reactors. It is expected to further improve the low-activation characteristics by reducing the Ti concentration in V-Cr-Ti system. To minimize and optimize the Ti concentration, the effects of ion irradiation on microstructure and hardness variations of high-purity vanadium alloys with different Ti levels were investigated.

Keywords: High-purity vanadium alloys; Microstructure; Irradiation hardening; Ti concentration

1. Introduction

Low-activation vanadium alloy is considered as an attractive structural material for blanket application in fusion reactors. V-4Cr-4Ti was selected as a reference composition on the basis of comprehensive studies, such as mechanical properties, irradiation damage resistance, and corrosion resistance, etc. The alloying element Ti in the V-Cr-Ti system produces long-term radioactive nuclides under fusion neutron irradiation, even though it has a benefit to precipitate the interstitial impurities, keep the impurity level low in the matrix, and thus improve the ductility. It is, therefore, expected that reducing the Ti concentration would reduce the cooling period of V-Cr-Ti alloy for full remote recycling within 10 years after use in fusion reactors, which provides economical and safety benefits to reduce the amount of radiation waste. However, Ti reduction leads to degradation of the strength. To maintain the necessary strength, increasing Cr concentration was examined, and high-purity vanadium alloys with high-Cr and low-Ti levels were developed. In this study, it is to further optimize the Ti concentration, the effects of ion irradiation on microstructure and hardness variations of high-purity vanadium alloys with various Ti levels were investigated.

2. Experimental

The high-purity vanadium alloys with nominal composition of V-4Cr-1Ti, V-4Cr-2Ti, V-4Cr-3Ti, V-4Cr-4Ti were used in this study. The button ingots were prepared by arc-melting, and then warm/cold rolled to 0.25 mm thick sheets. The rolled samples were punched and annealed at 1273 K for 1 h in the vacuum furnace. After annealing, the samples were electro-polished in the electrolyte of 20 vol% H₂SO₄ in CH₃OH. 2.8 MeV Fe²⁺ irradiation experiments were performed at 773 K by means of the High Fluence Irradiation Facility (HIT) at the University of Tokyo. The displacement damage dose was estimated at about 10 displacements per atom (dpa) at the peak damage (~1000 nm) via SRIM code. After ion irradiation, nanoindentation hardness tests were carried out up to the depth of 150 nm from the irradiated surface. The average hardness value was obtained by measuring 80 points on each sample. Regarding microstructure observation, micrometer scale samples were prepared by a focused ion beam (FIB) device and characterized by transmission electron microscopy (TEM). Prior to TEM observation, flash electro-polishing was carried out in the above-mentioned electrolyte at ~238 K.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the nanoindentation hardness of unirradiated and irradiated V-4Cr-1Ti, V-4Cr-2Ti, V-4Cr-3Ti, V-4Cr-4Ti alloys at 773 K. With respect to the unirradiated samples, the nanoindentation hardness of V-4Cr-4Ti alloy was higher than V-4Cr-1Ti, V-4Cr-2Ti, V-4Cr-3Ti alloys, whose hardness were similar. After ion irradiation, significant hardening was

characterized in all alloys. Compared to other alloys, the hardness increase of V-4Cr-4Ti was lower, which indicated lower hardening for V-4Cr-4Ti alloy, and 4% Ti addition can suppress irradiation hardening. The irradiated microstructure was characterized by TEM. Irradiation defects, such as dislocation loops and dislocations were observed in the irradiated samples, which were attributed to the obvious hardening after ion irradiation. Since the flash electro-polishing experiments were not successful every time, more TEM samples and flash electro-polishing were needed to obtain more microstructure information, which will be scheduled.

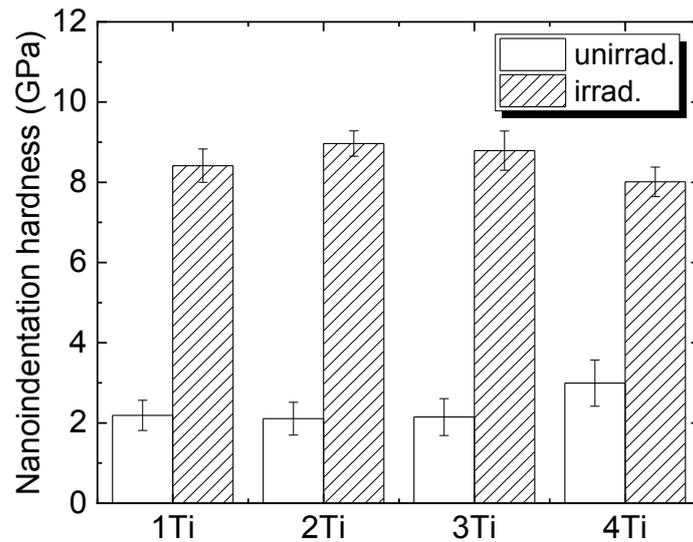


Figure 2 Nanoindentation hardness of unirradiated and irradiated high-purity vanadium alloys with different Ti concentrations.

Achievements list

- [1] J.J. Shen, et al., 2023 Fall Meeting of AESJ, (2023).
- [2] J.J. Shen, et al., Poster presentation, ICFRM21, (2023).
- [3] Z.D. Wang, et al., 2024 Spring Meeting of JIM, (2024).

低放射化ハイエントロピー合金の照射損傷組織に及ぼす ガス原子の影響

橋本 直幸¹、牛 孟珂¹、岡 弘¹、磯部 繁人¹、叶野 翔²¹北海道大学、²東京大学

近年、中エントロピー合金(MEA)及び高エントロピー合金(HEA)は、高温での優れた機械的特性と高い耐照射性が報告されているが、照射下における M/HEA の微細組織変化に対するヘリウムの影響については、これまで十分な検討がされていない。本研究では、 $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ に対してイオン照射その場観察実験を行い、損傷組織変化に対するヘリウム注入率の影響を調査した。

キーワード : High entropy alloy, Ion irradiation, In-situ observation, Microstructural evolution, Cavity

1. Introduction

Structural materials in next-generation nuclear reactors would suffer from severe displacement damage at higher temperatures with transmutation products such as helium as compared to current fission reactors. In recent years, medium and/or high-entropy alloys (M/HEAs) have attracted attention due to their excellent mechanical property and high irradiation resistance^[1,2], especially at higher temperatures. However, the helium effect on microstructure evolution in HEAs has not been well-studied thoroughly so far. In this study, the investigation of the helium injection rate effect on microstructure evolution was carried out for ion-irradiated $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$.

2. Experimental

$\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ were first irradiated with He^+ at 40 keV and 80 keV at room temperature in Hokkaido University to get evenly-He-distributed samples at the depth of 150-200 nm. Then, the ion-irradiation with Fe^{3+} (1.3 MeV) was performed at 500°C in the High Fluence Irradiation Facility at the University of Tokyo (HIT). The irradiation condition for each sample was 0, 10, 100 and 880 appmHe/dpa).

3. Results and discussion

According to the TEM results as shown in Fig. 1, irradiation-induced defects were found after irradiation at 500°C. The defects in the samples with low and medium He concentration are all black dots, while in high He samples, dislocation loops were found near the grain boundaries. The size and the number density of the defects are shown in Fig. 2. The size and the number density of defects were decreased up to 1 appmHe/dpa. In general, He could trap vacancies and form He-V complex, however, they seemed not to form stable complexes in this stage. Assuming that the long range migration of V was suppressed by the high lattice distortion of HEAs, the interstitial atoms could recombine with V, resulting in less large defect formation. In addition, the defect number density was increased in the range of higher He/dpa ratio, while the size was increased. This could be due to the formation of the stable He-V complex, probably leading to the defect nucleation and growth.

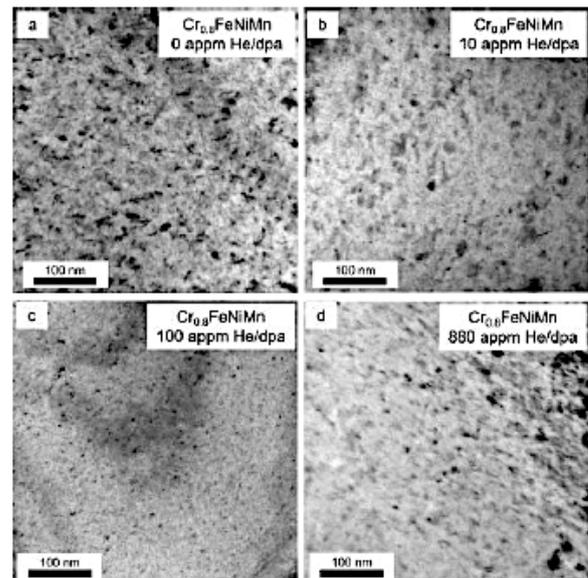


Fig. 1 Microstructure of the $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ high entropy alloy irradiated at various He injection rate after ion-irradiation with Fe^{3+} at 500°C.

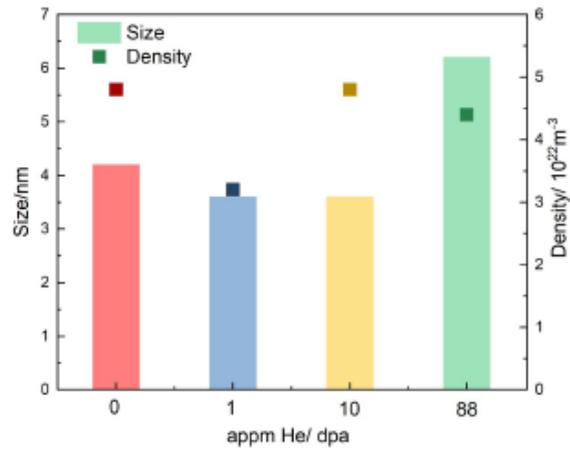


Fig. 2 The size and density of irradiation induced defects under different He injection rate.

【References】

- [1] Gludovatz, et al. Science 345 (2014) 1153.
- [2] Gludovatz, et al. Nature Communications 7 (2016) 10602.

【Acknowledgement】

This work was a collaborative research project at Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo.

成果リスト

特になし。

To elucidate the irradiation effects in Zr-based nuclear fuel claddings after long-term operation, in which hydrides will be readily formed, in-situ TEM observation under irradiation was conducted using the specimens with and without hydrogen charging. Results show that the loop growth is enhanced by the solute H atoms and hydride re-precipitation is suppressed by irradiation defects.

キーワード : Nuclear fuel cladding, Zr-based alloy, Irradiation, Hydrogen

1. 本文

1.1 Background

Zr-based alloys have been extensively utilized as fuel cladding and structural components in the water-cooled reactors. Various degradation behaviors readily occur during the long-term operation of these components, such as irradiation and hydrogenation induced embrittlement. To date, great efforts have been attempted to understand the single effect of either irradiation or hydrogenation on the microstructural and mechanical property change. However, the synergetic effects from both irradiation and hydrogenation have not been fully understood, which is of great importance to understand and to predict the in-pile performance of the key Zr-based components, as these components are suffered from the harsh environment including both intense irradiation and hydrogen adsorption. Therefore, the purpose of this study is to elucidate the concurrent effect of hydrogen and irradiation on the microstructural and mechanical property change in Zr-based alloys.

1.2 Experimental

Zircaloy-4 specimens were employed for this study. The disk specimens with a diameter of 3 mm were prepared and subjected to hydrogen charging with a gaseous hydrogen charging method under 3.5% H₂-Ar mixture gas atmosphere. Specimens with a H concentration of 49 ppm were achieved. The in-situ TEM observation was conducted at the High Fluence Irradiation Facility, the University of Tokyo (HIT), with the application of 1-MeV Fe⁺ beam. The irradiation was conducted at 633 K, the irradiation dose was achieved up to ~0.4 dpa.

1.3 Results and discussion

TEM observation results show that the density of irradiation loops increases quickly at the dose <0.1 dpa, and the size increases gradually at the dose >0.2 dpa due to the agglomeration and the coalescence of the point defects. The defect density in H-charged specimen is slightly higher than that of the as-received specimen, probably because the formation of H-vacancy complex lowers the migration rate and enhances the nucleation of defects. Evidence that solute H atoms facilitate the formation of irradiation loops was also clearly observed. In addition, the hydrogen in solid solution from the dissolved hydrides during heating process could be reprecipitated during the cooling process. Irradiation suppresses the precipitation of hydrides, probably because irradiation-induced defects increase the solid solubility of hydrogen in Zr by trapping hydrogen atoms. These insights can be supplemented to provide a better understanding of the degradation behaviors of the Zr-based key components in water-cooled reactors.

1.4 Future plan

For the next fiscal year, the irradiation effects in Zr-based intermetallic compounds, which existed in the current Zr-based fuel cladding alloy and at the interface of Cr-coated Zr-based fuel cladding, will be studied, to provide a better understanding of its phase stability in fuel cladding materials under the long-term in-pile operation.

成果リスト

- [1] S. M. Liu, S. H. Zhang, S. Ogata, H. L. Yang, S. Kano, H. Abe, W.Z. Han, *Small* **19** (52), 2300319 (2023).
- [2] S. Kano, H. L. Yang, M. Ando, D. Hamaguchi, T. Nozawa, H. Abe, *Journal of Nuclear Materials* **587**, 154740 (2023).
- [3] B. Li, H. L. Yang, R. Holmes, L. Cui, S. Kano, H. Abe, *Journal of Nuclear Materials* **584**, 154595 (2023).
- [4] L. J. Cui, Y. F. Du, H. L. Yang, J. Jovellana, Q. Shi, S. Kano, H. Abe, *Scripta Materialia* **229**, 115344 (2023).
- [5] H.L. Yang et al., Invited presentation, *The 8th World Materials Summit Forum/The 1st World Energy Materials Conference and International Energy Materials Exhibition*, ShenZhen, China, Nov. 25-27th, 2023.

2023年度専攻内行事一覧等

年月日	行 事 内 容 等
2023. 4. 3	原子力専攻（専門職大学院）入学式
2023. 6. 27	総長マネジメントレビュー
2023. 7. 5	運営諮問会議（WEB開催）
2023. 7. 7	危機対策管理委員会（WEB開催）
2023. 8. 7	第18回先進原子力科学技術に関する連携重点研究討論会および原子力機構・量研機構施設利用共同研究, 弥生研究会成果報告会（Webex開催）
2023. 8. 7	第20回連携重点研究運営委員会（Webex開催）
2023. 9. 15	原子力安全管理委員会（WEB会議）
2023. 11. 24	危機対策管理委員会（WEB開催）
2023. 12. 1	消防訓練（覚書訓練）の実施
2023. 12. 8	危機対策管理委員会（WEB開催）
2023. 12. 15	原子力防災訓練
2024. 1. 17	第42回一般共同研究専門委員会（ZOOM開催）
2024. 3. 1	2023年度（令和5年度）共同利用運営委員会（ZOOM開催）
2024. 3. 4	第97回原子力機構施設利用共同研究委員会（ZOOM開催）
2024. 3. 21	原子力専攻（専門職大学院）学位記授与式
2024. 3. 29	原子力安全委員会（WEB開催）

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻 共同利用運営委員会委員名簿 (R6. 4. 1 現在)

区分	氏名	所属機関	職名	名称	委嘱期間
3.3(1)	齊藤 拓巳	東大(院・工)原子力専攻	専攻長	委員	R5. 4. 1～
〃	岡本 孝司	〃 〃	教授	〃	28. 4. 1～
〃	長谷川 秀一	〃 〃	〃	〃	R4. 4. 1～
3.3(2)	石川 顕一	〃 原子力国際専攻	〃	委員長	R5. 4. 1～R7. 3. 31
3.3(3)	瓜谷 章	名大(院・工)総合エネルギー工学専攻	〃	委員	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	齊藤 泰司	京都大学複合原子力科学研究所	〃	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	浅井 圭介	東北大(院・工)応用化学専攻	〃	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	松山 成男	東北大(院・工)量子エネルギー工学専攻	〃	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	鷲尾 方一	早大・理工学術院先進理工学研究科	〃	〃	R3. 4. 1～R6. 3. 31
〃	河原林 順	東京都市大(工)原子力安全工学科	〃	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	佐々木 晶	阪大(院・理)宇宙地球科学専攻	〃	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	渡辺 幸信	九大(院)総理工 エネルギー科学部門	〃	〃	R5. 4. 4～R7. 3. 31
〃	加美山 隆	北大(院・工)量子理工学部門	〃	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
3.3(4)	門馬 利行	日本原子力研究開発機構	理事	〃	R6. 4. 1～R7. 3. 31
〃	羽島 良一	量子科学技術研究開発機構	上席研究員	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	豊川 弘之	産業技術総合研究所	総括研究主幹	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	小関 忠	高エネルギー加速器研究機構	施設長	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	田野井 慶太郎	東大(院・農)アイソトープ農学教育研究施設	教授	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	細谷 紀子	〃(院・医)疾患生命工学センター	准教授	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
〃	村上 健太	〃(院・工)レジリエンス工学研究センター	准教授	〃	R5. 4. 1～R7. 3. 31
8	仁藤 彰郎	〃(工・情)事務部	総務課長	幹事	R4. 4. 1～
〃	阿部 弘亨	〃・(院・工)原子力専攻	教授	〃	R5. 4. 1～
9	大本 学	〃 〃	副課長	事務	R4. 4. 1～

<東京大学大学院工学系研究科原子力専攻共同利用運営委員会規程より抜粋>

第3条 3 委員は、専攻長が委嘱した次の各号に掲げるものとする。

- (1) 専攻教授 (2) 東京大学大学院工学系研究科教授
 (3) 他大学の原子力研究関連教員 (4) その他の学識経験者

第8条 委員会に、幹事若干名を置く。

2 幹事は、東京大学大学院工学系・情報理工学系研究科等の教職員のうちから専攻長が委嘱する。

第9条 委員会及び専門員会の庶務は、専攻事務室が取り扱う。

令和5年度 UTNL レポートリスト

No.	著者名	標題
R-504	共同利用管理室	令和4度 共同利用成果報告書