

Zero-Emission Energy Research

Joint Usage/Research Center, Institute of Advanced Energy, Kyoto University

京都大学エネルギー理工学研究所 ゼロエミッションエネルギー研究拠点 共同利用・共同研究 成果報告書

平成23年度



平成24年3月7日

未曾有の東日本大震災とともに幕を開け、豪雨被害や欧州に端を達する世界 経済の不安定化等々、波乱の年となった平成 23 年が過ぎ、年改まった平成 24 年は、災害からの復旧・復興に向けて、よりよい国に再生させるための活動が 力強く前進する年となるよう願っております。

平成23年度には、文部科学省により共同利用・共同研究拠点として認定された「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」活動を開始する運びとなりました。 拠点申請に際し、皆様から頂いた多大のご支援に感謝いたします。

ゼロエミッションエネルギーとは何だろうかという質問を受けることがあり ます。われわれは、「温室効果ガスや有害物質の放出を極力抑制し、地球環境問 題を抜本的に解決するエネルギーやエネルギーシステム」をその回答としてい ます。この視点は、環境問題のみならず、新エネルギーの提案やエネルギー利 用の高効率化を通してのエネルギー資源の有効利用にもつながります。さらに、 本拠点活動に参画されている皆様によって、ゼロエミッションエネルギーに対 する新たな視点も生まれてくることと思われます。初年度である平成23年度に は、拠点が課題を決めて募集した企画型研究に17件、応募者が自由なゼロエミ ッションエネルギー研究課題に取り組む提案型研究に55件が採択され、その成 果が本報告書に記されています。また、今回の成果報告会に加えて、平成23年 9月には、国際シンポジウムを開催し、「ゼロエミッションエネルギー・ネット ワーク」を立ち上げることができました。研究所が提供する研究環境や設備の 利用、あるいは研究集会が、皆様の研究の進展に少しでもお役に立てたなら嬉 しく思いますとともに、本活動に参加し、盛り立てて下さった皆様に厚く御礼 申し上げます。

平成 24 年度においても、本拠点活動における共同利用・共同研究を通じて、 関連コミュニティーの皆様とともに、ゼロエミッションエネルギー研究の一層 の進展を目指します。皆様の本拠点活動への積極的なご参加をお願いいたしま す。

> 平成 24 年 3 月 京都大学エネルギー理工学研究所 所長 尾形 幸生

平成24年3月7日(水)

京都大学エネルギー理工学研究所 北4号棟 4階 大会議室

京都大学エネルギー理工学研究所 ゼロエミッションエネルギー研究拠点 平成 23 年度 共同利用・共同研究成果報告会 【プログラム】

開会の辞

- 9:30-9:35 尾形 幸生 所長
- **セッション1** 座長: 増田 開
- 9:35 10:00 山本 靖(関西大学: A-15) 「イオンビームを用いた高粒子・高熱負荷実験設備の 整備と核融合炉ダイバーター材の試験」
- 10:00 10:25 鵜飼 重治(北海道大学: A-6) 「ナノバブル分散強化合金の創製とその照射効果に関する研究」
- 10:25 10:40 長坂 琢也(核融合科学研究所: B-44) 「高 Cr 低放射化バナジウム合金の低温延性の改善」
- 10:40 10:55 上原 和也(宇宙航空研究開発機構:B-28) 「ヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置における プラズマの周辺計測と高周波加熱の研究」
- 10:55 11:10 休憩

セッション 2 座長:佐川 尚

- 11:10 11:35 山名 一成(兵庫県立大学: A-1) 「DNA を電荷輸送材料として利用した光・エネルギー変換システム」
- 11:35 12:00 田中 直毅(京都工芸繊維大学:A-14) 「バイオポリマーゲルマトリックスを用いた 二酸化炭素のメタノールへの酵素変換」
- 12:00 12:15 澤山 茂樹(京都大学: B-1) 「植物バイオマスの酵素糖化に関する研究」
- 12:15 12:30 平本 昌宏(分子科学研究所: B-7) 「低分子有機薄膜太陽電池の開発」

12:30 - 13:30 昼食

セッション 3 座長:中嶋 隆

- 13:30 13:55 石川 善恵(香川大学: A-12) 「高性能球状光散乱体のレーザー合成プロセスの解明と その太陽電池への応用」
- 13:55 14:20 渡辺 隆司(京都大学: A-8) 「バイオリファイナリーのための超高感度 NMR による リグニンの構造解析」
- 14:20 14:35 小鍋 哲(筑波大学: B-19) 「キャリアドーピングしたカーボンナノチューブにおける 励起子位相緩和の微視的機構の解明」
- 14:35 15:00 安丸 尚樹(福井工業高等専門学校: A-3) 「フェムト秒レーザーによる環境調和型低エネルギー損失 ナノ構造炭素表面の創製」
- 15:00-15:20 休憩

セッション 4 座長:檜木 達也

- 15:20 15:45 阿部 弘亨(東北大学: A-9) 「低放射化フェライト鋼の機械特性に及ぼす He 注入効果に関する研究」
- 15:45 16:10 政宗 貞男(京都工芸繊維大学: A-10) 「内部電流系トーラスプラズマにおけるヘリカル構造の研究と ヘリカル系プラズマ研究へのインパクト」
- 16:10 16:25 若井 栄一(日本原子力研究開発機構: B-36) 「破壊靭性に関する微小試験片試験技術の評価法の研究」
- 16:25 16:40 三澤 毅(京都大学: B-43) 「重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)から発生する 放射線の計測技術の開発」

閉会の辞

16:40-16:45 水内 亨 副所長

次

目

第一部	公募型共同研究 ····································
第二部	活動実績 ····································
第三部	その他

第一部 公募型共同研究

第一部 公募型共同研究

(A)企画型共同研究

DNA を電荷輸送材料として利用した光・エネルギー変換システム(A-1) ……………
 山名 一成 兵庫県立大学大学院工学研究科

安丸 尚樹 福井工業高等専門学校機械工学科

タングステン合金の微細粒子強化機構の解明(A-5) ……………………………………………………………
 長谷川 晃 東北大学大学院工学研究科

6. ナノバブル分散強化合金の創製とその照射効果に関する研究(A-6) …………………………
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 4.
 <li

 バイオリファイナリーのための超高感度 NMR によるリグニンの構造解析 (A-8) …… 1 渡辺 隆司 京都大学生存圏研究所

低放射化フェライト鋼の機械特性に及ぼす He 注入効果に関する研究(A-9) …………
 阿部 弘亨 東北大学金属材料研究所

10. 内部電流系トーラスプラズマにおけるヘリカル構造の研究と

ヘリカル系プラズマ研究へのインパクト(A-10) ………1

政宗 貞男 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

11. ブランケットシステム開発のためのナノ構造を持つ高靭性W-TiC と

ODSS の接合技術の開発(A-11) ……………1

栗下 裕明 東北大学金属材料研究所

- - 石川 善恵 香川大学工学部

14. バイオポリマーゲルマトリックスを用いた二酸化炭素の

- 15. イオンビームを用いた高粒子・高熱負荷実験設備の整備と 核融合炉ダイバーター材の試験(A-15) …………1 山本 靖

 山本 靖
- 16. 放電型核融合中性子源における D-T 燃焼のための

燃料注入排気系に関する研究(A-16) …………… 1

- 大西 正視 関西大学システム理工学部
- 17. 赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工(A-17) …………

 17. 赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工(A-17) …………

 17. 赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工(A-17) …………

 17. 赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工(A-17) ……………

 17. 赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工(A-17) ………………

 17. 赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工(A-17) ……………………

 11. 赤史

 日本大学量子科学研究所

<u>(B)提案型共同利用・共同研究</u>

- 18. 植物バイオマスの酵素糖化に関する研究(B-1)
 1

 澤山 茂樹
 京都大学大学院農学研究科
- 19. バイオマスの高付加価値化を目指した細菌由来の自己組織化複合糖質の

構造解析 (B-2) ……………………………1

武田 穣 横浜国立大学大学院工学研究院

 20. DNA ナノワイヤトランジスタに関する研究(B-3)
 1

 山名
 一成
 兵庫県立大学大学院工学研究科

 21. レーザーパルスの最適制御による光化学反応の高効率化(B-4)
 1

 大槻 幸義
 東北大学大学院理学研究科

22. 脱アミノ化酵素が熱揺らぎから生み出す力学及び化学エネルギーを計測する

ツールの開発(B-5) …………………………………………<mark>1</mark>

永田 崇 横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科

 23. 機能性有機薄膜の作製と発光特性および光電変換特性の評価(B-6)
 1

 伊原 博隆
 熊本大学大学院自然科学研究科

 24. 低分子有機薄膜太陽電池の開発(B-7)
 1

 平本
 昌宏
 分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンター

 25. ゼロエミッションに役立つ材料評価のための高次高調波ビームラインの

 高出力化(B-8)

 関川 太郎
 北海道大学大学院工学研究院

26. ゼロエミッションエネルギーシステム適合分子としての

低炭素型ボロントレース分子の設計開発(**B-9**) ……………<mark>1</mark> 堀 均 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

 27. 細胞内エネルギー代謝シグナルの可視化を目指した蛍光プローブ開発(B-10) …………

 佐藤 慎一
 京都大学物質 – 細胞統合システム拠点

 29. 顕微分光法を利用したカーボンナノチューブの電子物性の解明(B-12)

 宮田 耕充
 名古屋大学物質科学国際研究センター

 30. 光学的手法を利用したグラフェンナノ構造の電子状態の解明とその応用(B-13) ………

 春山
 純志
 青山学院大学大学院理工学専攻

31. 超省エネルギー素子を目指す極細炭素細線のビルドアップ手法の開発(B-14) ………
 中江 隆博 愛媛大学大学院理工学研究科

 32. 溶媒のはたらきに着目した電気化学処理による多孔質半導体の形成機構(B-15) ………

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 1

 <tr

 33. バナジウム合金中の運動転位と照射欠陥の相互作用に関する研究(B-16) ……………
 1

 福元 謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所

 35. 高調波発生を利用した真空紫外域における高強度フェムト秒パルスの発生(B-18) ……1

 加来 昌典
 宮崎大学工学部

36. キャリアドーピングしたカーボンナノチューブにおける励起子位相緩和の

微視的機構の解明(B-19) ………1

小鍋 哲 筑波大学数理物質科学研究科

37. 核融合炉先進ブランケット材料の照射欠陥と水素挙動の

第一原理シミュレーション(B-20) ………… <mark>1</mark>

加藤 太治 核融合研核融合システム研究系

38. トーラスプラズマにおける電子サイクロトロン波放射の

トロイダル2点間相関計測(B-21) ………… <mark>1</mark>

吉村 泰夫 核融合科学研究所ヘリカル研究部

39. 固相分子のレーザーアブレーションによるフラグメントイオン生成と

高効率水素化反応の実現(B-22) ………… 1

小林 徹 (独)理化学研究所基幹研究所

 40. ゼロミッションエネルギー源のためのプラズマ中乱流揺動に関する研究(B-23) ………

 日中 謙治
 核融合科学研究所へリカル研究部

 41. 三次元高温プラズマの可視化手法の開発(B-24)
 1

 大舘 暁 核融合科学研究所へリカル研究部

 42. 有機薄膜太陽電池の高効率化を目指したポリチオフェン電解重合膜の開発(B-25) ……

 秋山 毅 滋賀県立大学工学部

 43. 高熱伝導性を有する鉄鋼系複合材料の創製(B-26)
 1

 橋本 直幸
 北海道大学大学院工学研究院

 44. ステンレス鋼の核融合炉条件での重照射効果(B-27)
 1

 大貫 惣明
 北海道大学工学研究院材料科学部門

 46. タングステンにおける欠陥と重水素の相互作用(B-29)
 1

 佐藤 紘一
 京都大学原子炉実験所

 47. 核融合炉プラズマ対向材料における疲労き裂発生挙動の評価(B-30)

 野上 修平
 東北大学大学院工学研究科

48. 核融合炉構造材料とその接合材の微細組織に対する変位損傷と

核変換生成ヘリウムの相乗効果(B-31) ……………………1

山本 琢也 University of California Santa Barbara

 49. イオン照射による圧力容器鋼の照射脆化(B-32)
 1

 渡辺 英雄
 九州大学応用力学研究所

50. 酸化物/窒化物セラミックスの照射誘起微細構造

~電子励起および選択的はじき出し損傷の効果~(B-33) …………安田 和弘 九州大学大学院工学研究院

 51. 中赤外パルスレーザー光照射による脂肪族アルデヒド類および

 芳香族ケトン類の量産工程の開発(B-34) ………1

 普神 敬悟
 群馬大学大学院工学研究科

 52. マイクロ・アクチュエータ集積体の構築とレーザー光による運動解析(B-35) ………

 山内 健 新潟大学自然科学系

 53. 破壊靭性に関する微小試験片試験技術の評価法の研究(B-36)

 若井 栄一

 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

 54. 摩擦攪拌接合した低放射化フェライト鋼の腐食特性評価(B-37)
 1

 濱口
 大
 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部

55. 核融合 DEMO 炉ブランケット用酸化物分散強化型鋼の

 56. Fe の照射下ミクロ構造変化の照射場依存性に関するモデリング研究(B-39) …………
 1

 徐<</td>
 虹
 京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門

 57. ジルコニウム合金における添加元素と水素・酸素元素との

 相互作用に関する理論的研究(B-40)

 金田 保則
 東京大学大学院工学系研究科

 58. 高温高線量でイオン照射された SiC/SiC 複合材料の熱分解炭素界面相における

 微細構造とそれに及ぼすヘリウム重畳効果(B-41) ………1

小沢 和巳 日本原子力研究開発機構核融合炉構造材料開発グループ

 59. 単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究(B-42)
 1

 魚住 裕介
 九州大学大学院工学研究院

60. 重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)から発生する放射線の

計測技術の開発(B-43) ………………1

三澤 毅 京都大学原子炉実験所

 62. 乱流揺動によるプラズマエネルギーの輸送についての実験的研究(B-45) ……………
 1

 大島 慎介
 京都大学学際融合教育研究推進センター次世代開拓研究ユニット

 63. 結晶配向が炭化ケイ素の熱伝導および電気伝導特性へ及ぼす影響の解明(B-46) ………1

 鈴木 達
 (独)物質・材料研究機構先端材料プロセスユニット

 64. 真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御(B-47)
 1

 板倉 隆二
 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

 65. 核融合炉プラズマ対向材料の高エネルギーイオン照射による特性変化(B-48) …………
 1

 徳永 和俊
 九州大学応用力学研究所

 66. SiC/SiC 複合材料のビーム誘起発光による特性評価手法の研究(B-49)
 1

 田中 照也
 核融合科学研究所へリカル研究部

 67. イオン照射による低放射化フェライト鋼の微細組織変化(B-50)
 1

 木下
 博嗣
 福島工業高等専門学校機械工学科

 69. 原子力発電所の安全性評価と今後のエネルギー環境教育(B-52)
 1

 岩切 宏友
 琉球大学教育学部

 70. 摩擦攪拌接合した合金の照射硬化(B-53)
 1

 柴山 環樹
 北海道大学大学院工学研究院

 71. 高温プラズマにおける中性粒子の輸送過程に関する基礎研究(B-54)

 中嶋 洋輔
 筑波大学プラズマ研究センター

 72. 蛋白質を素材とする機能性ナノファイバーの設計と細胞培養基板への応用(B-55) ……

 田中 直毅
 京都工芸繊維大学生体分子工学部門

第二部 活動実績

第三部 その他

 A-1 DNA を電荷輸送材料として利用した光・エネルギー変換システム

兵庫県立大学・大学院工学研究科 山名一成

核酸は、ナノ構造を制御して有機色素を配列するために非常に有用な分子である。われわれは、核酸への有機色素の導入を調整して、有機色素の空間配列をナノメータース ケールで制御した分子組織体を構築し、高効率な光・化学エネルギー変換システムの創 成を目指して研究を開始した。

これまでに DNA や RNA が電荷移動媒体としてどの程度利用できるかを知るため、光応 答性有機色素としてピレンを電子受容体としてニトロベンゼンを選択し2重らせん DNA/RNA 上に配列した両色素間の光誘起電子移動反応を調べた。RNA 核酸を介した過剰 電子移動が効率よく長距離まで起こること、電子移動速度は2段の距離依存性を示すこ とを明らかにした。⁽¹⁾ これらの結果を電子供与体-受容体ペアとしてピレン(Upy)-ブ ロモウラシル(BrU)を用いた実験により裏付けた。⁽²⁾

いままでの検討では、電子注入、 電子移動、および電子受容を RNA 2 重らせんの同一鎖内(Uストラ ンド)で起こるように設定して実 験を行ってきた。今回、電子注入 をもう一方の鎖から行うことで、 過剰電子移動反応に及ぼす電子 注入の影響を両色素間の距離依 存性をもとに解析した。解析に用 いた RNA は、(U)_n-(rA)_n2重らせ んで、Apy をAストランドに、BrU をUストランドに導入した。光誘 起電子移動の各過程(Py* からウ ラシル塩基への電子注入、U塩基



を介した電子移動、ブロモウラシルによる電子受容)は熱力学的に許容であり、光励起 したピレンは電子ドナーとして BrU は電子アクセプターとして過剰電子移動を検出す るための化学プローブとして働く。

ApyとBrU間のA-U塩基対の数(n)を変化させ、過剰電子移動反応の距離依存性を検討した。今までの結果と異なり電子移動反応は一段の距離依存性を示し、電子移動効率を表すβ値は0.1程度となった。従って、今回の実験結果から電子注入を相手方ストランドから行うことで全体としてRNA π スタックを介した電子移動が長距離まで効率よく起こることが分かった。近距離における逆電子移動が起こりにくくなっているものと考えている。

以上をまとめると、核酸πスタックを介した電子移動は、電子注入およびその逆電子 移動を制御することで全体の移動効率を高められることを示した。現在、DNA を用いた 同一実験を行い DNA と RNA の比較検討を行っている。 つぎに、核酸を有効に利用して特異なエネルギー移動や電荷移動などの光機能発現システムの構築を目指し、芳香族化合物(ナフタレンジイミド-(Zn)サイクレン誘導体 ZnCyc-NDI-ZnCyc)を高密度に集積したナノ構造体を合成した。⁽³⁾



芳香族化合物 ZnCyc-NDI-ZnCyc 1 は、n 型半導体としての性質が注目されている ナフタレンジイミドを骨格に、チミンと特異的に会合する能力をもつ Zn サイクレン錯 体を共有結合により誘導した化合物である。化合物 ZnCyc-NDI-ZnCyc の吸光度は、 dT_a (n = 10, 20, 30, 40, and 50)の添加に伴い減少し、その減少程度は dT_aの鎖長の

増大に伴い大きくなった。一方、dA₂₀を添加した 場合には、このような吸光度の減少はほとんど観 測されなかった。

ZnCyc-NDI-ZnCyc-dT_n混合溶液のCDスペクト ルは、**ZnCyc-NDI-ZnCyc**の吸収領域において励 起子相互作用による誘起CDシグナルを与えた。こ れに対して、**ZnCyc-NDI-ZnCyc**-dA₂₀ではこのよ



うな誘起 CD シグナルは観察されなかった。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー から、溶液中で $ZnCyc-NDI-ZnCyc-dT_n$ 複合体の形成を確認し、ZnCyc-NDI-ZnCyc は dT_n チミン選択的に結合しナノ構造体を形成していることが分かった。

このナノ構造体の光機能を以下のように調べた。ZnCyc-NDI-ZnCycとチオール修飾 したdT_n (n = 10, 20, and 30)によって形成したナノ構造体を固定化した金電極に光照 射を行うと、光のON-OFFに応答したアノード電流が観察され、発生する光電流はdT_nの 鎖長の増加とともに増大した。アクションスペクトルはZnCyc-NDI-ZnCycのUV-visス ペクトルとほぼ一致しており、さらに印加電圧の依存性も見られた。したがって、光電 流は電解質からZnCyc-NDI-ZnCycの励起状態への電子移動により発生することが明 らかになった。

以上の結果は、 $ZnCyc-NDI-ZnCyc-dT_n$ ナノ構造体が電荷移動媒体として有用である ことを示している。

- Maie, K.; Takada, T.; Nakamura, M.; Yamana, K. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 13188-13189.
- (2) Takada, T.; Otsuka, Y.; Nakamura, M.; Yamana, K. *Bioorganic & Medicinal Chem.* 2011, 19, 6881-6884.
- (3) Nakamura, M.; Okaue, T.; Takada, T.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 196-201.

核融合炉複合照射環境下におけるタングステン材料挙動

大阪大学大学院工学研究科 上田良夫

1. 研究目的

高融点・高熱伝導率を持つタングステンは、核融合炉壁材料の第一候補材であるが、水 素同位体・ヘリウム混合プラズマ、中性子、及び定常・パルス熱負荷が同時に照射される 炉内環境での材料変化やトリチウム蓄積特性はまだ十分に解明されていない。そこで本研 究では、大阪大学が所有するイオンビーム装置、プラズマ/レーザー同時照射装置、及びエ ネルギー理工学研究所のDuET装置や様々な材料分析装置を利用して、このような複合照射 環境下におけるタングステン材料の表面損傷、重水素の吸蔵特性、及び機械的特性を研究 する。本研究により、タングステン材料の適用性や寿命の評価、及び先進タングステン材 料の開発を行なうことを目的とする。本研究により、核融合炉でタングステン壁材料を使 用する場合のプラズマ制御に対する要請が明らかになり、さらに、複合照射環境下で使用 できるタングステン材料の開発に貢献することができる。

2. 実験方法

Heプラズマ照射と繰り返しパルス熱負荷が与えられた場合のWの表面形状変化を調べた。 実験では、大阪大学のLaplex装置を用いた。この装置では、ECR放電により10¹⁷~10¹⁸ m⁻³ の密度のプラズマを生成でき、同時にNd/YAGレーザー(0.4 J/pulse、10 Hz)でパルス熱 負荷(最大~2.0 MJ/m²)を印加することができる。

タングステン材料としては、純W(ITER grade材)、TFGR-1.1TiCを用いた。前者は、表面に垂直方向に粒界が形成されている応力除去材である。一方、TFGR-1.1Wは東北大学の栗下先生が開発されている材料であり、微結晶粒WにTiCを添加し、超組成加工を施すことにより、粒界を強化したタングステン材料であり、室温近傍でも延性があることが特徴となっている。

実験ではこれらの材料に対して、ELM-likeのパルス熱負荷(0.1 MJ/m²)を繰り返し加え て、表面の亀裂発生や粗面化などの表面変化の様子を調べた。さらに、Heプラズマ照射の 加えることで表面近傍にHeバブル層を形成し、パルス熱負荷の応答特性に与える影響を評 価した。

3. 研究成果

ITERグレードW(純W)に対して、温度500℃にて ~0.1MJ/m²の繰り返し熱負荷を与えた場合の表面状態の 変化を図1に示す。レーザーのスポットサイズは、約300 ミクロン程度であり、図中のほとんどの部分にレーザーが 照射されている。ヘリウム照射されてない試料(a)につい ては、ほとんどの表面には大きな変化はないが、一部に亀 裂が生じていることが分かる。一方で、Heプラズマを照射 した試料(b)については、表面全体に細かい亀裂が発生し ている。Heイオンを照射することで表面近傍の20nm程度 の深さ領域において、ナノメートルサイズのHeバブルが 形成される。これらが形成されると、表面付近の熱伝導が 低下し、また脆化が進むと考えられる。このため、He照射 がない場合と異なる表面状態を示している可能性がある。 単純な亀裂の発生と異なり、(b)のような荒れが生じる とエッジの溶融や、微粒子の放出、及びそれに伴う異常損 耗やダストの発生が懸念される。今後さらに、異なる実験 条件でデータを積み重ね、現象の解明とモデリングを進め る必要がある。



図 1 パルス熱負荷照射後のW表面 (a)パルス熱負荷のみ (b)パルス熱負荷+He 照射

TiCを含む微結晶粒W(TFGR-W1.1 TiC)[1]に対 しても同様の実験を行なった。この材料は超組 成加工を行なうことで、再結晶化が起こりそれ に伴いやや結晶粒が大きくなる(数100 nmの程 度)。TiCを加えることで、結晶粒界の強度を高 め、室温近傍でも延性を示す材料である。この 材料に対して図1と同様の実験を行なった結果 を図2に示す。ここでは、He照射なしの材料につ いて、表面状態とEDXスペクトルを示している。 EDX測定を行なった場所は写真中で、四角で示 された領域である。

0.1 MJ/m²というパルス熱負荷は、Wの溶融限 界よりも十分に小さい値であるが、繰り返し照 射を行なうことで、表面に亀裂の様な溝が発生 することが分かった。亀裂発生している部分の 元素分析をEDX似て行なったところ、亀裂内部 (a)には多く炭素が含まれていることが明ら かになった。また、このタングステンでは、TiC が多く結晶粒界に蓄積されていることから考 えて、長くのびる溝は結晶粒界である可能性が 強い。ただ、TiCは粒内にも存在するので、溝が 常に結晶粒界に形成されているかどうかは現時 点では明確でない。また溝状の損耗の原因とし



と EDX スペクトル(5000 ショット) (a) 亀裂内部の EDX スペクトル (b) 平坦な部分の EDX スペクトル

ては、EDX分析よりTiがほとんど検出されていないことから、融点の低いTiがレーザー照射 により加熱され蒸発した可能性が考えられる。ただ、TiCは、3170℃という高い融点を持つ ため、TiCから直接Tiが蒸発した可能性は低いと考えられる。レーザーの繰り返し照射によ り、何らかの理由でTiCが分解したか、あるいは元々Cと結合していない単体のTiが蒸発し た可能性がある。現在、栗下らはTaCで粒界強化した材料の開発も行なっているが、この材 料では、特にTaの融点が高いため(3027℃)、熱負荷応に対して損耗が少ない可能性があ る。この点は今後研究を進める必要がある。

[1] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H, Sakamoto T, Kobayashi S,Nakai K, Takida T, Kato M, Kawai M and Yoshida N 2010 *J. Nucl. Mater.* **398** pp. 87–92.

4. 成果発表

- "Recent progress of tungsten R&D for fusion application in Japan", <u>Y Ueda</u>, H T Lee, N Ohno, S Kajita, A Kimura, R Kasada, T Nagasaka, Y Hatano, A Hasegawa, H Kurishita and Y Oya, Phys. Scr. T145 (2011) 014029.
- 2. "Deuterium ion-driven permeation in tungsten with different microstructures", H T Lee, E Markina, Y Otsuka and <u>Y Ueda</u>, Phys. Scr. T145 (2011) 014045.
- 3. "Ion-driven permeation of deuterium in tungsten by deuterium and carbon-mixed ion irradiation", H Y Peng, H T Lee, Y Ohtsuka and <u>Y Ueda</u>, Phys. Scr. T145 (2011) 014046.
- "Effects of repeated short heat pulses on tungsten", H. Kurehashi, Y. Ohtsuka, <u>Y. Ueda</u>, H. Kurishita, J. Nucl., Mater. 417, Pages 487-490.
- 5. "Deuterium permeation in tungsten by mixed ion irradiation", <u>Y. Ueda</u>, H. T. Lee, H. Y. Peng, Y. Ohtsuka, 10th ISFNT, September 11th 16th, 2011 (Portland, USA) 招待講演
- 6. "Helium effects on Tungsten surface morphology and Deuterium retention", <u>Y. Ueda</u>, H.Y. Peng, H. T. Lee, N. Ohno, S. Kajita, N. Yoshida, R. Doerner, G. De Temmerman, V. Alimov, G. Wright, 15th ICFRM, October 17th 21st, 2011 (Charleston, USA) 招待講演

フェムト秒レーザーによる環境調和型低エネルギー損失ナノ構造炭素表面の創製

福井工業高等専門学校機械工学科・安丸尚樹

1. 目 的

申請者らは、これまで本拠点のフェムト秒レーザーを用いて共同研究を行い、世界に先駆けて DLC (ダイヤモンド状炭素)等の硬質薄膜表面に周期的微細構造(ナノ構造)を形成するためのナノ加工技 術を開発し、関連技術を特許化してきた.さらに、このナノ構造の形状とサイズを制御し、均一に平面 状に加工する技術とトライボロジー分野に応用するための基盤技術の研究を実施してきた.

本研究の目的は、これまでの共同研究の成果を基に、環境汚染物質を含まず機能性・耐環境性・生体 親和性に優れた DLC、GC(ガラス状炭素)等の炭素材料やステンレス鋼、チタン合金等の金属材料の 表面にフェムト秒レーザーを照射することにより、(1)ナノ構造の形成機構を実験により検証すると共 に、(2)自動車部品等の実荷重域からナノテク分野の微小荷重域にまで対応した高トライボロジー表面 を創製する手法を開発し、環境に優しいエネルギー損失の少ない次世代表面設計技術を実現することで ある. なお、申請時より対象材料に金属を加えている.

2. 共同研究の方法

本共同研究では、本拠点の宮崎教授研究室が有するフェムト秒レーザーシステムを用いて、高機能性 炭素材料(DLC,GC)や金属材料(ステンレス鋼SUS304,純チタン)表面に、フェムト秒レーザーパ ルスをフルーエンス、照射パルス数、波長等を変えて照射し、ナノ構造を加工するためのレーザー条件 を明らかにする.ステンレス鋼に対しては、プラズマ窒化による表面硬化処理を行い、窒化層表面に形 成されるナノ構造の特徴を調べる.なお、加工条件と共にナノ構造の周期性の解析と形成機構に関する 研究を宮崎健創教授および宮地悟代助教と行う.

照射用試料作製およびレーザー照射面の SEM・SPM・ラマン分光等による表面分析, 微小荷重域のナ ノメカニカル試験(ナノインデンテーション(硬さ, ヤング率), ナノスクラッチ(摩擦係数)), 実 荷重域の摩擦摩耗試験等の特性評価は, 主として福井高専の千徳英介講師, 表面処理企業のアイテック (株)主管木内淳介氏と共に実施し, 本拠点で行うレーザー加工実験にフィードバックする.

3. 実験結果概要

炭素材料の DLC, GC および金属材料のステンレス鋼に対してフェムト秒レーザーの照射実験を行い, アブレーション閾値近傍のフルーエンスで,試料表面に微細な周期構造(ナノ構造)が形成されること を確認した.ナノ構造はレーザーの偏光方向に対し垂直に形成され,そのナノ構造の間隔については, 炭素材料は照射したレーザー波長の 1/10~1/5, ステンレス鋼は 1/3~2/5 程度であり,フルーエンスの増 加と共に増大した.以下にステンレス鋼の結果について概要を記す.

オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304、厚さ 3 mm, 硬さ HV200)に対してプラズマ窒化処理を行い、表面に硬度約 HV1300 の窒化層を形成した. 鏡面研磨された未処理材と窒化材に対し、直線偏光されたフェムト秒レーザーパルス(λ = 800 nm)を *F* = 0.06~0.24 J/cm²のフルーエンスで、約 250 µm のスポット径で照射した. 照射パルス数は *N* = 10~500 まで変化させた. 照射後の試料表面を SEM にて観察し、微細な周期構造の間隔を SEM 画像のフーリエ解析により求めた.

Fig. 1 に, ステンレス鋼表面に形成されたナノ構造の SEM 写真の例 (N = 300 パルス, F = (a) 0.08 J/cm², (b) 0.16 J/cm²) を示す. Fig. 1 の (a) はアブレーション閾値近傍の写真であり,レーザーの偏光方向に垂直に約 280 nm の間隔のナノ構造が形成され,フルーエンスが増加した (b) では間隔が大きくなっている. Fig. 2 は,ナノ構造の間隔のフルーエンス依存性をグラフ化したもので,(a) が未処理材,(b) が窒化材である.(b) の窒化材も最小値 250 nm からフルーエンスの増加と共に大きくなっている.なお, Fig. 2 から窒化処理をすることにより,間隔が 1~2 割減少することが分かる.



Fig. 1 SEM images of the stainless steel ablated by superimposed fs-laser pulses of N = 300 at F = (a) 0.08 J/cm² and (b) 0.16 J/cm².



Fig. 3 SEM image of the nitrided stainless steel ablated by the fs-laser pulses of a scanned spot irradiation at F = 0.06 J/cm².



Fig. 2 Fluence dependence of mean spacing of nanostructures formed on (a) the untreated stainless steel and (b) the nitrided one with N = 300 pulses.



Fig. 4 SEM image of the stainless steel ablated by the 267 nm, fs-laser pulses of N = 300 at F = 0.039 J/cm².

次にトライボロジー特性を評価するために、ナノ構造を15×15 mm²の平面状に均一に加工する照射条件を検討した. Fig. 3 に、窒化層表面に形成した平面状のナノ構造の例を示す.

また, Fig.4は、ナノ構造の間隔の波長依存性を調べるため、λ=267 nm の紫外フェムト秒レーザーにより加工したナノ構造の例を示す.ナノ構造の間隔は 180 nm で、波長依存性が確認された.

4. 成果発表

得られた研究成果の一部は,日本機械学会第3回マイクロ・ナノ工学シンポジウム(2011年9月)に 発表し,第150回日本金属学会春期大会(2012年3月)および第13回レーザー加工に関する国際会議 LPM2012(2012年6月)に発表予定である. 超短レーザーパルスを用いた高効率分子イオン測定法の開発

早稻田大学先進理工学部 新倉弘倫

[目的]

大気汚染・環境汚染に係わる気体分子の高感度・高精度分析法の開発が求められており、 原理的に単一分子の検出が可能なレーザーイオン質量分析法の開発が期待されている。こ の方法では、レーザーパルスを気相分子に照射し、生成したイオンを飛行時間差型質量分 析装置などで検出する。極微量の分子を高効率・高感度に測定するためには大きなレーザ ー電場を用いる必要があるが、この場合、分子の多電子イオン化に伴い分子解離やそれに 伴うクーロン爆発が生じることが多い。この分子イオンの解離によって親分子の同定が困 難になることがあり、分子を構成する原子数が多くなると共に、レーザーイオン化質量分 析法における原理的な感度制限が深刻になる。

本研究の目的は、レーザー分子イオン質量分析におけるこの欠点を克服し、微量有機分 子を高感度に測定する方法を実現することである。そのため、分子の振動周期以下(<約 10フェムト秒)の持続時間の短いレーザーパルスを用いることにより、高感度・高精度な 質量分析法を開発する。水素分子等の小さい分子では、数回しか電場が振動しないサイク ルレーザーパルスを照射することによって多価イオンを優先的に生成できることが知られ ている。種々の有機分子について、数サイクルレーザーパルスを用いてイオン化と解離過 程の効率を測定し、最も効率良くかつ選択的にイオンを生成できるレーザー照射条件とそ の物理過程を系統的に明らかにする。本研究により高感度・高効率なレーザー応用分子質 量分析法の基礎を確立することを目的とする。本研究は、エネルギー理工学研究所レーザ ー科学研究分野の宮崎健創教授との共同研究である。

[実験]

はじめに測定のためのレーザーパルスの整備を行った。パルス幅35フェムト秒、繰り返し 1KHz、パルスあたりの出力が1.8mJのレーザーパルスを、内径が300マイクロメーターの ファイバーに集光した。ファイバーの中に希ガスを導入し、レーザーパルスの自己位相変 調によってパルスの周波数帯域を650nm ~930nmに広げ、分散制御ミラーを用いてパルス 幅を圧縮した。圧縮されたパルス幅を、新たに作成した自己相関パルス幅測定器で測定し たところ、5.5フェムト秒を得た。パルス幅は、ファイバー内に導入する希ガスの圧力を変 化させることで最短パルス幅(約5フェムト秒)から、数十フェムト秒の領域まで調整す ることが出来ることを確認した。

次に、飛行時間差型質量分析器(TOF-MS)の開発を行った。質量分析器は、数枚の電極 とマイクロチャンネルプレート(MCP)からなる。MCP は入射イオンの強度(カウント数) を測定する。電極はイオン化領域を挟んで二枚設置し、片方に+1000V 程度の電圧を印可し て、生成したイオンを MCP 方向に引き出す。質量差と初期速度差が MCP に到達する時間 差に反映されるので、その時間差を一チャンネルの時間差測定器(Time-to-digital converter) で測定するものである。レーザーパルスを真空チャンバー内に備え付けられた焦点距離が 50mm のミラーに集光し、約 10¹⁴W/cm²~10¹⁵W/cm² のパルス強度を得る。現在、用意した電極と MCP を用いて、レーザー電場によるイオン化過程測定の調整を行っているところである。

[今後の展望]

今後 TOF-MS 装置を完成させ、レーザーパルス幅を変えながら有機分子からのイオン化過程を測定する予定である。

タングステン合金の微細粒子強化機構の解明

東北大学大学院工学研究科 長谷川晃

1. 諸言

ゼロエミッションエネルギーシステムとして期待される核融合炉の機器の一つであるプ ラズマ対向材料は、500-1500℃の温度範囲の環境下で、高密度の水素同位体イオンの照射 と中性子照射を受けるという過酷な環境条件下で健全に使用できることが求められている. その候補材料の一つであるタングステン(W)は、中性子照射による照射硬化や再結晶化な どによる粒界脆化が懸念されている.Wの粒界脆化を抑制するため、微細粒子の添加によ り粒界移動を抑制し再結晶の抑制や高温強度を強化したW合金が開発されてきた.本研究 では、粒子分散などにより結晶粒微細化と再結晶温度の上昇を目的として開発されたLa

ドープW合金とKドープW合金を対象に, その組織制御と強化機構との関係を明ら かにすること目的とし,試作した材料の機 械的特性と組織評価を行った.

2. 実験方法

使用した W 合金は, アライドマテリア ル社で粉末焼結と熱間加工によって作製 された La ドープ W と K ドープ W であ る. 板材への圧延加工の後に 900℃(応 力除去処理:SR) または 1500℃(再結晶 熱処理:R)の熱処理を施したものから 1.2x1x20mm の棒状の曲げ試験片または 直径 3mm の透過電子顕微鏡 (TEM) 用試験 片を放電加工により切り出した.曲げ強 度の測定には加工方向と平行また は垂直に切り出した試験片を用い た.試験には下部支点間距離 18mm の3点曲げ治具を用いて,室温に て測定を行った.また透過電子顕 微鏡用試料は圧延面と平行に切り 出した試験片を.水酸化ナトリウ ム 10%水溶液の電解液を用いて両 面ジェット研磨装置にて作製した.

3. 強度特性評価

W は非常に高い強度を有する 反面, 脆いという機械特性を有する. 今回の試料においては, 加工時の応力





図2 3 点曲げ試験による曲げ・変位曲線。試験温度は室温. 図中の温度は試験前に行った焼 鈍温度.

除去処理となる 900℃で焼鈍した K-W で図2(b)に示したように室温において塑性変形も 見られた.一方再結晶材となる 1500℃焼鈍材については,室温ではほぼ弾性領域で破断し た.一方,La-W においては 900℃焼鈍でも室温ではほとんど塑性変形が見られなかった. この曲げ変形では板材の加工方向に依存性が見られた.図3はLa-WとK-W について試験 片の長手方向が板材の熱処理前の圧延方向に平行(//)なものと垂直なもの(⊥)と,加 重負荷面が圧延面(Base)とそれに垂直な面(Side)の条件に分けた場合の曲げ試験の最大 応力を示したものである.再結

晶を起こしている R 材では La-W, K-W ともに強度が低下し, ほぼ弾性域で破壊している. 方 SR 材では圧延方向と平行な 面で強度が高いことが分かった. 図 1 の (a), (c) がこれらの試験 片の結晶粒であり, Base 面 はこのり, Side 面は紙面と垂直な 面を曲げた場合に相当する. 強度的にもっとも大きな強度が得 られたのは SR 材の圧延面平行 材であった. さらに室温での塑



性変形は K-W のみで得られている.室温での強度は加 工組織が図 1(a),(c)のように加工方向に引き延ばさ れた材料で得られることが分かった.

図 3 曲げ試験による最大応力 (a)La-W, (b)K-W

4. 透過電子顕微鏡による微細組織観察

図4は La-W および K-W 材料の応力除去処理条件 (900℃)材料の微細組織観察結果を示したものである. 観 察領域は結晶粒内である. La-W 材においては図4(a)に示 すように粒内に La 酸化物粒子と推定される分散粒子が観 察された. この大きさは約300nmであった. 図1(a)に見ら れる紡錘状の黒いエッチング痕の原因と考えられる10-40 µm程度の大きな酸化物相については,大きすぎて TEM で は観察できなかった.強度への影響は0rowanのモデルでは 分散粒子のサイズと数密度の平方根に比例することが知ら れており,強度への寄与は数密度が10⁶程度大きな粒内の 微小な粒子によるものが主と考えられる.

K-Wについては図4(b)に示すような100nm以下のバブル が粒内に観察された.これは添加されたKが焼結の過程で 揮発し,いわゆるドープ孔(バブル)となったものである. このドープ孔は結晶粒界にも存在することが知られている が、今回の実験では確認出来なかった.ただこれらが微細 に分布することで結晶粒の成長を抑制し、微細結晶粒組織 を高温まで維持できるのがK-Wの特徴であり、図1(d)に 示すように1500℃の温度で再結晶させても、結晶粒径は La-Wが数百µmになるのに比べ20~30µm程度にとどめら れており、再結晶抑制・微細結晶粒組織維持には有効には たらいていると考えられる.



図 4 透過電子頭微鏡によ る応力除去材の微細組織 (a)La-W:SR、(b)K-W:SR

5. 結言

分散粒子相をもつ W 合金について, 粒界脆化抑制のための微細組織維持の効果と, 加工 によって導入された結晶粒組織の異方性に起因する強度と延性の異方性に関する知見が得 られた.また分散粒子相の分布状態から,酸化物よりもドープ孔の方が結晶粒微細化構造 の維持には有効であることが分かった.

北海道大学・工学研究院・材料科学部門 鵜飼重治 大野直子 河野遼平

1. 背景・目的

従来の酸化物分散強化(ODS)合金は、ナノサイズのY₂O₃粒子で転位移動をブロックして強化する のに対し、自由表面を有するナノサイズのガス気泡(バブル)でも同等の強化作用を発揮するとのシミ ュレーション計算結果を踏まえて、本研究では原子力材料としての新規ナノバブル分散強化 (N-BDS)合金を創製する。具体的には有機ポリマー(PMMA)の熱分解ガスを利用してナノサイズの バブルを分散させる新たな手法を考案し、実験的検証を行う。また N-BDS 合金の照射下における ナノバブルのボイドへの変換過程を調べることにより、核融合炉の使用環境下において構造材が直 面するヘリウムバブルの問題を間接的に模擬し、構造材の適用性と開発指針を得ることを目的とす る。核融合炉は次世代の二酸化炭素を排出しない(ゼロエミッション)基盤エネルギーとして重要な位 置付けにある。

2. 実験方法

Fe 粉末と PMMA 粉末を Fe-5vol%PMMA の割合で、Ar 雰囲気にて 24 時間のメカニカルミリン グ(MM)処理を行った。分散剤として 4wt.%のエタノールを添加した。その後、MM 処理した粉末 を放電プラズマ焼結(SPS)法により 700℃~1000℃の条件で固化成形し、熱間圧延処理を施した後 に熱処理を行った。SPS800℃×2h→800℃熱間圧延→800℃×1h のプロセスを得た試料については、 京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設を利用して照射実験を行った。照射条件は 480℃, 530℃、6.4MeV Fe³⁺イオン、約 30dpa(@1.5 μ m)であり、照射に要した時間はいずれの温度条件に おいても約 9 時間であった。照射後試験として、超微小押し込み硬さ試験及び TEM 観察を行った。 参照材として PMMA 粉末を添加していない Fe を同様の方法で作製し試験を行った。

3. 実験結果

3.1. <u>N-BDS 合金の作製</u>

図1はSPS温度とバブルサイズの関係である。導入されたバブルの一例として、SPS800℃×2hrの条件で作製した試料のTEM像も示す。温度上昇に比例してバブルの平均直径は大きくなる。SPS温度を下げていくと700℃ではバブルが観察されなかった。またSPS温度が同じで、SPS時間が30分と2時間では平均バブル直径にほとんど差がなかった。これらのバブルはPMMAの熱分解で生成した一酸化炭素、二酸化炭素やメタンで構成されており、各温度において熱分解ガスによる内圧と表面張力が釣り合っているものと考えられる。SPS800℃×2hにおいてはバブルの数密度は9×10²¹個/m³でバブルの平均直径は



18nm であった。そのビッカース硬さは 3.8GPa であり、同プロセスで作製した PMMA を含まな い Fe 材のビッカース硬さ 3.3GPa と比較して、0.5GPa の硬度の上昇が認められナノバブルによ る分散強化が働いていることを確認した。

3.2. <u>N-BDS 合金の照射効果</u>

図2にN-BDS 合金についてそれぞれの照射条件における断面組織を示す。Unirradiated は照射した試験片のうちマスクされた領域で、照射はされていないが同じ温度で加熱されていた部分であ



図 2: N-BDS 合金の照射後断面 TEM 像(ボイド像については 530℃ irradiated のみオーバーフォーカス、その他はアンダーフォーカスで撮影)

る。照射前の試料(as-received)ではナノサイズに分散されたバブルのほかに圧延によって転位が高 密度に導入されていることが確認されたが、480℃, 530℃ともに非照射域(Unirradiated)では照射 前よりも転位密度が低くなる(480℃)、または転位ループサイズが大きくなる(530℃)傾向が見られ た。バブルについては 530℃9h の熱を加えてもサイズに殆ど変化は見られなかった。また 480℃, 530℃ともに、損傷ピーク付近において直径約 100nm 程度にまで粗大化したバブルが確認された。 530℃の照射域においては非照射域において観察されなかったボイドが観察された。

図3に超微小押し込み硬さ試験の結果を示す。530℃ で照射した N-BDS 合金を除いて、参照材・N-BDS 合 金ともに、9時間の加熱によって硬さが減少し、照射に よって上昇したことがわかる(図2の矢印)。530℃にお いては、N-BDS 合金の硬さは加熱・照射のすべてにお いて照射前よりほとんど変化しなかった。照射後の参 照材は照射前よりも硬さが上昇する可能性があること に対し(480℃においては約300MPa上昇)、照射後の N-BDS 合金については、480℃,530℃いずれの場合に おいても照射前よりも殆ど硬化していないといえる。



4. 成果発表

河野遼平,大野直子,鵜飼重治,林重成「PMMA熱分解ガスを用いた Fe 基ナノバブル分散強化(BDS) 合金の作製」日本金属学会 2011 年秋期講演(第 149 回)大会(2011 年 11 月 7-9 日)、口頭発表.

日本原子力研究開発機構 谷川博康

【背景と目的】 核融合実証炉の早期実現のためには、信頼性の高い構造材料の開発は非常に重要 であり、その中でもフェライト鋼は、最も工業的基盤が整った材料であることから、現在日本原子 力研究開発機構(原子力機構)を中心に大学連合との協力の下、核融合炉第一壁・ブランケット、 およびダイバータの第一候補材料として低放射化フェライト鋼の開発が進められてきている.F82H 等に代表される低放射化フェライト鋼は核融合炉構造材料の第一候補材料として、これまで多くの 照射実験が実施され、その耐照射性が示されてきている.また、ブランケット製作時に肝要となる 接合技術については一般鉄鋼材料用に開発された技術が適用可能であり、他の構造材料と比べて優 位に立っている.一方、低放射化フェライト鋼の溶接部については、その熱影響部が母材にくらべ て弱くなる、あるいは溶金部が母材と異なる照射応答をする、といった課題がある。特に溶金部は 一端溶解してから急冷焼き入れによりマルテンサイト変態した状態になっていることから、溶接後 熱処理が必要となる.この特徴は、主配管であるステンレス鋼との異材溶接時に問題となる。すな わち、溶接後熱処理(720°C 1時間)により、ステンレス鋼で応力腐食割れ鋭敏化が起こる可能性 がある。

そこで、本研究では近年鉄鋼材料の変態点(Ac1 点:~850℃)を超えずに接合を実現できる、摩 擦攪拌接合法を低放射化フェライト鋼に適用することを試み、強度、組織評価にくわえ、その耐照 射性を評価し、重照射環境下で利用される核融合ブランケットの接合技術としての可能性を探究す ることを目的とする。今年度は、研究協力者の大阪大学接合科学研究所 藤井教授により、低放射 化フェライト鋼 F82H とステンレス鋼 304 との異材接合を試験的に用意し、その評価を行った。

【実験条件】供試材の基本組成は F82H: Fe-0.1C-8Cr-2W-0.2V-0.04Ta、および SUS304: Fe-0.08C -18Cr-8Ni-2Mn-1Si である。1.5mm 薄板を用意し、阪大接合研の有する摩擦攪拌接合装置により、 超硬合金(WC)ツールを用いて突き合わせ接合を試みた。接合速度は100mm/min、回転速度は100rpm、 荷重は3tであり、接合においては、ツールは F82H 側に挿入し、ツール回転方向は F82H が前進側 となる条件で行った。組織の観察・解析は附属エネルギー複合機構研究センター マルチビーム材 料評価設備群 (MUSTER)等を利用しておこなった。

【結果と解釈】図1に攪拌部断面のFE-SEM 観察結果、図2にFE-EPMA による各攪拌部の面分析お よび定量点分析結果を示す。SEM 観察結果より、このF82H-SUS304 異材接合部においては304 が攪 拌され細粒化した領域(SZ-1)、F82H が攪拌され焼き入れがおこった領域(SZ-2) F82H 部のうちで 細粒熱影響部と同様の一部に変態が起きた領域(SZ-3)で構成さていることがわかった。SZ-2, SZ-3 の領域については硬さが Hv400^{~500} 程度となっていることから、Ac1 点を超えて接合されたと考え られ、組織もこれに対応していると理解される。一方、EPMA 解析結果より、F82H 側で大きな Cr 濃 度上昇や Ni の移動などが確認されなかったことから、異材接合としては良好な接合をえられたと 判じられた。そこで接合条件をさらに最適化して、接合速度を 80mm/min、荷重を 2t としたところ、 図3に示すように、F82H 側で硬化をしめさない良好な異材接合部をえることができた。

【今後の方針】次年度においては、引き続き共同研究を継続し、良好な接合条件で接合された F82H-SUS304 異材接合部の詳細な評価を進めるととともに、DuET 照射施設を利用して今年度照射し た材料の微細組織発達等を詳細に解析し、さらに異なる温度、損傷量での照射実験を行い、摩擦攪 拌接合による異材接合部の照射下健全性について評価をすすめる予定である。



図1 攪拌部断面の FE-SEM 微細組織写真

SZ-22 EC CC Ni SZ-1	
SX-2 FC Ci Ni SX-2 SX-2 SX S	
- SX-2 - Er Cl NI NZ 1	
SZ-2	
87.3	
87.3 3 10pm	

*ZAF 法、wt%

	Fe	Cr	Ni	W
SZ-1	69.27	18.43	7.43	0
SZ-2	86.01	8.25	0	1.57
SZ-3	86.39	8.32	0	1.45

図2 各攪拌部の面分析及び定量点分析の結果



図3 条件最適化した F82H-SUS304 攪拌接合部の組織および硬さ分布結果

研究代表者 京都大学生存圈研究所 渡辺 隆司

1. 共同研究者

中村 嘉利(徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部)、佐々木 千鶴(徳島大学・大学院ソ シオテクノサイエンス研究部)、岸本 崇生(富山県立大学・工学部)、長沢 晋也(花王株式会社)、 中村 正治(京都大学・化学研究所)、高谷 光(京都大学・化学研究所)、吉岡 康一(京都大学・生 存圏研究所)、三亀 啓吾(京都大学・生存圏研究所)、片平 正人(京都大学・エネルギー理工学研 究所)、西村 裕志(京都大学・エネルギー理工学研究所)、小澤 佑(京都大学・エネルギー理工学 研究所)

2. 研究概要

木質バイオマスは地球に供給される太陽エネルギーが集積された有機資源である。これを有効に変換、利用して有用物質やバイオエネルギーを生産することは、環境調和型の持続可能な社会の実現に 貢献すると期待される。木質バイオマスは主にセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンによって 構成されているが、木材組織の中でこれらの構成物質がどのような分子構造をとっているかを正確に 把握することは重要な課題である。

木材細胞壁構造を包括的に理解する方法として、非破壊測定法である NMR は有効な手段である。 近年、微粉末木粉そのものを溶液 NMR に適用する方法が開発され、¹H-¹³C HSQC NMR を中心に多 くの研究がなされてきた。木材を可能な限りインタクトな状態で溶液 NMR 法に適用できれば、化 学処理や成分分離をすることなく、木材組織内部の化学構造を原子レベルで把握することが可能とな る。木材細胞壁構造解析のためには、できる限り温和な条件での微粉末化(ボールミル処理)と NMR 測定溶媒への溶解が重要である。同時に、高分解能かつ高感度で NMR スペクトルを取得することが 求められる。以上を達成するために、試料調製法、測定法の検討を行った。また、構成成分の定量も 重要な課題である。特に、リグニンの分岐構造やリグニンと糖の結合部(LCC)など NMR においての み観測可能な微細構造を評価するため、¹H-¹³C HSQC NMR スペクトルから構成成分の定量法の開発 を試みた。こうした方法論の開発は木質バイオマスの樹種や部位の相違による特性評価や、化学変 換・微生物変換過程のモニタリングに有効である。本研究では、実際に木質バイオマスの自色腐朽菌 による生分解過程の構造解析を行った。

3. 実験方法

試料調製

分析試料にはブナ辺材木片を用いた。木片は十分に乾燥後、Retsch 社製ミキサーミル MM301 を 用いて5分間粉砕し、木粉とした。次に、Fritsch 社製ミル (Pulverisette p-6) を用いて微粉砕化した。 微粉砕化はメノウ製容器にジルコニアビーズと木粉を加え、550 rpm で1分間粉砕、1分間空冷を繰 り返し、のべ2.5-10時間粉砕処理を行った。NMR 溶媒としては DMSO-*d*₆を用い 木粉を 10% (w/w) となるように加えた。また、溶解と分解能向上のため金属塩の添加を検討した。

<u>NMR</u> 測定

超高感度検出器(クライオプローブ)を装着した Bruker 社製 600 MHz NMR 装置を用いた。 ϕ 5mm NMR 試料管に 500 µl 試料を加えて ¹H NMR および ¹H-¹³C HSQC / HMBC NMR 測定を行った。また ¹H-¹³C TROSY/anti-TROSY NMR 測定を行った。また内部標準物質として DSS を添加した。

腐朽処理

供試菌として白色腐朽菌 Ceriporiopsis subvermispora を用いた。前項と同じブナ木片に少量の完全 合成培地を加え5週間培養し、腐朽前後の木片を微粉砕後 NMR 測定に供した。

4. 結果および考察

木粉の調製は乾式粉砕により3時間の微粉砕処理を行い、良好なNMRスペクトルを取得することができた。粉砕強度、粉砕時間を減らすことにより、よりインタクトに近い状態での測定が可能であると考えられる。一方で、短時間の粉砕では木粉粒子径分布が広いため、粒子径の小さいものの選別が必要であった。溶媒としては、報告例のあるDMSO-d₆を用い全成分可溶化と分解能向上のため、種々の金属塩添加とその濃度を検討した。その結果、少量の金属塩添加によりシグナルの改善がみられた。一方で粘性の高いDMSO-d₆/LiCl₂溶液中では、T2緩和時間が短いため、分解能が抑えられる傾向があった。帰属は文献およびHMBC相関により行った。

定量 HSQC NMR 法として Q-HSQC (quantitative HSQC) が報告されている。この測定法は優れた 方法であると考えられるが、通常の HSQC と比較して、測定時間が長く、感度が低下する点や、パ ルスシークエンスが複雑で adiabatic パルスを用いることができない点など、木質バイオマスの微細 構造解析を効果的に進める上での改善点も考えられた。特に重要な留意点として、結合定数(J_{CH})の 相違によるシグナル強度差が挙げられる。木材中の構造は多様であるため、定量する結合の J_{CH} は それぞれ異なる。これを克服するため、Q-HSQC では幅広い J_{CH} において同じ強度を実現するため のパルスプログラムが組まれているが感度と時間に問題があり木質微細構造の定量への適用は困難 である。そこで、本研究では、TROSY/anti-TROSY 測定により、微細構造を含めた各構成成分の J_{CH} 測定を試みた。その結果、定量に適した CH 結合、リグニンユニットの C_α、C_β、S 核、G 核などの J_{CH}を算出することができた。今後、これらの結果を合わせて木質微細構造の定量評価を進めていく 予定である。

実際の腐朽木片においても高分解能かつ良好な S/N で HSQC スペクトルを取得できた。腐朽の進行に伴ってリグニンの酸化分解の進行が確認できたことから、経時的に詳細な解析を行っていく予定である。

5. 研究成果発表

- 1) 西村裕志、小澤佑、岡村英保、佐々木碧、片平正人、渡辺隆司、木質バイオマスの定量・微細構造 解析のための HSQC/HMBC NMR 法の開発、第56 回リグニン討論会、2011.
- 2)三亀啓吾、大橋康典、片平律子、小澤佑、片平正人、渡邊崇人、本田与一、菅原智、小池謙造、渡辺隆司、リグニン誘導体を用いた天然型有機系紫外線吸収剤、第56回リグニン討論会、2011.
- 3) H. Nishimura, T. Watanabe, M. Katahira et al., Wood biomass studied by solution NMR, The International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance 2011, 2011.
- 4) 西村 裕志、岡村 英保、小澤 佑、渡辺 隆司、片平 正人、溶液 NMR 法による木質バイオマスの 定量と精密構造解析、第62回日本木材学会、2012.
- 5) 三亀啓吾、大橋康典、西村裕志、片平律子、小澤佑、片平正人、渡邊崇人、本田与一、菅原智、小 池謙造、渡辺隆司、リグニン誘導体を用いた天然型紫外線吸収剤の開発、第 62 回日本木材学会、 2012.
- 6)小澤佑、西村裕志、片平正人、渡辺隆司、木材腐朽菌による木質バイオマス分解過程のNMR 法を用いた解析、日本農芸化学会、2012.
- 7) 西村裕志、小澤佑、岡村英保、渡辺隆司、片平正人、溶液 NMR 法による木材細胞壁成分の精密評価と生分過程モニタリング、日本農芸化学会、2012.

東北大学金属材料研究所·阿部弘亨

<u>背景と目的</u>

核融合炉は二酸化炭素放出の放出が極端に少なくゼロエミッション社会を達成し得る開発途上のエネル ギー源であり、より一層の安全性強化を図るために構造材料等の性能向上が求められている。原型炉ブラ ンケットにおいては、核融合炉中性子によるはじき出し損傷および核変換生成物(He、H)の影響が構造 材料特性に顕著に現れることが懸念されているが、核融合中性子環境での照射実験が困難であることから、 イオン加速器を使用した環境模擬実験による研究が主に行われている。

本研究では、低放射化フェライト鋼の機械特性について、特に照射硬化挙動や脆化挙動に着目し、Heや Hの注入効果及びそれらとはじき出し損傷との重畳効果についてイオン加速器を用いて調査し、データベ ースを構築することを目的とする。

<u>実験方法</u>

5×5×0.5 mm³程度の試験片の F82H-IEA heat 材を φ3 mm のディスク状に加工し、表 面を鏡面研磨し、イオン照射試料とした。京 大 DuET を用い、照射温度 300 ℃ にて 6.4 MeV Fe³⁺イオンを照射した。フラックスを 1.0~1.4×10¹² ions/cm²s とし、フルエンスを 0.13~3.1×10¹⁶ ions/cm² とした。図1に示す ようにSRIM2008を用いて欠陥分布を算出し、 以降の硬さ試験の変形領域に相当する試料表 面から 500 nm を照射量 (dpa) の評価領域と した。尚、図1には別途実施した 2.8MeV Fe イオン照射も併せて記載した。装置不具合等 のため DuET での照射試験は 2012 年 2 月に 実施し、フルレンスと図1よりナノ硬度測定 試験に供した試料の照射量は 0.5~12dpa と 評価される。

イオン照射後に超微小硬さ試験機

(DUH-211) によりナノ硬度を測定した。 Berkovich 圧子を使用し、硬さは Oliver –



図1SRIM2008 によって計算した照射分布の深さ依存性

Pharr 法によって算出した。押し込み深さは 150 nm とした。照射後の試料の微細組織観察はサンプリング 機能付集束イオンビーム加工装置(FB-2100))により照射表面に垂直な断面試料を作製し、TEM (JEM2100FX)を用いて照射組織を観察した。

<u>結果および考察</u>

図2に種々のイオンで照射した試 料の硬化量の照射量依存性の結果を 示す。硬化量は照射量の増加に伴っ て増加し、Fe²⁺、O⁺イオン照射材は Ni³⁺イオン照射材よりも硬化量の顕 著な増加が見られた。この要因は、 侵入型元素である酸素による固溶強 化や、ニッケルによる照射軟化の影 響が考えられる。また、Fe²⁺、H+イ オンの照射分布による影響も生じて いると推測される。これは、図1に 示したように Fe2+、O+の照射分布の ピークは 0.7 – 0.8 µm、一方、Ni³⁺ では 1.3 µm に存在する。この時、 超微小硬さ試験での評価領域は試料 表面より 500 nm と想定している。 しかし、この想定よりも超微小硬さ



図 2 300 ℃ にて各イオン種で照射した F82H 鋼の硬化量の照射量 依存性

による塑性変形領域が広くなることによって、Fe²⁺、O⁺イオン照射材ではピーク位置付近までが塑性変形 領域となる。これは、Fe²⁺、O⁺イオン照射材の照射量を過少評価した結果であるため、Ni³⁺イオン照射材 に比べ Fe²⁺、O⁺イオン照射で硬化量の顕著な増加が確認されたと考えられる。

図3に300°Cで0.1-7.0 dpa まで照射した 試料の硬化量の照射量依存性の結果を示す。 He注入によって0.2GPa程度の増加が確認 され、これは、低照射量材からも確認され た。この硬化量の違いは、照射による母相 組織や転位、析出物の変化によるものであ ると考えられる。この違いを明らかにする ため、微細組織観察を行った。図4に重照 射材の明視野像を示す。図 4(a)は低倍率の 微細組織である。試料表面から 2 µm の位 置に帯状のコントラストが観察された。こ れは、Heの照射分布と一致しており、高密 度の He が蓄積したものであると考えられ る。図 4(b)、(c)は照射、非照射領域の明視 野像である。この時、ボイドは重照射、単 独照射材から確認されなかったものの、ブ

ラックドットは図 4(b)に示 すように観察された。これ らの結果は、重照射による ナノボイドの移動によって ブラックドットが形成され ると考えられる。これまで に、これらの He 効果によ る照射硬化の重畳作用に関 する同様の結果が報告され ている。そこでは、300 ℃ で Fe+He の重照射によっ て照射硬化が大幅に増加す る報告されている。

<u>今後の計画</u>

今後は 6.4MeV Fe イオン 照射材についてのナノ硬度 測定と断面 TEM 観察実験 を行う。また次年度以降は 低放射化フェライト鋼や ODS 鋼の強化因子である TaC や Y-Ti-O 等の微小析



図 3 300 ℃ にて単独及び重照射した F82H 鋼の硬化量の 照射量依存性



図 4 300 ℃ で 1 dpa の重照射した試料の縦断面組織の明視 野像 (a) 低倍率組織 (b) 照射領域 (c) 非照射領域

出物に着目し、照射下におけるこれらの相安定性を明らかにすることを目的としたイオン照射実験を実施 することとしている。

成果発表実績

(1) 円山健志,松永哲也,金思雄,佐藤祐樹,阿部弘亨,谷川博康,岩井岳夫, "F82H 鋼のイオン照射硬化及び He 注入の研究"東北大学金属材料研究所講演会, 宮城, 2011 年 5 月 24-25 日

(2) S.W. Kim, T. Maruyama, H. Abe, Y. Satoh, T. Matsunaga, H. Tanigawa, D. Hamaguchi, T. Iwai, "Irradiation Hardening Behaviors by Single and Dual Ion Irradiated F82H Steel"ICFRM15, Charleston, South Carolina, October 16-22, 2011.

(3) 金思雄、円山健志、叶野翔、石嵜貴大、阿部弘亨、佐藤裕樹、松永哲也、岩井岳夫、"Dual イオン照射 による低放射化フェライト鋼の照射硬化挙動"日本金属学会秋季大会,沖縄, 2011 年 11 月 7-9 日

内部電流系トーラスプラズマにおけるヘリカル構造の研究と ヘリカル系プラズマ研究へのインパクト

京都工芸繊維大学・政宗貞男

1. 目的

高ベータ内部電流系トーラスプラズマとしての逆磁場ピンチ(RFP)では、軸対称境界条件 の下での「ヘリカル構造への自己組織化」とその輸送特性が注目を集めている.この自己 組織化は従来の「Taylor緩和」の枠組みを越える高次の緩和現象であり、同時に「電子輸 送障壁」の形成も観測されている(RFX-mod(イタリア)).低アスペクト比高温RFPプラズ マ装置RELAXにおいてもヘリカル構造(ヘリカル軸RFP)への自己組織化が観測されており, さらに,輸送障壁の形成を示唆する実験結果がある. ヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズ マ実験装置(H-J)に代表されるヘリカル系プラズマでは、強い外部電流のために構造形成 は局所性をもつ傾向がある、構造形成(遷移)の典型例は輸送障壁の形成である、本研究 では、電流駆動不安定性が主要な役割を果たし、ヘリカル構造が自己組織化される内部電 流系 (RFP) と, 圧力駆動不安定性が主要な役割を果たす外部電流系 (H-J) 高温プラズマ における遷移現象の比較研究を通して、トーラス系高温プラズマにおける遷移現象の理解 に対する学術的貢献を目指す.RFPの構造形成における電流駆動不安定性の役割の解明と輸 送障壁に関する詳細な研究のためには、プラズマパラメータの詳細な分布計測と、ヘリカ ル系で開発された解析ツールが必要である.エネルギー理工学研究所のH-Jグループとの共 同研究により、研究の進展とともに、ヘリカル軸高温プラズマに対する相互の理解を深め る効果が期待できる.

2. 方法

本共同研究では、内部電流系トーラス高温プラズマとして、京都工芸繊維大学の低アスペクト比RFP実験装置RELAXを用いる.磁気計測,SXR計測,イメージング計測,プローブ計測 によりヘリカル構造(立体磁気軸配位)への自己組織化現象における電流駆動不安定性の 役割を明らかにする.同装置において軟X線(SXR)放射強度分布の詳細な測定を行い内部 輸送障壁の形成の可能生を明らかにする.また、プローブ等を駆使して障壁における勾配 形成に関与するミクロ不安定性についても調べる.外部電流系トーラス高温プラズマとし て、H-Jを用いる.同装置において、内部輸送障壁を有する配位への遷移過程におけるパラ メータの分布変化を詳細に計測し、遷移過程において圧力駆動型不安定性が果たす役割を 明らかにする.これらの実験結果の解析、特にRFPにおけるヘリカル構造の解析に、ヘリカ ル系プラズマの平衡解析で用いられているVMECなどのコードを利用できる環境を整備する. これらを通して、共通の解析ツールで得られた結果を比較検討することにより、高温磁化 プラズマのヘリカル構造形成と、それに関連する遷移現象に対する理解を深める.

3. 結果

今年度は京都工芸繊維大学のRFP装置RELAXにおいて、20チャンネルフォトダイオードアレイを用いて軟X線放射強度の径方向分布測定を行った.RELAXは大半径0.5m,小半径0.25m, アスペクト比が2のRFP実験装置である.RELAXでは現在、プラズマ電流Ip~40-120kA,持続時間が1.5-2.5msの放電が可能であり、電子密度ne~0.1-2X10¹⁹m⁻³,電子温度Te<100eV (軟X線吸収法)のパラメータ領域のプラズマが得られている.RFPプラズマはピンチパラ メータ Θ(=Bpa/<Bt>),磁場反転パラメータF(=Bta/<Bt>)という2つの無次元量で特 徴づけられる.ここでBpa,Btaはそれぞれプラズマ表面のポロイダル磁場、トロイダル磁 場であり、〈Bt>は断面平均トロイダル磁場である.F<0となるときRFP磁場配位(トロイダ ル磁場が表面で逆転)となり、このとき Θ>1.2-1.3となる.反転が浅い(F~0)放電では、 プラズマ中に成長する電流駆動MHD不安定性(テアリングモード)のうちの1つが選択的に 成長し、それに伴う磁気島の成長と磁気リコネクションによる磁気軸のトポロジー変化が 起こってヘリカルに変形したRFP配位が自発的に形成される現象が観測されている.RELAX

において,このヘリカル変形し たRFP配位におけるSXR放射強度 の径方向分布を測定した. [2] 測定には20チャンネルのフォト ダイオードアレイを用いた. RELAXの赤道面上外側から測定 した結果を図1に示す. 放射強度 分布の等高線の半径方向への収 縮と, 中心付近の放射強度の強 い領域の変動が観測されている. 磁場揺動信号との比較により、 これはヘリカル変形したプラズ マがトロイダル方向に回転する ためであることが示されている. また,特定の時刻における径方 向分布を図2に示す.SXR放射強 度分布が勾配をもっていること が確認できる.これは、中心付 近にSXR放射強度の大きな領域 が存在し,周辺部との間に密度 または温度の勾配が形成されて いることに対応しており所謂 「輸送障壁」の形成を示唆して いる. 接線方向からのSXR画像計 測によっても、 ヘリカル形状の ホットコア(SXR放射強度の強い 領域)の存在が示唆されている. [1, 3]

今後はさらに詳細なSXR放射強 度の計測を進めるとともに、ポ ロイダル断面内で複数の方向か らSXR放射強度分布を測定し、CT



図1:SXR 放射強度分布の時間発展. 振動と斜め伝 搬波形はヘリカル構造の回転を反映している. [2]



図 2:0.5ms から 0.7ms までの拡大図と, 径方向分布 の時間変化の様子. ピーク位置のシフトと勾配の変 化が見られる. [2]

の手法を適用するなどして、SXR放射強度分布の振舞いを詳しく解析する計画である.

成果発表

(1) A. SANPEI, K. OKI, M. NAKAMURA, A. HIGASHI, H. MOTOI, D. FUKAHORI, H. HIMURA, S. MASAMUNE, S. OHDACHI, N. NISHINO, T. ONCHI, R. IKEZOE, "Initial Result of Successive SXR Imaging Measurement in Low-A RFP", Plasma Fusion Res., 6, 2406096 (2011).

(2) T. ONCHI, R. IKEZOE, K. OKI, A. SANPEI, H. HIMURA, S. MASAMUNE, N. NISHINO, H. KOGUCHI, "Observation of Helical Structure by Imaging Diagnostics in a Low-Aspect-Ratio Reversed Field Pinch", J. Phys. Soc. Jpn., **80**, 114501 (2011).

(3) A. SANPEI, K. OKI, M. NAKAMURA, A. HIGASHI, H. MOTOI, D. FUKAHORI, H. HIMURA, S. MASAMUNE, S. OHDACHI, N. NISHINO, T. ONCHI, R. IKEZOE, "Tangential Image of Helical SXR Emissivity Structure in Low-Aspect-Ratio RFP", IEEE Transaction Plasma Science, **39**, 2410 (2011).

ブランケットシステム開発のためのナノ構造を持つ高靭性W-TiCと ODS 鋼の接合技術の開発

東北大学金属材料研究所 栗下裕明

1. はじめに

本共同研究の目指すゼロエミッション(二酸化炭素排出削減)の有力な選択肢である核融合炉ブランケットシステムを実現するためには、核融合炉第一壁に要求されるトリチウム増殖性能と熱除去性能を同時に確保する必要がある。そのため、厚さ3~5mmの第一壁・低放射化構造材料を、トリチウムリテンションができるだけ少なく、できるだけ融点の高いアーマー材で覆うことが要求され、現在、タングステン(W)をアーマー材とし、ODSフェライト鋼(以下 ODSSと略称)を低放射化支持構造材料として、両者を健全に接合する技術の開発研究が京大エネ研を中心に精力的に進められている。

最近の LHD 計画共同研究成果報告書(代表・木村晃彦)によれば、彼等が開発したナノ組織 ODSS に対 する W アーマー材の被覆・接合法として、真空プラズマスプレー(VPS)法と液相拡散接合法が適している ことが明らかにされた。しかしながら、VPS 法を用いた場合、ODSS 基板の表面温度が 1150K を超えると、 フェライト鋼と W の 3 倍もの大きな熱膨張係数差のために発生する熱応力により W アーマー材の表面に亀 裂が形成され、アーマー材としての機能を喪失するに至った。

この亀裂発生は、ODSS 基板とWアーマー材の間に働く熱応力の下で、Wの結晶粒界、特に再結晶により形成される結晶粒界が高エネルギーのランダム方位をもち、本質的に弱いために起こる粒界脆化(再結晶 脆化)である。したがって、再結晶粒界が強化された先進W材料をアーマー材として用いることにより、また、基板とアーマー材との大きな熱応力を緩和可能なインサート材を作製・使用することにより、Wアーマー材の亀裂発生が抑制されると期待される。さらに、ブランケットシステムでは、14MeV高エネルギー中性 子や核変換により生成するヘリウム等による照射脆化の抑制も重要な課題であり、そのため照射欠陥の逃げ場(シンク)を高密度で含むナノ組織をもつ第一壁・アーマー材の使用が必要である。

そこで本研究では、アーマー材として再結晶粒界が強化された日本発のナノ組織 W-1.1%TiC を用い、また熱応力緩和のために、接合用インサート材として汎用のアモルファス Fe 合金の厚さを変えると共に、Fe と W の中間の熱膨張係数をもつ低放射化金属として新たに酸化物分散微細結晶粒バナジウム (V) 合金 (ODSV)を用いて ODSS との接合実験を行い、W と ODSS の接合挙動に及ぼすインサート材の効果を調べることを目的とする。このように、基板、アーマー材、インサート材のすべてがナノ組織の試験材料を用い、熱膨張係数差の大きな異種材料の接合を行う研究は世界で初めての試みであり、その成果は本研究のみならず核融合炉工学研究の進展にとって極めて重要と考えられる。

なお、本研究で用いる ODSS、ODSV および W-1.1%TiC 合金は、いずれも原子力・核融合炉工学分野の 国の内外の関係者が注目している先進ナノ構造材料である。ODSS と ODSV は優れた耐中性子照射特性を示 し、高靭性 W-TiC 合金は ITER の ELM の条件下(t=1 ms, P=1.1 GW/m² ($\Delta T \approx 2000^{\circ}$ C), Tbase = 100^oC, n=100)で電子ビーム熱衝撃試験や熱疲労試験を行っても表面亀裂が生じない。また、本研究は、ODSS と W における融点や熱膨張係数等の熱機械的特性の大きな相違を軽減し、ナノ組織のもつ優れた特性を引き出 すという広範囲の技術開発に通底する課題の克服を目指すものであり、その成果は大きな意義をもつ。

2. 実験方法

2.1 接合用試験片:接合の成否の鍵となるのがインサート材の選択である。本研究で新たに用いるODSVは 研究代表者等により開発されたもので、インサート材に必要な以下のすべての要件を満たすと考えられる。

①熱膨張係数がWとFeの中間にある。②融点が高く、接合温度(1250℃)で固体状態を維持する。③接合 温度でWにもFeにも固溶する。④接合条件の選択により、脆い金属間化合物相の形成を抑制可能である。⑤ 冷却後の最も大きな熱応力が働く室温でもある程度の延性を示す。⑥熱伝導率がFeよりも優れている。⑦照 射損傷を受けにくいナノ組織をもつ。⑧組織の熱的安定性が高い。⑨低放射化材料である。

この固相拡散接合のためのODSVの他に、これまでフェライト鋼とWの接合に使用実績のある、液相拡散 接合の要素も取り込んだ汎用のアモルファスインサート箔(A箔:1枚の厚さ25µm、Fe-3B-5Si(wt%))を用 いる。使用時の厚さは0.025~0.1mm(A箔)および0.2~1.0mm(ODSV)とした。

一方、接合構成体であるODSS およびW-1.1%TiC は厚さがそれぞれ5mmと1.5mm、直径が10mmである。
 ODSSは、京都大学エネ理工研・木村研究室から供与された直径約25mmのFe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35Y₂O₃を
 使用し、アーマー材に用いるW-1.1%TiCおよびインサート材のODSVは、以下の方法により作製した。

市販の純W(純度99.999%)とTiC(99.9%)の各粉末をW-1.1wt%TiC(W-1.1TiC)に調合し、純化した H₂雰囲気下でメカニカルアロイング(MA)処理した後、MA粉末を軟鋼カプセルに充填し、HIP処理(1350℃, 0.2GPa, 3h)に供した。得られた超微細粒HIP体(結晶粒径:0.1µm)に1650℃で高靭性化処理法を施すことにより再結晶状態で靭性に優れるW-1.1TiCを開発した。高靭性化処理法とは、TiC等の遷移金属炭化物の 粒界析出・偏析の促進・最適化による弱い高エネルギーランダム粒界の強化、および適切な結晶粒径への粒 成長等を目的とし、超塑性変形領域で発現する高温粒界すべりの効果を利用する新しい組織制御法である。 一方、ODSVの製造方法は、原料粉末(純V,純Y、W、TiC)とHIP温度(1000℃)以外はW-1.1TiCと同じ である。平衡状態ではV中に固溶しないYがMAにより強制固溶し、HIP処理により、延性に有害な固溶不純 物の酸素・窒素と反応しY₂O₃, YNとして析出する。合金組成はV-1.4Y-7W-9Mo-0.7TiC、分散粒子はY₂O₃、 YN、TiCで、WとMoは固溶強化元素である。使用したW-1.1TiCとODSVのTEM組織を図1に示す。これら の材料から上に述べた寸法の試験片を切り出し、インサート材を挿入して以下の接合試験に供した。







図2 W-1.1TiCとODSSの接合時の応力時間履歴。 インサート材:ODSV。

2.2 接合試験

接合試験は、ODSSの組織変化が無視できる上限温度の1250℃、真空下(2x104Pa)で、高周波誘導加熱を用いた圧縮試験(初期歪速度1x104s⁻¹)により、接合材に負荷する応力(50~120MPa)をパラメータとして行った。図2はインサート材にODSVを用いる固相拡散接合の場合の例である。ODSSに約10%の塑性歪を与えた後、30分間の応力緩和を行ったもので、応力緩和時の塑性ひずみは約2%である。一方、インサート材にA箔を用いる液相拡散接合の場合は負荷応力を10MPaとした。1250℃に到達してからの保持時間は全て1時間である。これらの接合体について、微細組織を観察・分析すると共に、接合界面強度を測定するための曲げ試験片と微小3点曲げ試験治具を作製した。それらを用いて本年度内に接合界面強度を評価、検討する。

3、結果と考察

A 箔をインサート材に用いる液相拡散接合の場合、A 箔の厚さが薄い(0.025mm)と未接合領域が存在し 亀裂が観察されたが、厚い場合(0.1mm)には接合界面全域で亀裂は観察されなかった。また、ODSVをイ ンサート材に用いる固相拡散接合の場合、接合界面の中央部ではいずれの接合界面にも亀裂を生ずることな く良好な接合が確認された(図3)。ただし、W-1.1TiCの両端部では粒界に沿って亀裂が観察された。この ことは、W-1.1TiCとODSVの大きな熱膨張係数差により発生する熱応力が、W-1.1TiCの粒界強度を凌駕 した可能性、あるいは高温接合試験中にW-1.1TiCの粒界に周囲から酸素が混入し粒界が弱化した可能性が 考えられる。現在、これらの原因、および熱応力をさらに緩和する方策について検討を行っている。

一方、新たにインサート材として用いた ODSV では、ODSS との間にシグマ(σ)相形成による脆化が懸 念されたが、本接合条件では亀裂を生ずることなく ODSS と ODSV の接合界面全域にわたり良好な接合が 確認された。ただし、ODSS と V 合金の間には核融合炉の長時間運転中に σ 相が形成され、それによる脆化

の可能性が考えられるので、長時間の時効処理による σ 相の形 成挙動を調査するとともに、 σ 相形成を抑制するバリア層導入 の効果を明らかにする計画を立て、実験を開始した。バリア層 として Ti と A 箔、および Zr と A 箔を用いて ODSS と V 合金

(V-4Cr-4Ti、Nifs heat 2)の接合体(接合条件は上述の2.2 節と同じである)を作製し、接合界面強度、組織観察および時 効処理用の試験片を切り出し、700℃、真空下で50時間の時効 処理を終えたところである。本年度内に、X線回折法や電子顕 微鏡による接合界面近傍におけるσ相の観察、および微小3点 曲げ試験による接合界面強度の測定等を時効処理時間の関数と して実施する。



高性能球状光散乱体のレーザー合成プロセスの解明とその太陽電池への応用

香川大学 工学部 石川善恵

背景・目的

液中で固体ターゲットにレーザー照射することでナノ粒子を合成する「液中レーザーアブレーション 法」が広く研究されてきた。これに対し、香川大学と産業技術総合研究所(ナノシステム研究部門 越 崎直人(研究協力者))の共同グループは、液相中に分散させた原料粒子に比較的弱いパルスレーザー 光を照射することでサブマイクロメートルサイズの球状粒子が得られることをホウ素ナノ粒子原料の 系ではじめて見出した[1]。本手法は材料汎用性に優れており、特に最近では本手法で得られたサブマイ クロメートル酸化チタン球状粒子を散乱体として使用することで、量子ドット増感太陽電池の電池特性 の向上が確認されるなど、エネルギー関連材料分野への貢献も期待できる[2]。

本手法では、従来の化学的手法では安定結晶面の生成による多面体構造が得られるような結晶性を有 する材料においても、表面が滑らかでかつ結晶性を有するサブマイクロメートル球状粒子が容易に得ら れる点が大きな特徴である。この様な生成物の形状より、本手法では原料ナノ粒子がいったん溶融し、 その後急冷することで球状粒子が生成すると推測される。そこで我々は本手法を「液中レーザー溶融法」 と呼び、熱力学的な計算によって本手法における溶融プロセスの妥当性を検証してきたが、メカニズム の詳細を明らかにするためには実験的な検証が不可欠である。そこで本共同研究では、京都大学のグル ープ(エネルギー理工学研究所作花哲夫(研究協力者))の液中レーザーアブレーション法における分 光測定の技術[3,4]を液中レーザー溶融法のプロセス解析に適用することにより、反応空間(レーザー照 射を受けた粒子が存在する空間)温度の分光学的手法評価を試みた。

実験方法

本研究では 1064 nm のレーザー光 を使用することや、本手法において 様々なデータを蓄積している理由か らホウ素ナノ粒子(粒子サイズ: 50~ 100 nm)を原料とした。0.04 mg/mlの 濃度のホウ素ナノ粒子の水分散液を、 40 mm×40 mm×40 mm の石英容器中 に 31 ml 設置した。この分散液に上部 から Nd: YAG レーザー(パルス周波数:



1 Hz, 波長: 1064 nm, pulse 幅: 17 ns)を様々なフルエンスで非集光照射した。このときの発光を照射方向 に対して垂直方向に集光し、照射パルスからゲート遅延 200 ns、ゲート幅 300 ns の条件で分光器を付属 した ICCD カメラにて測定した。図1 に分光測定の構成概略図を示す。

実験結果と考察

図2に得られたスペクトルの例を示す。いずれのフルエンスにおいても450~850 nm の領域に黒体放 射と考えられる発光が見られた。これらのスペクトルをプランク式に近似することで得られた反応空間 の温度とフルエンスの関係を図3に示す。照射フルエンスの増加に従い、反応空間の温度も上昇するこ
とが解った。ホウ素の融点は約 2350 K であることから溶 融が起こっていると考えられる。

ー方で今回の研究で使用した最高のフルエンス1.90 (J cm⁻² pulse⁻¹)の場合、直径 50 nm の粒子 1 個が吸収するエネルギ ーをミー理論を用いて求めると 3.72×10⁻¹³ J と計算される。 これに対し熱力学的に 1 個の粒子が溶融するために必要な エネルギーは 1.43×10⁻¹² J と見積もられ、計算上では十分な フルエンスではなかったと考えられる。

これらの結果は図3に示す結果とは矛盾する。この理由と しては、レーザー光のエネルギー空間プロファイルのガウ スモードによるレーザーフルエンス値よりも局所的な高 エネルギー密度の空間の存在が考えられるが、プランク式 からの温度導出における近似計算の再検討や、ミー理論に よる吸収断面積値の妥当性等も検討する必要がある。また、 各フルエンスでの照射によって得られる生成粒子の形状 観察も行う必要がある。今後はビームホモジナイザーによ るエネルギー密度が均一化されたレーザービームによる 検討を行っていきたい。



まとめ

本共同研究では、「液中レーザー溶融法」における液中での溶融プロセスの反応空間温度を、パルス 照射直後の黒体放射の発光スペクトルを測定することで評価を試みた。プランク式への近似によって求 められた温度は原料粒子であるホウ素の溶融温度(約2350K)を超えており、溶融が進行していると考 えられたが、熱力学的な評価においては粒子が吸収するエネルギーは粒子の溶融には不十分であり、計 算方法の再検討や、各照射条件での粒子の生成物の形状確認が必要と考えられる。また、レーザービー ムの空間プロファイルを均一化したレーザービームを用いた検討が必要と考えられる。さらに本手法で は異なる分散液を使用することによっても組成の異なる生成物を得ることが可能であることから、今後 はこれらの詳細なメカニズムを解明するために、黒体放射スペクトルの分散液依存性の検討も進めてい きたい。

参考文献

- [1] Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, Appl. Phys. Lett., 91, 161110, 2007
- [2] H. Wang, M. Miyauchi, Y. Ishikawa, A. Pyatenko, N. Koshizaki, Y. Li, L. Li, X. Li, Y. Bando, D. Golberg, J. Am. Chem. Soc., 133, 19102-19109, 2011
- [3] T. Sakka, H. Yamagata, H. Oguchi, K. Fukami, Y. Ogata, Appl. Surf. Sci., 255, 9576-9580, 2009
- [4] T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y. Ogata, Spectrochim. Acta, Part B, 64, 981-985, 2009

KU-FELエネルギー増強のためのマルチパルスレーザー開発

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門 黒田隆之助

1. 目的・開発方法

京都大学エネルギー理工学研究所のKU-FEL施設において、革新的なFELエネルギー 増強のため、光陰極を用いたマルチバンチ電子ビームを安定に生成することが求めら れる.そこで本研究では、光陰極に入射するための独自のマルチパルスレーザーの開 発を目的としている.目標とするレーザーの要求項目は、モードロック周波数と KU-FEL加速周波数(2856MHz)との同期、レーザー共振器長とFEL共振器長(約4.5m) との同期、数100以上のミクロパルス列を形成できること、ミクロパルス強度・マクロ パルス平坦度がFEL発振に対して安定であること、シングルパルス動作が可能なことで ある.目標値としては、マクロパルス内のミクロパルス数300以上、マクロパルスの繰 り返し1~10Hz、マクロパルス平坦度、及びミクロパルスの強度揺らぎは1%以下、ミ クロパルスあたりのエネルギーは、UVに波長変換後で10µJ以上を目指したシステム設 計、製作を行う.具体的には、図1に示すようにモードロックレーザー発振器(Nd:YVO4) からの連続パルスをAO変調器によって、切出変調を行い、マルチパスアンプを2段用い、 波長変換を行う設計である.アンプの前後にはビームアライナーを用いることで、そ のポインティング安定度を制御し、同時に増幅安定度を担保させる設計である.



図1:マルチパルスレーザー設計概念図

2. レーザー変調・ビームアライナー試験

本マルチパルスレーザー開発では、KU-FEL加速器の加速周波数である2856MHzに同期 した32分周波(89.25MHz)で駆動するピコ秒全固体Nd:YVO4モードロックレーザー(波 長1064nm)を発振器として用いる.発振器からのSeedパルス列を,AO変調器により300 パルス切り出し,同時に強度変調を制御することにより,マルチパスアンプ後にフラ ットトップ形状を得る.まず,発振器からのSeedパルスに対してAO変調切出しを行っ た.任意波形発生器を用いてAOに印加するRFを制御し,300パルス(約3.36µs)切出 すと同時に,強度を矩形変調,線形変調,指数変調の3パターン行った.出力パルス列 をPD(フォトダイオード)で測定したところ図2のような結果が得られた.矩形での波形 平坦度はPDに依存していると思われるが,線形・指数変調では,後列パルスの切れが AOの応答速度によって制限されてくることがわかる.実際の増幅パルスのマクロ波形 から,適した変調関数をフィードバックする必要がある.





図2:強度変調後のパルス列

図3:ビームアライナーの制御テスト

次に、ビームアライナー単体のテストを行った.図3に示すようにLD(レーザーダイ オード)からのCWレーザーを2枚の制御ミラーと下流に導入した検出器により、実環境 下でのレーザーのポインティングを10μm以下で安定制御することに成功した.

3. レーザー増幅実験

マルチパスアンプの増幅実験を行った.増幅理論としては、レーザーのフルエンスを I,結晶を通過する回数をkとすると、Frants-Nodvikの式による循環関係式を用いて、シ ングルパス増幅後のフルエンスは、 $I_{k+1} = TI_s \ln\{G_k[\exp(I_k/I_s)-1]+1\}$ となる.ここで T は 透過率、 I_s は結晶の飽和フルエンスであり、この時の小信号利得Gは結晶長Lから、 $G_k = \exp(g_k L)$ となる.この利得は1パスするごとに、 $g_{k+1} = g_k - (p/I_s)[(I_{k+1}/T)-I_k]$ で 減衰していく.pは利得回復係数で、完全にゲイン回復された場合はp=0.5である.実験 で用いたアンプユニットは、CEO社製REA5006-2P1で、Q-CW動作で2J(10kW×200 μ s)以 上のドライブ出力(励起出力ではない)があり、 ϕ 5mm×12.6cmのNd:YAGロッドを含んで いる、実験セットアップを図4に示す。発振器からのSeedパルス列をA0変調器によって 切出し、PI(ファラデーアイソレーター)を通過後、アンプユニットに導入し、2パス させた後PDで検出した.PDの損傷閾値を考慮し、 $1/2\lambda$ 板とPIによって増幅パルスの一 部を検出している、実験の結果を図5に示す。アンプの電流波形を測定しながら230 μ s 以上の時間幅で結晶を励起し、約230 μ sの時間タイミングでSeedパルス列を導入した。 アンプ電流の増加に伴いPDの信号が増加する様子がわかる.





図5:アンプ電流波形と矩形マクロパルス増幅

104

次に、アンプのゲイン測定を行った.アンプ電流を変 化させながら信号強度をモニターした結果を図6に示す. 定格100Aでゲインは約1700であり、シングルパス・ゲイ ンは約41であった.しかしながら、90Aを越えたあたりか らゲインが飽和してきていることがわかる.計算結果と 比較したところ、励起の初期では指数関数的に増加する が励起エネルギー約1.5Jを越えたあたりから、ゲインが 飽和することがわかる(図7).これは1パスした段階で、 増幅パルスが結晶の飽和フルエンスに近づいたことに起 因する.また、この結果から、ドライブ出力の6割程度が 励起エネルギーに変わっていることが推測される.

4. まとめと今後の展開

本年度はマルチパルスレーザーの開発において、マク ロパルス変調、ビームアライナー試験、マルチパス増幅 とゲイン測定まで行うことが出来た.次年度は、アンプ パス数・段数を増やし、波長変換とビームアライナーの 調整により、1%以下の強度安定度で300パルス×10 µ J/パ ルスのフラットなUVパルス列を生成することを目指す. 可能であれば、KU-FELでのマルチバンチ電子ビーム生成、 及びFEL発振までを行う予定である.

研究協力者:

大垣英明,紀井俊輝,全炳俊,島橋享兵(京大),熊木雅史(産総研)(敬称略)



図 7: 増幅計算との比較

バイオポリマーゲルマトリックスを用いた二酸化炭素のメタノールへの酵素変換

京都工芸繊維大学 生体分子工学部門 田中 直毅

目的

二酸化炭素の大気中濃度の抑制の手段の一つとして、自然の炭 素循環プロセスを担う生体触媒である酵素を利用する方法がある. 例えば細菌がアルデヒドから二酸化炭素への代謝に利用するアル デヒド脱水素酵素およびギ酸脱水素酵素は、常温常圧下において 省エネルギー的な二酸化炭素のアルデヒドへの変換に利用するこ とができる.我々はこれまで、リン脂質ポリマーマトリクス中に 物理固定したホルムアルデヒド脱水素酵素 (FDH)によって気 相中のアルデヒドをアルコールに変換できることを見出した[1]. フィルム中の FDH は Fig. 1 に示す dismutation により補酵素 NAD⁺ を消費することなく、アルデヒド 2 分子を 1 分子の酸、アルコー ルへと変換することができる.補酵素の消費を伴わない本方法は 大気中の二酸化炭素アルコールへの変換にも応用できる可能性が ある.そこで本研究では実用的な観点から汎用性の高いポリビニ ルアルコール (PVA)とアルギン酸(ALG)が形成するマトリッスを 用いてにおける FDH の反応の詳細な機構を解析した.PVA と ALG



Fig. 1. Schematic illustration of the dismutation of FDH converting aldehyde into carboxylic acid and alcohl.

を混合して得られる物理架橋ゲルビーズにおける FDH のジスムテーション反応を利用してアルコール を生成する条件を調査にした.ビーズのサイズや架橋密度を制御することにより,アルコール生産能を 向上させるゲルのミクロ構造を解析した.

実験

1. ALG-PVA ハイブリッドゲルの調製

ALG (1.5 wt%, DP = 650), PVA (5.0 wt%, M_w = 6000) を MOPS 緩衝液に溶解し, 85 ℃で 45 分間混和した. ゾル溶液を室温まで放冷後, 200 µl 取り出し, 40 µl の *Pseudomonas sp*.由来の FDH (5 mg/ml, 4.20 U/mg) を加え混合した. このゾルを 27 G (0.4 $m_m \Phi$) の注射針を使用し, 1 ml の 2 wt%-H₃BO₃ と 2 wt%-CaCl₂ のゲル化剤に滴下し, 8 ℃で 1 時間ゲル化させた. 次に, ゲルを取り出し, 1 ml の 10 wt%-Na₂SO₄ と 1 wt%-MgSO₄溶液に滴下し, 同様に 8 ℃で 1 時間浸漬させた.

2. FDH の酵素活性の解析

市販のホルムアルデヒドは安定剤としてメタノールを含んでいるため、パラホルムアルデヒドを加熱 分解して純度の高いホルムアルデヒドを調製した.メタノールの定量はヘッドスペースガスクロマトグ ラフィー法も用いた.ホルムアルデヒドは感度高い4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリア ゾール (AHMT) により定量した.酵素を配合したゲルビーズ緩衝液を入れ、2 mM のニコチンアミドジ ヌクレオチドの酸化型 (NAD⁺)と 50 mM のホルムアルデヒドを加え、25 ℃で酵素反応を開始させた.

結果と考察

溶液中の FDHNAD⁺から NADH の変換速度の pH 依存性を調べると,至摘 pH は従来の報告[2]と同じ pH 9.0 であった.一方,溶液中における FDH の酵素活性を AHMT 法,GC ヘッドスペース法により調 査した結果,pH 9.0 以上ないし pH 5.5 以下ではメタノールの生産が観測されなかったが,pH 6.0~8.0 で 24 時間の酵素反応によりホルムアルデヒドの分解とメタノール生成が平行して起こった (Fig. 2).以上 の結果から NADH を生成から観測される至適 pH と dismutation の至適 pH は異なり,中性領域で FDH

による dismutation が起こりやすいことが分かった. pH 6.0~8.5 における酵素反応においては溶液 pH

の低下が観測され、ギ酸の生産低が認められた.pHの低下は酵素の失活を誘導するため、MOPSの濃度を10mMから100mMに上げた結果、pHの減少と活性の維持が実現できた.しかし高濃度のホルムアルデヒド希共存下では化学反応によって酵素は次第に失活した

ホルムアルデヒドによる FDH の失活は ALG ゲルおよ び ALG-PVA ゲルに配合することで抑制できる. Fig. 3 に pH 6.0 における酵素反応に伴うホルムアルデヒドとメタ ノールの濃度変化を示す. ゲル中の酵素反応速度はフリ ーの FDH よりも減速したが,数日間にわたって活性を保 持することがわかった. PVA-ALG ハイブリッドゲルにお ける反応速度は, ALG ゲルの酵素反応速度よりも高く, PVA とホウ酸との架橋, アルギン酸とカルシウムイオン との架橋による緻密なゲル構造が FDH の dismutation を



Fig. 2. Time course of the concentration change of formaldehyde and methanol produced by the enzyme reacion of FDH at pH 6.8.

向上すると考えられる.一方、Fig.4に示すように FDH を配合した PVA-ALG ハイブリッドゲルの酵素 活性は、40 mM のホルムアルデヒド水溶液に対する繰り返して使用によって活性が減少することが判っ た。以上の結果より今後はゲルの架橋構造と FDH の酵素活性の耐久性の相関の詳細を明らかにした上 で、より効率的にメタノールを生成する ALG-PVA ゲルの調製条件を明らかにする.



Fig. 3. The time course of the concentration change of formaldehyde and methanol producd by the enzymatic reaction of FDH in ALG gel (black) and ALG-PVA gel (red).



Fig. 4. Effect of the repetitive use on the enzymatic activity of FDH in ALG-PVA hybrid gel.

Reference

- [1] Tanaka, N. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 1, 228 (2009).
- [2] Tanaka, N. et al., J Mol. Biol. 324, 519 (2002).

イオンビームを用いた高粒子・高熱負荷実験設備の整備と核融合炉ダイバータ材の試験

関西大学システム理工学部 山本 靖

1. 緒言

核融合装置では極めて過酷な形で流れるエネルギーを理解、制御し利用することが必要とされる。高 熱粒子負荷に耐え、熱利用を可能とするダイバータはその典型的な部分である。実験的研究における高 熱負荷源としては電子ビーム照射装置が広く用いられているが、粒子負荷という面ではイオンビームを 用いることが必要である。高熱負荷・高粒子負荷実験に使用可能な規模のイオンビーム発生装置は国内 にも幾つかあるが、そのほとんどはプラズマ実験装置の一部であり、本拠点の南3号棟にある直接発電 実験装置のイオンビーム装置(水素ビーム30kV,6A)はテストスタンドとして利用可能な数少ないもの である。本共同研究では、水素イオンビームによる模擬条件を構成し、損耗と10MW/m²領域でのエネ ルギー移行現象のメカニズムの解明を目標とする。また、受熱機器としては、W被覆 SiC 複合材ダイバ ータを検討し、液体金属冷却を用いることで、500℃以上での利用可能な形に目標とする。

2. 研究成果

・テストスタンドの整備

本イオンビーム発生装置の電源・制御系は、1974 年度、真空系は 1980~1984 年度に制作されたもので、 今回の再稼働に向けて、数年前より、PIG 電源、減速 電源、真空排気系の更新を行ってきた。本年度は、 LabViewを用いたタイムシーケンスと PIG 電源制御系 の構築、加速電源制御盤の更新を進めてきた。図1に 北側より見たイオン源と高電位テーブル (フィラメン ト・コイル電源、遠隔制御系他)の写真、図2にLabView で作成した制御系を示す。加速制御盤は、インターロ ック系の信頼度が重要であるので、既存のパネルを再 利用しながら、電源構成の変更を反映して、リレーロ ジックを新規に作成した(図 3)。現在、ソースプラ ズマの放電を行うと共に、イオン源を含めた耐圧試験 を行っているところで、25kV までの耐圧を確認して いる。これ以上の電圧では、イオン源内部(真空側) での放電や高電位テーブル上でコロナ放電が発生し ており、電位固定の見直しなどを進めている。図4に PIG放電におけるタイムシーケンスとアーク電源の電 圧/電流波形を示す。



図1 イオン源と高電位テーブル



図2 LabView で作成した PIG 制御部





図3 加速電源制御盤

図4 PIG 放電におけるアーク電圧・電流波形

・受熱試験部の検討

将来的には、真空容器下部より液体金属 LiPb を循環させる形状を考えているが、当面の実験として は、ビーム直接発電実験装置同様に、純水冷却の試験片ホルダーを上部フランジより吊り下げて行うこ とを検討している。

3. 今後の研究計画

耐圧試験を進め、2011年度内にイオンビーム引き出しを開始し、イオン源のコンディショニングを進めると共に、ビームプロファイルの初期的な評価を可動型のカロリーメータを用いて行う計画である。 その後は、受熱試験部の整備を進め、現在原子エネルギー研究分野で検討されている、ダイバータ候補 材について試験を行う計画である。

関西大学システム理工学部・大西正視

1. 序

放電型核融合中性子源(IEC 装置)において、現在重水素放電で 10⁷個/sec の D-D 核融合中性 子の生成に成功している。D-T 反応を用いれば 10¹⁰個/sec の中性子生成が可能であり、中性子 源の応用が格段に広がる。すなわち、医療分野では BNCT による癌治療、工学分野では中性子 ラジオグラフィ、また核融合炉研究開発では校正用 D-T 中性子源、模擬ブランケットにおける TBR 基礎研究等が挙げられる。トリチウムを用いるためには安全性を考えて、密封型の装置の 開発が不可欠であるが、従来の放電型中性子生成装置はすべて開放型である。本共同研究では D-T 燃焼放電型中性子源を実現すべく、D₂およびT₂ガスの注入・分圧制御・排気を密封系で行 なえるシステムの開発を行い、T₂ガスを用いることにより D-D 反応の約 2 桁上の中性子生成を 実証することを目的とする。

2. 研究成果

2.1 RI(トリチウム)取り扱いと法規制

南3号棟は放射線管理区域の認可を受けているが、RI取り扱い施設ではない。D-T 燃焼実 験を行うために24年度に排気・排水設備および汚染検査室を整備し、RI(トリチウム)使用・ 貯蔵・廃棄施設としての文科省に変更申請を行う必要がある。

2.2 DT 実験のための DD 予備実験

通常 IEC 装置はガスフロー状態で運転してきたが、トリチウム使用実験のために、重水素を 密封状態にし、IEC 装置の動作確認を行った。印加電圧;42kV、放電電流;1.9mA、ガス圧; 1.19Pa で 90 分間安定な運転ができた。放電初期にガス圧が少し乱れたが、その後安定した。 密閉運転ではガス圧を上げすぎに注意を要することが分かった。図1に軽水素と重水素ガスに 対する放電の同位体効果を示す。軽水素でも、重水素の場合と同様、ガス圧が低いほど、電流 が大きいほど、より高い放電電圧を必要とした。P-V 曲線は、軽水素が左下、重水素が右上の 動作領域となり、重水素と軽水素の放電特性は大きく異なることが分かった。トリチウム混合 ガスにおいては同じ圧力でもより高い放電電圧が要求される。

2.3 密封系における給気・排気・トリチウム定量システムの開発

密封動作運転 IEC 装置の概略図を図2に示す。ガス圧力制御にはゲッタポンプを使用する。 排気ガスは酸化させトリチウム水にしてバブラーを通してトリチウム量を定量し希釈廃棄す る。

2.4 PID 制御ゲッタポンプを用いた自動運転

密封運転のためのゲッタポンプを用いた圧力一定制御試験を行った。放電電圧を帰還しゲッ タポンプの加熱電圧を PID 制御することにより、安定な運転が行えることが分かった。図3に PID 制御を行ったときのパラメータの時間経過を示す。約30秒で目標とするパラメータを達 成することが示された。

3. 今後の研究計画

京大エネ理研の IEC 装置で放電の同位体効果を調べた。チタンゲッターポンプによる圧力制御 を行うに当たり放電電圧に対して PID 帰還制御を行うことで安定な自動運転ができることを 示した。水素吸着チタンを用いた密封型ガス供給・排気系システムを作成した。次年度は京大 で密封型 IEC 装置を組み上げ、大阪大オクタビアン研究施設へ移設し、トリチウム供給・排気 系システムの実証試験ならびに、D-T 予備実験を行う。2.45MeV 中性子と 14.1MeV 中性子の 発生量比を同定する中性子計測研究を行う。最終年度に京大エネ理に IEC 装置を移設し D-T 燃焼実験を行い、広く中性子利用研究を進める。



図1. 放電型核融合中性子源(IEC 装置)における軽水素と重水素の放電特性の比較



図2. 密封動作運転 IEC 装置の概略図



図3. ゲッタポンプを用いた圧力一定制御試における PID 制御でのパラメータの時間経過

赤外自由電子レーザを用いた光触媒物質成膜および生体組織加工

日本大学 量子科学研究所・早川 恭史

1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(LEBRA: Laboratory for Electron Beam Research and Application)では125MeV電子リニアックを用いた自由電子レーザ(FEL: free electron laser)を開発し運用している.現在では基本波の発振領域として1.5~6µmの近赤外領域をカバーしており,応用として物性・材料科学や医学・歯学分野などの利用実験が行われている.最近では非線形光学結晶を用いた高調波発生技術の進歩により,FELの特長である連続波長可変性を保持したまま400nm付近までの可視光領域を高調波でカバーすることが可能となった.一方,6µm以上の長波長領域についてパラメトリック下方変換などで対応するのは変換効率などの点で合理的とは言えず,中赤外領域用に設計されたFELの使用が望ましい.京大のFEL(KU-FEL)はこの条件を満たしていることから,日大LEBRA-FELで実施された利用実験の中から中赤外領域で成果が見込まれるものを選んで共同利用研究を行うことにした.そのため,ユーザ利用研究者とLEBRAの光源開発・運用に関わる研究者から成る研究組織を形成し,KU-FELでの利用実験に対応することにした.

2. 研究の目的・実施方法

リニアックを基盤とするFELは連続波長可変性とともにサブピコ秒領域の短パルス性という特長を有する.これはアブレーションで熱的な影響や化学結合の破壊を抑制するのには有利な特性である.この特性を生かした応用として,以下を目的とする研究を実施し, 今年度はその予備実験に着手する.

- パルスレーザ堆積法(PLD: pulse-laser deposition)は応用範囲の広い成膜法であり、 CO₂の排出抑制という観点では水分解光触媒材料であるLa₂Ti₂O₇ や SrLaTiO₃の成膜 に応用できる.またキトサンのような、環境への影響が低い生物由来の物質の成膜や 転写にも利用できる.LEBRA-FEL実施した波長2~3µm付近での探索に加え、KU-FELで カバーできる中赤外領域で成膜に最適な条件を探索する.(鈴木薫、胡桃聡)
- LEBRA-FELの波長域は3µm付近にある強い水の吸収帯を含むため、水分を含んだ生体硬 組織をアブレーションによって効率良く加工できることが実証されている.しかしな がら、軟組織に対しては望まない組織破壊を引き起こす可能性が高く、医療用CO₂レー ザと同じ波長域の方が望ましいと思われる.この波長域において短パルス性を利用し た非熱的アブレーションで加工するのにKU-FELは適していると思われる.標準的な軟 組織試料を用意し、照射・加工実験を行う.(寒河江登志朗、桑田隆生)

LEBRAの加速器・光源開発研究者(早川恭史,中尾圭佐)はKU-FELの研究者(大垣英明,紀井 俊輝,全炳俊)と連携し,上記の利用研究の実施をサポートする.

3. KU-FELの現状と予備実験

KU-FEL側の準備の必要もあり、今年度最初の予備実験は11月下旬となったが、まずは LEBRA-FELでも実績のあるキトサンの転写実験を試みた.

この時に得られたFELの発振波形は図1のように なっていた.FELはショットノイズを種として成長 するが,利得が飽和する前の小信号利得領域では FELの利得が比較的安定しているため,ショットノ イズの揺らぎがそのまま保存される.実際に得ら れたFELパルスの立ち上がりの構造は,種の揺らぎ がミクロパルスの強度変動として残ることによる ものと考えられる.FELが利得飽和に至るとこの履 歴が失われ,ミクロパルスのばらつきが収束して いくが,現状のFEL発振波形からは,電子のマクロ



図 1: 典型的な FEL マクロパルス

パルス持続時間内に十分に飽和するまでには至っていないと推測される. そのため,発振 強度はリニアックの不安定性も加わってマクロパルス毎に大きく変動し,FEL射出ポートに おけるマクロパルス当りの光エネルギーも最大で1mJ程度であった.また,この実験では波 長10µm付近のFELビームを用いる予定であったが,マシンタイム終了後にリニアックの運 転条件を確認したところ,発振波長が13µm付近であったことが判明した.発振がまだ不安 定であるため,KU-FELに備え付けられている走査型の分光器ではFELのスペクトルを随時確 認することは難しく,このようなトラブルが生じる要因にもなった.

図2はこの予備実験の概念図と、実際に照射実験をしているときの写真である.この予備 実験では、試料であるキトサンを保持する基板として近赤外領域での実験で使用していた CaF₂の基板をそのまま用いることにしたため、波長10μm付近では基板による吸収の影響を 受けることが予想されてはいた.発振強度が不十分であることに加え、発振波長が予定よ り長波長側にずれたためにほとんどが基板で吸収され試料のキトサンに到達しなかったと 思われる.確認のため照射した試料を持ち帰ってラマン分光で調べたが、キトサンの転写 は認められなかった.



図 2: レーザアブレー ションによるキトサ ン転写実験の概念図 (左)および実際の実験 の様子(右)

この予備実験後,FELの性能向上を意図したアンジュレータの交換がなされたため、その 作業と調整運転のために12月~1月の期間は利用実験ができなくなった.FELの調整が完了 すると見込まれる2月中旬にマシンタイムを確保し、アブレーションによる転写を再度試み るとともに、鶏の肝臓などの生体軟組織試料を用意してFEL加工実験を行う予定である.

今後の課題

近赤外FEL施設と中赤外FEL施設の協同による利用研究推進を目指し、今年度はKU-FELを 用いた予備実験を実施したが、KU-FELがユーザ利用の受け入れを始めたばかりという事情 もあり、利用実験を効率良く進めるにはまだいくつかの課題がある.

現状では図2の写真にあるようにリニアック制御室の一角に暫定的に置かれた光学台で 照射実験を行っている.これまでにLEBRA-FELで実施された利用実験を参考にすると、レン ズによる集光や光ファイバーによるガイドを経て、ステージ上に置かれた試料に上からFEL を照射するというケースが多い.このような実験セットアップを構築するには現在のFEL 射出口および光学台の高さが低すぎ、改善が望まれる.

新しいアンジュレータが順調に性能を発揮すれば、マクロパルス当り10mJ以上の発振強 度が期待でき、熱量的にはLEBRA-FELと同程度になる.しかしながらFELのパルス安定性は リニアックの状態に強く依存するため、早急な改善は難しいと思われる.実際のFEL照射量 を把握し実験データの規格化を可能にするには、FELビームの一部をサンプリングしてリア ルタイムでパルス毎の熱量をモニタ・記録することが必要となる.同時にパルス毎のスペ クトル測定も可能となるのが望ましいが、これには中赤外領域で広帯域・高感度のライン センサーの導入が必要となるため、当面は走査型の計測で対応することになると思われる.

光源施設付属の計測系の整備に加え,ユーザ側でも中赤外の実験に対応した準備が必要 となる.近赤外に比べ,中赤外領域では広い波長範囲で使用できる窓材が少なく,機械強 度や潮解性、有毒性の問題があるものも多い.波長選択性というFELの特長を生かすために も,その波長に応じた光学素子の準備が重要となる.

京都大学大学院農学研究科 澤山茂樹

1. はじめに

サトウキビやトウモロコシ由来の糖デンプン系バイオエタノールは、食料や飼料との競合が問題となっている。そこで、第二世代バイオ燃料として、リグノセルロース系植物バイオマスを糖化後エタノー ル発酵して、バイオエタノールを生産する技術の研究開発が進められている。糖化工程には、セルラー ゼやヘミセルラーゼなどの加水分解酵素を使用する酵素法が有望と考えられている。しかし、セルロー ス系原料の酵素処理は、デンプン系に比べ酵素使用量が多く、酵素コストが過大になることが実用化の 障害の一つとなっている。水熱処理、アルカリ処理、メカノケミカル処理などの前処理法の最適化によ り、酵素投入量を削減する研究が進められている。

セルロース系糖化酵素の生産者としては、糸状菌や細菌が知られているが、生産性が高く実用化に近 いのは Trichoderma reesei に代表される糸状菌で、酵素コスト削減のためには糸状菌の酵素生産性向 上も重要である。長年突然変異法を用い、高セルラーゼ生産性糸状菌変異株の取得が試みられてきた。 私たちの研究グループでは、独立行政法人産業技術総合研究所の山辺博士らが単離した高セルラーゼ生 産糸状菌 Acremonium cellulolyticus の研究を進めている(1,2)。産総研では A. cellulolyticus につ いて突然変異株の取得も進められているが、今後は遺伝子操作により糖化酵素生産性を向上させる研究 が重要と考えている(3)。そのために、ゲノム解析や遺伝子導入・破壊技術の研究が進められている(4)。



図1. 高セルラーゼ生産糸状菌 Acremonium cellulolyticus

当該共同利用・研究では、ゼロエミッションエネルギーシステムの1つとして、バイオエタノール等 の原料となる植物バイオマス由来の単糖の生産について研究を行っている。糸状菌の分子育種により、 最終的には効率よくセルラーゼ等の糖化酵素を生産するために、遺伝子操作の基盤的な技術の研究を行 う。エネルギー利用過程研究部門には、遺伝子導入装置など糸状菌の分子育種に不可欠な共同利用機器 があり、キシロース発酵酵母の分子育種など関連する専門的な技術・知識が蓄積されており、共同利用・ 共同研究を実施することにより研究の進展が期待される。

2. 実験方法

形質転換には、産総研で開発された A. cellulolyticus Y94 株のウラシル要求株を用いた。マーカー として pyrF(ura5)、遺伝子発現のためのプロモーターとターミネーター配列を持つベクターpbs-pyrF を、非相同組換え遺伝子破壊用ベクターとして用いた。形質転換には PEG 法を用い、ウラシル要求性を 相補する株を選択した。pbs-pyrF が非相同組換えによりゲノムに挿入され、不特定遺伝子の破壊株を作 成することができる。形質転換体の液体培養には、PD 培地を用いた。共同利用した機器は、エネルギー 利用過程研究部門の共同利用設備・機器としてあげられている、遺伝子導入装置やクリーンベンチ等で ある。

3. 結果と考察

A. cellulolyticusにおいては、抗生物質ハイグロマイシンをマーカーとして用いた形質転換法に加 え、栄養要求性相補を利用した形質転換法が報告されている(5)。今回 pBS-PYRF を不特定遺伝子の破壊 を目的に A. cellulolyticusに形質転換したところ、得られた形質転換体は1株を除いて元株と同様に 培養液は白色を呈していたが、1株は明らかに赤色を呈していた。A. cellulolyticusは相同組換えが 起きにくいことが分かっているので、今回得られた形質転換体は確認はできていないがいずれかの遺伝 子が破壊された可能性が高いと考えられる。酵母や糸状菌ではアデニン合成系の ade2 遺伝子が破壊さ れると、コロニーが赤くなることが報告されており、今回得られた赤色を呈す遺伝子破壊形質転換体も アデニン合成系遺伝子が破壊された可能性がある。非相同組換えベクターによる形質転換体は、UV 等に よる突然変異体とは異なり、遺伝子の変異部位が特定できるという利点がある。今後、得られた形質転 換体についてセルラーゼ生産性や、ベクター挿入部位の検討を進める予定である。

4. 終わりに

本共同利用・研究提案では、糸状菌の分子育種により、効率よくセルラーゼ等の糖化酵素を生産する 技術の開発を目指している。来年度提案している研究内容としては、セルラーゼ生産糸状菌の分子育種 基盤技術として、遺伝子抑制技術を計画している。

参考文献

- Fujii, T., Fang, X., Inoue, H., Murakami, K. and Sawayama, S. Enzymatic hydrolyzing performance of *Acremonium cellulolyticus* and *Trichoderma reesei* against three lignocellulosic materials. Biotechnol. Biofuels, 2:24 1-8 (2009).
- (2) Hideno, A, Inoue, H., Tsukaharaa, K., Yano, S., Fang, X., Endo, T., and Sawayama, S. Production and characterization of cellulases and hemicellulases by *Acremonium cellulolyticus* using rice straw subjected to various pretreatments as the carbon source. Enzyme Microbial Technol., 48, 162-168 (2011).
- (3) Fang, X., Yano, S., Inoue, H., and Sawayama, S. Strain Improvement of *Acremonium cellulolyticus* for cellulase production by mutation. J. Biosci. Bioeng., 107, 256-261 (2009).
- (4) Kanna, M., Yano, S., Inoue, H., Fujii, T. and Sawayama, S. Enhancement of beta-xylosidase productivity in cellulase producing fungus *Acremonium cellulolyticus*. AMB Express, 1:15 1-8 (2011).
- (5) Fujii, T., Iwata K., Murakami, K., Yano, S., and Sawayama, S. Isolation of uracil auxotrophs of the fungus *Acremonium cellulolyticus* and the development of a transformation system with the *PyrF* Gene. Biosci. Biotechnol. Biochem., (In press).

バイオマスの高付加価値化を目指した細菌由来の自己組織化複合糖質の構造解析

横浜国立大学大学院・工学研究院・武田 穣

【目的】

ある種の水生細菌は細胞列を包み込むマイ クロチューブを形成する。マイクロチューブは 細胞から分泌された複合糖質の自己組織化に よって構築されると考えられている。本研究の 目的は機能性バイオマスである自己組織化複 合糖質の化学構造を明らかにし,その機能性の 源を特定することである。今年度は,活性汚泥 等の身近な水圏に生息し,硫黄酸化能を有する マイクロチューブ形成細菌 Thiothrix nivea (Fig. 1)よりマイクロチューブを調製する手順を確 立するとともにマイクロチューブを形成する 高分子の構造解析を行うこととした。T. nivea のマイクロチューブは多糖系高分子であるこ とが電子顕微鏡観察で示唆されていたが,その



Fig. 1 T. nivea の位相差顕微鏡像

化学的実体に迫った例はなく今回が初の試みであり、新規バイオマスの発見につながると考えた。

【実験方法】



Fig. 2 調製したマイクロチューブの走査プローブ顕 微鏡像

T. nivea を還元型硫黄化合物と有機酸存在下で 静置培養して、菌体を凝集体の状態で増殖させ た。増殖によって得られた凝集体をガラス濾紙 上に回収した。リゾチーム、界面活性剤、水酸 化ナトリウムで処理することによって、細胞を 選択的に除去して残渣としてマイクロチューブ を得た(Fig. 2)。得られたマイクロチューブをト リフロロ酢酸で加水分解し、遊離した単糖を誘 導化(アルジトール・アセテート化、4-アミノ 安息香酸エチルエステル(ABEE)化)後、液体お よびガスクロマトグラフィーによって同定・定 量した。これらの単糖を(-)-2-ブタノール配糖体 化を経てTMS化し、ガスクロマトグラフィーの分 析によって絶対配置を決定した。さらに、液体 ガスクロマトグラフィーで2種類のオリゴ糖誘

導体を回収し,重水溶液として超高感度検出器装着の 600 MHz NMR 装置(共同利用機)での構造解析に供した。また、マイクロチューブを希塩酸で部分分解し、透析によって可溶性多糖を回収した。その分子量をサイズ排除クロマトグラフィーで推算するとともに、重水に溶解して NMR 装置(共同利用機)を用いて構造解析した。

【結果】

Fig. 2 に示すように、溶菌処理によって本来の 構造を維持した状態でマイクロチューブを得る ことができた。その収量(乾燥重量)は菌体1g 当たりおよそ 0.1 g だった。マイクロチューブを 加水分解して生じた単糖はグルコース、グルコサ ミンおよびデオキシペントースであることが液 体およびガスクロマトグラフィー分析によって 明らかになった。デオキシペントースの同定には 至らなかったが、 グルコースとグルコサミンのモ ル比は1:1で、いずれもD体であることが判明 した。



Fig.3 加水分解物の HPLC パターン

このほか加水分解からは、液体クロマトグラフィー(HPLC)分析で2種類のオリゴ糖誘導体(ABEE 化物)が検出された(Fig. 3)。これらを回収して高感度 NMR 分析を行ったところ,それぞれグルコ ースとグルコサミンからなる2糖(17min)および4糖(19min)由来の誘導体であることが示された。



Fig.4 2糖誘導体の化学構造

2 糖誘導体の構造は Fig. 4 に示すように GlcN-Glc の由来であり, 4 糖は GlcN-Glc-GlcN-Glc 由来だった。したがって, マイクロチューブ形成多糖は GlcN-Glc の反 復配列を持つことが明らかとなった。

マイクロチューブに対して緩やかな酸処

理を施すと、上述の未同定デオキシペントースが選択的に遊離するとともに、酸性条件下で可溶で あり塩基性下で不溶となる多糖が得られた。その収量(乾 燥重量)はマイクロチューブ1g当たりおよそ0.3gだった。 得られた多糖の分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー で 8.2×10⁴ (デキストラン換算)と算出された。そし て高感度 NMR 分析により、この多糖はグルコースとグ ルコサミンの交互共重合体、すなわちグルコサミノグル カン(Fig. 5)であるとの結論に至った。



Fig.5 グルコサミノグルカンの化学構造

【考察】

グルコサミノグルカンはセルロースとキチン・キトサンの性状を併せ持つ新素材(バイオマス) として期待されながらも、これまで発見されていなかった新規のヘテロ多糖である。セルロースと キチン・キトサンでは成しえない新たな用途の開拓に向けて、その性状を詳細に把握するには水中 での立体構造解析が望まれる。これには計算化学と高感度 NMR 分析の融合による取り組みが不可 欠と考えられる。

【成果発表】

今年度の研究によって得られた成果を下記の論文で公表した。

Takeda M, Kondo K, Yamada M, Sumikawa M, Koizumi J, Mashima T, Katahira M.: Presence of alternating glucosaminoglucan in the sheath of Thiothrix nivea. International Journal of Biological Macromolecules. 50(1), 236-244 (2012).

兵庫県立大学·大学院工学研究科 山名一成

DNA は、遺伝情報の根幹を担う生体 a) 高分子であるとともに、相補的な塩 基認識に基づく自己集合により複数 の核酸塩基対がπスタックナノワイ ヤ構造を形成する分子材料として有 望である。このようなユニークな構 造をもつ DNA は、半導体の性質を有 することが示唆されてきた。もしこ



Figure 1. a) Optical microscope image of the top view of silicon based three-terminal electrodes. b) SEM image of the side view of the electrodes. c) Schematic representation of DNA devices. S, D and G indicate source, drain, and gate electrodes, respectively.

れが本当であれば、この特徴を生かして DNA 分子が電 子・ホールキャリヤとして働く分子トランジスタの創成 が可能であると考えられる。

われわれは、Figure 1 に示したようなシリコン3端 子電極を用いて DNA デバイスの作成とその評価を行っ た。⁽¹⁾ ソース-ドレイン電極長は 120 nm のものを中心 に検討した。DNA をこれらのギャップ間に架橋するため, シリコン電極表面をヒドロシリレーション法によりエ ポキシ化を行い、λ-DNA をテンプレートに5'末端をジ スルフィッド修飾したプライマーを用いて末端をチオ ール修飾した 400 量体 DNA (~120 nm)を調整した。ギ ャップへの DNA の架橋は、室温中性水溶液中でチオール -エポキシ間反応を利用して行った。

Figure 2 に、DNA デバイスの種々のゲート電圧に対す る *Id-Vd* 曲線を示した。負のゲート電圧の印加により *Id*値が大きくなり逆に正のゲート電圧により *Id*値が低 くおさえられることが分かり、このデバイス中で DNA はホール伝導を示す半導体として振る舞うことが明ら かとなった。この DNA デバイスの FET 応答は、On/Off 比 > 10^4 、*Vth* = 0.6 V であることが分かった。

このように、DNA ナノワイヤトランジスタの実現に向けてきわめて重要な結果が得られた。

 Takagi, S.; Takada, T.; Matsuo, N.; Yokoyama, S.; Nakamura, M.; Yamana, K. *Nanoscale* 2012, accepted for publication.



Figure 2. a) The representative I_d - V_d characteristics for the DNA device (HS-dsDNA-SH) in 120 nm gap electrodes measured at the negative V_g values (-5, -4, -3, -2, and -1 V). b) The I_d - V_d characteristics for the same device measured at the positive V_g values (1, 2, 3, 4, and 5 V). c) The plot of drain current, I_d and $\log (I_d)$ versus gate voltage, V_g , for a drain voltage, V_d , of 0.7 V. All the measurements were carried out at room temperature in air (50 ~ 60 % humidity).

レーザーパルスの最適制御による光化学反応の高効率化

東北大学大学院理学研究科・大槻幸義

【序】

超短レーザーパルスにより分子波動関数を自在に操作できれば,高い量子収率で目 的の光化学反応生成物を得られると期待できる.即ち,目的物を強めあう干渉で生成する とともに,副生成物を弱め合う干渉で抑制する試みである.分子には多数の自由度が存在 し,また,溶液などでは環境からの揺らぎも無視できない.そのため制御理論に基づく系 統的な扱いが重要である.実験においてはしばしば,パルス整形技術と学習アルゴリズム を組み合わせた閉ループ実験が利用されている.ロドプシンの光異性化(視覚の初期過程) の制御[1] やデンドリマー(光合成のモデル分子)のエネルギー移動制御[2]など,溶液中 の生体分子においても有効性が実証されている.

最適制御シミュレーションは、(モデル)ハミルトニアン情報だけから、目的達成 に最適なレーザーパルスを数値設計する.この数値情報から最適な制御機構を調べること ができ、フィードバックを用いる最適制御実験の解析に不可欠である.開発途上ではある ものの、制御理論に基づく実験・理論のアプローチは着実に適用範囲を広げており、光化 学反応の高効率化に向けた手法として期待できる.以上を踏まえ、本共同研究では、ゼロ エミッションエネルギーに即した光化学反応をシミュレーション解析する.即ち、最適制 御シミュレーション法を拡張・一般化し「光子試薬・触媒(超短レーザーパルス)」の設計 を目指す.基盤技術としての展開においては、パルス伝播の取り込みなど理論面からも開 発・拡張が必要である.また、高い計算コストを克服するため、高速・高精度のシミュレ ーションアルゴリズムの開発も重要である[3].これらの課題を中嶋隆准教授との共同研究 を通して解決する.平成23年度は、化学反応で重要な分子の向きを制御するため、偏光 も陽に考慮した(ベクトル波の)最適制御シミュレーション法を開発したので報告する[4].

【シミュレーションアルゴリズム】

開発したアルゴリズムは汎用性を持つが,分子の整列制御を具体例に説明する.電子基底状態において,分子の核のダイナミクスを記述するシュレーディンガー方程式を

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = (H+V)|\psi(t)\rangle \tag{1}$$

と表わす. *H*, *V*はそれぞれ分子ハミルトニアン,分子とレーザーパルスとの分極相互 作用である. レーザー電場を $\mathbf{E}(t) = [E_x(t), E_y(t), 0]$ (空間固定 z 方向に伝播)とすれば

$$V = -\frac{1}{2}\vec{\alpha}\mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) = -\frac{1}{2}\alpha_{xx}[E_x(t)]^2 - \frac{1}{2}\alpha_{yy}[E_y(t)]^2 - \alpha_{xy}E_x(t)E_y(t)$$
(2)

と表せる.最適制御シミュレーションでは目的の状態を演算子Wで表わす.指定の時刻で 期待値(汎関数) $F = \langle \psi(t_f) | W | \psi(t_f) \rangle$ が最大になるよう,レーザー電場を変分法により決定 する.以前に我々が開発した反復計算アルゴリズム [5]に基づき,偏光条件も同時に最適 化できるようにシミュレーション法を拡張した.k回目のステップは以下の通りである.

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right) |\xi^{(k)}(t) >$$

$$= -\left\{\frac{\alpha_{xx}^{\dagger}}{2}E_{x1}^{(k)}(t)E_{x2}^{(k-1)}(t) + \frac{\alpha_{yy}^{\dagger}}{2}E_{y1}^{(k)}(t)E_{y2}^{(k-1)}(t) + \frac{\alpha_{xy}^{\dagger}}{2}[E_{x1}^{(k)}(t)E_{y2}^{(k-1)}(t) + E_{x2}^{(k-1)}(t)E_{y1}^{(k)}(t)]\right\} |\xi^{(k)}(t) >$$

$$(3)$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right)|\psi^{(k)}(t) >$$

$$= -\left\{\frac{\alpha_{xx}}{2}E_{x1}^{(k)}(t)E_{x2}^{(k)}(t) + \frac{\alpha_{yy}}{2}E_{y1}^{(k)}(t)E_{y2}^{(k)}(t) + \frac{\alpha_{xy}}{2}[E_{x1}^{(k)}(t)E_{y2}^{(k)}(t) + E_{x2}^{(k)}(t)E_{y1}^{(k)}(t)]\right\}|\psi^{(k)}(t) >$$

$$(4)$$

但し,

$$E_{x1}^{(k)}(t) - E_{x1}^{(k-1)}(t) = -\lambda^{(k)}(t) \operatorname{Im} \langle \xi^{(k)}(t) | \left\{ \alpha_{xx} E_{x2}^{(k-1)}(t) + \alpha_{xy} E_{y2}^{(k-1)}(t) \right\} | \psi^{(k-1)}(t) \rangle$$

$$E_{y1}^{(k)}(t) - E_{y1}^{(k-1)}(t) = -\lambda^{(k)}(t) \operatorname{Im} \langle \xi^{(k)}(t) | \left\{ \alpha_{yy} E_{y2}^{(k-1)}(t) + \alpha_{xy} E_{x2}^{(k-1)}(t) \right\} | \psi^{(k-1)}(t) \rangle$$
(5)

添え字2の電場についても同様である.単調収束が保障されているので,適当な試行電場 から始めれば,このステップを繰り返すことで最適な偏光パルスが求められる [4].なお, 各電場成分は,人為的につけた添え字1,2に依存しない値に収束する.

【結果と考察】[4]

剛体回転子でモデル化した窒素分子を考える.数値精度を確認するため、まず、パルス伝播方向に分子を整列させる例を考える.図1に繰り返し計算回数に対する汎関数値を示す.(a)は単調に収束の様子を示している.また、(b)に示した繰り返しごとの汎関数値の増分から、高精度(~10⁻⁸)に解を探索していることが分かる.

次に応用例として, y= ±x の2方向に同時に整列させるパルスを計算した.図 2(a)(b)には設計された最適電場を示す.x,y成分とも同じ包絡線関数をもつ.図2(a)には 各時刻における瞬間の位相差も示す.位相差から,直線偏光パルスが交互に現れているこ とが分かる.目的時刻(回転子の1周期8.4 psを仮定)に確率0.85の高い達成度合い(図 2(c))を実現している.一方,偏光条件を円偏光に固定してシミュレーションを行うと達 成確率は0.30に留まる.偏光条件も含めて制御パルスを設計することが重要である.



図1 最適パルス設計アルゴリズムの 繰り返し計算回数に対する収束の様子



図 2 (a), (b) $y = \pm x$ の 2 方向に同時整列 させる最適パルス. (c)目的状態に存在する 確率の時間変化 $\langle \psi(t) | W | \psi(t) \rangle$.

【参考文献】

- [1] V. I. Prokhorenko et al., Science 313, 1257 (2006).
- [2] D. G. Kuroda et al., *Science* **326**, 263 (2009).
- [3] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, Phys. Rev. A 77, 033414 (2008).
- [4] H. Abe and Y. Ohtsuki, Chem. Phys. in press (2012).
- [5] H. Abe and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 83, 053410 (2011).

脱アミノ化酵素が熱揺らぎから生み出す力学及び

化学エネルギーを計測するツールの開発

Development of tools for observing mechanical and chemical energy produced from thermal fluctuations by deaminase

永田 崇¹、古川 亜矢子²、片平 正人² ¹横浜市立大学大学院、²京都大学エネルギー理工学研究所

背景と目的

タンパク質は、微小なエネルギーである熱揺らぎ を利用して高度な機能を発揮するナノマシーンであ る.熱揺らぎに起因するタンパク質自身の揺らぎは、 基質の探索、認識、触媒活性の発現・制御を行う酵 素の働きの原動力である.したがって、タンパク質 が熱揺らぎを利用する原理を理解することで、自然 エネルギーを効率高く利用するための指針を得るこ とができると考えられる.本研究では、タンパク質 の揺らぎと機能発現の関係を調べることで、熱揺ら ぎの利用原理を理解することを目指した.そのため に、我々が開発した酵素の活性を実時間計測できる NMR法を活用した.

本研究では、ヒトのシトシン脱アミノ化酵素 APOBEC3G(A3G)を研究対象とした.A3G は、一本 鎖DNA(ssDNA)上のシトシンが連続した CC<u>C</u>部位に 作用し、3番目のシトシン(下線のC)を脱アミノ化す ることでウラシルに変換する活性を有している(図1). 我々が開発した NMR 法では、シトシンがウラシルに 変換されるときのシグナルの変化を追跡することで、 脱アミノ化反応を経時的に追跡することができる (EMBO J., 2009, 28, 440.).この方法は、従来用いられ てきた生化学的な手法に比べ、時間及び空間の分解 能が高いという利点がある.我々はこの方法を用い ることで、A3G の脱アミノ化が一本鎖 DNA 配列上の より 5'側において高い頻度で起こることを見出した. 本研究では、長さと CCC 部位の位置が異なる 5 種類 の一本鎖 DNA を用いて、A3G の活性について詳細な



NMR による実時間計測

データを収集した. さらに、A3Gの脱アミノ化反応のモデルを構築し、得られたデータから 各種速度論的パラメータを得ることに成功した. それにより、A3Gが揺らぎを利用して脱ア ミノ化反応の極性を生み出している姿を描写することができた.

研究成果

5 種類の DNA を用いて、A3G による脱アミノ化反応を実時間計測した. 二つの CCC 部位 が 15 塩基のリンカーによってつながれた DNA-1 [5'-ATTCC<u>C⁶</u>AATTTTTTTATACC<u>C²²</u>ATTT

-3':下線のシトシンがウラシルに変換される1 では、シグナル強度の時間変化をみると、5' 側の C⁶の方が 3'側の C²²よりも早く減衰した (図2). これらのシグナル強度の変化を時間に 対してプロットすると、いずれの場合も I(t)=Io exp(-kt) [ただし、I₀=I(0), k: 擬一次反応速度定 数1で近似することができた.この式から各々 の k 値を求め、さらに比を求めるとおよそ 4.5 倍C⁶の方が高い効率で脱アミノ化されること がわかった.次に、5'端、中央、3'端に CCC 部位を配した同じ長さの DNA-2 [5'-TTACCC⁶ A(T)₄₂-3'], DNA-3 [5'-(T)₂₂ACCC²²A(T)₂₂-3', DN A-4 [5'-(T)41ACCC45 ATTT-3'] (下付きの数字は 繰り返しの数を示す)を用いた.この場合も同 様に先ほどの式で近似することができ、k値は C⁶>C²²>C⁴⁵の順番に小さくなった.以上の結 果は、A3G が、より 5'側に位置する CCC 部位 を効率よく脱アミノ化することを明確に示し ている.このように、3'側よりも5'側において 脱アミノ化が起こる様子は、あたかもA3Gが 3'から 5'側に向かってスライディングしてい るように推察される. A3G が DNA 上をスラ イディングすることは、昨年度の研究成果で 示した. (二つの CCC 部位の間に DNA 二重鎖 領域を導入することでA3Gのスライディング を阻害した. すると 5'と 3'側で脱アミノ化の 効率に差がなくなった.)そこで、二つのモデ ルを仮定した(図3). Model1 では、スライディ ング速度に方向性があり、3'から5'方向とその 逆のスライディング速度定数の関係が k_{al}(5'← 3')> k_{s2}(5'→3')となるが、脱アミノ化の反応速 度は両方向で同じと考えた(図 3 上). Model2 では、スライディング速度には方向性はない



が、脱アミノ化の反応速度に方向性があり、その関係が $k_{catl}(5' \leftarrow 3') > k_{cat2}(5' \rightarrow 3')$ だと仮定した (図 3 中). これらのモデル各々について反応速度式を導出したところ、いずれの式も、上の DNA-1 ~ DNA-4 の 5 種類のデータについて高い精度でフィッティングすることができた(図 3 下は Model2 の結果). フィッティングにより得られたパラメータを実験値(A3G と DNA の結 合解離定数 K_D)及び過去の文献値(脱アミノ化の速度定数 k_{cat})により検証したところ、Model2 の方がより現実的であることがわかった. Model2 で得られた両方向の k_{cat} は、各々 $k_{cat1}(5' \leftarrow$ 3')=68 s⁻¹ と $k_{cat2}(5' \rightarrow 3')=14$ s⁻¹であった. すなわち、A3G の脱アミノ化反応は、5'→3'方向より も 5' ← 3'方向でおよそ 5 倍効率が高いことがわかった. 以上の結果を言い換えると以下の様に なる. A3G は DNA 上を 5'→3'と 5' ← 3'、いずれの方向にもスライドするが(熱揺らぎを利用し て揺らいでいるが)、脱アミノ化の反応速度に違いがあるため DNA 上のより 5'側にある CCC 部位を脱アミノ化する. 今後は、NMR を用いて酵素反応に関する分子運動解析を行い、脱ア ミノ化反応の方向性を決める動的要因を解き明かしたいと考えている.

機能性有機薄膜の作製と発光特性および光電変換特性の評価

熊本大学大学院自然科学研究科・伊原博隆

1. 目的

ドナー性のポルフィリンやチオフェンのユニット,およびアクセプター性のフラーレン ユニットをそれぞれ頭部に含む L-グルタミド脂質は,有機溶媒中で一次元の分子集合体を 形成し(図1),フラーレン添加によるポルフィリン発光の 99%消光[1]など,高度な分子 配向に由来する特徴的な分光学的特性を示す.



図1 相分離したドナー/アクセプターの一次元分子集合体の形成スキーム

本研究では、これらのドナー/アクセプター小分子(あるいは高分子)有機化合物を有 機薄膜とした場合の発光素子あるいは光電変換素子としての可能性を探索することを目的 とする.

2. 実験方法

ドナー材としてフリーベースの 2,9,16,23—テトラ-tert-ブチ ル—29H,31H—フタロシアニン (H₂TTBPc),アクセプター材と してフラーレン C₆₀を用いた.一次元ナノファイバー用材料に ポリビニルピロリドン (PVP, 分子量 1,300,000)を用いた.

電界紡糸法(印加電圧 15 kV, キャピラリー~コレクター間 距離 15 cm)によりナノファイバーマットを京都大学で作製した.得られた材料の走査型電子顕微鏡(SEM,日本電子 JSM-6500FE)観察とHe—Cdレーザー(325 nm,5 W/cm²)によ る蛍光スペクトル測定も京都大学において実施した.

3. 結果と考察

フタロシアニン H_2 TTBPc とフラーレン C_{60} を含むポリビニル ピロリドン PVP からなるマット状になったナノファイバーの 薄膜構築に成功し[2], 平均値で直径 429 nm の太さの均質な一 次元ナノファイバーが得られた (図 2).





図2 電界紡糸 H₂TTBPc / C₆₀/ PVP の SEM 画像 (スケールバー:10 µm)

薄膜 X 線回折測定から,結晶性はそれほど高く はないものの,別途キャスト法により成膜した同 様の構成成分比の材料と対比すると,一次元ナノ ファイバーの結晶化はすすんでおり,作製したナ ノファイバー内のフタロシアニン H₂TTBPc は,フ ラーレン C₆₀との共存により,α-型の結晶構造を とることがわかった.

蛍光スペクトルを測定すると、PVP単独のファ イバーでは、PVPの $\pi_0 \leftarrow n\pi_1$ *遷移に帰属される 450 nmの大きな発光と、PVPの $\pi_0 \leftarrow n\pi_2$ *遷移に 帰属される 700 nmの小さなピークが観測された (図 3). PVP に H₂TTBPc や C₆₀が共存すると、

キャストフィルムにおいてもナノファイバーにおいても, H_2 TTBPc や C_{60} に対して相対的に過剰量 (ユニットモルで H_2 TTBPc や C_{60} の 32~257 倍当 量)の PVP にもかかわらず,450 nm の大きな発 光は著しく消光されることがわかった.



図3 電界紡糸 H₂TTBPc / C₆₀/ PVP の 発光スペクトル

現時点では,一次元ナノファイバーであることの顕著な特長を見出してはいないものの, 今後,発光素子あるいは光電変換素子としての可能性を探索し,さらに,ピレンやポルフ ィリンなどの種々の発光部位を頭部にもつグルタミド脂質をファイバー化した場合につい ても材料設計・評価と素子設計・評価を共同で進めることを予定している.

4. 文献および成果発表

- 1. H. Jintoku, T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara, Chem. Eur. J., 17, 11628-11636, 2011.
- 2. H. Nomoto, S. Chuangchote, T. Sagawa, H. Sakaguchi, S. Yoshikawa, M. Takafuji, H. Ihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **539**, 40-44, 2011.

分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンター・平本昌宏

1. 目的

低分子系有機薄膜太陽電池おける p-i-n 接合を活性層(光電 変換が起こる層)に適用すると、Si 系と同様に有機半導体材料 においても i 層は p 成分と n 成分のバンドギャップ調節に重要 な役割を演じている[1]. p 成分フタロシアニン(Pc)と n 成分 フラーレン(C₆₀)を活性層に含む p-i-n 接合を分子デバイス設 計に適用した例を図1に示す.とりわけ、真空蒸着装置を用い てバルクヘテロ接合を作製する際の真空度と蒸着速度の微細な 調節によって成膜の形態や界面が変化し、それらは最終的な太 陽電池のデバイス特性に大きな影響を及ぼす[2].本研究では、 チオフェン六量体(6T)を p 成分とし、ドーパントとして MoO₃ を ppm レベルで添加した新しい構成を提案し、n 成分フラーレ ン C₆₀との共蒸着薄膜形成において、MoO₃ドープがデバイス特 性に及ぼす効果を評価し[3]、光電変換効率向上につながる HOMO-LUMO バンドギャップ設計の有用な指針を見出すこと を目的とする.



図1 p-i-n 接合有機 薄膜太陽電池の構成例

2. 実験方法

窒素下,1あるいは0.1気圧で昇華精製し たチオフェン六量体6TとフラーレンC₆₀を用 いた.

作製した有機薄膜太陽電池の構成図と外部 量子収率(EQE)を図2に示す.(ドットのない)実線はセルの吸収スペクトルである. A—Eの曲線は,それぞれ MoO₃ドープ量 0, 400,600,1100,および4300 ppm である.

エネルギーダイヤグラムは,京都大学において大気中光電子分光測定によりイオン化ポ テンシャルを求めた後,スペクトルの吸収端 からバンドギャップを求めて決定した.



図2 MoO₃ドープ有機薄膜太陽電池の 吸収スペクトルと外部量子収率

3. 結果と考察

チオフェン六量体 6T を p 成分としてドーパントの MoO_3 を ppm レベルで添加した,フ ラーレン C_{60} (n 成分) との共蒸着薄膜を設計した.この 6T: C_{60} 共蒸着薄膜のエネルギー ダイヤグラムを、チオフェン六量体単独の薄膜およびフラーレン単独の薄膜と共に図 3 に 示す. MoO_3 と ITO の仕事関数も記載している. MoO_3 ドープ量の増加に伴い、フェルミ準 位 E_F が破線のように変動する(すなわち価電子帯に近い値をとるようになる)ことがわか った.図 2 との結果とあわせて考察すると、 MoO_3 ドープ 6T: C_{60} 共蒸着薄膜では、 C_{60}^- — MoO_3^+ および 6T⁺— MoO_3^- の電荷移動錯体が形成され、 MoO_3 ドープ量の増加に伴い、 n型ショットキー接合から p-i-n 接合へ と変わり, さらに p型ショットキー接合 へと変遷するものと考えられる (図4). 今後は,分子科学研究所において成膜 条件とセル特性をさらに系統的に詳細に 評価すると共に,それと連動して,京都 大学において独自に展開している実デバ イスのキャリア移動特性(移動度,寿命, トラップサイトなど)の評価を展開する ことを計画している.



図3 6T:C₆₀ 共蒸着薄膜のエネルギーダイヤグラム



図 4 MoO₃ドープ ITO/C₆₀: 6T/ MoO₃ セルのエネルギーダイヤグラム (a) MoO₃ドープ量 0—400 ppm, (b) 600 ppm, (c) 1100—4300 ppm.

4. 文献および成果発表

1. M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Applied Physics Letters 1991, 58, 1062

2. M. Hiramoto, K. Kitada, K. Iketaki, T. Kaji, Applied Physics Letters 2011, 98 (2), 023302

3. N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, M. Hiramoto, Applied Physics Letters 2011, 99 (13), 133301

ゼロエミッションに役立つ材料評価のための高次高調波ビームラインの高出力化

北海道大学・大学院工学研究院・応用物理学部門 関川太郎、五十嵐裕紀、槇田歩

研究の背景

ゼロエミッションの達成,自然エネルギーの高効率利用,レアアース代替材料など発見など,現在の喫 緊の課題を克服するために,様々な新規材料の開発が求められている.新規材料の基礎物性を評価する 手法の一つに光電子分光法がある.短波長の光を材料に照射したとき,光電効果により放出される.光 電子分光法は,放出された光電子の運動量および運動エネルギーを解析することにより,バンド構造な ど材料の電子状態を研究する手法である.波長が真空紫外光以下の短波長光源が必要なため,先端的研 究はシンクロトロン軌道放射光を用いて行われることが多い.さらに,近年では,光励起により光学的・ 磁気的・電気的性質や結晶構造が大きく変わる,光誘起相転移を示す材料の存在が明らかになり,光照 射後の電子状態の変化の機構に関心が集まっている.ポンプ・プローブ法による光電子分光は,光誘起 相転移の機構を研究するのに適した方法の一つである.

一方,近年,フェムト秒レーザーの高次高調波は、アト秒・フェムト秒の極端紫外・軟X線光源とし てその応用研究が進められている。放射光の時間幅が最短でも10ピコ秒程度であるため、高次高調波 は新しい極端紫外・軟X線時間分解分光用光源として期待される。放射光の利用形態からすると、特に 光電子分光用光源として有望である。しかし、高次高調波を分光光源として利用するための問題点とし て、強力な基本波のみならず多数の次数が同軸に伝搬することがある.それぞれの次数が信号を出すた め、スペクトル情報を得るためには高調波の次数を分ける必要がある。

研究の目的

高調波の単一次数を切り出すため, 1999 年に回折格子対を用いて単一次数を切り出す時間遅延補償分光 器が提案され、時間分解分光に応用された。ここ数年、再び注目され時間分解光電子分光に用いられ、 原子分子分光さらには固体分光に威力を発揮している [1]。完全に単一次数を取り出せ、波長可変であ ることが利点である。我々も時間遅延補償分光器に着目し開発を行ってきた[2]。パルス幅は 11fs まで 圧縮されている。しかし,回折格子の回折効率が制限となり,1 秒間あたりの平均光子数は軌道放射光 に較べて多くなかった.そこで、本研究では、位相整合条件のコヒーレント長を長くした状態で高次高 調波発生を行い、高次高調波ビームラインの高出力化をめざした.

実験

図1に我々が開発した時間遅延補償分光器の模式図を示す。回折格子で回折されることにより生じるパルス波面の傾きを、2枚目の回折格子で補償することによりパルス圧縮し、最短で11 fs のパルス幅を 達成している。トロイダル回折光子を用いているので、集光も同時に実現し55 ミクロンに集光される. また、チタンサファイアレーザーの15次(23.3 eV)から25次高調波(37.5 eV)まで波長可変である. 高次高調波発生におけるコヒーレント長を延ばすため、フェムト秒レーザーを、希ガスを満たした中空 ファイバー中を伝搬させることにより相互作用長を延ばした.パルス幅 30 fs、パルスエネルギー700 µJ のチタンサファイアレーザー光を内径 300 µm、長さ1 ~3cmの中空ファイバー中に満たした Kr に集 光した、絶対光量は校正されたフォトダイオードを用いた.





結果

図2に中空ファイバー長が a) 2 cm 及び b) 1 cm の場合の,21 次高調波の光量の圧力依存性を示す. a)の場合,圧力と共に急激に光量が増加するが,圧力が 20 Torr 付近で最大値をとり,その後,急激に 減少する.一方,b)の場合,80 Torr くらいまで光量は圧力と共に増加し,その後飽和する.

これらの違いを理解するために、吸収がある場合の位相整合因子

$$J(\Delta k) = \frac{1 + \exp(-\alpha L) - 2\cos(\Delta kL)\exp(-\alpha L/2)}{(\alpha/2)^2 + (\Delta k)^2},$$
(1)

を実験条件下で計算した.ここで、Lは中空ファイバーの長さ、αは吸収係数を表す.Kr ガスのレーザ ー光によるイオン化率を5,6,7%と仮定して計算した結果が図3である.イオン化率が6および7% の場合、それぞれ、図2aおよび2bの場合の圧力依存性を再現する.位相不整合量 Δkを調べてみると、 7%のイオン化のとき、イオン化による屈折率変化がガスの分散を補償して cos(ΔkL) が負になる領域が あることが分かった.その結果、圧力増加に対して位相整合因子が必ずしも減少しない.実験結果のフ ァイバー長による圧力依存性の違いは、レーザー光とファイバーの結合損失のため、ファイバー中のレ ーザー強度が異なるためと考えている.より精密にファイバーと結合することにより、コヒーレント長 を延長し光量を増すことが可能になると期待している.

最終的な 21 次高調波 (32.6 eV) の出力は, 5.7×10⁹ photons/sec, 19 次高調波 (29.5 eV) において 7.1×10⁹ photons/sec の光量が試料に集光される。この光量は分子科学研究所の放射光施設 UV-SOR 級である。さらに,回折格子を1枚にして回折損失を低減した場合、試料上での光量は SPring8 に匹敵 する。



図 3:位相整合因子の圧力依存性. ガスのイオン化率が 5(実線), 6(点線),7(一点鎖線)%の場合.

[1] P. Wernet, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 16941 (2011).

[2] M. Ito et al. Opt. Express 18, 6071 (2010).

研究成果

H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and <u>T. Sekikawa</u>, Optics Express, accepted for publication.

ゼロエミッションエネルギーシステム適合分子としての低炭素型ボロントレース分子の

設計開発

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・堀 均

目 的

本研究の目的は、ゼロエミッションエネルギーである中性子源を利用した、トレーサビリ ティ機能と力学的機能を併せもつ低炭素型ボロントレース分子を創製することである.ボロ ントレース分子は、ホウ素を非薬理活性部分であるスキャフォールドに埋め込んだ医薬品 分子で、含有B-10の中性子捕捉即発γ線による高感度のトレーサビリティ機能および発生 するMeVレベルの核反応エネルギーによる生体高分子を物理的に破壊させる中性子力学療 法剤としても利用でき、従来型医薬品の化学的相互作用による効果を超えた、まったく新 しい医薬品が利用できるゼロエミッションエネルギーシステムに適合した医療福祉社会が 実現する.

本年度は、この低炭素型ボロントレース分子UTX-51の分子設計・合成、およびその物性と してアミロイド結合能について実施したので報告する.

実験方法

<u>分子設計・合成</u>(宇都義浩,那住善治郎):当該低炭素型ボロントレース分子の分子設計は,ホウ素を埋め込んだボロントレースドラッグ医薬品スキャフォールドとして BF₂誘導化クルクミノイドを選び,分子軌道法計算によるモレキュラーモデリングにより構造最適化し合成した.ホウ素原子導入試薬は B-10 を濃縮せず天然存在比の一般的試薬 BF₃・ Et₂O を用いた.候補物質はファルマコダイナミクスに影響を及ぼさない様なホウ素原子結合環境を考慮して設計した.このようにして設計・合成したホウ素を配位させたクルクミノイドボロントレース分子(BF₂誘導化クルクミノイド UTX-51)の構造を図1に示した.



図1 BF2誘導化クルクミノイド UTX-51

アミロイド結合能(那住善治郎,中田栄司): BF_2 誘導化クルクミノイドのアミロイド結合能は凝集アミロイド PHF6EPHF6 の蛍光強度を経時的に調べた.

凝集アミロイド PHF6 系: pH 7.5 buffer (20 mM MOPS, 100 mM NaCl ミリ Q)中, PHF6 ペ プチド(193 µM; Ac-VQIVYK-NH₂, PH 7.5 で凝集)と, 10 µM UTX-51, 10 µM チオフラビン T(ThT, アミロイド形成マーカー)を添加後, 25°C, マイクロプレートリーダーで経時的に蛍光強度 を測定した. 凝集アミロイド EPHF6 系: pH 4.0 acetate buffer (20 mM acetate, 100 mM NaCl, ミリ Q)中, EPHF6 ペプチド(0-104 μM; Ac-EVQIVYK-NH₂(pH 4.0 で凝集)に 7.4-9.3 μM UTX-51 と 10 μM ThT を添加後, 25°C, マイクロプレートリーダーで経時的に蛍光強度を測 定した.

実験結果および考察

BF₂誘導化クルクミノイドUTX-51の分子設計・合成は図1に示したように、1、3ケトエノ ール部分に配位した化合物がクルクミンの物性・薬理活性(例えば抗酸化活性)に影響を 及ぼすフェノール性ヒドロキシル基を残存させることができ、アミロイド結合能も期待で きると考えた.UTX-51のアミロイド結合能を凝集アミロイドPHF6およびEPHF6の経時的蛍光 強度変化により調べた結果、凝集アミロイド EPHF6系では、UTX-51を添加すると蛍光強度 が増加した(図2).この変化はUTX-51が凝集アミロイドと分子間相互作用したことに起 因すると考えられる.この結果を踏まえ、低炭素型ボロントレース分子の分子設計の完成 に向けて、UTX-51のアミロイドへの取り込み、分子間相互作用、また凝集阻害能などにつ いて今後明らかにしたい。



図2 UTX-51の EPHF6E 存在下での蛍光強度変化(66.6 µM EPHF6 + 8.3 µM UTX-51)

氏名:佐藤 慎一 所属:京都大学物質-細胞統合システム拠点

mRNA の検出プローブの開発

【目的】

本研究目的は、ペプチドのダイナミックな構造変化を利用したmRNAの検出プローブの開発にあ る.mRNAの細胞内挙動を調べるツールの開発は、mRNAの時空間的な動きが遺伝子発現をどのよ うに制御しているのかを知るために大きな課題となっているが、現在、一般的な手法は確立されて いない.誰でも簡単に利用できる手法を開発できれば、RNAのライブイメージング研究の発展に 大きく寄与できる.本研究では、既知のRNA-ペプチド複合体の三次元構造を基にデザインした、 細胞透過性を持つペプチド性FRETプローブの開発を目指す.培養液に添加するだけでmRNAの生 細胞内動態の観察が期待できる本プローブの開発は、mRNAのライブイメージング研究の発展に大 きく寄与できる.

【方法・実験結果】

: 蛍光プローブのデザイン:

申請者は、三次元構造が明らかとなっているウシ免疫不 全ウイルス由来のTatペプチド-TAR RNA複合体に着目した. Tatタンパク質は、TAR RNAを特異的に認識して結合し、ウ イルスRNAの転写を促進する.この際、Tatペプチドの構造 が、ランダムコイルからターン構造へと大きく変化するこ とが知られている(図1).本提案では、このダイナミック な構造変化を光シグナルに変換することを考えた.そこで 申請者は、Tatペプチドの両端に蛍光分子をつないだプロー



図1. Tat-TAR 複合体の三次元構造

ブをデザインした(図2).両端に蛍光分子を持つTatペプチドは,RNA非存在下ではランダムコイ ル構造を取り,蛍光分子間の相互作用はない.しかし TAR RNA存在下でTatプローブは,ターン構 造を形成することにより蛍光分子間距離が近接して強いFRET効果が観察される.本プローブは, 次の3つの優れたプローブ性能が期待できる.

- 標的RNA(TAR)に高い親和性(~nM),高い配列選択性を持つ.
- Tatペプチドを基にデザインすることから高い細胞透過性が期待できる.
- RNA検出に二つの蛍光分子間のFRET効果を利用することから、ライブイメージングの最 大の問題点であるバックグラウンド蛍光の検出を抑えることができる.

:ペプチドプローブの合成:

TAR RNAとの相互作用に必要な14残基のTatペプチドのC末端側にリシン残基を付加した15残

基のペプチド (**RPRGTRGKGRRIRRK** 赤字はTatペプチド配列)を固相合成によ り大量に合成した.次に、ペプチドN末 端の α - アミノ基とC末端側のリシン側 鎖の ε - アミノ基にそれぞれに、FRET



図2. RNA 検出の原理

ペアとなる蛍光分子を導入した. 蛍光分子のペアとして, FITC-Cy3, Cy3-Alexa594, FITC-Alexa594を利用した. 合成した3種の蛍光ペプチドプローブは, 樹脂から切り出し・HPLCによる 精製後, <u>共同利用機器MALDI-TOF Mass (島津)</u>により同定した. 作製した蛍光ペプチドプロー ブと標的RNAであるTAR RNAの相互作用は, <u>共同利用機器Isothermal Titrarion Calorimeter</u> (<u>MicroCal</u>)により測定し, Tatペプチドへの蛍光基導入が, Tatペプチド-TAR RNAの相互作用 に影響を及ぼさないことを確認した.

: in vitro RNA検出:

標的RNAであるTAR RNAは, T7 RNAポリメラーゼを 用いた転写により調製した. TAR RNAと次に, TAR RNA 存在下で合成したペプチド蛍光プローブのFRETを検出 できるかを評価した. その結果, FITC-Cy3, Cy3-Alexa594, FITC-Alexa594のそれぞれの蛍光プローブで 予想したFRETの観測できた. その中でも, FITC-Alexa594の蛍光基ペアで作製した蛍光プローブにおい て, TAR RNA存在下で優れたFRETが観測された(図3).



: 蛍光プローブの細胞内動態:

本実験で作製した蛍光ペプチドプローブは、細胞透過性・核移行性が知られているTatペプチド を基に設計している.次に、蛍光ペプチドプローブの細胞透過性・核移行性を評価した.蛍光ペ プチドプローブを加えた細胞培養液でHeLa細胞を1時間処理し、共焦点レーザー顕微鏡により細 胞内の蛍光を観察した.その結果、細胞質中にドット状の強い蛍光が観察された.この結果は、 蛍光ペプチドプローブがエンドサイトーシスにより細胞内に取り込まれるが、膜透過せずエンド ソーム内に蓄積していることを示唆する.前述の通り、Tatペプチドは細胞膜を透過し、核への移 行性を持つ.しかしながら、そのN末端とC末端に蛍光物質を導入することで性質が変化し、膜 の透過性を失ってしまったようだ.今後、Tat蛍光ペプチドプローブの膜透過性を改善するために、

1. TatペプチドのN末端側にSV40 Large T-antigenの核移行性シグナルペプチドを配置する.

2. ペプチドN末端のα-アミノ基に導入している蛍光基を,アミノ酸側鎖に導入する. の2点を考慮にいれて,再設計する予定である.

トロイダルプラズマ最適化のための衝突輸送に関する研究

[新古典トロイダル粘性による残留回転]

菊池満(原子力機構)

1. はじめに

トカマクとヘリカルの本質的な違いの1つに、幾何学的な対称性の有無がある[1]。近年、トカマクに非軸 対称磁場を加えることによりELMの抑制を図るなど、対称性の破れがその物性にどのような影響を与えるか が注目を浴びている。特に、新古典トロイダル粘性によると思われるトロイダル回転の散逸[2]やオフセット・ トロイダル回転[3]の実測は、小さなトロイダル回転でもRWMが安定化されることから注目を浴びている。昨 年の共同研究を発展させて、新古典トロイダル粘性にともなう残留トロイダル回転の解析式を得たので報告 する。

2.残留ポロイダル回転と残留トロイダル回転

0次のイオンに働く力のバランス方程式の径方向成分($\partial \mathbf{X} / \partial \psi$)·[0=eZ_in_i(**E**+**u**_i×**B**)- ∇P_i]から、トロイダル回転角速度の表式として次式を得る。

$$u_i \cdot \nabla \zeta = -\left[\frac{d\Phi}{d\psi} + \frac{1}{eZ_i n_i} \frac{dP_i}{d\psi}\right] + qu_i \cdot \nabla \theta \tag{1}$$

ここで、Φ,ψ,qはそれぞれ静電ポテンシャル、ポロイダル磁束、安全係数である。

軸対称のトカマクでは、径電場の値によらず両極性拡散が保証されるが、対称性が破れると両極性でなく なり、径電場(静電ポテンシャル)は非両極性拡散がゼロになるところに落ち着く。この条件は、不純物は Pfirsh-Schluter領域にあるとして、そのトロイダル粘性を無視すると、

$$\langle \boldsymbol{B}_t \cdot \nabla \cdot \boldsymbol{\Pi}_i \rangle = 0$$
 (2)

で与えられる。Shaing[4]は無衝突領域での非両極性拡散がゼロとなる条件として次式を与えている。

$$\frac{d\Phi}{d\psi} + \frac{1}{eZ_i n_i} \frac{dP_i}{d\psi} = -\frac{\lambda_2}{eZ_i \lambda_1} \frac{dT_i}{d\psi}$$
(3)

ここで、λ₁, λ₂は定数。(3)を(2)に代入すると、

$$\boldsymbol{u}_{i0} \cdot \nabla \zeta = \frac{\lambda_2}{e Z_i \lambda_1} \frac{d T_i}{d \psi} + q \boldsymbol{u}_{i0} \cdot \nabla \theta \tag{4}$$

ここで、昨年の共同研究報告書で導いた残留ポロイダル回転の式、

$$\boldsymbol{u}_{i0} \cdot \nabla \boldsymbol{\theta} = -\frac{K_1 F(\boldsymbol{B} \cdot \nabla \boldsymbol{\theta})}{e Z_i \langle B^2 \rangle} \frac{dT_i}{d\psi}$$
(5)

を用いると、残留トロイダル回転 ("igo=Run·∇ζ)の表式として次式を得る[5],[6],[7]。

$$u_{i\zeta 0} = R \left[\frac{\lambda_2}{eZ_i \lambda_1} - \frac{qK_1 F(\boldsymbol{B} \cdot \nabla \theta)}{eZ_i \langle B^2 \rangle} \right] \frac{dT_i}{d\psi}$$
(6)

また、測定が不純物の回転速度を計測しているので、不純物の残留トロイダル回転の表式として次式を得る。

$$u_{I\zeta0} = R \left[\frac{\lambda_2}{eZ_i \lambda_1} - \frac{qK_1 F(\boldsymbol{B} \cdot \nabla \theta)}{eZ_i \langle B^2 \rangle} - \frac{1.5K_2 B_{\zeta}^2}{eZ_i \langle B^2 \rangle} \right] \frac{dT_i}{d\psi} - \left[1 - \frac{B_{\zeta}^2}{\langle B^2 \rangle} \right] R \left(\frac{1}{eZ_I n_I} \frac{dP_I}{d\psi} - \frac{1}{eZ_i n_i} \frac{dP_i}{d\psi} \right)$$
(7)

(6)及び(7)の円筒プラズマ近似での表式は次式で与えられる[5],[6],[7]。

$$u_{i\zeta 0} = \frac{3.54 - K_1}{eZ_i B_{\theta}} \frac{dT_i}{dr}$$
(8)
$$u_{i\zeta 0} = \frac{3.54 - 1.5K_2 - K_1 dT_i}{dr}$$

$$u_{I\zeta 0} = \frac{1}{eZ_i B_\theta} \frac{1}{dr}$$
(9)

表式(9)とDIII-Dの実測をKim-Diamond[8]の係数K₁, K₂を用いて比較すると、図1のようになる。実測は、 中心部を除いて近くなる。



図1 DIII-Dの残留トロイダル回転と表式(9)との比較。実測にかなり近くなる。

今後の課題としては、不純物のトロイダル粘性[8]を考慮することである。

参考文献

[1] M. Kikuchi, "Frontier in Fusion Research – Physics and Fusion", Springer Verlag, London (2011).

[2] W. Zhu, S. A. Sabbagh, et al, *Observation of plasma toroidal-momentum dissipation by neoclassical toroidal viscosity, Phys. Rev. Lett.* **96**(2006)225002.

[3] A.M. Garofalo, et al., Observation of Plasma Rotation Driven by Static Nonaxisymmetric Magnetic Fields in a Tokamak, Phys. Rev. Lett. **101**(2008)195005.

[4] K.C. Shaing, Physics of Plasmas 10(2003)1443

[5] M. Kikuchi, Proc. 38th Conference on Plasma Physics, June27-July 1, 2011, paper P4.115.

[6] M. Kikuchi, "On the offset toroidal rotation in NTV", 1st APTWG International Conference, June14-17, 2011, NIFS, Japan, PLI-1.

[7] M. Kikuchi, M. Honda, "Analytical formula of offset toroidal rotation in NTV" Plasma Conference2011, Kanazawa, Nov.22, 2011.

[8] K.C. Shaing, M.S. Chu, S.A. Sabbagh, PPCF 51(2009)075015.

名古屋大学・物質科学国際研究センター 宮田 耕充

【研究目的】

現在,太陽光エネルギーを含むエネルギーの高効率利用に向けて,潜在的に高いポテンシャルを有する ナノマテリアルを積極的に利用することが検討されている.カーボンナノチューブ(CNT)は,卓越した 電子輸送特性と光学特性により少ないエネルギー消費で作動するトランジスタや、高効率な光電変換素 子、発光デバイスをはじめとする様々な光・エレクトロニクス応用が期待されている物質である.魅力 的な応用が注目される一方,その物質の構造(カイラリティ・長さ・構造欠陥)が,その光・電子物性 ヘ与える影響については未だ理解不十分であり,現在でもその本質的な特性を引き出せていない.この 原因として,合成時に様々な構造の混合物としてナノチューブが生成することや,試料の分散プロセス において構造欠陥が導入されることが大きな問題になっている.特に,通常の分散プロセスで用いる超 音波処理は CNT に構造欠陥を生成させるため,物質本来の光学特性・電子物性の観測の障害となって いた.この問題を解決するために,本研究では,当研究グループで独自に合成・分離した高結晶性カー ボンナノチューブ試料について単一ナノチューブ分光を利用した評価を行い,CNT の本質的な物性を解 明することを目指している.具体的には,(1)測定対象として非破壊プロセスで孤立分散した CNT,お よび(2)電極間に架橋した"as-grown CNT"の作製と評価を行った。

【実験方法】

1. 非破壊プロセスで孤立分散した CNT

アルコールを原料とした化学気相成長によって,鉄銅触媒を吸着させたゼオライト上に CNT を合成 した.合成した試料から欠陥を導入せずに CNT を孤立化させるため,攪拌機(ULTRA TURRAX)のみを 用いて試料を界面活性剤水溶液中に分散させた.この分散液から,ゲルろ過処理により半導体性 CNT のみを分離し,さらに密度勾配遠心法によって長尺な CNT を選別した.得られた長尺かつ半導体性 CNT の分散液は,直接プレパラート上に滴下し観察を行った.また,ゼラチンを分散液に加えて CNT をゲ ルに固定化した試料についても同様の観察を行った.試料に含まれる CNT の発光イメージングを行う ために,協力研究者である松田一成教授の所有する発光イメージング分光装置を利用した.この装置で は,発光測定の励起光源として赤色半導体レーザーを利用し、顕微鏡に付属した EMCCD カメラによっ て発光シグナルを測定した.また,この試料における CNT の平均長を原子間力顕微鏡(AFM)で評価した. 2.電極間に架橋した CNT

孤立架橋 CNT を合成するため、電極間を貫通孔とした白金電極(ギャップ 1~30µm)を Si/SiO₂ 基板 に作製した.この電極の片側に CNT 成長用の触媒を塗布し、エタノールを炭素源とする CVD 法によ って、電極間に架橋した CNT を作製した.作製した架橋 CNT は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察によ ってその構造を決定すると共に、電気伝導度の測定を行った.

【実験結果・考察】

1. 非破壊プロセスで孤立分散した CNT

図1に、分離した CNT の AFM 像を示す.得られた像から、試料中に含まれる平均長が 2µm 程度、その分布が 1~3µm 程度であることが見積もられた.この試料の溶液中における発光イメージを図1b-dに

示す. 図中の矢印に示すように,単一の CNT に相当する線状の発光イメージが観察された. この単一 CNT の運動や変形も追跡できており,将来的には CNT の分離や化学反応のその場観察に応用できると 期待される. また,同時に周囲に点状の発光イメージも多数観測されている. この点状のイメージは, 分解能(1µm)以下の長さの CNT か,多数の構造欠陥を含む CNT が多数含まれてことを意味している. 一方で,AFM の結果からは,1µm 以下の CNT はほとんど観測されていない. このことは,点状のイメ ージが多数の構造欠陥を含む CNT の発光に由来していることを示唆している. このような CNT 長と欠 陥濃度の情報は未だ定量的に得る手法が確立されておらず,AFM と発光イメージングの組み合わせが 非常に有用な手法となるだろう. また,このような構造欠陥を減らすためには,合成条件の再検討が必 要であると考えられる.



図1. (a)シリコン基板上に吸着させた CNT の原子間力顕微鏡像.スケールバーは 2µm. (b-d)溶液中に 分散している CNT の発光イメージの時間変化.

2. 電極間に架橋した CNT

図 2a に作製した電極間が貫通孔となっている SiO₂/Si 基板の光学顕微鏡写真を示す. SiO₂/Si 基板の背面から KOH によって Si をエッチングし,蒸着によって Pt 電極を作製した後に,電極間に残った SiO2 膜をフッ酸によってエッチングすることで歩留まりよく作製することに成功した.

図 2b,c に, Pt 電極間に架橋させた CNT の TEM 像を示す. 触媒の塗布法, CVD の反応温度,反応時間などの実験パラメーターを最適化することで,電極間に CNT を1 本だけ架橋させることに成功した. 多数回の検討の結果,最適な条件では,全体の約 40 %で架橋した CNT が生成し,そのすべてが 3 本 以下と少なく,1本が架橋する割合は全体の約 7 %であった.架橋した CNT に対して伝導度測定を行 ったところ,CNT のカイラリティに依存して金属的あるいは半導体的挙動が観察できた.今後,単一 CNT 分光を行うことで,構造決定された CNT の電子状態を調べる予定である.



図 2 (a) 分光および伝導特性の同時測定用にデザインされた貫通候孔と Pt 電極を有するシリコン基板. (b,c)CNT が架橋した電極間の TEM 像.

【成果発表】該当なし

光学的手法を利用したグラフェンナノ構造の電子状態の解明とその応用

青山学院大学大学院理工学研究科 春山純志

1.研究目的

持続的な社会の実現に向けて、光エネルギーを含むエネルギーの高効率利用が現在求 められている。ナノマテリアル、中でもグラフェンやカーボンナノチューブなどのナノ カーボン材料は、その特異な電子状態や卓越した電子輸送特性によるエネルギー効率の 高い様々な光エレクトロニクス応用が期待されている。我々のグループでは、炭素単原 子層「グラフェン」をリソグラフィを用いずに一次元短冊状(グラフェンナノリボ ン:GNR)、またナノ細孔蜂の巣アレイ状(グラフェンナノメッシュ:GNM)に加工し、そ のエッジ(端)の原子配列に相関を持つ巨大エネルギーバンドギャップや偏極スピン(強 磁性)の観察に世界に先駆けて成功してきた。本年度では初年度なので、松田教授との 光測定などの共同研究の基盤として、従来より細い(幅 50nm 以下) GNR の創成とその 電子構造の調査、及び、GNM において細孔エッジに局在する偏極スピンがもたらす磁気 抵抗特性の調査を行うことを目的とした。

2. 研究方法、成果、及び課題 グラフェンの背景

2004年にセロテープを用いた機械的剥離という原始的な方法で高品質の炭素単 原子層グラフェンが容易に形成できることが発見され、以後爆発的な研究が進んで 2010年ノーベル物理学賞に至った。様々な新奇物性現象が発見されてきたが、多く の理論報告があるにもかかわらず実験報告例がほとんどないのがグラフェンエッ ジに起因する物性現象であった。理論上、グラフェンのエッジ原子配列は主に2種 類存在し、armchair型ではエネルギーバンドギャップが形成され、zigzag型では平坦 バンドが形成され電子が高密度で局在し、電子間相互作用により偏極スピンが発生 するとされていた。しかしリソグラフィを用いてエッジを形成すると汚染や欠陥が エッジに導入されてしまい、良好な実験結果が得られずにいた。そこで以下の2つ のリソグラフィを用いないエッジ創製方法を開発し、本研究でエッジに起因した明 確な物性現象の解明を試みた。

① グラフェンナノリボン系:カーボンナノチューブ(CNT)を過マンガン酸カリウム 溶液に浸し点欠陥の部分を徐々に参加することでCNTを自然開口し、GNR(長手方 向両側にエッジが存在)を創製した。これをシリコン基板上に矩形状に開くためにエ アブロー法を開発し、さらに基板上に分散したこのGNRに三段階熱処理を加えるこ とで超低欠陥GNRが創成出来ることを共鳴ラマン散乱や高分解能TEM撮影から同 定した。この幅50nm以下のGNR1本を電流チャネルとした電界効果トランジスタを 作製し、電気特性を詳細に測定した。その結果、幅100nm前後と太いGNRに比べて、(1)電気抵抗が高いこと、(2)電荷中性領域(ディラック点)は出現せず、高い電流 on/off比を持つ明確なp型・n型の半導体的伝導が出現すること(図1)、(3)これらはエ ッジのガス雰囲気(水素、酸素など)に極めて敏感である事、などがわかった。特 に(2)は今後半導体的動作をする素子の開発において極めて重要な発見であり、来年 度、松田教授グループによりその光物性が明らかにされる事が期待できる。また、 (3)とGNRのarmchair型エッジの水素・酸素原子による終端との相関を解明すること



図1:(a) CNT を酸化開口形成した幅約 40nm の GNR の電気特性例。横軸はバックゲート電圧 (V_{bg}) 、縦軸はドレイン電流 (I_{sd}) で、ドレイン電圧 (V_{sd}) を 0.2V 刻みで変化させての測定。負の V_{bg} で顕著なドレイン電流の増加が確認され、正孔が電流を担う p 型伝導であることがわかる。(b) (a) の Y 軸の対数表示。例えば $V_{sd}=0V$ では4 ケタを超す I_{sd} の on/off 比が得られており、この値は従来の GNR の結果を大きく上回り、次世代高効率トランジスタとして期待される。本成果は日本物理学会秋季大会などにおいて発表された。

- ② グラフェンナノメッシュ系:高純度アルミニウム基板の陽極酸化により自己組織形成されるナノ多孔質アルミナ膜をマスクとしてグラフェンをアルゴンガスで低ダメージェッチングすることで、低欠陥・低汚染で六角形のナノ細孔を蜂の巣アレイ状にグラフェンに形成した(図2(a))。この細孔エッジを高温熱処理することでzigzag型原子配列を形成し、これを水素終端することで室温強磁性を発現させた。今回この試料にホール測定パターンを形成し、その磁気抵抗の振る舞いを観察した。その結果、エッジに局在する偏極スピンに起因する可能性を持つ異常な磁気抵抗振動の発見に成功した(図2(b))。この結果は今後新規スピントロニクス素子の開発に繋がるもので、エネルギー・熱消費の少ないシステムの創成が期待できる。また、来年度松田教授らによる光物性測定により、新たな知見が得られることが大いに期待され
 - る。



図2:(a)多孔質アルミナ膜マスクで低ダメージ形成した GNM の AFM 像。挿入図: zigzag エ ッジ(黒丸)の原子配列模式図。(b) その水素終端試料での異常磁気抵抗振動。磁場はグラフェ ンに垂直。3 Tを超える高磁場での振動は(a)の細孔エッジに局在する偏極スピンによるもの と解釈される。本結果は Appl.Phys.Lett.100, 023104 (2012)に掲載された。
愛媛大学 大学院理工学研究科 環境機能科学専攻・中江 隆博

<u>目的</u>

グラフェンナノリボンのビルドアップ合成手法を確立し、デバイス性能評価を目指す. グ ラフェンナノリボン(GNR)は超低消費電力・高性能・極限の微細構造素子となる物質であ る. 炭素シートー層のグラフェンのナノ加工によってグラフェンナノリボンの作成・性能 評価が報告されているが、実用的デバイスとするには有機小分子モノマーを組み上げて精 緻な構造制御のもと量産化する技術の開発が不可欠である. GNR は有機半導体特有の柔軟 性とシリコン半導体を凌駕する半導体特性を示すことが期待され、超低電圧駆動・超低消 費電力を両立した素子への応用が可能となる.

実験方法

愛媛大学グループが有機分子パーツの化学合成を行った.合成した有機分子を用いて,愛 媛大学グループにて熱分析,塗布膜の熱重合の検討を行う.京都大学グループにて,電気 化学重合,高真空下における熱重合の検討を行う.作成した試料はラマン分光測定を行っ た.また,京都大学グループにて素子作成を行い,デバイス評価を実施した.

<u>実験結果</u>

1. ベンゾ[b]トリチオフェンの電気化学重合-熱変換によるネットワークポリマーの作成

導電性高分子は、軽くフレキシブル であり低コスト化が可能な有機デバ イスの基幹材料である.1次元性の導 電性高分子は素子として機能する際 にキャリアが分子間を移動する必要 があり素子特性の低下の一因となっ ている. 今回, C3 対称性のベンゾ[b] トリチオフェン(BTT 1)を用いること でネットワーク型高分子の作成を試 みた. Au(111) 基板ヘパルス電圧を印 加し、オリゴマー状の BTT を基板上 へ堆積させた.BTT オリゴマーを基板 上で高真空下 500°C で加熱を行うこ とで熱的な縮合反応を行った.熱変換 前後のラマン分光測定より BTT 分子 の構造を保持していることを支持す る結果を得た. 電解重合後, および熱 変換後のフィルムをガラス基板へ転 写し吸収スペクトルを測定した (Figure 1). 熱変換後は長波長領域に 吸収が拡大している.また四端子法測



Scheme 1. Preparation of 2D-network benzo[*b*]trithiophene polymer by electropolymerization with a combination of thermal conversion.





定により導電性が107倍向上した.以上の成果は論文発表1にまとめた.

2. AuCl 触媒を用いた分子内 2 ヶ所環化反応による縮環化合物の高効率合成

縮環芳香族化合物は、ペンタセンやルブレンの分子結晶の高い移動度、アルカリ金属を ドープしたピセンの超電導特性など有機エレクトロニクス材料として有用である. HOMO-LUMO レベルの摂動・固体状態での配列のチューニングを行うために、多様な縮 環化合物を合成する効果的な反応の開発が期待されている. 塩化金触媒を用いるハロゲン 転移環化反応に着目し、分子内2ヶ所の環化反応によるジベンゾ[*a*,*h*]アントラセン、およ びピセン類の合成を行った.

原料のアルケン末端に臭 素を有する化合物 2a では, 反応条件の最適化を行った ものジベンゾ[*a*,*h*]アントラ セン 3a の収率は最高で53% であった.末端にヨウ素を有 する化合物 2b を用いると反 応は定量的に進行し 3b を得 た.アルケン置換基の様式を 変えた原料 4 を用いた際に は環化反応の位置によりジ



ベンゾ[*a*,*h*]アントラセン型とピセン類の生成が考えられるが得られた生成物は高い選択性でピセン型を得た.以上の成果は論文発表2にまとめた.

成果発表

論文発表

- "Benzo[b]trithiophene network polymer prepared by electrochemical polymerization with a combination of thermal conversion" T. Nakae, S. Mizobuchi, M. Yano, T. Ukai, H. Sato, T. Shinmei, T. Inoue, T. Irifune, H. Sakaguchi *Chem. Lett. in press.*
- "Effective Synthesis of Diiodinated Picene and Dibenzo[a,h]anthracene by AuCl-Catalyzed Double Cyclization" T. Nakae, R. Ohnishi, Y. Kitahata, T. Soukawa, H. Sato, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi *Tetrahedron Lett. in press.*

学会発表(口頭発表)

- "ナノ炭素材料を指向した金属触媒を用いる多環芳香族分子の合成,"中江隆博,第27回若手化学 者のため道場(高知2011),高知,(2011.9).依頼講演.
- 2) 塩化金触媒を用いた分子内四点環化反応によるハロゲン化縮環化合物の高効率合成及び誘導体の物性大西竜二,北畑吉晴,中江隆博,佐藤久子,森重樹,奥島鉄雄,宇野英満,坂口浩司,第92回日本化学会春季年会 (2012.3),口頭A講演 2K3-09.
- 3) 塩化金(I)触媒を用いた多点環化反応による縮環芳香族の高収率合成 北畑吉晴, 大西竜二, 中江 隆博, 佐藤久子, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 第92回日本化学会春季年会 (2012.3), 口頭 A 講演 2K3-08.
- 4) 電解重合と熱変換を用いたベンゾ[b]トリチオフェンポリマーネットワークの作成 矢野真葵, 溝渕真吾, 鵜飼拓也, 中江隆博, 佐藤久子 坂口浩司, 第 92 回日本化学会春季年会 (2012.3), 口頭 A 講演 1J1-13.
- 5) 電気化学プログラム自己組織化の学理と応用 坂口浩司,中江隆博,分子ナノシステムの創発化学 第3回全体会議,別府 (2011.8).

北海道大学大学院工学研究院 辻 悦司

【目的】

シリコンや酸化チタンは広く利用されている半導体であり、特に最近では、太陽電池 に代表される光エネルギー変換材料としても注目されている.このような応用では、ナ ノレベルでの表面構造制御が重要であり、シリコンや酸化チタンでは簡便な電気化学的 手法により、表面の多孔質化が可能であるという利点がある.また、これら孔の微細化 により、新機能の発現も期待できる.しかしながら、その一方で、微細化が進むと反応 の解析や評価は困難になる.特に、孔径がナノメートルサイズへと小さくなるにつれて、 マクロサイズでは無視できていた、孔内に存在する溶媒分子由来の揺らぎの効果が無視 できなくなる.実際、ごく最近、ゆらぎの存在が無視できない微視的な電気化学反応に おいて、微視的なゆらぎの効果により、マクロな反応に比べてその反応が大きく促進さ れることが報告されている^[1].

多孔質シリコンも多孔質酸化チタンも共にフッ化物イオンを含む溶液中で基材を陽極酸化することで得られるものの、それらの孔壁表面は決定的に異なる性質を示す.多 孔質シリコンは Si-H 結合に由来する強い疎水性を示し、多孔質酸化チタンは Ti-O 結合 に由来する強い親水性を示す.これらの性質の違いは電気分解中においても微視的なス ケールで孔形成に影響すると考えられる.そこで、本研究では、ナノメートルサイズの 多孔質シリコン(疎水的)と多孔質酸化チタン(親水的)を電気化学的手法によって作 製する際に、溶媒と基材の親和性の違いにより、溶媒分子由来のゆらぎが異なると考え、 溶媒ゆらぎが孔形成に与える影響を明らかにすることを目的とした.

[1] V. García-Morales and K. Krischer, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010, 107, 4528-4532.

【実験方法】

比抵抗 0.01Ω cm の p-Si(100)単結晶を用い、47 wt%HF とアルコール溶媒からなる電 解液中で陽極酸化を行うことで多孔質シリコンを作製した.陽極酸化は 2 極式の電気化 学セルを用い、作用極に Si,対極に Pt を用いた.ここで、溶媒と基材の親和性が、多 孔質シリコンの形成にどのような影響を与えるかを明らかにするために、それぞれ炭素 鎖の異なるアルコール $C_nH_{2n-1}OH$ (n=1,2,3,4)を溶媒として用いた.

一方,多孔質酸化チタン皮膜の作製は,Ti板(純度 99.5%)を 0.25 wt%NH₄F と 1 vol%H₂O を含むジオール溶液中で、シリコンと同様に陽極酸化することで作製した. この多孔質酸化チタン皮膜の作製では、それぞれ炭素鎖の異なるエチレングリコール (HOCH₂CH₂OH)と 1,3-プロパンジオール(HOCH₂CH₂CH₂OH)を溶媒として用いた. その後、得られた皮膜は 450°C で 3 時間、大気中で焼成した.

これら試料の多孔度や、孔の深さ、表面構造を、走査型電子顕微鏡(SEM)などを用いることで評価した.

【実験結果・考察】

多孔質シリコンの形成においては、どのアルコールをフッ酸電解液の溶媒に用いても、 孔径約 30 nm の多孔質構造が形成していた.アルコールの種類は孔のサイズに強く影響 したとはいえない.各試料における多孔度に着目すると、溶媒として用いたアルコール の炭素鎖が長くなるに従い、多孔度が低下していることが明らかとなった.一方、各試 料における多孔質層の膜厚に着目すると、Table 1 に示すように、炭素鎖の増加により、 膜厚は増していることが分かった.このことは、炭素鎖が長い、つまり、より疎水性で ある溶媒を用いることで、膜の成長速度が増加していることを示唆している.

Table 1 多孔質シリコン形成時における各種アルコールをフッ酸電解液に用いた場合の膜厚. 電解は 70 mA/cm² で 300 秒行った.

電解液	膜 厚 (μ m)
メタノール	12.7
エタノール	12.9
2-プロパノール	13.9
t-ブチルアルコール	16.4

次に、多孔質酸化チタンについて検討した結果を示す. Fig.1 に 60 V 定電圧条件で作 製した TiO₂/Ti 試料の表面,および断面 SEM 画像を示す.エチレングリコール,1,3-プロパンジオール,どちらの溶媒中で作製した酸化チタン皮膜もナノチューブ状の構造 が形成していることが分かる.また、どちらも孔径は~60-70 nm である.しかし、その 孔間距離は、 炭素鎖の長い 1,3-プロパンジオール中で作製したものの方が長く、多孔 度が低いことが分かる.さらに、断面 SEM 像 (Fig.1(c,d)) より、後者のものの方が, 膜厚が薄く、このことは、より疎水性である炭素鎖が長い溶媒の方が膜の成長速度が遅 いことを意味している.



Fig.1 NH₄F, H₂O 含有(a,c)エチレングリコール,および(b,d)1,3-プロパンジオール中で 作製したナノチューブ TiO₂/Ti の表面,および断面 SEM 像.

以上,これらの結果より,表面が疎水性である多孔質シリコン形成では,炭素鎖の長い,つまりより疎水的な溶媒を用いた場合の方が膜の成長速度が速いのに対し,表面が 親水性である多孔質酸化チタン形成では,逆に成長速度が遅いことが分かる.一方,膜 の多孔度に注目すると,シリコン,酸化チタンともに,炭素鎖の長い溶媒中で作製した ものの方が低い多孔度を示している.これらは,溶媒の効果に由来すると考えられ,溶 媒と基材との親和性の違いにより,多孔質構造形成時に与える影響が異なると考えられ る.

バナジウム合金中の運動転位と照射欠陥の相互作用に関する研究

福井大学 附属国際原子力工学研究所 福元謙一

1.緒言原子炉には、寿命予測や劣化診断などが必要であり、理由としては、高経年化や廃止措置、 次世代原子炉の新材料開発や、診断技術開発などがある.従来の研究では、静的評価により照射組織 のような微視的パラメータと、材料の引張強度のような巨視的パラメータとの比較を行っているが、 必ずしも定量的によい相関性が得られていないのが現状である.

本研究では、動的な評価手法に TEM 内引張その場観察法を用いて、微視的欠陥であるボイド、バブルと転位の相互作用に着目し、転位運動に対するボイドの障害物強度因子を定量的に求めることを目的とした.また、イオン照射による適切な損傷組織を選択し、転位ループやボイドなどの運動転位に対する障害物因子を挙動解析から求め、硬化機構の定量解析手法について検討する.

2. 実験

2.1 試料作製 本実験での試料は、純バナジウムの圧延材(0.2mm シート)にしたものを用い、 11.5mm×2.5mmの形状に機械加工にて作製した後、1100℃×8時間の熱処理を施した.その後、試料 にヘリウムイオンを190keVの加速電圧にて、温度600℃、照射量0.2dpaの条件にて照射を行った. その後、照射材、および非照射材の2種類をH₂SO₄:メタノール混合液 =1:4の混合溶液を用い、 電解研磨法にて、電圧15Vの条件で、試料表面の研磨を行い、その後、テヌポールという薄片化装 置を使用し、試料の薄片化処理を行った.

2.2 観察手法・解析 観察手法としては、作製した試料を TEM 引張ホルダーに取りつけ、TEM 内で、引張試験を行いながら試料薄膜内の転位運動の動的その場観察を行い、ビデオ記録を行った. またビデオ記録の解析から転位に対する障害物強度因子の挙動解析を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 指数付け 純バナジウム試料の非照射材、およびヘリウムイオンを 600℃にて、0.2dpa 照 射した照射材において、転位運動のビデオ記録の撮影に成功した.実際に、照射材における TEM 観 察像(図 1)において、試料の引張方向などを確認するため、回折斑点像(図 2)と照らし合わせて指数 解析を行った.

3.2 すべり系の判断 どのすべり系で、転位運動が起きているかを判断するために、すべり方向 とすべり面の算出をシュミット因子を計算することで行った.シュミット因子の計算結果を考慮し、 図3のステレオ投影図にて、すべり方向、すべり面の検討を行なった.今回のすべり方向、すべり 面の決定については、シュミット因子の計算値の高いもので、且つ、すべり線の法線方向とすべり 面が近いもの、バーガースベクトルの方向などを考慮し、すべり方向 b=[111]、すべり面 n=(-1-12) にて、すべりが起きていると判断した.



Fig.1 TEM image

Fig.2 Diffraction pattern image



3.3 画像補正および障害物強度の算出 TEM により観察された運動転位とボイドとの反応を定量化するため、障害物間隔と張り出し角を調べ、障害物強度を算出した.TEM による観察像を解析する際、紙面と平行にする必要があるため、初めにステレオ投影図と TEM 観察像を照合させるために画像補正を行なった.画像補正は、TEM 観察像を回転させ、また紙面上と TEM 観察像を一致させるため、TEM の電子ビームの入射方向とすべりが考えられるすべり面の間の角度をθとし、(1)式にて、求められる値にて、補正した.

 $\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{z} \cdot \vec{n}}{|\vec{z}| \cdot |\vec{n}|} \right) \qquad z : \text{ incident direction of electron beam} \qquad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$ n : slip plane

今回は、入射方向 z=[001]、すべり面 n=[-1-12]であるので、これをもとに計算をすると、 θ =35° になる.またすべり線が水平方向になるように、すべり線の法線方向がすべり面に近い、7°で画像を回転させた.これらのデータを元に、TEM 観察像の回転、及び紙面補正を行い、障害物間隔と張り出し角を計測するために、図4、5のように転位線のみをトレースしたものを作成し、計測を行った.ちなみに、今回の場合のボイド径は、平均値で、約4nmであった.

次に、転位線に沿った障害物間隔 L_f 、障害物間隔の平均値 L_0 、転位の張り出し角 ϕ_c 、剛性率 μ およびバーガースベクトル b を用いて、(2)式からせん断力 $\Delta \tau_c$ を求めた.



 μ : rigidity coefficient, b: burgers vector, Φc : overhang angle of grain, L_0 : obstacle distance, L_f : obstacle distance along dislocation line

•••(2)

今回の場合、 μ =50GPa、b=2.71Å、L₀=89nm(平均値)、 ϕ_c =114°(平均値)を用いて、 $\Delta \tau$ c=37MPaになった.また障害物強度は、張り出し角度 ϕ_c より、 α =cos($\phi_c/2$)の式を用いて計算し、 それをヒストグラムにしたものを図6に示す.今回の障害物強度 α は、平均値で、 α =0.53と求められた.

4. 結言 今回、BCC 金属である純バナジウムにおいて、TEM 内引張その場観察法を用いて、He イオン照射により発生したボイドと転位運動の反応を観測することができた.また、本実験により得られたボイド周辺での、ピン止めされた転位挙動から計算した障害物強度は、平均値で、α=0.53 と求められた.

5. 謝辞 本研究は、京都大学エネルギー理工学研究所より、TEM 内引張ホルダーをお借りすることで、実現できた.ここに感謝の意を表し、謝辞を申し上げます.



Fig.4 Indexes of angle between stretched dislocation line





Fig.5 Indexes of distance between stretched dislocation line

研究代表者:西野信博

代表者所属:広島大学大学院工学研究院

背景と目的

Heliotron J では SMBI 実験において、通常のガスパフと比較して周辺電子密度とその勾配の顕 著な増加が観測され、閉じ込めエネルギーの増大などの成果が出ている。この SMBI の効果は局 所的なガス供給によるリサイクリングの減少が原因と思われるが、それを確認するための実験的 手法、シミュレーション技法が容易ではないと思われた。今回、最も複雑な部分のプラズマー中 性粒子の相互作用の部分ではなく、単純な中性ガスの噴出の部分のみをシミュレーションし、 SMBI のノズルをガスの局所供給という観点から計算で調べ、ガスの広がり方が最も少ないノズ ルを提案し、実験的にその効果を確認することを目的とした。

2. 計算手法

ノズルの中心軸を z 座標として円筒座標系を用い、ノズル境界には CP (特性点)を配置してノ ズル壁を再現した。この CP は流体モデルで面積のない界面を表す手法として当研究室で研究開 発している計算手法である。通常の界面以外にも衝撃波などの物性値がジャンプする界面も存在 するが、現状の CP は、物質の異なる界面に使用している。SMBI ノズルから流れるガスは、流 体モデルで近似できる圧力、温度範囲であるが、ほとんど真空中でのガス噴出ということを考慮 し、粘性項のないオイラー方程式を用いた。

 $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial \nabla_{x}}{\partial x} + \nabla_{x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial \nabla_{x}}{\partial x} = -\frac{\rho \nabla_{x}}{r}$

 $\frac{\partial \nabla_r}{\partial t} + \nabla_r \frac{\partial \nabla_r}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_s \frac{\partial \nabla_r}{\partial s} = 0$

 $\frac{\partial \mathbf{v}_{z}}{\partial t} + \mathbf{v}_{r} \frac{\partial \mathbf{v}_{z}}{\partial r} + \mathbf{v}_{z} \frac{\partial \mathbf{v}_{z}}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = 0$

$\frac{\partial p}{\partial t} + v_x \frac{\partial p}{\partial t} + \gamma p \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial p}{\partial z} + \gamma p \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{\gamma p v_x}{r}$

ここに、ρ, p、vr、vz、γはそれぞれ密度、圧力、半径方向速度、軸方向速度、比熱比である。 差分に関しては、衝撃波による振動抑制を考慮し、あえて移流項に1次風上差分法、非移流項に 2次の中央差分法を用いている。第1、4式の右辺を0とすると直交座標となる。

計算結果の例

使用したガスの初期条件を表1,2に示す。また、CPで示す境界ではガスは粘着条件としている。理想的なノズルの出口部分に、単管をつけた場合と単管の先端を広げた場合の準定常流れの出口付近の圧力の分布を図1、2に示す。尚、図中ノズルの曲線部は左端から4.52mm(0-904mesh)までで、単管はノズル端から6mm(904~2104mesh)である。バルブ全開からの0.06msの時間で

	流入流体(重水素)	初期流体(真空)
密度	1.625kg/m ³	1.604×10^{-6} kg/m ³
圧力	10atm	1Pa
温度 300K		300K
速度	0m/s	0m/s
比熱比	1.41	1.41

表1 高圧側と低圧側の流体の初期値



メッシュ数	500×16000
格子間幅	2.5 × 10 [^] -2mm
クーラン数	0.3







図1と2を比較して、ガスの広がり方に大きな変化は見られなかった。バルブを開けた時に生じる衝撃波の形状にも影響は見られなかった。従って、ノズルの出口付近の形状はガスの広がりにあまり影響はなさそうである。次に、シート状 SMBIを模擬するため、円筒座標系と直交座標系で比較を行った。バルブ全開からの0.06msの時刻での計算結果を図3と図4に示す。



図4直交座標での計算結果

図3と図4を比較すると直交座標での結果の方がノズルからのガスの広がりが大きく、速度が 速い。この差は、円筒座標での式の右辺の効果でr方向の広がりが異なったこともあるが、恐ら く、紙面垂直方向でのソース項(高圧側の存在)の有無が最も大きい原因であろうと考えられる。

4. 今後の課題

より高次精度の移流法である CIP 法などを使用し、計算精度の向上を見込こんでいる。半面、 計算速度やメモリの制限で、計算領域の確保が問題となる。また、ノズルの壁面の条件を非粘着 として計算するなど境界条件を変えてどの程度ガスの広がりが変わるかを今後検討したい。

また、シート状 SMBI のシミュレーションでは3次元化を早急に実現したい。

宮崎大学工学部 加来昌典

はじめに

高強度フェムト秒レーザーは、チタンサファイアレーザーに代表されるように固体レーザーを中心として発展しており、その発振波長域は近赤外から可視領域に限定されている.一方、紫外から真空紫外域の波長域においては、直接レーザー発振可能なフェムト秒レーザーは存在しない.したがって、そのような短波長領域においては非線形な波長変換が利用されるが、波長域が200 nm以下の真空紫外域になると非線形媒質として低密度な気体媒質しか利用できないため変換効率が10⁻⁶程度と非常に低く、得られるパルスエネルギーは nJ 程度である.

本研究では、高調波発生によってフェムト秒パルスの真空紫外シード光を発生させ、それを真空紫外 域の数少ない利得媒質である希ガスエキシマを用いて増幅することで、波長 126 nm の高強度な真空紫 外フェムト秒パルスを得ることを目的としている.高強度なフェムト秒真空紫外光パルスを用いると、 その大きな光子エネルギーによって、可視・赤外域の光では不可能な低温での材料合成や表面処理等が 可能になり、次世代の高付加価値な光プロセス技術の開発が期待できる.

実験方法

高調波の増幅実験に用いた装置の外観写真を図 1(a),および概略図を(b)に示す.励起レーザーである チタンサファイアレーザーから出力された光パルスは、ビームスプリッター(BS)によって2つのパル

スに分けられる.一方のパルスはキセノンガスを1kPa 封入したシードパルス発生部内にレンズを用いて集光 照射し, 第7次高調波発生により波長 126 nm のフェ ムト秒のシードパルスを発生させた。もう一方のパル スはアルゴンを最大1MPa 封入したアルゴンエキシマ (Ar₂*) 増幅器 (Ar₂* AMP) 内に集光照射し, アルゴ ンを光電界電離することで波長 126 nm における増幅 媒質である Ar₂*を生成した.発生した高調波は MgF₂ レンズによって、Ar₂*増幅器の利得領域へと集光照射 され増幅される.この時にシードパルスとAr₂*の利得 との時間的オーバーラップは、励起光に光学的な遅延 を与えて調整した. 増幅された真空紫外フェムト秒パ ルスはダイクロイックミラーによって反射させ、真空 紫外用分光器へと導いた.分光器で分光された真空紫 外パルスはマルチチャネルプレート (MCP) によっ て時間積分スペクトルとして測定した.





実験結果・考察

図2の太線は、Ar₂*増幅器にアルゴンガスを1MPa 封入し、励起レーザーを集光照射した際に得られ る真空紫外スペクトルである.中心波長126 nm、半値幅 6.3 nm の典型的な Ar₂*の蛍光スペクトルが観 測された. また Ar₂*の波長 126 nm における発光強度は,ガス圧の2乗に比例して増加しており,これ は Ar₂*の生成過程が、三体再結合が支配的であることを示唆している.また図2の細線は、シードパル ス発生部に励起レーザーを集光照射した際に得られる第7次高調波のスペクトルを示している. Ar₃*発 光のピークとシード光のピーク波長は一致しており、スペクトル幅も Ar2*の 6.3 nm と比較して、1.8 nm と十分に小さいことがわかる.

図3にAr₅*発光の時間分解波形を示す.時間0は励起レーザーの照射時間を示しており,発光のピー クは 17 ns 後に観測された. また発光の時間幅は 28 ns であった. Ar₂*の利得時間も図 3 に示す時間分解 波形と同様であると考えられることから、Ar,*増幅器とシードパルス発生部の励起レーザーパルスの相 対的な遅延時間が17 ns になるように光路長を調整し増幅実験を行った.



図2アルゴンエキシマとシードパルスのスペクトル

図4にAr2*増幅器への励起レーザー照射の有無によるシードパルスのスペクトルの比較を示す.Ar2* によってシードパルスは増幅され、約2.4倍の発光強度の増加が観測された.スペクトル幅は、増幅前 とほぼ一定の 1.6 nm であった. この時の利得長積 gl を見積もると, gl = 0.87 であった. Ar₂*増幅器の 励起レーザーのレイリー長は1 cm 程度であることから、利得長も同程度だと考えられる.利得を増加 させることは困難であることから、今後、さらに高い増幅率を得るためには、中空ファイバーを利用し

た利得長の長尺化が有効である. 中空ファイバー内に励 起レーザーを集光照射することで,高い集光強度を維持 したまま中空ファイバー内を伝播させることが可能で ある.またシードパルスも中空ファイバーによってガイ ディングすることで,利得領域とシードパルスの空間的 なオーバーラップも改善されることが期待できる. 今回 の実験で得られた利得を維持し、中空ファイバーを用い て励起長を10 cm 程度まで長尺化することができれば、 5,000 倍以上の増幅が可能なことからµJ オーダーのパル スエネルギーも期待できる.



まとめ

赤外レーザーの第7次高調波である波長126 nmの真空紫外フェムト秒パルスをAr2*増幅器を用いて 増幅した結果,約2.4倍の光増幅を観測した.また、このときの利得長積は0.87と見積もられた.今後、 さらに高い増幅率を得るためには中空ファイバーを用いた利得長の長尺化が必要である.

キャリアドーピングしたカーボンナノチューブにおける励起子位相緩和の微視的機構の解明

筑波大学数理物質科学研究科 小鍋哲

背景

カーボンナノチューブはその擬一次元構造に基づき,特異な光物性を示すことが知られている.特に 光励起されたキャリア間に働く強いクーロン相互作用のため,非常に大きな束縛エネルギーを持つ電子 -正孔束縛状態,即ち励起子,が生成される(Ando J. Phys. Soc. Jpn. 66 1066 (1997)).その値は500meV に達するため,カーボンナノチューブの光学応答は室温においても励起子が支配的となる.近年,ドー プしたカーボンナノチューブにおいて,励起子のみならず,励起子と荷電キャリアとの束縛状態である 荷電励起子も発見された(Matsunaga et al. Phys. Rev. Lett. 106 037404 (2011)).このような低次元 物質特有の新たな多体励起状態は,次世代光エネルギーデバイスやスピントロニクスデバイスへの応用 が期待され,現在精力的に研究が行われている.しかしながら,デバイス応用においては,励起子や荷 電励起子など励起状態の同定のみならず,それら励起状態の動的側面を明らかにすることが重要である. そこで本研究では,ドープしたキャリアと励起子の相互作用による励起子ダイナミクスについて理論的 研究を行った.

方法

励起子と電子の弾性散乱による励起子位相緩和率(線幅)を強束縛近似により計算した.励起子状態は Bethe-Salpeter方程式を解くことにより得られる.位相緩和率はFermiの黄金律に基づき計算した.また,計算結果と発光スペクトル測定の結果と比較を行った.

結果と考察

図1に直径が異なるカーボンナノチューブのスペクトル線幅のキャリア密度依存性を低温(50K)と高 温(300K)の場合でプロットした.高温下ではキャリア密度の増加に伴い線幅が増加しているが,低温下 では高温の場合と比べ線幅とその増加率が非常に小さいことがわかる.低温の場合をより詳細に見てみ ると、キャリアの密度に対し非線形な振る舞いをしていることがわかる(図1の挿図).一般に、キャリ

アドープした半導体における位相緩和で は,励起子-キャリア弾性散乱が主要なプ ロセスであることが知られており,低温に なるほどその効果は大きくなる.従って, ここで得られたカーボンナノチューブに おける励起子-キャリア弾性散乱による位 相緩和は通常の半導体の場合と全く異な



ることがわかる.以下に示すように、この特異な振る舞いは励起子のエネルギーバンド構造から理解で きる. 図2はカーボンナノチューブの励起子エネルギーバンド(singlet:光学許容, triplet:光学禁制)である.図から明らかなように、光学許容なスピン一重項励起子のバンド構造は放物型では無く、長波長において傾きが急峻になっている.これはカーボンナノチューブでは、電子-正孔間の交換相互作用が非常に大きいため、励起子バンドに対数補正がつくためである.ところで、励起子-キャリア散乱ではそ

の散乱プロセスにおいてエネルギーと運動量を保存する必要がある.しか し、図2のような特異なバンド構造を有すると散乱の際に保存則を満たす ことが困難になり、散乱プロセスが抑制されることになる.この効果は低 温になるほど顕著になるため、励起子-キャリア弾性散乱は低温ほど抑制 されると同時に、キャリア密度に対し非線形な振る舞いを示す.一方で、 光学禁制なスピン三重項励起子は通常の放物型得エネルギーバンド構造 を持つため、励起子-キャリア散乱による線幅は通常の半導体と同様な振 る舞いを示す(図3).



以上の一重項励起子についての計算結果は松田一成教授(研究協力者)のグループによる発光スペクトル測定の結果と非常に良い一致を示している.

まとめ

本研究では、カーボンナノチューブにおける励起子とキャリアの弾性散乱による励起子位相緩和について理論的な考察を行った。カーボンナノチューブの励起子バンド構造の特異性により、この散乱プロセスが強く抑制され位相緩和率が非常に小さくなるとともに、キャリア密度に対し非線形な振る舞いをすることがわかった。以上の結果は、これまで知られているキャリアドープした半導体の場合と大きく異なり、擬一次元構造をもつカーボンナノチューブ特有のものであり、クーロン相互作用の効果が最も顕著に現れた現象の一つであると言える。このように、カーボンナノチューブの光励起状態はその静的性質のみならず、動的性質も通常の半導体とは大きく異なる。従って、カーボンナノチューブを用いた次世代光エネルギーデバイス応用においては、今後も基礎物理的立場からその物性を詳細に調べる必要があると考えられる。

発表

<u>論文発表</u>

"Suppression of Exciton-Electron Scattering in Doped Single-Walled Carbon Nanotubes" S. Konabe, K. Matsuda, and S. Okada Physical Review Letter誌へ投稿中.

学会発表

"Suppression of Exciton-Electron Scattering in Doped Single-Walled Carbon Nanotubes" 小鍋哲,松田一成,岡田晋 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会総合シンポジウム (口頭発表).

核融合科学研究所 加藤太治

1. 研究目的

核融合炉の先進ブランケットシステムの一つとして開発が進められている Li/V 合金ブ ランケットシステムでは、冷媒を兼ねる液体 Li の圧力損失を抑制するために配管内壁を電 気絶縁するためのセラミックコーティングが必要になる. このコーティング材料として現 在注目されているのが Er2O3 酸化膜である. また、稠密な Er2O3 膜は水素透過を抑制する 効果があることも最近分かってきた. 本研究は、コーティング膜の核融合炉での健全性を 評価するために、核融合中性子照射によってコーティング膜が被るダメージをミクロスコ ピックなレベルで明らかにすることを目的として行った.

2. 研究方法

核融合中性子照射が Er2O3の結晶性に与えるダメ ージを模擬するためにイオンビーム照射を用いた実 験が行われている. C型希土類酸化物の Er₂O₃では Erは3価の陽イオンとして結晶中に存在する. 図 1に、第一原理分子動力学計算で得られた Er2O3の 結晶構造を示す.異なる対称性に属する2種類のカ チオンサイトがあることが分かる. Er³⁺イオンの最 外殻電子配置は 4f¹¹であり, C₂カチオンサイトの Er³⁺は、4f¹¹多重項間の強制電気双極子遷移が赤外 から可視域にあることが知られている (図 2). この 光学遷移による発光スペクトルは、発光体である Er³⁺イオンが置かれたカチオンサイト周囲の状態 (結晶場)が変化すれば影響を受ける.したがって、 イオンビーム照射に伴って誘起されるセラミックス 試料からの蛍光スペクトルを分析することによって, 試料中の Er³⁺イオンの状態, すなわち試料のカチオ ンサイト周辺の結晶性の変化の様子を理解できる.

3. 結果と考察

Er₂O₃粉末の焼結体試料に 33 keVのAr+イオンビ ームを照射して 640-690 nm の波長領域で測定され た蛍光スペクトルを図 3 に示す.図には、 $4F_{9/2}$ – $4I_{15/2}$ (図 2 参照)の遷移波長の計算値を点線で示し てある.測定されたシュタルク成分のピークと計算 された遷移波長がよく一致していることから、この 発光スペクトルが、結晶中の C_2 カチオンサイトの **Er**³⁺からのものと同定できる.各シュタルク成分は ローレンツ型の形状を示すことがフィッティングで 確かめられた.フィッティングによって得られた半 値幅はおよそ 10¹² Hz であった.共鳴広がりの幅を 理論的に見積もり,実験のスペクトル幅と比較した. その結果,見積もった共鳴広がりの幅は実験で観測 される幅の1%程度でしかないという結果になった.



図 4(a)-(c)に、同じ照射エネルギーでイオンビームの照射量が増加した場合の蛍光スペクトルの強度の変化の様子を示す.イオン照射量の増加とともに、640-690 nm にみられる結晶中の Er³⁺からの発光バンドの強度が相対的に弱くなっていることが分かる.

(a)-(b)-(c)でイオン照射量の増加は 10²¹/m² 程度と考えられる.この場合, SRIM コードを 使って見積もった損傷量はおよそ 100 dpa であった.よって,照射部で結晶構造が大きく 乱されていることが予想され,結晶中の Er³⁺からの発光バンド強度の減少と関係している ことは明らかである.

一方,短波長側に見られる2つの発光バンドの強度には照射量が増加しても変化がほとんど見られない.図4(d)は,Er金属板に同様のイオンビーム照射を行った場合の発光スペクトルであるが,興味深いことに,このスペクトルにも短波長側の2つの発光バンドが確認される.照射部では,損傷に伴い組成の改質が起こっている可能性もある.例えば,照射部表面に金属の微結晶が析出した結果,Er金属板の場合と相似な発光スペクトルが得られたとも考えられる.今後,分子動力学などを用いたスパッタリングの計算や照射試料の表面分析などによってより詳しいことが明らかになると期待している.

- 4. 関連する成果発表
- <u>D. Kato</u>, et al.

"Ion-beam induced visible luminescence of Er2O3"

Plasma Conference 2011, (Nov. 22-25, 2011, Kanazawa, Japan) 24P050-P (poster) D. Kato, et al.

"Ion-beam induced luminescence of Er2O3"

21st International Toki Conference on Advanced Physics in Plasma and Fusion Research, (Nov. 28 - Dec. 1, 2011, Ceratopia Toki, Toki, Japan) P2-3 (poster)

• <u>D. Kato</u>, et al.

"Ion-beam induced luminescence and damage of $\mathrm{Er}_2\mathrm{O}_3$ "

Plasma and Fusion Research: Regular Article, submitted.





図 4(a-c) Ar+イオン (33 keV, 10μA) 照 射量に対する Er₂O₃ 焼結試料からの可視 域発光スペクトルの変化.(d)Er 金属ディ スクに照射(50μA)した結果.640-690nm の発光バンドは酸化物結晶中の Er³⁺イオ ンによる発光.一方,短波長側にみられる 発光バンド(未同定)は金属標的の場合に も観測される.

トーラスプラズマにおける電子サイクロトロン波放射の トロイダル2点間相関計測

核融合科学研究所 吉村泰夫

研究の目的

京都大学エネルギー理工学研究所のHeliotron J装置に核融合科学研究所のCompact Helical System (CHS) 装置で用いられていた電子サイクロトロン波放射 (ECE) 測定 器 (ラジオメータ)を移設し、Heliotron J装置既設のラジオメータとの同時計測の ための準備を行っている.二台のラジオメータはほぼ同じ周波数帯を計測する仕様に なっており、二台をトロイダル方向またはポロイダル方向に離れた位置を測定するよ う配置することにより、それぞれで測定された電子温度の時間変化に現れる揺動の位 相差や相関などから揺動の空間構造を知ることが出来る.さらに二台をそれぞれ磁気 島のX点と0点が計測出来るよう配置すれば、磁気島を通した熱拡散について磁場配位 を変えることなく詳細に調べることが出来る.

2. これまでの経緯

Heliotron J装置既設のラジオメータシステムは、Heliotron J装置からECE信号を 伝送するための導波管伝送路、Heliotron Jの加熱装置である70GHzジャイロトロンの 発振周波数帯の高強度信号を減衰させるためのノッチフィルター、ローカル発振器と ミキサーを用いた差周波数(IF)発生部、差周波信号を周波数帯域毎に分離し増幅す るフィルターバンク、信号を増幅するアンプ、ディテクタなどからなる.Heliotron J 装置の#11.5ポートからのECE信号を測定している.

H22年度までに、CHSラジオメータの新たな測定位置を#7.5ポートとして決定し、受信アンテナ、導波管伝送路を設置した.これにより異なるトロイダル位置におけるECE信号受信・電子温度分布計測が可能となった.既設・新設それぞれのラジオメータの測定配位を図1および図2に示す.



図 1 #11.5ポートで計測を行う Heliotron J既設のラジオメータ

3. 平成23年度の成果

二台のラジオメータを用いた、トーラスプラズマのトロイダル方向二点における ECE同時計測の準備として、二台のラジオメータからの出力信号の比較検討を行った. そのため、#7.5ポートで受診したECE信号をCHSラジオメータのフロントエンド部に入 力し、そのIF出力をH-Jラジオメータのバックエンド部に入力した場合の放電#46644 と、IF出力をCHSラジオメータのバックエンド部に入力した放電#46649のデータを比 較した. すなわち、それぞれのラジオメータのバックエンド部での信号処理結果の比 較を行った. ここでフロントエンド部とは、プラズマから放射されるECE信号に対し

図2 #7.5ポートで計測を開始した CHSラジオメータ

てローカル信号でミキサーをかけそのIF信号を取り出す部分であり、CHSラジオメー タの場合ローカル信号の周波数は90 GHzである.またバックエンド部とは、20GHz程 度以下となったIF信号を測定周波数ごとにフィルターした後ディテクタで電圧信号 に変換し、アンプして出力する部分である.ここでは比較する測定周波数として 78.5GHzを用いた.放電波形と78.5GHz ECE計測データの一例を図3に示す.図3上段は 電子密度の、中段はプラズマ蓄積エネルギーの、下段は78.5GHz ECE信号の時間変化 である.測定対象としたプラズマの磁場配位はHeliotron Jの標準配位(5:2配位 HV-69, TA-57, TB-63, AV-35, IV-59) で、直線部磁気軸での磁場強度は0.98Tである.プラ



図 3 H-J ラジオメータのバックエンド部 を用いて計測した場合(#46644)と CHS ラ ジオメータのバックエンド部を用いて計 測した場合(#46649)それぞれにおける放 電波形

ズマは、1kWの2.45GHzマグネトロン出 力による予備電離に続いて、#46644で は217ミリ秒から270ミリ秒まで、 #46649では212ミリ秒から270ミリ秒ま での間で入射された中性粒子ビーム入 射加熱装置(NBI)で生成・維持されて いる. ECEは第三次高調波計測であるた め、マグネトロン入射により生成され た非熱的高エネルギー電子による放射 をバルクプラズマの立ち上がり以前か ら受信しており、密度の上昇により非 熱的電子が減少するのに伴い信号強度 が減少している. #46644と#46649の放 電には再現性の問題があり単純な比較 は出来ないが、CHSラジオメータのバッ クエンド部を用いた#46649のECEデー タには大きなノイズが乗っていること が分かる.フィルターでノイズが乗る 可能性は低いことから、ノイズはアン プに起因すると考えられる. 今後のECE データ同時計測とそれによる揺動の二 点相関などの研究のためにはノイズ対 策が必要であり、CHSラジオメータのバ ックエンド部で用いているアンプの低 ノイズ化を検討している.当面はH-J ラジオメータのバックエンド部を用い たECE2点計測を行う.

固相分子のレーザーアブレーションによるフラグメントイオン生成と 高効率水素化反応の実現

(独)理化学研究所·小林 徹

【研究の概要】

大量の水素を可逆的に吸収および放出できる水素吸蔵物質は,充電池や燃料電池等ゼロ エミッションエネルギーシステム構築に不可欠な機器への応用がなされているが,より性 能の優れた新しい水素吸蔵物質の創製が望まれている.

本共同研究では、その水素貯蔵性に注目される窒化ホウ素(BN)を試料として、ナノ秒 (nsLA)およびフェムト秒レーザーアブレーション(fsLA)によって生成するクラスターイオ ンの水素化反応に着目した.生成クラスターイオン種の質量分析から、個々のサイズのク ラスターイオンに対して、その水素化反応性を明らかにするとともに、反応機構に関する 知見を得ることに成功した*.

【実験手法】

ナノ秒 Nd:YAG レーザーの3倍波(パルス幅 4ns,波長 355nm)とフェムト秒 Ti:サフ ァイアレーザーの2倍波(パルス幅 200fs,波長 400nm)によって,試料基板をレーザー アブレーションした.生成する正イオン種の分析は,飛行時間型質量分析装置(TOF-MS) を用いて行なった.装置の詳細については,文献*を参照されたい.

【実験結果】

異なる2つのレーザー強度(0.28, 0.45 J/cm²)における fsLA により生成するイオン種の TOF スペクトルを、図1に示す. どちらの強度においても、B(BN)_n+が主生成物であるこ とが分かる.ホウ素の同位元素は¹⁰B^{:11}B=0.199^{:0.801}の比率で存在するため、クラスター イオンの信号は、いくつかのピーク群として現れる.例えば B(BN)+の場合、原理的には3 本のピーク(m/e=34,35,36)からなると予想されるが、実際には5本のピークが TOF スペク トルに現れている.余分な2本(m/e=37,38)は、それぞれ1水素化物イオン¹¹B(¹¹BN)H+お

よび2水素化物イオン ¹¹B(¹¹BN)H₂+によるものと 帰属され,図2に示す最小二乗解析によって,水素 化物の割合を求める事ができた.







図2 B(BN)+, B(BN)H+, B(BN)H₂+ の信 号強度について,最小二乗法による観測 結果の再現.

各々のサイズのクラスターイオン B(BN)_n+(n=1-6)について,水素化反応性を解析した結 果を図3に示す.アブレーションレーザー強度の増加に伴い1水素化物の比率が減少(1.27 →1.17)するとともに、2水素化物の比率が増大(3.07→3.15)することがわかる. B(BN)_nお よび B(BN)_n+の電子構造に関する考察から、1水素化物の反応前駆体は B(BN)_nであり、 2水素化物の場合は B(BN)_n+であるとして、レーザー強度増加に伴う2水素化物生成比率 の増大を説明することができる.なお水素原子の供給元が表面吸着分子種であることは、 基板同一箇所の複数回アブレーションによって生成量が減少することから確認出来た.

一方 nsLA においては、fsLA の場合に比べて2つの点でクラスター生成の様相が大きく 異なることが判明した. 第1に、フレッシュな表面のアブレーション(図4(a))ではクラス ター生成がほとんど見られず、複数回アブレーションした場合にクラスター生成が観測さ れた. nsLA の場合, fsLA に比べてレーザーエネルギーが 100 倍以上大きいため, 誘起さ れるレーザープラズマの温度が高く原子・イオンのクラスター生成は難しい. しかし一度 アブレーションされた基板表面にはクレーターが生じるため、2回目以降のアブレーショ ンでは基板表面に垂直方向へそろってプラズマが吹き出し(立体効果),その結果原子・イ オンの凝集が可能となったと考えられる.アブレーション回数が増える毎にクラスター生 成が顕著となっているのは、クレーターがより深くなって立体効果が増大していることを 示している. 第2に, 図4(c)の拡大図に示されるように nsLA においては, ほぼすべての m/e に対してイオン信号が観測されていることである。TOF スペクトルに水素イオン(H+) が観測されていないことから、観測されたイオン信号は水素化物によるものではなく、多 種のクラスターによるものと考えられる.言い換えるなら,水素化反応に関する明確な知 見はnsLAによる実験からは得られなかった.

fsLA と nsLA による実験結果の比較から、fsLA による表面吸着分子種の効率良い H+生 成が、クラスターの水素化反応性研究に重要な役割を果たしている事が明らかとなった.

本研究成果をもとに、試料基板の組成制御等の条件最適化によって、fsLA による高効率 クラスター生成および水素化反応実現を目指す.



* T. Kobayashi and Y. Matsuo, J. Chem. Phys. 135, 204504 (2011).

-6

-5 unit

> -3 (c)

-2

(b)

(a)

arb. -4

intensity /

Signal -1 10.11B

C,



5 6

B(BN)

最小二乗解析によって得られた B(BN)_n+, 図 3 B(BN)_nH+, および B(BN)_nH₂+ の存在比率. (a) $I = 0.25 \text{ J/cm}^2$ (b) $I = 0.45 \text{ J/cm}^2$.



核融合科学研究所 ヘリカル研究部 高温プラズマ物理研究系 田中謙治

本研究はゼロミッションエネルギ 一源のための高温磁場閉じ込めプラ ズマに関する研究である。本研究では 高温プラズマの乱流閉じ込めについ ての研究に取り組んでいる。本研究は 計測手法の開発と理論解析手法の確 立の二つのアプローチよりなる。本研 究では高温プラズマが生成可能な京 都大学エネルギー理工学研究所の Heliotron-J 装置での研究を行うこと

にした。

計測手法の開発では磁場閉じ込め高温プラズマの電子密度分布と乱流揺動を計測するための波長 337µm 遠赤外線 HCN レーザー干渉計/散乱計の開発に着手 した。本年度は計測システムの概念設計と HCN レー ザーの開発に着手した。

図1にHCNレーザー干渉計/散乱計の計測システムの概念図を示す。プラズマ下半分6チャンネルのビー

ムで計測することにより密度分布の空間構造を計測する。干渉計では計測量はビーム軸に沿った線積分値となるので磁気面平均値の密度を求めるためにはアーベル変換が必要になる。ただし、図1に示すように磁気面の形状は極めて複雑であるため、解析的なアーベル変換は適用不可能であり、数値的なアーベル変換の手法を適用する必要がある。

図1のシステムでは同時にプラズマ中心を通過する計測コードを用いてブラッグ散乱よりプラズマ中の乱流揺動を計測する。現在の設計では散乱計測による乱流の計測範囲は表1のようになる。表1の波数領域では電子温度勾配不安定性(Electron Temperature Gradient mode; ETG)が計測対象となる。 ETG 波長が電子のラーモア半径の50倍程度では乱流駆動による電子の熱輸送を担っていることが理論的に示唆されている。ただし、信号強度が極めて小さいことが予想され、有意な信号を得るには揺動計測時には全てのレーザーパワーを中心コードに振り分ける必要があるかもしれない。

一方、イオンの熱輸送、粒子輸送、不純物輸送、トロイダル自発回転はイオン温度勾配不安定性(Ion Temperature Gradient Mode;ITG)または捕捉電子不安定性(Trapped Electron Mode;TEM)が輸送を担っていると理論的に考えられている。これらの揺動は ETG に比べて 40 倍程度波長が長く、図1の光学系では散乱角度が小さくなり空間分解能を得ることができない。しかし、ETG に比べて信号強度は大きいことが予想され干渉計を用いて信号を取得できる可能性がある。

これら、微視的乱流揺動の同定には計測結果と理論計算結果を比較する必要がある。そのためにはジャイロ運動論によるシミュレーションを行い、電子密度、電子温度、イオン温度およびそれらの勾配、 電子イオン間の衝突周波数、β値を入力し ITG/TEM/ETG が安定領域にあるか、不安定領域にあるか



図1 Heliotron-Jの干渉計/散乱計概念図

1e=0.3keV, Bt=1.201, Zeff=1	0	(茶ノ	フム	~
-----------------------------	---	-----	----	---

	ch1	ch2	ch3
散乱角度(deg)	11.77	22.62	32.01
ch	1	2	3
測定波長(cm)	0.16	0.09	0.06
散乱体積長(cm)	15.52	8.00	5.58
kps	4.97	9.50	13.35
kpe	0.12	0.22	0.31

表1 乱流の計測範囲

明らかにする必要がある。これは、次式のボルツマン方程式で

$$\frac{dF_a}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{x} \cdot \nabla + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}}\right) F_a(\vec{x}, \vec{v}, t) = C_a(F_a)$$
(1)

 $Fa = F_{M} + \delta f,$ $F_{M}; \text{Oth components (neoclassica contribution)}$ $\delta f = f e^{j(kx - \omega t)}; \text{Fluctuation component}$

微小成分&f による揺動が時間的に成長するか、減衰するかで判断する。この計算は GS2 というシミュ レーションコードを用いて核融合科学研究所ですでに行われており、これを Heliotron-J に今後適用す ることを予定している。図2は核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(Large Helical Device; LHD)に おける電子密度、電子温度、イオン温度の計測例である。この分布データを対象に微視的乱流揺動の線 形成長率と実周波数を計算すると図3のような計算が得られる。波数の低い領域ではイオンの反磁性方 向に進行する ITG が不安定であり、波数の高い領域では電子の反磁性方向に進行する ETG が不安定と なる。図3の結果は磁場配位、および密度、温度分布が異なる Heliotron-J では異なるスペクトル形状 を持つ可能性がある。しかし、低い波数領域と高い波数領域で異なる乱流が存在するのは共通な現象と 考えられ、低い波数領域は干渉計測で、高い波数領域は散乱計測で計測することにより幅広い範囲での 乱流計測が可能になり、乱流駆動による熱、粒子、運動量の輸送の全体像を明らかにすることができる。



図3 LHD における電子密度、電子温度、イオン温度の空間分布計測例



図3 図2の分布における(a)線形成長率(b)実周波数の波数スペクトル

核融合科学研究所・大舘 暁

目的

プラズマは数百万度を超えるような高エネルギー(高温)粒子の集合体である。電磁的な性 質を有する流体(電磁流体)であり、電場や磁場によって外部制御可能である一方、構成粒 子相互の電磁力による自己組織化といった性質を本質的に有する高エネルギー物質である。 このプラズマの振る舞いを理解し効率良く制御し活用することで、エネルギー問題・環境 問題解決のための基幹的なゼロエミッションエネルギー源や媒体への応用が期待できる。 そこで本研究では高温プラズマの振る舞いを理解するために、三次元プラズマの可視化(イ メージング)に関して、実験で得られ視線の数や配置が限定的な線積分情報から適切に局所 的な情報を得るためのコンピューター断層撮影法(CT 法)の開発を目的としている。より具 体的には、これまで軸対称トーラスプラズマにおいて実施されてきた CT 法を非軸対称な 三次元トーラスプラズマに拡張、または新規に提案することでより広範囲な適用性に優れ た CT 法の確立を目指すものである。

研究手法

本研究は京都大学エネルギー理工学研究所のヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置で生成される三次元高温プラズマを計測・解析対象とし、その振る舞いを可視化する手法の開発を行った。プラズマの振る舞いは電子の制動放射による真空紫外線領域から軟 X線領域の電磁波の放射分布(ここでの CT は医療用として一般的な吸収分布ではなく放射分布が測定量となる)より判断でき、その波長領域の光子を多チャンネル半導体(Si)一次元アレイにより検出し、得られた線積分量をより適切に局所的な値へと逆変換する CT 法を三次元プラズマに対して開発した。実験解析に用いる際には既存軟 X線検出器配置を正確に考慮した。一方、今後の検出器配置を最適化する際には現実的な幾つかの圧力分布を仮定し制動放射を算出、利用した。本報告書では視線配置最適化のための CT 法の開発・適用に関し述べる。

研究結果

本研究では、今後どのような配置で一次元ダイオードアレイを設置すれば複雑な形状を有 する三次元プラズマで局所的な放射分布が再構成できるか、すなわち可視化できるかを検 討した。あるポロイダル断面におけるプラズマの放射強度分布を可視化対象とした。また、 本結果を直接、実験における機器(視線)配置の参考とするために観測ポート位置、数など 現実的な条件下で検討した。下記に CT 法に関して簡単に述べる。CT 法では放射強度分布 を画像と考え、ポロイダル断面を k 個からなる画素(ピクセル)に等分割する。検出器にある ディテクター部(視線数)が m 個ある際には m 番目の視線が通過する k 番目のピクセルでの 放射強度の視線に沿った総和が検出器信号として得られる。すなわち、m 個の連立方程式 により k 個の未知数を求めることになるが、多くの場合、検出器設置位置が限られること や、空間分解能確保のためピクセル数は多くなりがちで m < k となり、解不定の線形方程 式となる。このような悪条件化のデータを再構成するには正則化が必要となり、一般に、 級数展開する手法とペナルティ関数を用いた手法が挙げられるが、前者は複雑な幾何学形 状をもつ三次元プラズマへの適用は困難であり、本研究では後者を用いた。また、ペナル ティ関数を用いた後者も(1)Tikhonov-Phillips 正則化法、(2)最大エントロピー法、(3)最小 Fisher 情報量法が挙げられるが、本研究ではそれら手法をそれぞれ検討した結果、 (1)Tikhonov-Phillips 正則化法が本研究に対しては最も適していることがわかった。 Tikhonov-phillips 法が適していた理由は、視線欠如に最も強く、且つノイズに強い特性に由 来する。次にシミュレーション結果について述べる。図1が各検出器あたり 20ch のダイオ

ードを持つ5個の検出器、すなわち100chの視線を有する際の視線配置案である。理想的



には真空容器壁面上に検出 器が設置できれば視線数や 配置位置の融通が利くが、 現実的には困難であり、基 本的に検出器はポート部に 設置する。そのため、図右 側からの視線の欠如はどの ケースにおいても存在する。

図 1. 視線配置最適化のための視線配置案(条件 1~3)

ケース1が視野を可能な限り拡げた場合、ケース3が視野を狭めた場合、ケース2がその 中間に対応する。この配置案において、プラズマ圧力をブロード分布またはピーク分布と



ブラズマ圧力をブロード分布またはピーク分布と した際の結果を述べる。ブロード分布は ECH プラ ズマに対応し、ピーク分布は NBI プラズマに対応 する。図2に図1の各配置条件におけるブロード 分布(上図)ならびにピーク分布(下図)の

Tikhonov-Phillips 正則化を用いた CT 法による再構 成図ならびに誤差分布を示す。一般的にブロード 分布はピーク分布に比べ再構成が難しい結果が得 られている。また、観測領域の欠如を恐れ、視野 を拡げると、逆に空間分解能が下がるために、適 切に再構成ができないことが示された。その結果、 ケース2 がどの分布においても一番良い結果とな ったことから、この結果に基づき今後の検出器設 置を考える予定である。

図2.各配置条件における再構成図

有機薄膜太陽電池の高効率化を目指したポリチオフェン電解重合膜の開発

滋賀県立大学工学部・秋山 毅

p型および n 型の有機電子材料を光キャリア分離層として用いる有機薄膜太陽電池は,次世代の太陽電池 として基礎研究から実践的技術開発に到る広範な視点から注目を集めている. 有機薄膜太陽電池を作製する 部材として有機電子材料の薄膜は必須であり,その製膜法としてはスピンコート法や蒸着法などが主流と言 える.

代表的な p 型有機半導体であり、かつ導電性高分子であるポリチオフェン類は有機薄膜太陽電池の標準的 な構成要素として認知されている.ポリチオフェン類は溶液中での重合反応で合成することが可能であるこ とに加え、対応するチオフェン単量体を電気化学的に重合(電解重合)して電極表面に薄膜として得ること も可能である.電解重合法は原理的に、電極との電気的接触が確保された導電性高分子膜が得られること、 膜厚制御が容易であること、積層が容易であることなどの特徴を備えている.これらの特徴は、有機薄膜太 陽電池の高効率化を達成する際に重要な点でもある.

以上の背景から、本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化に資する基礎的知見を得ることを目指し、ポ リチオフェン薄膜の電解重合法による作製、およびその光電変換素子・太陽電池への応用を目的として検討 を行った。



図1 電解重合膜の作製および電解重合膜を用いた有機薄膜太陽電池の構造

本研究で実施したポリチオフェン電解重合膜およびこれを用いた有機薄膜太陽電池の構造を図1に示す. ポリチオフェン電解重合膜を構成するための単量体としては、ビチオフェン(BiTh)および3-ヘキシルチオ フェン(3HT)を用いた.電解質溶液として nBu₄NPF₆の塩化メチレン溶液を用い、作用極としてインジウ ムスズ酸化物(ITO)透明電極、参照極として銀線、対極として白金線を用いた三極式電解セルを構成した. それぞれの単量体を電解質溶液に加え、均一な溶液とした後、作用極に正電位を印加して電解重合を行った. 電位の印加に伴い、ITO 電極表面にポリチオフェン電解重合膜(polyBiTh または poly3HT)が着色した薄 膜として生成した.作用極にOVの電位を印加した後,電解重合膜が修飾された電極を取り出し,塩化メチレンでの洗浄、乾燥を経て,ポリチオフェン電解重合膜(ITO/polyBiTh または ITO/poly3HT)を得た.

ITO/polyBiTh および ITO/poly3HT の透過吸収スペクトルから,いずれの重合膜も中性のポリチオフェンに特有な 400-600 nm の波長領域に渡る幅広い吸収帯を示すことが明らかとなった。同時に近赤外領域にもポーラロンに由来すると帰属できる幅広い吸収帯を示した。

一方,電解重合膜の表面構造および組成分析を,京都大学エネルギー理工学研究所に設置されている走査 型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線マイクロ分析装置(日本電子製 JSM-6500F および EX-2300BU)を 用いて行った.その結果,ITO/polyBiTh の表面は多孔性であり,これに対して ITO/poly3HT の表面は比 較的平滑性が高いことが明らかとなった(図2).





図2 ITO/polyBiTh(左) および ITO/poly3HT(右)の SEM 観察像

また, ITO/polyBiTh および ITO/poly3HT の X 線回折測定の結果,それぞれの電解重合膜で明確な回折 ピークが観測され,これらのポリチオフェン電解重合膜が規則的な結晶構造を含むことが強く示唆された. この結果は,透過型電子顕微鏡による電解重合膜の微細構造解析の結果とよく対応していた.

ポリチオフェン電解重合膜が有機電子材料として利用可能であることの確認のため、あらかじめ重合され

たポリチオフェン P3HT を p 型半導体,フラーレン
誘導体 PCBM を n 型半導体として用い, ITO/polyBiTh および ITO/poly3HT をホール輸送
層部位として用いた有機薄膜太陽電池を試作した (図1).特に ITO/polyBiTh/P3HT:PCBM/TiO₂/Al については、人工太陽光源(100mW/cm², AM1.5)
の照射下で約 0.7mA/cm²の短絡光電流が得られ,保
険級で作製したポリチオフェン電解重合膜がホール
輸送機能を備えていることが示唆された(図3).

今後さらなる電解重合条件の最適化を進め、ポリ チオフェン電解重合膜の微細構造とキャリア輸送能 などの相関について検討を進めたい。



図3 ITO/polyBiTh/P3HT:PCBM/TiO₂/Al の光照 射下における電流—電圧特性

提案型 B26 高熱伝導性を有する鉄鋼系複合材料の創製

北海道大学大学院工学研究院 橋本直幸

1. 目的

核融合装置において、プラズマ対向機器であるブランケットおよびダイバータは表面温度 が構成材料の融点あるいは昇華点を超える程の高熱負荷を受けるため、その除熱機能が要 求される.ブランケットおよびダイバータはコの字型の第一壁、側壁、後壁と呼ばれる冷 却材流路を内蔵する壁を接続した筐体構造を持ち、低放射化フェライト・マルテンサイト 鋼(RAFM)はこの複雑な接合構造体の主材料であるが、RAFM を核融合原型炉(DEMO)構造 材として採用するに当たり最も難しい点はその熱伝導率の低さにある.RAFM の代表であ る F82H の熱伝導率は約 30 W/(m・K)であり、これはステンレス鋼の約 1.5~2 倍に相当す るものの純銅(無酸素銅)の約 1/10 に過ぎない.そこで、本研究では DEMO 炉稼働中のプラ ズマに直面する耐熱機器-核燃焼プラズマの熱負荷に耐える壁の開発プロセスの確立を念 頭に、炉構造材の第一候補である RAFM および鉄系材料の低熱伝導性の改善を目的とした.

ダイバータの製造方法に着目し,接合界面にヒートシ ンクとしての役割を持たせて構造体全体の熱負荷を 軽減する.この開発に成功すれば,これまで解がな かった DEMO 炉用構造材料の熱伝導性に関する課題 をクリアするだけでなく,高熱伝導性を有する鉄鋼 複合材料として工学的にも大きな付加価値を持たせ ることになる.



2. 方法

接合用鉄系試料には純鉄を用い,試料を 10mm x 5mm x 5mm に加工成形し,接合面を洗浄・研磨し鏡面とした.高熱伝導体であるカーボンナノチューブ(CNT,100 nm ϕ)を作製し, 1mg, 6mg, 1 wt%の量を接合面に配向させた.接合は,真空ホットプレス(VHP)用いて1200℃,2 時間保持して行った.熱伝導率測定はレーザーフラッシュ法を用い,直径 10 mm,厚さ3 mm の円盤状試料にレーザ光を照射し,裏面の温度履歴曲線を解析することにより熱伝導率を算出した.その後接合材をディスクに切り出し,電解研磨後,走査型電子顕微鏡(SEM)により微細組織観察を行った.

3. 結果と考察

純鉄と 6mg の CNT を配向し接合した試料の熱伝 導率の値を Table と Figure に示す. これによると 純鉄の熱伝導率は約 1.1 倍に向上し, CNT を配向 させることで試料全体の熱伝導率が向上すること が示唆された.次に,接合界面付近を SEM で



ty
l

	Thermal conductivity (W/m•K)
As received	78
Join	83



Figure 熱伝導率測定結果

観察した結果, CNT は凝集体として存在していることがわかる.また, CNT は単分散状態 で鉄素地中に存在しておらず, 今回の CNT 含有量の範囲では熱伝導性に有効なネットワー ク構造を形成するには至っていないため, CNT 分散方法の改善および CNT 添加量を増加 させることで更なる熱伝導率の向上が見込まれる.

成果発表予定:

"高熱伝導性を有する鉄鋼系複合材料の創製",橋本直幸,本間寛尚,大貫惣明
 平成22年度日本金属学会春季大会

北海道大学工学研究院 大貫 惣明

諸言・目的

本研究は、原型炉ブランケット構造材料における核融合中性子照射効果予測技術開発の一環として、 モデリング・シミュレーションや既存の中性子またはイオン照射データより予測される微細(ミクロ) 組織発達から機械的(マクロ)特性変化を予測するためのミクローマクロ相関を提案することを目的と する。特に照射欠陥から照射硬化にいたる道筋を明らかにするため以下の事項を検討する。

- 核融合中性子照射模擬条件での欠陥組織形成挙動の評価
- ② イオン照射による硬度相関式の検討
- 損傷組織-硬化相関式の検討

方法

平成23年度は研究の第一段階であり、試料作製、予備調査研究、非照射材の実験を実施した。

試料は、核融合炉真空容器や低温用支持構造体に使用予定のオーステナイト系ステンレス鋼およびフェライト系のステンレス鋼とした。所定の熱処理を行い、照射用の試験片を作製し、その後のナノ硬度、 組織変化の関係から、ナノ・ミクロ・強度相関を検討した。次年度に DuET による各種の He 濃度で、300℃ から 480℃で 50dpa 程度の重照射を予定するが、一部については、北海道大学の超高圧電子顕微鏡によ る電子線照射と JAEA の TIARA による Fe イオン照射による研究を本年度に実施した。

結果・考察

核融合中性子照射模擬条件での欠陥組織形成挙動の評価

F82Hをはじめとして鉄やモデル合金に電子線照射し、転位ループの形成挙動から、原子空孔と格子 間原子の実効的移動エネルギーを測定した。合わせて He あるいは H との同時照射での測定を行った。 表1に示すように、F82H では空孔の実効的移動エネルギーは 1.2-1.3eV と見積もられ、合金元素や不 純物、あるいは高転位密度が影響することを示唆した。He の存在は 0.2eV 以上の増加をもたらすが、 この効果はモデル合金よりも小さい値となっている。これらの実効的移動エネルギーは種々の要素に 支配されている転位ループなどの照射欠陥組織の形成に対して実効値を与えるものであり、今後の MD、KM や速度論的取り扱いに対して平均的な取り扱いの側からの回答を与えるものである。

② イオン照射による硬度相関式の検討

照射組織と強度をつなぐ重要な手段であるイオン照射によるナノ硬度の測定を行い、フェライト鋼と モデル合金の照射損傷組織と照射硬化を実測した。特に照射量依存からは 10dpa 程度でも硬化は飽和 しないことが判明した。一方、ヘリウム照射の場合はさらに高照射量で付加的な硬化が現れ、He バブ ルの形成によると判断された。これらは照射損傷組織の変化とナノ硬度が対応していることを示して

表1 電子線照射実験により得られた各種材料の 実効的移動エネルギー

Materials	E _v (eV)	E _i (eV)	
Fe	0.7-1.0	0.2-0.3	Kiritani, et. al.
Fe	0.9	0.3	Present
Fe-8Cr	0.95	-	Present
Fe-8Cr 20 He/dpa	1.5		Present
F82H	1.2-1.3	-	Present
F82H 20 H/dpa	1.3-1.4	2	Present
F82H 20 He/dpa	1.4-1.5	*	Present



図1 IIAKA 照射により得られた各種材料の 照射硬化量の照射量依存

おり、今後の照射相関の検討が可能であることを示唆 している。なお、照射損傷組織とナノ硬度の相関につ いてはオーロワンの関係の推算とはかなりの開きが あり、今後の課題となっている。

損傷組織-硬化相関式の調査・検討

相関の第一段階としてアニール材を5%から30%まで冷 間加工して転位を導入し、転位密度を測定するととも にナノ硬度とビッカース硬度、引っ張り強度を測定し た。転位密度と強度については一定の関係があり、ま た、硬度と引っ張り強度は線形の依存性があるため、 実験式として相関を得られる見通しがついた。



分担者

橋本直幸(北海道大学・准教授), 岡 弘(博士課程), 劉 伝歆(博士課程), 陳 思維(博士課程), 周 斌(修士課程学生), 木村晃彦(京都大学・教授), 笠田竜太(京都大学・助教)

成果発表

- 1) N. Hashimoto, J. Tanimoto, T. Kubota, H. Kinoshita, S. Ohnuki, "Multiple-beam Irradiation Effects in Ferritic steels", submitted to J. Nucl. Mater. (2011)
- B. Park, N. Hashimoto and S. Ohnuki, "In-situ Observation of Dislocation Loop Formation and Growth in Pure Iron and Fe-8Cr alloys", submitted to J. Nucl. Mater. (2011)
- 3) S. Sakuma, N. Hashimoto, S. Ohnuki, H Tanigawa, "Morphology of TaC and its stability under electron irradiation in ferritic steel, submitted to J. Nucl. Mater. (2011)
- S. Komatsu, Y. Uchida, N. Hashimoto and S. Ohnuki, "Effect of IVa elements on particle distribution in ODS Fe-Cr alloys", J. Nucl. Mater. in press (2011)
- 5) C. Z. Yu, S. Ohnuki and N. Hashimoto, "Damage structural development in ODS ferritic steels during electron-irradiation", J. Nucl. Mater. in press (2011)
- H. Seto, N. Hashimoto, H. Kinoshita and S. Ohnuki, "Effects of multi-beam irradiation on defect formation in Fe-Cr alloys", J. Nucl. Mater. 417 (2011) 1018–1021.
- 7) S. Ohnuki, et. al, In-situ Observation of Radiation Damage in Reduced Activation Ferritic Steels by means of HVEM-ion Accelerator Facility, The Second Workshop on the Use of IN SITU TEM / Ion Accelerator Techniques In the Study of Radiation Damage In Solids, New Mexico, 2011, 6/5.
- 8) J. Tanimoto, et. al. Effect of W on damage structure in irradiated pure Fe, ICFRM-15, Charlston USA, 10, 2011.
- 9) T. Kubota, et. al, Hydrogen Effect on microstructural Evolution in irradiated Reduced Activation Ferritic/martensitic Steel, ICFRM-15, Charlston USA, 10, 2011.
- 10) B. Park, et. al. Dislocation loop formation in pure Fe and Fe-8Cr alloy under irradiation, ICFRM-15, Charlston USA, 10, 2011.
- 11) 橋本直幸 他、純鉄およびフェライト鋼の損傷組織に及ぼすガス原子の効果,日本金属学会2011年秋期 (第149回)講演大会,沖縄、2011,11.
- 12) 劉 伝歆 他、Relation between Nano-Hardness and Microstructure in Fe-8Cr and F82H Irradiated by Dual Beam Ions, 日本金属学会2011年秋期 (第149回)講演大会, 沖縄、2011, 11.

タングステンにおける欠陥と重水素の相互作用

京都大学原子炉実験所 佐藤紘一

1. 緒言及び研究の目的

二酸化炭素排出を抑えることができるエネルギー源として核融合炉は大変有望である. その核融合炉のプラズマ対向材料には高 Z 材であるタングステンが用いられることが検討され,最近では最も可能性が高い材料として多くの研究者により特性が調べられている. タングステンの利点は,スパッタ率が低い,水素蓄積が少ない,融点が高い,の3点である. これらはよく用いられてきた炭素の弱点を克服しているが,タングステンは再結晶化が進むと結晶粒界の脆化が深刻な問題となる. 他に,工業的にも一般的に使われる材料ではないことから,材料特性の理解が不十分であり信頼性に欠ける点も問題である. これらの弱点は個々の研究者がデータを溜めて,克服していくしかない.

本研究では、タングステンの材料特性の中で、空孔型欠陥と重水素の相互作用に注 目した.まず、陽電子消滅寿命測定により、タングステン中に導入された空孔型欠陥 の大きさと密度に関する情報を得る.次に、昇温脱離ガス分析により、昇温による重 水素の放出挙動を調べる.以上の結果から、重水素のトラッピングサイトとその結合 エネルギーの同定を目標とした.

2. 実験方法

(株) アライドマテリアル製の純度 99.95%のタングステンを用いた. 試料サイズは 鉄イオン照射したものは 10×10mm, それ以外のものは ϕ 5mm で作製した. 厚さはいず れも 0.2mm であった. いずれの試料も 1773 K, 1 h の条件で焼鈍を行い, できる限り 欠陥を取り除いた. その後,電子照射,重水素イオン照射,鉄イオン照射により,欠 陥を導入した.電子照射は京都大学原子炉実験所電子線型加速器を,重水素イオン照 射も京都大学原子炉実験所の低エネルギーイオン加速器を,鉄イオン照射には京都大 学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置 (DuET)を用いた.電子照射は 8MeV の電子を 9.4×10¹⁷/cm² (1.3×10⁴ dpa)まで照射した.照射温度は室温であった. 損傷量 (dpa)の計算には弾き出ししきいエネルギーとして 42eV を用いた.重水素イ オン照射は 5keV の D₂⁺イオンを 1.0×10¹⁸/cm²(損傷ピーク位置で 20dpa)まで照射した. 照射温度は室温と 673K であった.鉄イオン照射は 6.4MeV の Fe³⁺イオンを 2.3×10¹⁹/cm² (損傷ピーク位置で 8.4 dpa)まで照射した.照射温度は 573K であった.その後,5keV の重水素イオン照射で用いた加速器を用いて,弾き出し損傷が起きない 1keV で重水素 の注入を行った.最後に,昇温脱離ガス分析 (TDS) 測定を行い,タングステンからの 重水素の脱離挙動を調べた.

3. 実験結果と考察

図1に電子照射した試料, 5keVの D₂⁺イオンを室温と 673K で照射した試料, 鉄イ オン照射した試料の TDS スペクトルを示す.また,1273K で5時間焼鈍した試料に重 水素を注入した時のスペクトルも併せて記載している.電子照射では主に原子空孔が 形成し,550 K から 600 K に見られるピークは原子空孔からの重水素放出ピークである と考えて間違いない.室温と 673K で 5keV の D₂⁺イオンを照射した試料と鉄イオンを 照射した試料の TDS スペクトルを汎用のデータ分析・グラフ作成ソフトウェア Origin を用いてピーク分離した結果をそれぞれ図 2-4 に示す.D₂⁺イオン照射した試料は室 温,673K ともに,450 K,560 K,640 K 付近にピークを持つ 3 つのガウス関数に分離 できた.鉄イオン照射した試料は 460 K,630 K,840 K 付近にピークを持つガウス関 数に分離できた.約 450K での重水素放出は酸化膜も含め表面近傍にトラップされた重 水素のピークを表すと考えられる.560K 付近のピークは電子照射のスペクトルと比較

して原子空孔からの重水素放出であると考えられるが,照射温度,照射量からすると, ある程度空孔集合体が成長していることが予想され、小さな空孔集合体からの放出も この温度付近で起こるのではないかと考えているが、検討が必要である.次に、640K 付近のピークは 1273K で 5 時間焼鈍した試料でも見られ,転位からの重水素放出では ないかと考えている.1273K,5時間の焼鈍では陽電子消滅寿命測定から空孔型欠陥の 検出はされず,TEM 観察からは転位の存在が確認されている.840K 付近のピークはボ イドからの放出だと考えられる. 573K, 8.4dpa では大きなボイドはできない可能性も あるが, TDS による昇温中に原子空孔が移動し, ボイドが成長したものと考えている. 673K で 5keV D_2^+ イオン照射した試料は損傷ピーク位置で 20dpa の照射になっているが, ボイドからの重水素放出が検出されなかった.これは損傷ピーク位置が鉄イオン照射 (1µm)に比べて 5nm と浅く,形成した原子空孔が表面に逃げ,一つのイオンからは 原子空孔しか形成されないため,ボイドが成長しにくく,形成しても濃度が低かった, あるいは、照射によるスパッタリングでボイドが形成した層が消滅したからだと考え ている.上述の 450 K, 560 K, 640 K, 840 K 付近のピークについて重水素の解離エネ ルギーを求めたところ, それぞれ 1.19eV, 1.45eV, 1.63eV, 2.19eV となる. 原子空孔, 転位,ボイドからの重水素の解離エネルギーは過去の研究とほぼ一致している.

上述の結果はまだ予想で述べている部分が多く,他の重水素トラッピングサイトの 結合エネルギーを求める必要があり,それを進めていく予定である.



2011年日本金属学会秋期大会「タングステン中の欠陥と重水素の相互作用」



図 1. 各試料の TDS スペクトル.



図 3. 673K で 5keV の D₂⁺イオンを照射した 試料の TDS スペクトルのピーク分離.



図 2. 室温で 5keV の D₂⁺イオンを照射した
 試料の TDS スペクトルのピーク分離.



図 4. 573K で鉄イオンを照射した試料の TDS スペクトルのピーク分離.

東北大学大学院工学研究科 野上修平

1. 諸言

ゼロエミッションエネルギーシステムの一つであり、次世代の基幹エネルギー源として 期待される核融合炉の安全・安心を実現するためには、高温プラズマに晒されるプラズマ 対向機器の高性能化と、適切な寿命管理が不可欠である。プラズマ対向機器の構造材料と しては低放射化フェライト鋼などの使用が検討されており、同機器の最表面のプラズマ対 向材料としては、現状、タングステンおよびタングステン合金の使用が最も有力である。

本研究では、プラズマ対向材料として最も有力なタングステン材料を対象に、高熱流束 の非定常負荷に起因する熱疲労に着目し、プラズマ対向材料の性能と寿命を左右する疲労 き裂発生挙動の機構論的解明を目的とし、そのための試験技術開発と特性評価を実施した。

2. 微小試験片を用いた疲労試験技術とその適用性検討

タングステンは非常に高い強度を有する反面、比較的脆いという機械特性を有する。従

来、セラミックス材料を含めた脆性材料に 対しては、耐座屈性などの観点から圧縮荷 重の負荷が困難であるため、鉄鋼材料など に対し通常適用される引張一圧縮の疲労試 験ではなく、引張一引張の疲労試験が適用 されることが多かった。さらに、核融合中 性子照射によるプラズマ対向材料の機械特 性変化の評価のためには、原子炉等で中 生 照射した微小試験片による疲労試験が必 要であるが、従来、脆性材料の微小試験片 による疲労試験技術は確立されていなかっ た。

そこで本研究では、タングステンを対象 に、微小試験片を用いた引張圧縮型の疲労 試験を実施するため、鉄鋼材料用に開発し た既存の微小試験片用疲労試験装置のタン グステンへの適用性を検討した。図1に微 小疲労試験片の寸法および形状を、図2に 試験指の外観写真を、図3(左図)に製 作した純タングステン製微小疲労試験片の 外観写真を示す。従来に比べ、軸心や公差 などの試験片加工精度を向上させ、さらに 試験確認方法を確立した結果、室温大気 験 におり、タングステン製微小疲労試験が実施 可能であることが確認された。

3. タングステンの疲労試験結果

図 3(右図)に、純タングステンと低放 射化フェライト鋼 F82H-IEA¹⁾の平滑丸棒型 微小疲労試験片による疲労寿命評価結果を



図1. 平滑丸棒型微小疲労試験片



図 2. 疲労試験装置本体外観写真



図 3. 平滑丸棒型微小疲労試験片の外観写真(左図)と、純タングステンと低放射化フ ェライト鋼 F82H-IEA の平滑丸棒型微小疲労試験片による疲労寿命評価結果(右図)

示す。試験は全て室温大気中において、引張圧縮の両振条件にて実施した。その結果、低 放射化フェライト鋼に比べ、純タングステンの疲労寿命が長いことが確認された(全ひず み範囲 0.4%において、低放射化フェライト鋼は約 10 万回で破断、純タングステンは約 40 万回でも未破断)。また、走査電子顕微鏡で観察した結果、約 40 万回の試験後の純タング ステン試験片表面には、疲労き裂の発生は確認されなかった。今後は、ひずみ量を大きく した場合や試験温度を高温にした場合における評価を実施し、プラズマ対向機器の設計や 運用中の寿命管理に資するデータベースを蓄積するとともに、寿命に至るまでのき裂発 生・進展プロセスのメカニズム解明を進める予定である。

4. 結言

タングステン材料を対象に、プラズマ対向材料の性能と寿命を左右する疲労き裂発生挙動の機構論的解明を目的とし、そのための試験技術開発と特性評価を実施した結果、以下の成果を得た。本成果の一部は、京都大学エネルギー理工学研究所・ゼロエミッションエネルギー研究拠点・第2回国際シンポジウムにて発表した。

- 鉄鋼材料用に開発した技術を一部修正することにより、タングステン製微小疲労試験片 を対象に、室温大気中における引張圧縮型の疲労試験が実施可能であることを確認した。
- 2) プラズマ対向機器の構造材料である低放射化フェライト鋼に比べ、プラズマ対向材料であるタングステンの疲労寿命が長いことが確認された(全ひずみ範囲 0.4%において、低放射化フェライト鋼は約10万回で破断、純タングステンは約40万回でも未破断)。 また、約40万回の試験後の純タングステン試験片表面には、疲労き裂の発生は確認されなかった。

参考文献

 S. Nogami, T. Itoh, H. Sakasegawa, H. Tanigawa, E. Wakai, A. Nishimura, A. Hasegawa, "Study on Fatigue Life Evaluation using Small Specimen for Testing Neutron Irradiated Materials," J. Nucl. Sci. Tech., 48-1 (2011) 60-64. University of California Santa Barbara 山本琢也

研究協力者: (UCSB)Yuan Wu, G. Robert Odette, (京大エネ研)薮内聖皓、木村晃彦、近藤創介、橋富興宣 1. 緒言

ゼロエミッション社会のエネルギー源の要となる核融合炉の実現に向け、その過酷な使用環境に耐 え得る構成材料の開発が急務となっている。特に構造材料中では、高エネルギー中性子による核変 換によって大量の He 原子が生成し、結晶粒界にバブル状に析出したり、ボイド形成を促進したり することから、材料破壊靱性の著しい低下やスウェリングが引き起こされ、寿命を決定する要因の 1つとなっている。材料中の He の挙動は、He 生成量・生成速度、照射損傷量、損傷速度、He 対損 傷量比、照射温度などの照射環境条件や材料の微細組織に依存して複雑に変化し、その依存性は、 未だ十分に解明されていない。設計条件はもとより、位置、時間によって大きく変化する実際の照 射環境における材料中の He 挙動の予測には、系統的に変化させた条件下の He 挙動を実験的に把握 し、それらの結果を包括的に記述できる計算モデルを開発することが必要不可欠である。そこで、 DuET 装置を利用した Fe-He イオン同時照射実験により、高損傷速度領域(3 x 10⁻⁵~10⁻³ dpa/s)において He/損傷比10-50(appn/dpa)、温度400~650℃にて実施し、米国オー クリッジ国立研究所の HFIR 炉を利用して取得が進められている低損傷速度領域(10⁻⁶ dpa/s)で の結果とあわせて、モデル開発の基礎となるデータベースを構築することが本研究の目的である。

2. 実験方法

核融合炉構造材料候補材のフェライト鋼、酸化物 分散強化鋼及び鉄系モデル合金と、その接合材を 対象として、DuET 装置を用いた Fe イオンーHe イ オン同時照射実験を、10-50 (appm/dpa)の He 対損傷量比、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ dpa/s 程度の損傷 速度、 $400 \sim 650$ C程度の温度条件下にて実 施し、照射後、透過型電子顕微鏡による微細組織 観察とナノインデンターによる機械特性評価を行 う。図1に、イオン照射により導入される変位損 傷(dpa)と He 濃度の分布例を示す。変位損傷は、 表面からの深さ 1.5μ m程度、He 濃度は、深さ 1μ m程度がピークとなるように分布し、深さ $0.4 \sim 1 \mu$ mの領域において、He/損傷比が一定となる ように調整されている。照射後の試料から、FIB



図1 DuET を用いた重イオン-He イオン同時照射による損傷及び He 原子導入の例

加工により、この深さ領域に渡る試験片を取り出し、透過型電子顕微鏡にて、He 原子のバブルやボ イドなどの生成状況を観察する。残念ながら、本年度の途中から、He イオン源の不調により、同時 照射が行えない状況が続いており、新たな同時照射実験は行っていないが、以前に照射された試料 の組織観察を中心に研究を進め、開発中のモデル計算との比較を行った。また、変位損傷効果の損 傷速度依存性を調べるために、系統的中性子照射実験によって損傷速度効果が解明されている鉄系 モデル合金を用いて、Fe イオン照射による対照実験を行った。

3. 実験結果

図 2に、500℃において、Fe-He イオンを同時照射した試料の微細組織の電子顕微鏡観察の例を示す。 図 2a、2b は、それぞれ、0.5~1.0µm、0.9~1.4µmの深さで観察された結果であり、照射損傷、 損傷速度、He 濃度は、0.6µmの深さで、それぞれ、25 dpa、3x10⁻⁴ dpa/s、1000 appm である。い ずれの領域においても、バブルが数珠なりに連なって生成しており、他の実験でも観察されている ように^[1]、F82H 鋼では転位がバブル核生成の場となっていることを示している。図 2a、b の比較か ら明らかなように、深さと共に損傷量、He 量が増加するのに従って、バブルのサイズが大きくなっ ている。深さを 0.1µm毎に区切って、平均サイズと数密度分布を求めたものが図 2c である。バブ ルサイズが、図1のHe 濃度とよく対応していることがわかる。一方で、数密度は、0.5~4x10²² (m⁻³) で不規則に変動している。これは、転位密度など観察領域の微細組織が強く影響しているためと推 察され、今後、より多くの領域にわたる観察結果を平均することが必要と考えられる。



図 2 温度 500°Cにて、深さ 0.6µmでの損傷量、He 濃度が 25 dpa、1000 appm となるように行った Fe -He イオン同時照射後の F82H 鋼の微細組織。a)、b) それぞれは、深さの範囲(上端から下端)、0.5 ~1.0µm、0.9~1.4µmでのキャビティ像。c)は、バブル平均サイズと数密度の深さ変化を示す。

表1は、F82H及び類似の材料について、DuET とHFIR 炉による同時照射の結果をまとめた ものである。全体として、損傷速度の高い DuET による照射の方が、低密度で、大きい バブルを形成する傾向が見られる。条件など が若干異なる点で、厳密な比較ではないもの の、モデル計算でも同様の照射速度依存性が 示唆されていることから、今後、より多くの データを蓄積して、依存性解析を進めること に、大きな意義があると考えられる。

表 1 DuET と HF IR での同時照射実験結果

照射法	dpa	He (appm)	<d> (nm)</d>	N (10 ²² m ⁻³)	材料
DUET	10	400	2.5	0.75	F82H
HFIR	9	380	2.1	5.3	F82H
DUET	25	1000	4.1	3.9	F82H
DUET	40	1500	5	2.5	F82H
HFIR	25	1500	3	7.5	Eurofer

4. 今後の計画

今後、系統的に変化させた照射条件で、同時照射を行い、組織変化データベースの構築を図る。今 年度照射したモデル鋼の機械的特性評価と微細組織観察を行い、中性子照射結果との比較により、 変位損傷の損傷速度依存性についても明らかにする。

[1] T. Yamamoto, G. R. Odette, P. Miao, D. J. Edwards, R. J. Kurtz, J. Nucl. Mater. 386 (2009)338

九州大学応用力学研究所 渡邉英雄

研究目的

原子炉構造材である圧力容器鋼は,原子炉の高経年化に伴い,中性子照射による照射脆化が懸念されている. 圧力容器鋼の照射硬化型脆化メカニズムとしては,1)Cu 析出物が原因によるもの.2)マトリクス欠陥によるもの.この2つの脆化メカニズムが提案されている.特にマトリクス欠陥の形成に伴う照射脆化のメカニズムを解明するためには,照射欠陥集合体(格子間原子型(I),空孔型(V)転位ループ)の形成挙動を明らかにすることが必要である.照射欠陥の形成には,添加されている様々な溶質原子が大きく関与していると考えられており,特に Cu は重要な元素である.そこで,本研究では,IVAR プログラム**で使用された Cu 含有量の異なる3種類の圧力容器鋼に鉄イオン照射を行い,それらの硬度変化からマトリクス欠陥の形成メカニズムを検討する.

*Irradiation Variable(IVAR) program, UCSB(米国カリフォルニア大学サンタバーバラ校)が実施したプログラム.種々の化学組成の鋼材を種々の条件で中性子照射し,照射脆化への材料因子及び 環境因子の影響を検討.

研究方法

表1に実験に用いた試料の化学組成を示す. Cu の含有量が異なる A533B(LG 材, LH 材, LI 材)を用 いて実験した. 重イオン照射実験(照射量依存性, 温度依存性)には九州大学応用力学研究所設置の HVEE 社製タンデム型加速器を使用し, 2. 4MeV の Fe²⁺イオンを用いた. 照射温度は室温・290℃・320℃・ 350℃, 損傷速度は 1. 5~2. 0×10⁻⁴dpa/s(室温, 290℃) 1. 1~1. 8dpa/s(320℃, 350℃), 照射量は 0. 01, 0. 1, 0. 3, 0. 5, 1. 0dpa とした. 重イオン照射実験(フラックス依存性)には京都大学エネルギー理 工学研究所附属エネルギー複合機構研究センターの基幹実験装置 DuET を使用し, 6. 8MeV の Fe³⁺イオ ンを用いた. 照射温度は 290℃, 照射強度は 2. 56×10¹⁵ions/m²s, 2. 48×10¹⁶/m²s, 照射量は 1. 0dpa とした. 硬度測定にはエリオニクス社製超微小押し込み硬さ試験機を用いた. 硬度の変換には稲村の 式を用いて Vickers 硬度を算出した.

種類	ID	Cu	Ni	Mn	Mo	Р	С	Si	S
A533B	LG	0	0.74	1.37	0.55	0.005	0.16	0.22	<0.015
	LH	0.11	0.74	1.39	0.55	0.005	0.16	0.24	<0.015
	LI	0.2	0.74	1.37	0.55	0.005	0.16	0.24	<0.015

表1 試料の化学組成 (wt.%)

実験結果及び考察

図 1, 2 に 290℃, 320℃での照射後のビッカース硬度の変化,図 3 に 1.0dpa 照射時の照射前後の硬度の上昇値(∠Hv)の照射温度依存性を示す.室温,350℃での照射後のビッカース硬度の変化の図はそれぞれ 290℃、320℃と類似していた.図 1,2 より,照射初期(0.1dpa 以下)に大きく硬度が上昇し,その後はあまり硬度が上昇しなかった.320℃では Cu 含有量の違いによる硬度上昇の差があまりみられなかった.図 3 より,室温,290℃と比べ 320℃,350℃で硬度上昇が抑制された.
これらの結果から,以下のことが考察される. 照射による硬度の上昇の原因は、銅を主体とする 溶質原子クラスタ - 並びに格子間原子型の転位ループであるが、320℃付近で銅濃度依存性が顕著で ないことから、これらの効果による硬度上昇が抑制されている.図4に硬度の照射強度依存性を示す が、LG,LH材は照射強度の違いがあまり見られなかったが、LI材は照射強度の上昇につれて硬度上昇 が顕著であった. 照射強度並びに照射温度の影響について、電子顕微鏡による内部組織の観察が不可 欠であり、詳細な検討を平成24年度に実施予定である。



成果発表

- 日本原子力学会 九州支部第30回研究発表講演会 平成23年12月
 「Cu含有量の異なる圧力容器鋼-モデル合金の照射欠陥挙動」荒瀬史朗他
- 日本金属学会 春期大会 平成24年3月(2件公表予定)
 「圧力容器鋼における照射欠陥挙動のCu濃度依存性(1)」荒瀬史朗他
 「応力下における圧力容器鋼の照射欠陥挙動(5) 内部組織・硬度相関」進 崇一郎他

提案型 B33 酸化物/窒化物セラミックスの照射誘起微細構造 ~電子励起および選択的はじき出し損傷の効果~

Microstructure evolution of ion-irradiated oxide/nitride ceramics \sim role of electronic excitation and selective displacement damage \sim

九大工 安田 和弘、古賀 敬興 (院生)、三宅 翔 (院生)、高木 聖也 (院生)、松村 晶

1. はじめに

酸化物および窒化物セラミックスは、その耐熱性、化学的安定性および優れた耐照射損傷性のため、プルト ニウムや長寿命核種の削減・消滅処理のための不活性母相、次世代核燃料母相材料として期待されている。 原子炉照射環境下において酸化物・窒化物セラミックスを使用するためには、70~100 MeV の高エネルギー を持つ核分裂片や高速中性子等の種々の放射線が存在する照射環境下での微細構造の発達過程や照射下 安定性を明らかにする必要がある。核分裂片は、その発生領域近傍において約20keV/nmの電子的阻止能 を有し、多くのセラミックスにおいてイオントラックと呼ばれる柱状の照射欠陥をイオン飛跡に沿って導入する。 イオントラックの形成ならびにその構造は、物質に大きく依存する。イオントラックの形成に対するしきい値は、 CeO₂(17 keV/nm)、MgAl₂O₄(8-12 keV/nm)であることが報告されているが、ZrN に対しては 30 keV/nmの高 密度電子励起を付与しても柱状照射欠陥の形成は観察されていない。加えて、核分裂片(高速重イオン)はイ オントラックを形成するばかりでなく、イオンの飛跡に沿って転位ループ等の微小な照射欠陥を形成したり、高 速中性子等により形成される点欠陥の移動度を変化させ、照射欠陥の形成・成長過程にも影響を及ぼすもの と考えられている。このような背景に基づいて、我々のグループでは高速重イオンを照射した酸化物・窒化物 のイオントラック形成、イオントラックの重畳に伴う微細構造変化、および高密度電子励起とはじき出し損傷の 重畳照射効果に関する研究を進めている。本報告では、高密度電子励起を誘起する高速重イオン照射した ZrN 焼結体の微細構造変化を断面試料を用いて観察し、微細構造発達に及ぼす電子的阻止能値と照射量 依存性(高密度電子励起重畳効果)を調べた結果を報告する。最後に、今後の研究の展望について述べる。

2. 研究方法

Soekawa 社製の ZrN 原料粉末から、粉末から熱間静水圧成形(HIP)法により、超高温材料研究所にて焼結体を作製した。本原料粉末中には O 及び C 元素が比較的高濃度に含まれ、焼結体から作製した粉末を X 線回折法で構造解析すると、Soekawa 社製の焼結体には、ZrN 相に加えて、単斜晶および正方晶の ZrO₂相が存在することが判明した。作製した焼結体を円盤状に打ち抜き、機械研磨で鏡面仕上げを行った後に、日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて、板面に垂直な方向から室温にて 210 MeV の Xe イオンを照射した。イオン照射後の試料を機械研磨し、イオンスライサーを用いて Ar イオンによりイオン研磨を施し、断面試料を作製した。微細組織観察は、加速電圧 200 kV の汎用透過型電子顕微鏡によって行った。

また、ZrN および CeO2 焼結体から、幅 5 mm、高さ 2.4 mm、厚さ 0.3 mm の短冊状試料を作製した。これを 京都大学エネルギー理工学研究所の DueT の高温試料ホルダーに装着し、6.4 MeV Fe³⁺イオンを1000℃の高 温において照射した。照射量はピーク値にてそれぞれ、0.5 および 2.0 dpa である。

3. 結果および考察

図1は、210 MeV Xe イオンの ZrN 中での阻止能のイオン侵入深さ依存性、および 1×10¹⁸ ions/m² まで照射 した ZrN の各イオン侵入深さにおける弱ビーム暗視野像である。電子的阻止能は、試料表面において最大 30 keV/nm である。ZrN においては、30 keV/nm の高密度電子励起を付与してもイオントラックは形成されなかっ た(イオントラック観察に適する過または不足焦点明視野像は、図1には示していない)。一方、転位ループと 考えられる微小なドット状コントラストが形成されている。これらのドット状コントラストは、イオン侵入深さの増加 に伴って、その密度およびサイズが増加している。ドット状コントラストの密度やサイズ変化は、核的阻止能の増 大に従うものであり、観察される照射欠陥の形成・成長は弾性的はじき出し損傷に起因するものと考察される。 以上のように、ZrN においてはイオントラックの形成や転位ループ成長の促進など、高密度電子励起に起因す ると考えられる顕著な微細構造変化は観察されない。この結果は、210 MeV Xe イオンを照射した CeO₂ や MgAl₂O₄などの酸化物セラミックスとは大きく特徴を異にしている。

今後は、1000 ℃の高温にて照射した試料の観察を行い、ZrN 中に形成される転位ループの性状ならびに 成長過程に関する基礎的知見を得るとともに、MeV 程度タンデム加速器、高速重イオン照射、電子顕微鏡内 電子照射下「その場」観察等を組み合わせ、酸化物・窒化物セラミックスの照射欠陥形成・成長に及ぼすはじ き出し損傷と電子励起の重畳照射効果に関する研究を進めていく。



図 1 210 MeV Xeイオンを 室温にて 1.0×10^{18} ions/m² の照射量まで照射したZrN焼結体中の電子的阻止能およ び核的阻止能のイオン侵入深さ依存性(a)、および各侵入深さにおける弱ビーム暗視野像(b)。

中赤外パルスレーザー光照射による

脂肪族アルデヒド類および芳香族ケトン類の量産工程の開発

群馬大学大学院工学研究科・普神 敬悟

目的:

アルデヒド類は、有機合成における有用な分子構築材料として広い用途を持つため、 従前よりさまざまな合成法が研究・開発されてきた.例えば、アルケンの酸化により 容易に得られるエポキシ化合物に、活性化剤として適切なルイス酸を作用させること により選択的に対応するアルデヒドに選択的に変換できる.



この物質変換は、ルイス酸と分子に含まれる酸素原子との強力な錯形成による炭素 -酸素結合の活性化を経る異性化を鍵とする工程で、現在も広く利用されている.

ただし、この反応には通常、ルイス酸性化合物を大量に用いる必要がある.それは 反応終了後全て、そのまま廃棄物となり、環境負荷の要因となる.

これに対し、炭素-酸素結合の活性化が光の力によって行えれば、廃棄物を出さない魅力的な工程が実現できると考えた.中赤外レーザーによる共有結合の活性化は振動励起に基づくものであり、ルイス酸の作用による活性化と同じ作用機序に基づく物質変換への応用が期待できる.そこで本研究では、物質生産の新手法としての中赤外レーザーの利用の可能性を明らかにする目的で、上記物質変換について検討した.

実験方法:

中赤外レーザー光源として出力の高いTE A-CO2レーザーを用いた.レーザー光導 入窓板にNaCl板を用いた図1の減圧蒸留 装置内に液体原料試料を1mmol封入し,室温 下,「蒸留釜1」および「蒸留釜2」を交互に 液体窒素で冷却することによって蒸留を繰り 返しながら,気相部分に凹面鏡(f=750 mm)で集光した中赤外レーザー光を照射し た.反応生成物の解析を,センター設置のF T-IR分光光度計により実施した.また, 生成物の分離に真空ラインを使わせて頂いた.



図1. 減圧蒸留セル

実験結果:

初めに、蒸留気相部分にレーザー光の焦点を結ばせる条件で照射実験を試みた. エポキ シドとして、2、2-ジメチルオキシラン、2-エチルオキシランを用いる系では、目的 とするアルデヒドに加え、副反応により一酸化炭素が生成するため、蒸留を繰り返すうち に蒸留装置内部の圧力上昇が起こり、蒸留が2~3往復目で停止した.



$(R^1, R^2) = (Me, Me), (Et, H)$

そこで、内圧上昇の都度、蒸留釜を液体窒素で冷却した状態で減圧脱気し(凍結脱気)、 一酸化炭素を除去することにより、蒸留可能な低圧状態を回復させ、照射実験を続行した. 12往復の蒸留を終えた反応混合物をFT-IRにより解析した結果、いずれの試料についても原料はほぼ消費され、アルデヒドの生成が認められた.しかしながら液体粗生成物 の質量回収率はそれぞれ37%、42%と低かった.かなりの量が一酸化炭素を与える副 反応に消費されたと思われる.また,粗生成物のガスクロマトグラフ質量分析計による解 析の結果,両反応とも,生成物中に目的のアルデヒドの他にアセトンの副生が認められた.

ー酸化炭素の副生は、アルデヒドの生成時特有の副反応によるものとの考えから、基質 を2、3-置換エポキシドに変え、ケトンの生成反応を検討し、一酸化炭素副生の抑制お よび反応生成物の選択性に対する効果を比較した.



その結果、蒸留3~4往復で蒸留の効率が低下することが観察された.このため、その 都度凍結脱気処理を行い、蒸留15往復でほぼ基質が消費し切れるという結果を得た.こ の反応では3員環の開裂に引き続き水素の転位が起こり、ケトン<u>1</u>が選択的に生成すると 期待されたが、その他に25%という選択率でアルデヒド体<u>2</u>も同時に生成することがわ かった.なお、この反応でも選択率12%でアセトンの生成が認められた.

芳香族エポキシドの物質変換としては、スチレンオキシドのレーザー誘起転位反応を検 討した.この場合はベンジル位における炭素-酸素結合の選択的活性化が期待されること から容易に予測される通り、一酸化炭素の副生が認められた.このため、蒸留1回ごとに 凍結脱気を必要とした.10往復の蒸留によって得られた試料には、スチレンオキシドが 60%残存し、目的のアルデヒドの含有量は10%にとどまった.



考察:

脂肪族エポキシドの中赤外多光子解離を鍵過程とする異性化により,脂肪族アルデヒド を得る工程について,有為な量の目的生成物を与える手法を見出すことができた.ただし, 一酸化炭素を与える副反応を伴うため,選択率の高い物質生産工程に改良するためのさら なる検討が必要であることがわかった.また,式4で示した多置換エポキシドの異性化で は,水素の転位と並行してメチル基の転位も起こるという,ルイス酸の作用を利用する工 程で観測される副反応が本系でも進行することが明らかとなった.また,式3の反応では, アセトンの副生が認められた.このことは,炭素-酸素結合と並行して炭素-炭素結合の 開裂も進行することを示唆する.反応装置外に焦点を結ばせ,装置内の光束密度を下げる ことによりこれはルイス酸の作用による異性化では観察されない現象である.ルイス酸の 作用は炭素-酸素結合を選択的に活性化するが,多光子吸収による振動励起の系では,結 合開裂の選択性が,共有結合解離エネルギーに依存することを示す結果として興味深い.

今回検討した気相反応の宿命として、本系に適用可能な反応基質には、室温で1 torr 程 度以上の高い蒸気圧を有することが望まれることから、芳香族エポキシドの異性化ではス チレンオキシドのみの検討となった.この基質の特性上、一酸化炭素の副生が問題である. 一酸化炭素の副生を伴わない異性化反応により芳香族ケトンを合成するためには、2、2 ージメチル-3-フェニルオキシランのような多置換オキシランが望ましい.この化合物 の蒸気圧は低すぎるため、検討には凝縮系における中赤外多光子解離を試みる必要がある. 凝縮系では、粘土鉱物などの固相系触媒表面における多光子解離が検討可能となる.この ため、分子間相互作用に基づく特定の結合の選択的活性化が容易に図れる.

そこで、今後、中赤外レーザー光の凝縮系試料に対する照射を共有結合活性化に適用す ることにより、目的反応の選択率の向上を目指す.このための反応装置を設計、試作し、 さらに検討を進める予定である. マイクロ・アクチュエータ集積体の構築とレーザー光による運動解析

Assembly of micro-actuator and analysis of its motion mode by laser beam

山内健^{1,2}、深見一弘³、作花哲夫³、尾形幸生³ ¹新潟大大学工学部 ²新潟大学超域研究機構 ³京都大エネルギー理工学研究所

【緒言】

ブラシ状の構造体であるロッド配列構造はハスの葉やヤモリの足裏の表面に見ら れ、超撥水性、自浄作用、高吸着性などの様々な性質を発揮している。このような柔 軟なロッド配列構造は、移動手段や物質輸送手段としても利用されている。近年、こ のような生物のナノ微細構造に着目した材料設計の研究が盛んに行われているが、微 細構造体の集合体の機械的特性や運動特性を評価することは現状では困難である。

本研究は多孔質シリコンを鋳型に用いて外部環境に応じて運動する柔突起状のマ イクロビラー集積体を作製し、その集積体の協同的運動機能をレーザー光により解析 する方法を確立することを目的とした。本研究により特殊大型リソグラフィ装置など を利用することなく、高分子溶液を充てんする簡便で低エネルギーな手法で材料創製 ができる。さらに従来は不可能であったマイクロ材料の組織的運動機能をレーザー光 回折により評価することが可能となるため、これまでは困難であった柔突起特有の蠕 動運動による一方向物質輸送、低摩擦特性を利用した効率的運搬、ピラー構造を利用 した物質分離などの機能を備えた運動素子の開発が期待できる。

【実験】

シリコンウェハー上に規則的に配列した微細孔内へ、アルギン酸ナトリウムと界面 活性剤を混合した水溶液を減圧により充填した。その後塩化カルシウム水溶液に浸漬 させ、ゲル化を行った。作製したゲルの表面構造を光学顕微鏡により観察した。マイ クロロッドゲルの光学的特性を評価するため、レーザー透過光パターンの解析を行っ た。刺激応答性の評価として、マイクロロッドゲルを酸性、アルカリ性溶液へ 10 分 間浸漬させ、ロッドの直径の経時変化を測定した。また、マイクロロッドゲル及びフ ラットゲルをそれぞれ酸性、アルカリ性溶液に浸漬させ面積変化を測定することでロ ッドの有無による応答性を比較した。さらに、このような膨潤収縮挙動による透過光 パターンの変化から、マイクロロッドゲルの表面構造を評価する方法について検討し た。

【結果と考察】

作製したゲルの表面には、規則的に配列されたマイクロロッドを観察することが できた。また、断面構造の観察からマイクロロッドはゲル表面に対して垂直に形成さ れており、その形状から、マイクロロッドゲルはシリコンプレートの表面構造と相補 的な表面構造を有することが示唆された。

マイクロロッドゲルを透過したレーザー光は配列したドットパターンとなりスク リーン上に現れた。マイクロロッドの間隔を回折格子と仮定した場合、算出される回 折距離の理論値は、透過光のドットパターンの間隔とほぼ等しい値となった。この結 果から、ゲル上に配列されたマイクロロッドは回折格子として機能するほど明瞭かつ 規則的に配列されていることが考えられる。

酸性溶液に浸漬させた場合、マイクロロッドは短時間で直径に対して大きな形状変 化を生じることがわかった。マイクロロッドゲルの面積変化率は同時間浸漬させたフ ラットゲルよりも大きいことが分かった。マイクロロッド一つ一つのミクロスケール の変形がマクロな変化となって現れ、さらに比表面積の増加に伴って応答性が向上し たと考えられる。

酸性溶液浸漬中にゲル表面ヘレーザー光を照射したところ、ゲルが収縮するに従い 透過光パターンのドット間の距離も変化する様子が観察された(Figure 1)。実測した浸 漬前後の回折距離は理論値と良く一致した(Table 1)。さらに、回折距離からロッド 間距離を逆算したところ、実測したロッド間距離とほぼ一致することが分かった。こ のような手法により、微細構造の変化を光学的にオンサイトで検知することができる ことがわかった。



Figure 1 Diffractive pattern of micro-rod gel HCl solutioin

PH	$\frac{D_t}{\mathrm{cm}}$	D_m cm
2	10.0	10.2
7	8.4	8.6

Table 1 Diffractive interval of micro-rod in HCl solution

 D_t theoretical diffractive interval, D_m measured diffractive interval

提案型B36 破壊靭性に関する微小試験片試験技術の評価法の研究

日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門 若井栄一

1. 目的

IFMIF(国際核融合炉材料照射施設)等で検討を進めている微小試験片の試験技術開発 やその評価方法の開拓は急務な課題であり、これはゼロエミッションに繋がる重要な研 究課題である。これまで京都大学の本施設の装置を用いて、塑性破靭性試のためにコン パクトテンション(CT)試片を利用して 1インチサイズ試片(1CT)を基準とし、また、 相似的にサイズを小さくした1/2CTや1/4CT試片を用いた実験と評価を行ってきた。その 結果、ASTMなどの既存の試験法には改良すべき点が明らかになりつつある。本研究では、 さらに小型のCT試験片を用いた、低放射化フェライト鋼の破壊靭性評価を実施すると共 に試験法の評価を研究し、ゼロエミッションに貢献する。また、この試験実施の際、同 一の試験装置を用いて系統的な評価をすることが評価上、不可欠となっている。

2. 実験方法

本研究に用いた材料は核融合構造材料用に開発を進めている F82H 鋼である。この化学 組成は Fe (bal.)-7.65 Cr-2 W-0.16 Mn-0.16 V-0.02 Ta-0.11 Si-0.09 C である。図 1 に微小破壊靭性試験片である 0.16CT (Compact Tension)を示し、図 2 にこの試験片用 の試験治具と破壊靭性試験に使用した試験装置 (INSTRON 8562 (京都大学))を示す。破 壊靭性試験は ASTM E 1921-02 の標準試験法で行った。なお、試験片の機械ノッチ長さを 3.5 mm とし、予き裂長さを 0.6 mm として試験片を室温にて作製した。また、予き裂導 入時、応力拡大係数 Δ K は 20 MPa \sqrt{m} から開始し、18 MPa \sqrt{m} と途中で低下させ、最終応 力拡大係数を 15 MPa \sqrt{m} とした。この際の繰り返し総数は 10 万~20 万回程度であった。

3.実験結果と考察

微小破壊靭性試験片(0.16CT)の遷移温度領域付近での靱性挙動を図3に示す。軽水炉 圧力容器鋼の解析で一般的に用いられているマスターカーブ法を適用し、通常のM値 (30)を基準にして延性脆性遷移温度(DBTT)を評価すると約-102℃であった。また、本試 験での取得データはマスターカーブの統計的な処理法の範囲内にほぼ分布していること が分かり、統計的データ数が限られるが、試験前に予想していた分布の広がりより小さ くなった。これまでに我々が同装置を用いて評価を進めてきた1CT~1/4CTの結果では、 既存の統計法では処理できないことが分かっている。また、これらのDBTTについては約 -113℃から-100℃に分布しており、より小型な試験片を用いた本結果とそれほど差異は 見られなかった。今後、詳細な評価法の確立が一連の研究によって明らかになりつつあ るが、本研究に用いたサイズはIFMIF等の評価試験片としては下限あたりに位置し、試 験片サイズをある程度、変えても評価対象になることを本研究によって示すことができ、 効率的な評価幅を広げられた点でゼロエミッションに寄与できると考えられる。



図1 0.16CT破壊靭性試験片の形状と寸法(他のサイズの試験片サイズとの比較を示す)



図4 INSTRON 8562で評価した0.16CTの試験片を用いた場合の遷移領域試験結果

研究協力者

金 秉 俊(JAEA)、平野美智子(JAEA)、笠田竜太(京大)

成果発表

•論文: Byung Jun Kim, R. Kasada, A. Kimura, E. Wakai, H. Tanigawa, "Application of Master Curve Method to the Evaluation of Fracture Toughness of F82H steels", Journal of Nuclear Material, submitted, 2011.

•国際会議発表: Byung Jun Kim, R. Kasada, A. Kimura, E. Wakai, H. Tanigawa, "Application of Master Curve Method to the Evaluation of Fracture Toughness of F82H steels", 15th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-15), Charleston, USA, 2011.10.16-22.

• 国内発表: Byung Jun Kim, R. Kasada, A. Kimura, E. Wakai, "Validation and evaluation of master Curve method to application for fusion structural materials in fracture toughness", 日本原子力学会2012年3月19日~21日(福井大)。

摩擦攪拌接合した低放射化フェライト鋼の腐食特性評価

日本原子力研究開発機構 濱口 大

【研究背景及び目的】

核融合炉のエネルギー取り出し、燃料生産、中性子遮蔽を担うブランケットシステムは、苛酷な高熱・粒子 線負荷をうけるため、その構造材料開発は核融合炉の実用化を目指すうえで最もチャレンジングな研究開発対 象の一つとなっている。第一候補構造材料として低放射化フェライト鋼 (Reduced activation ferritic/martensitic steel、RAFM)が、先進ブランケット構造材料として、酸化物分散強化 (Oxide dispersion strengthened、ODS) 鋼、 バナジウム合金、SiC 複合材料の開発研究が行われているが、本共同研究では、水冷却・固体増殖(Water cooled solid breeder、WCSB)ブランケットの構造材料として原子力機構が中心となって開発をすすめる低放射化フェラ イト鋼 F82H について、冷却チャンネル及び主配管系接続部製作に用いる接合技術としての、摩擦撹拌接合法の 可能性について、特にその耐食性に着目した研究を目的とする。

低放射化フェライト鋼の溶接溶金部は溶解急冷された焼き入れマルテンサイト組織となることから、その延 性及び靱性を母材並みに調整するための溶接後熱処理が必須となる。一方、ブランケット交換においては現場 での主配管系の切断再接合が予定されていることから、設置・交換時の溶接後熱処理(Post weld heat treatment、 PWHT)を省略できる接合技術がのぞましい。

一方、摩擦撹拌接合(Friction stir welding、FSW)は中心に突起がある Stir Rod あるいはツールと称する硬質の丸 棒を回転させながら接合部材に進入させ、その摩擦熱と回転力によって接合する固相接合方法である。当方法 は通常の溶接法に比べ、入熱量が非常に少なく従来溶融接合が困難でされている材料の接合も可能であること により、最近析出強化型合金等の革新的接合方法で注目されているが、鉄鋼材料についても接合条件を最適化 することにより、変態点以上に加熱することなく、すなわち PWHT が不要となる接合が実現できることが実証 されている。しかし、この接合は高い加工ひずみを導入することから、実用化にむけて展開するには、腐食環 境で用いた場合の接合部での応力腐食割れ感受性について明かにする必要がある。本年度は、複数の条件で摩 擦攪拌接合された F82H 鋼/F82H 鋼接合材について、腐食特性評価に先立ち高温引張試験を行い、接合部の高温 水での利用可能性について検討を行った。

【実験方法】

本研究の供試材は、低放射化フェライト鋼 F82H(Fe-8Cr-2W-0.04Ta-0.2V-0.1C)の 1.5mm 厚薄板である。摩 擦攪拌条件は、WC-Co ツール(12mm)、ツール回転速度 100~400rpm、荷重 3 t である。接合材について、 FE-SEM をもちいて微細組織観察を実施した後、京都大学エネルギー理工学研究所の高温ミニサイズ引張試験機 を用いて常温・高温引張試験を実施した。

【実験結果及び考察】

F82Hの同種材の摩擦攪拌接合の断面組織を調べた結果、ツールの回転速度 100~400rpm の 4 つの条件でツー ルの破断が発生しなく、溶接欠陥が存在しない良好な接合部が得られた。その組織観察より、母材部は焼き戻 しマルテンサイト(Tempered Martensite)組織、100rpm の条件は結晶粒径 2µm 以下の微細フェライト(Fine Ferrite) 組織を示すことが明かになった。これに対して 200rpm 以上の条件では、変形マルテンサイト(Deformed Martensite)組織が見られた(図 1)。これはツールの回転速度 100rpm の摩擦攪拌接合が F82H 鋼の相変態点(A_{Cl}:約 840°C)以下で行われたことと、比較的入熱量が高い 200rpm 以上では相変態点を越えたことを示唆している。こ れらについて高温引張試験を実施したところ、接合部の引張強度特性は、200rpm 以上の条件では 1200MPa 以上 の非常に高い引張強度を示した(図 2)。一方、100rpm 条件は、母材と同様な常温引張強度特性を示し、550°Cま での高温引張強度特性も全温度域に母材と同様な特性を示した。

【結論及び今後の予定】

今年度の結果より、F82H 鋼の摩擦攪拌接合は相変態点(A_{Cl})以下での接合が可能であり、その接合部の高温引 張強度特性も母材と同等の特性を示すことが明かになった。今後、これらの結果を基づき F82H/F82H 摩擦攪拌 接合の極低ひずみ速度応力腐食試験条件を設定し、評価をすすめる予定である。



図1 F82H 鋼の同種材突き合せ摩擦攪拌接合部の組織



図2 F82H鋼の同種材突き合せ摩擦攪拌接合部の常温(左)・高温(右)引張強度特性

核融合 DEMO 炉ブランケット用酸化物分散強化型鋼の核融合模擬照射特性評価

日本原子力研究開発機構 酒瀬川 英雄

【目的】

酸化物分散強化型鋼(Oxide Dispersion Strengthened steels; ODS Steel)、および、低放射化フェライト鋼 (Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels; RAFM Steel)の核融合環境下における核変換ヘリウムによる脆化 はこれらの材料のブランケット構造材料としての実用化に際して解決すべき課題として注目されており、この ヘリウム脆化現象の発現のしきい値を知ることは DEMO 炉ブランケットの設計において極めて重要と認識され ている。とりわけブランケットの接合部におけるヘリウム脆化はブランケット全体の健全性に大きく影響を及 ぼすため重要視されている。本研究では、低放射化構造材料である ODS 鋼、F82H 鋼、およびそれらの接合材 に対するヘリウム効果を明らかにすることを最終目的として、まず摩擦撹拌接合による F82H の同種突合せ材、 その溶接後熱処理材 (Post Weld Heat Treatment; PWHT)、および焼き戻し材を製作し、それらのキャラクタリ ゼーションを実施した。

【実験方法】

摩擦撹拌接合は直径 12mm の WC-Co を用い、その条件についてはツール回転速度を 100 から 400rpm まで、 移送速度については 25 から 400mm/min までと変化させた。またこれらの PWHT 材と焼き戻し熱処理材(720℃-60min/空冷)を合わせて、FE-SEM による微細組織観察と微小硬さ試験(試験加重 9.8N、試験時間 10 秒、厚痕間 隔 0.5mm) による断面硬さ分布測定を実施した。

【実験結果及び考察】

F82H の同種材の摩擦攪拌接合の断面硬さ分布を調べた結果、200rpm 以上の条件では 450Hv 程度と母材部よ りも高い硬さ分布が得られた。この理由は、微細組織観察の結果から、変形マルテンサイト(Deformed Martensite)組織が確認された(図 1)。これはツールの回転速度が 200rpm 以上の場合、高い入熱量のために、相変 態点を越えたためと考えられる。一方、100rpm の条件では母材部と同様な 240Hv 程度の硬さ分布となり、結晶 粒 2 µ m 以下の微細粒フェライト組織が確認された。

接合材に対する焼き戻し熱処理の影響を組織観察から調べた結果、攪拌部に非正常結晶粒成長(Abnormal grain growth; AGG)が認められ、粗大フェライト結晶粒が確認された。しかし、200rpm-100mm/min, 200rpm-25mm/min の接合条件では AGG の発生が認められず、均一な微細フェライト組織が確認された。同様に PWHT 材におい ても比較的温度分布が低い後進部や中央下部で AGG 発生しやすいことが観察された(図 2)。PWHT 材の攪拌部 組織を図 3 に示したが、旧オーステナイト結晶粒(Prior Austenite grain; PAG)は識別できず、M₂₃C₆粒界析出物が 均一分散した焼き戻しマルテンサイト組織を示した。

【結論及び今後の予定】本研究から、F82H 鋼に対する最適な摩擦攪拌接合条件の見通しが得られた。今後はこれらの接合部、および、母材組織に対するヘリウム効果を明らかにして、ヘリウム脆化の影響を明らかにする 予定である。



図 1. F82H 鋼の同種材突き合せ摩擦攪拌接合部の断面硬さ分布及び組織



図 2. F82H 鋼の同種材突き合せ摩擦攪拌接合部の接合後熱処理の組織変化



図 3. PWHT した攪拌部の組織(200rpm-25mm/min(左)、200rpm-100mm/min(右))

Fe の照射下ミクロ構造変化の照射場依存性に関するモデリング研究

京都大学原子炉実験所・原子力基礎礎工学研究部門 徐 虬

<u>1. 目的</u>

今後高経年化を迎える原子炉の安全評価をはじめ、核融合炉の材料設計や寿命評価を精度良く行 うためには、材料試験炉やイオン加速器などの既存の照射場で取得した材料照射データを未知の照 射環境下でのデータへ理論的に外挿するための手法の開発が必要である。そのためには、照射によ る材料の振る舞い(照射下材料挙動)をその時間的・空間的マルチスケール性を十分に踏まえて記 述すると共に、互いに異なる照射場における材料挙動の関係を物理的に明らかにしておくことが重 要であり、計算機シミュレーションによる評価が不可欠である。

本研究の目的は、原子炉圧力容器鋼や核融合炉構造材料の主構成要素である純鉄(Fe)を対象と し、その照射による微細組織(ミクロ構造)変化の照射場依存性を明らかにし、整理するための基 盤技術の開発を行うことである.

2. 手法

中性子やイオンなどの高エネルギー粒子による照射を受けた材料内では,種々の原子はじき出し 欠陥(空孔,自己格子間原子,核変換反応によって生じる水素・ヘリウム原子など)が生成する. 原子はじき出し欠陥は,時間と共に材料中を拡散することで互いに集合化して欠陥集合体を形成し たり,シンク(表面,結晶粒界,転位)への消滅を生じる.これにより材料のミクロ構造が変化し, さまざまな材料特性が変化(脆化)する.本研究では,欠陥集合体である転位ループ(自己格子間 原子集合体)およびボイド(空孔集合体)の形成を対象とし,その核生成・成長挙動の照射条件依 存性についての評価を試みた.具体的には,まず,欠陥集合体の形成を機構論に基づいた反応速度 論モデルで記述した.(1)式は,単一の空孔(V)の濃度の時間変化を示したものである.

$$\frac{dC_{\rm V}}{dt} = P(1 - C_{\rm V}) - \left(J_{\rm I, V}^{\rm IN}C_{\rm V} + J_{\rm V, I}^{\rm IN}C_{\rm I}\right) - C_{\rm SV}D_{\rm V}C_{\rm V} - \sum_{n=1}^{n_{\rm V}}J_{\rm V, V_n}^{\rm IN}C_{\rm V_n} + \sum_{n=2}^{n_{\rm V}+1}J_{\rm V, V_n}^{\rm OUT}C_{\rm V_n} - \sum_{n=2}^{n_{\rm I}+1}J_{\rm V, I_n}^{\rm IN}C_{\rm I_n}, \quad (1)$$

右辺の第1項から第6項はそれぞれ,はじき出しによる空孔の生成,自己格子間原子(I)との対 消滅,シンク(転位)での消滅,ボイドによる吸収(ボイドのサイズ増加),ボイドからの熱的な 解離(ボイドのサイズ減少),転位ループによる吸収(転位ループのサイズ減少)の速度である.n は集合体のサイズであり,例えば V₃であれば3個の空孔から生成した空孔集合体を意味している. 尚,それぞれの集合体のサイズは1000まで考慮している.モデル化に必要となる各欠陥の移動や 形成に関するエネルギー(欠陥エネルギー)の情報は,個々の原子挙動の解析を得意とする分子動 力学計算より別途算出したものを用いており,上記のような反応速度式をV,V₂,V₃,...V_{n-1},V_n,I,I₂, I₃,...I_{n-1},I_nついて記述した.ここで,本モデルの最大の特徴は,欠陥集合体形成エネルギーのサイ ズ依存性の情報を導入している点であり,これは,照射条件によって幅広く変化する欠陥集合体の 核生成・成長挙動の追跡を可能にする.また,本モデルでは欠陥集合体のサイズ分布の時系列を追 跡することが可能である.

上記で構築した連立微分方程式の時間積分を解析的に求め、ボイドおよび転位ループの核生成・ 成長の照射条件(原子はじき出し速度、温度)依存性について調べた.

3. 結果·考察

図1は,反応速度論解析より得られたボイドの核生成速度の損傷速度(原子はじき出し欠陥生成 速度 P)および温度依存性を示したものである.尚,核生成速度は(2)式のように定義している.

$$\alpha = \frac{J_{V, V_{n^*}}^{IN} C_{V_{n^*}} - J_{V, V_{n^{*+1}}}^{OUT} C_{V_{n^{*+1}}} - J_{I, V_{n^{*+1}}}^{IN} C_{V_{n^{*+1}}}}{P}, \quad (n^*: 集合体の臨界核サイズ), \quad (2)$$

図より,ボイドの核生成速度にはピーク温度が存在する.比較的低温の領域ではボイドに対する空 孔の流入速度が低下するため,ボイド核が生成しにくくなる.また,比較的高温の領域では、ボイ ドが熱的に不安定になるため,ボイド核が生成しにくくなるからである.図中の各数字はボイドの 臨界核サイズを示したものであり,低温から高温になるに従ってより大きなサイズに集合化しなけ れば安定に存在できないことを意味している.一方,核生成速度のピーク温度は,損傷速度が増加 すると高温側にシフトする.これは、単位時間あたりに生成する空孔数が増えることで増加した空 孔流入速度が、ボイドの熱的不安定性より生じる空孔の流出速度を上回るためである.しかしなが ら,損傷速度 Pを増加させた割合だけ核生成速度も増加する結果とはなっていない.(この場合, 損傷速度を10⁶から10⁴へと100倍にしたからといって、ボイドの核生成速度も100倍にはなって いない.)これは、ボイドに対する空孔の流入速度は損傷速度と温度の両方に依存することに対し、 ボイドに対する空孔の流入速度は損傷速度と温度の両方に依存することに対し、 ボイドに対する空孔の流入速度は損傷速度と温度の両方に依存することに対し、 にいないため、損傷量(損傷速度×時間)をそろえても両者のミクロ構造は同一にな らないことが定性的に示された.

今後は,詳細な解析を実施し,照射下における各欠陥集合体形成機構の照射条件依存性を明らか にすると共に,互いに異なる照射場でのミクロ構造変化の相関を系統的に整理する.



図1 ボイドの核生成速度の損傷速度・温度依存性

<u>4. 成果発表</u>

K. Morishita, Y. Watanabe, D. Hamaguchi, "Multiscale Modeling for Design of Fusion Materials", Plasma Conference 2011, Ishikawa, Japan, Nov. 22-25, 2011.

ジルコニウム合金における添加元素と水素・酸素元素との相互作用に関する理論的研究

東京大学工学系研究科 金田保則

はじめに

本研究では、軽水炉燃料の被覆材として用いられているジルカロイを念頭におき、母体であるジルコニウム(Zr)に添加された元素と、外的要因で侵入する水素・酸素元素とのミクロスコピックな相互作用についての知見を得るため、まず母体となる Zr 金属およびその酸化物(ZrO₂)、水素化物(ZrH₂)を対象にして理論的な電子状態計算を行った.また、より広い観点から Zr 合金に関わる研究課題・種々の問題点の整理を行った.

Zr 系合金に関わる研究課題の整理(石野)

Zr 合金についての研究は、特に軽水炉被覆管としての特性向上、外力や照射効果と絡んだ腐食挙動の改善 などを課題としながら古くから研究が進められてきている.しかしながら、本研究課題で対象としている添 加元素の影響についての理論的解釈はもちろんのこと、種々のミクロスコピックな材料挙動について未解決 の問題が多々ある.

例えば,純Zr金属の弾性定数に現れる異方性や塑性変形時のすべり系は,実際の所よくはわかっていない. Prismatic (1010)/<1120>はZr金属の良く知られた基本的なすべり系であるが,実際の塑性変形にはこれ以外の すべり系(例えば, basal (1013)/<1120>などか)も強く関わっているはずであり,また twin の役割も重要と考 えられるが,詳細は不明のままである.

Zr-水素(H)系においては、δ相(fcc)、ε相(bct)、γ相(bct 準安定)が相図上で良く知られた安定相であるが、Zr 金属の水素化過程においては中間的な準安定相・不安定相が存在しているとも考えられ、理論・実験両面か らのさらなる研究が必要である. Zr-H 系で工学上問題となる点の一つに脆化があるが、これが「水素脆化」 なのか「水素化物脆化」なのかもはっきりしていない. Zr-matrix 中の水素拡散のメカニズムについてはなお さらであり、SIA、V、点欠陥クラスター、転位の拡散への影響、さらに温度勾配・応力勾配の影響、クリー プ現象への水素の影響の解明など課題が山積している. これらについての研究を行う際に注意すべき点とし て、測定・観測対象としている空間的スケールと現象の繋がりに対する意識である. 顕微鏡観察を例にとる と、光学顕微鏡レベルから SEM、TEM といったそれぞれ異なるスケールの観測により水素化物・水素原子の 影響を見る事になるが、特にモデル化を行う際に、これらのスケールを混同している場合が見られており、 注意が必要と思われる.

Zr-酸素(O)系でも水素化物同様に、相図に対する理解は不十分と思われる. 安定相として Tetragonal, Monoclinic の二つの相が知られているが、特に酸化過程において準安定相が期待されてよい. さらに、今一 番注目されている、酸化ジルコニウム中の H,O 原子の拡散、添加物元素の H,O 拡散への影響についての知見 が求められているのは言うまでもない. 添加元素の特性への影響を経験的に調べることで、実用的にはかな り良い材料が開発されているが、そのミクロスコピックな現象の理解を得るためには、今後、更なる研究が 必要である.

Zr 金属・ZrH₂・ZrO₂の電子状態(金田)

ここでは、Zr-metal, ZrO₂, ZrH₂の電子状態計算の結果を示し、各々の電子構造の概略を捉えることにする。 特にエネルギーバンド図の比較により、O, H 各原子の(一種の高濃度極限での) Zr 金属中電子に対する影響を 見る。計算方法は線形化マフィンティン近似(LMTO)法を用い、電子相関に対しては局所密度近似を用いた. また,原子球近似(ASA)を用いることで,各原子近傍に属したおよその電荷量を見積もることにした.計算に 用いた格子定数は,実験で得られている値を用いた.各原子球の半径は全て等しいと仮定した.

図1,2,3に,Zr 金属,ZrO₂,ZrH₂のエネル ギーバンドを示す.横軸は逆格子空間における対 称軸であり,縦軸は一電子エネルギーである.エ ネルギーの単位はRydberg(1Rydberg = 13.6 eV)で あり,点線がフェルミレベルを表している.

図1のZr 金属では, Zr の4d 軌道に由来するエ ネルギーバンドが 5s 軌道と混成しながら幅の広 いバンドを形成している.5d バンド幅としては, 6eV 程度と見積もられる.フェルミレベルはこの 5d バンドの中央(よりやや下)に位置し,典型的な 金属の電子状態を示している.

図2のZrO₂では,Zrが+4価となり比較的大き な(3eV程度の)エネルギーギャップを持っている. 逆格子空間内のΓ点で,Zrの5s軌道に由来するバ ンドがギャップ内に垂れさがる形で幅広いバンド を形成しているが,これは,原子球近似が影響して いる可能性もあり,今後検討が必要である.価電子 帯は酸素の2p軌道,伝導帯はZrの4d,5s軌道から 成り,絶縁体のエネルギーバンドの典型的な形を示 している.

図3のZrH₂では,Hの1s軌道に由来するバンド が価電子帯を形成しており,HがZr中の伝導電子を ひきつけ,負に帯電しているような電子配置である. ただし,Hの1s軌道はZrの5d軌道と強く混成し, 10eV近くにおよぶ幅の広いバンドとなっている.計 算結果から,ZrH₂は金属的挙動を示すと予測される が,実際,ZrH₂は電気伝導性を持った金属的化合物 である事が知られている.

これらの計算結果を基に, H, O 各原子球近似内の 電荷(価数)を見積もると, H の場合で-2.56, O の場合











で-2.58 という,水素・酸素ともに負で絶対値もさほど変わらないイオン価数結果が得られた.この結果は, それぞれの化合物を最も単純な原子 (イオン)間ポテンシャルとしてモデル化してしまうと,原子質量が異な るだけで,例えば静的構造に対してはいずれも同じような影響を及ぼすことになってしまい都合が悪い.実 際,酸化物・水素化物ともに(立方・六方対称性より低いという意味で)低対称な構造を示しており,今後は 異方性をとりいれられるような形の原子間ポテンシャル構築を目指す予定である.特に大きな問題は,O-H が共存する系のモデル化であり,一種の化学反応的な原子結合形態の変化も考えられることから,注意深い 計算と検討を進めていく予定である. (以上)

高温高線量でイオン照射された SiC/SiC 複合材料の熱分解炭素界面相における 微細構造とそれに及ぼすヘリウム重畳効果

日本原子力研究開発機構 核融合炉構造材料開発グループ 小沢和巳

1. 緒言

先進 SiC/SiC 複合材料は,優れた高温強度特性や耐照射特性等の様々な利点を有すること から,先進核融合炉ブランケット構造・機能材料の候補として期待されている.同材料の核 融合実証(DEMO)炉実現に向けた具体的な設計指針取得のもと,繊維・マトリックスを構 成する高結晶性 SiC の照射後挙動に対する理解は比較的高温高線量まで進んでいる一方で, 複合材料の破壊挙動に最も強い影響を及ぼす熱分解炭素(PyC)界面相の照射効果に関する 知見は限られている.より精密な照射後挙動の把握のためには,ほぼ完全な積層構造を有す る黒鉛単体を用いた予測には限界があり,複合材料中に存在する PyC 界面相そのものを用い て,高温高線量下の照射挙動を微細組織の面から評価することが強く求められている.本研 究では,先進 SiC/SiC 複合材料を使用想定前後の温度で照射し,PyC 界面相における照射後 損傷組織を明らかにするとともに,その微細組織に及ぼす核変換へリウム同時照射効果の解 明を主目的とする.

2. 実験方法

Tyrrano-SA3 繊維で強化され、PvC 単相被覆 界面構造(厚さは約 520 nm)を有する,一方 向繊維強化された先進 SiC/SiC 複合材料(米 国 HyperTherm 社製)を表面研磨し,照射に供 した. 照射実験は, 京都大学エネルギー理工 学研究所附属エネルギー複合機構研究センタ ーの DuET 照射施設を用いた.弾き出し損傷 を模擬した 5.1 MeV Si²⁺イオンのみのシングル イオン照射、ならびに核変換ヘリウム効果を 模擬した 1.0 MeV He⁺イオン同時照射(ディグ レーダー使用)をあわせて実施した.照射温 度は最大 1400℃, 試料表面から深さ 1230 nm における損傷量は最大 100 dpa-SiC, ヘリウム 注入速度は 60 appmHe/dpa (公称) とした. 集 東イオンビーム (FIB) 加工装置により薄膜に 加工した後, 透過電子顕微鏡(TEM)を用い て PyC 界面相の照射損傷組織を評価した.

3. 結果および考察

1400°C, 100 dpa までシングル及びデュアル イオン照射した PyC 界面 TEM 像を図 1 に示す. 組織的特徴として, ①照射表面付近では PyC 界面相の喪失があり, その量はデュアルイオ



図 1. 1400°C, 100 dpa までイオン照射した PyC 界面相における断面 TEM 観察像.

ン照射の方が大きいことと、②界面相が平らではなく繊維、マトリックス側面方向に隆起していること、が挙げられる.これは、イオン照射時の SiC と PyC でのスパッタリング差や、

a軸方向には収縮し, c軸方向には膨張するという PyC の強いスウェリング異方性等の複合的 要素が絡み合い生じたものと考えられる. なお,深さが 2000 nm 以上では, PyC 界面相厚さ の著しい減少が認められるが,これは,照射した Si イオンが堆積し PyC とイオンミキシング を起こしたもので,実際の照射環境を代表するものではない. また,表 1 に示す通り,デュ アルイオン照射において照射後界面相厚さが増加しており,この点においても顕著なヘリウ ム効果が認められた.

上述の界面相喪失と隆起のメカニズムを深く知るため、また、今後の照射後 PyC 相の強度 特性推定のために、二次元局所自己相関関数法[1]を用いて、照射後の局所的な PyC 相微細組 織を、基底面間距離と関連づけて評価することを試みた.この手法は、比較的容易な画像解 析によりアモルファスな局所構造を特定することができ、これまでに電子線照射した非晶質 黒鉛にも適用が報告されている[2].図2に示す画像解析を行った結果、非照射状態における PyC は強い異方性を有していたが照射により非晶質化が進むことを確認するとともに、c 軸 方向の層間距離が評価できる見通しも得た.今後、より詳細な PyC ナノ組織の評価を進める。

表1. PyC界面相のイオン照射後寸法変化.

		2			
照射	呕针鼻	ヘリウム	非照射領域の	深さ 1230 nm の	厚さ
温度	照灯 里 [dpa]	注入速度	界面相厚さ	界面相厚さ	倍率
[°C]	[upa]	[appmHe/dpa]	[nm]	[nm]	[-]
1400	100	0	525±13	589±9	1.12
		60	499±15	646±7	1.30



 図 2. (a) 1400°C, 10 dpa, 60 appmHe/dpa の条件でデュアルイオン照射した PyC 界面相微細 組織. (b) (a) を 4×4 に等分割し, それぞれの二次元局所自己相関関数を求めた像. (c) 一 つの画像を基準にその他を回転させ, 画像の総和を取り, 浮かび上がらせた平均的局所構造. (d) 非照射 PyC 界面相組織に同様の処理を施して得た像.

4. 外部成果発表

なし.

研究協力者

檜木 達也¹, 近藤 創介¹, 橋冨 興宣¹, 小柳 孝彰², 野澤 貴史³, 谷川 博康³ 京大エネ研¹, 京大エネ科², 原子力機構³

参考文献

- [1] G.Y. Fan, J.M. Cowley, Ultramicroscopy 17 (1985) 345-356.
- [2] S. Muto, S. Horiuchi, T. Tanabe, J. Electron Microsc. 48 (1999) 767-776.

単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究

九州大学大学院工学研究院 魚住裕介

目的

電子ビームやイオンビームは、医療をはじめとする様々な産業・応用分野において照射用として使 用されている。照射技術を高度化するためには、電子から物質へエネルギーが移行する素過程を解明 し定量化することが必要となってきている。この際、一次電子の飛跡に沿って発生する二次電子の空 間密度分布およびエネルギー分布を表す微視的トラック構造の理解が不可欠である。トラック構造の 研究では、単一電子照射下での実時間測定が必要である。しかし、現在の電子加速器では単一電子取 り出しは困難であり、ビーム電流を通常の強度よりも 10 桁程度弱め、電子 1 個 1 個を個別に操作す るための技術を新規に開発する必要がある。

本研究では、京都大学の大垣英明教授、紀井俊輝准教授、全 炳俊助教等のグループと共同で、単一 電子の生成と制御をエネルギー・位置に関して精確に行うための技術要素開発を行う。また、加速器 の極微弱電流を測定することは現在不可能とされており、本研究において結晶検出器を用いた技術を 開拓する。本研究の結果単一電子照射技術が実用化されると、電子による付与江ネルギー測定が可能 になるため、トラック構造の微視的研究が可能となる。さらに、電子相互作用の素過程研究の可能性 が大きく広がり、機能性材料の開発や生命科学の分野で新しい展開が期待される。

実験方法

本研究では、エネルギー複合機構研究センター・自由電子レーザー発生用電子加速器 KU-FUL を用 いて実験を行った。単一電子照射は、磁石によるデフォーカスと散乱体によるビーム強度減弱の二つ を併用する方法を用いた。実験の体系は、図1に示している。電子は高周波電子銃で 7.5 MeV まで加 速した後、ビーム集束をオフにした状態で加速管まで導き、そこで 37 MeV まで加速した。繰り返し 周波数は1 Hz である。散乱体は図中 A の位置に挿入した。散乱体は SiO 基板にアルミニウムを蒸着 した厚さ 3mm のものである。B3 電磁石の前後にはコリメータを置いて、ビームをカットした。B3 以降の電磁石の設定により、電子を選択的に C の位置まで導いた。取り出した電子のエネルギーは、



図1 実験装置

15,20,25.5,30 MeV の4点であった。

C の位置には初めプラスチックシンチレータを置いてビームを確認してある程度調整を終えた後、 PWO シンチレータに取り換えて計測を行った。PWO シンチレータは大きさ 40× 40×50 mm で、光 電子増倍管に接続して信号を読み出した。

実験結果と考察

PWO シンチレータで観測した波形の例を図 2 と 3 に示している。図 2 はビームのマクロ構造全体 であり、大きな電子ノイズの後、変動するベースライン上に電子線、X 線の信号が見られる。ビーム に遅れて観測される信号は中性子線からのものと推測される。PWO シンチレータが極めて早い応答を 有するため、ビームのミクロバンチに伴って発生する信号が無干渉に観測出来ていることが分かる。 図 3 は 25.5 MeV 電子からの信号を拡大したものである。PWO シンチレータの理論波形と完全に一致 している。



図 2 PWO 検出器で観測したビームマクロ構造(電子 25.5 MeV)



図3 単一電子入射のオシロスコープ波形 (電子 25.5 MeV, PWO 検出器)

まとめ

京都大学エネルギー理工学研究所の電子加速器において単一電子取り出しが確認できたが、より一 層のバックグランド対策が必要である。この技術は広い分野において極めて有用であるため、今後も 開発を進めて行く予定である。

京都大学原子炉実験所・三澤毅

目的

重水素プラズマの慣性静電閉じ込め(Inertial Electrostatic Confinement; IEC)を利 用した放電型装置は小型でしかもトリチウムなどの放射性物質を用いない高出力中性子源 として広く利用することができると考えられている。しかし、この装置から発生する中性 子の特性を正確に把握するためには既存の He-3 等の検出器ではなく、より小型で高効率の 中性子検出器を開発して実験を行う必要がある。さらに中性子発生に伴う放射化による γ 線発生も問題となるため、 γ線についても併せて精密に測定することが求められる。

本研究においては、エネルギー理工学研究所において現在開発が進められている中性子 発生源としての IEC 装置の特性を把握するため、新たに小型の中性子とy線の検出器を開 発しそれを用いて IEC の特性実験を行うことであり、本年度は特性量のうち最も重要な量 である中性子発生個数を中性子放射化法を用いて調べることにした。

中性子発生量測定実験

これまで IEC の中性子発生量は Cf-252 中性子線源を用いた比較法で測定していた。この 手法では、IEC の中心に中性子発生量が既知の Cf-252 線源を置き、周囲に設置した中性子 検出器の計数率を測定することで検出器の検出効率、すなわち中性子発生量に対する校正 定数を予め求めておき、IEC 運転時の検出器の計数率とこの校正定数の値から中性子発生 量を求めるというものである。 **0**61

今回はより正確な中性子発生量を求めるた めに中性子放射化法を用いて測定を行った。 この手法では原子核と中性子の反応により生 じる放射性核種の生成量をγ線検出器により 測定し、その値から中性子束を求めるという もので、中性子束を精度良く測定することが できる実験手法である。

図 1 に IEC の概略図を示す。放射化箔にイ ンジウム (In) と金 (Au) を用い、4 cm φ × 3 mmt の In 箔を側面と底に 1 枚ずつ、2 cm×2 cm× 1mmt の Au 箔を IEC の上部、 側面、底に 1 枚 ずつ貼り付けた。実験では IEC を表 1 のよう な運転条件で約 3 時間運転した後、In につい ては閾値エネルギー約 0.3 MeV の¹¹⁵ In (n, n') 反応よる生じる ^{115m} In からの γ線を、Au につ いて主に熱中性子と 4.9 eV の共鳴エネルギー 中性子による ¹⁹⁷ Au (n, γ) 反応で生じる ¹⁹⁸ Au



図1 IEC での実験体系

からの γ 線を、各々Ge 半導体検出器を用いて測定して飽和放射能を求め、その値から各エ ネルギー領域に対する中性子束を求めた。IEC から発生する中性子のエネルギーは約 2.5MeV であるので、中性子発生量は In の放射化量から得られる中性子束から求めること ができると考えられる。

結果と考察

¹¹⁵In(n,n')反応による放射化箔の解析結果を表2に、 ¹¹⁵In(n,γ)、および¹⁹⁸Au(n,γ)反応による放射化箔の 解析結果を表3にそれぞれ示す。

表 1 IEC 運転データ

date	2011/11/30
start time	11:00:32
stop time	14:00:00
voltage	126V
electric current	25mA

表 2 In(n,n')反応による飽和放射能 D、中性子束 φ、および推定された中性子発生量

Name	$D_{\infty} [s^{-1} cm^{-3}]$		$\phi[\times 10^3 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$			$S[\times 10^{6}s^{-1}]$				
middle In(n,n')	7.57	±	0.21	10.30	±	0.28	9.59	±	0.26	
bottom In(n,n')	4.29	\pm	0.18	5.85	\pm	0.24	12.48	\pm	0.51	

表 3 In(n, γ)、Au(n, γ)反応による飽和放射能 D、中性子束 φ

Name	$D_{\infty} [s^{-1}cm^{-3}]$			$\phi[cm^{-2}s^{-1}]$			
middle $In(n,\gamma)$	58.86	±	1.59	10.02	±	0.27	
bottom $In(n,\gamma)$	175.92	\pm	5.23	29.94	\pm	0.89	
top Au(n,γ)	35.17	±	2.02	6.05	±	0.35	
middle $Au(n,\gamma)$	74.42	\pm	6.10	12.81	\pm	1.05	
bottom $Au(n,\gamma)$	164.2	\pm	9.06	28.26	\pm	1.56	

中性子発生量は In(n,n')反応により得られた中性子束 φ から、全ての中性子が IEC の半 径方向及び高さ方向の中心で発生していると仮定して求めたものである。

表2より IEC の中性子発生量は約 10⁷n/s であることが判った。IEC 側面の中性子束から 計算した中性子発生量と底の中性子束から計算した値は約 3%異なっており、これは実際 の中性子発生位置が高さ方向の中心から少し下方にずれていたためと考えられる。Cf-252 を用いた比較法により求めたこの運転条件における中性子発生量は5.6×10⁶ n/s であった。 この差異の原因は本測定で中性子発生位置を正確に評価していなかったためと考えられ、 次年度以降、この差異の原因についてより詳しく調べる予定である。In(n,γ)、Au(n,γ)反 応から求めた中性子束については中性子発生量と直接結びつけることができないが、ここ で得られた中性子束はほとんど熱中性子によるものでり、IEC 周囲の放射化の問題を考え るための貴重なデータを得ることができたと考えられる。

今後の課題

比較法と放射化法により評価した中性子発生量の差異の原因を調べるとともに、今年度 測定を行うことができなかった y線発生量についての実験、さらには発生する中性子の時 間分布測定を行い、IECの詳細な中性子発生特性を調べる予定である。

高 Cr 低放射化バナジウム合金の低温延性の改善

長坂 琢也¹, 室賀 健夫¹, 菱沼 良光¹, 宮澤 健², 笠田 竜太³, 岩田 憲幸³, 木村 晃彦³ ¹核融合科学研究所,²総合研究大学院大学,³京都大学エネルギー理工学研究所

【緒言】

核融合発電は大規模かつ新規のゼロエミッションエネルギーとして期待できる。低放射化バナジウム 合金(V-4Cr-4Ti合金)は、高温強度が高く中性子照射特性も良好なことから、核融合炉の先進構造材料 として期待されている。さらに、照射後の崩壊熱が小さいので照射環境で固有の安全性を持つ材料でも ある。バナジウム合金の高温強度をさらに改善する、あるいは耐食性を高めるためには Cr 量を増やす のが有効である。それにより、高熱効率でコンパクトな発電ブランケットが実現できるばかりでなく、 もう一つのゼロエミッションエネルギーである原子炉への応用も拓けてくる。しかし、高 Cr 化は照射 前、照射後の低温延性を損なうことから、その添加量は4 wt%程度に抑えられてきた。本研究では、高 Cr バナジウム合金の試作を行い、その基本的な特性を明らかにする。具体的には、不純物濃度をできる かぎり抑え、さらにそれらを微量 Y 添加によって制御し、高 Cr 化しても脆化しないバナジウム合金を 見出すことを目的とする。

【実験方法】

表1に本研究で試作した合金の化学組成を示す。このうち、V-4Cr-4Ti-0.012Oは大学共通試料 NIFS-HEAT2(NH2)である。今年度はCrを7 wt%まで増量した合金を試作した。不純物による硬化を抑え るために、0.15 wt%のYを添加した。4Cr合金では微量Y添加の効果、不純物の影響を明らかにするため、 Y無添加材、及び高不純物量の合金も試作した。これらの試料を厚さ4 mmまたは0.25 mmまで冷間圧延 し、950℃または1000℃で1~2 hrの熱処理を施した。熱処理後の試料にて高温引張試験、衝撃試験を実 施した。引張試験片のゲージサイズは5×1.2×0.25 mm、引張試験の初期歪速度は6.67×10⁴ 1/sである。 衝撃試験は1/3サイズVノッチシャルピー試験片($3.3 \times 3.3 \times 25.4$ mm)を用い、ノッチ深さは0.66 mm、 ノッチ先端半径は0.08 mmである。試験温度は液体窒素温度(-196℃)から室温、クロスヘッドスピード は5 m/sである。

【結果および考察】

図1に引張試験における最大引張強さを示す。4Cr合金ではY添加によってY₂O₃が生成することが組 織観察で明らかになっており、これによって固溶酸素が低下して軟化する。高温の引張試験では全体と して、Y添加によって顕著な引張強さの低下は見られなかったが、核融合炉での使用温度上限に近い 700℃において、20-30 MPaの強度低下があった。Y無添加材の引張試験における荷重変異曲線ではセレ

衣1 两作宣金97亿子租成(W1%)								
Code	Cr	Ti	Y	С	Ν	0		
V-4Cr-4Ti-0.012O (NH2)	4.00	4.02	< 0.002	0.005	0.0096	0.012		
V-4Cr-4Ti-0.051O	4.40	4.51	< 0.002	0.014	0.015	0.051		
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.011O	4.51	4.59	0.09	0.011	0.013	0.011		
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.27O	3.87	3.99	0.06	0.010	0.018	0.27		
V-7Cr-4Ti-0.15Y-0.089O	6.81	4.10	0.08	0.008	0.016	0.089		

表1 試作合金の化学組成(wt%)

ーションが観察され、このことは不純物酸素、あ るいは窒素が変形に寄与する転位と相互作用し て強度を上昇させていることを示唆している。一 方、Y添加材ではセレーションが消失したため、 転位と相互作用する不純物が少なくなっている と考えられる。Y添加によって高温での析出が促 進され、転位と相互作用する不純物が少なくなり、 強度低下につながったと考えられる。実際、この 温度域ではクリープ強度によって設計応力が定 まるので、今後はY添加によるクリープ強度低下 がどの程度か明らかにしていく必要がある。7Cr 合金は他の合金よりも600℃以下では大きな引張 強さを示した。700℃以上ではY無添加の4Cr合金 と同様の強度であった。このことから、Y添加に よってもたらされた強度低下をCr増量で補うこ とができるといえる。

図2に衝撃試験の結果を示す。いずれの試料 も良好な衝撃特性を示した。延性-脆性遷移温度 を、衝撃エネルギーが上部棚エネルギーの半分に なる温度と定義すると、いずれも-150℃以下であ り、構造材料として十分低い値である。特に、脆 化が懸念された7Cr合金も十分な特性を示し、衝 撃値はむしろ4Cr合金よりも大きい。これは図3に 示すように、高Cr化して強度が上昇しているにも 関わらず、延性が保たれているためである。今回 試作した7Cr合金の酸素量は0.089 wt%と大学共通 試料 (NH2) の0.012 wt%と比較して大きい。それ にも関わらず良好な低温延性を示したのは、微量 Y添加によって酸素不純物が析出物として固定さ れ、固溶硬化・脆化に寄与しなかったためと考え られる。

以上の結果から、微量Y添加により強度は下



がるものの、多少不純物量が多くなっても良好な低温延性を維持できることが明らかになった。また、 Cr増量は高温強度上昇に有効なことも明らかとなった。酸素濃度が比較的高くても7Cr合金で良好な衝 撃特性を示したことから、不純物濃度を共通試料(NH2)程度に下げ、微量Y添加をすれば、さらにCr を増量できることが期待される。本研究を発展させ、現在10Cr合金の試作に取り組んでおり、その基本 的な機械特性とともに、照射特性も明らかにしていく予定である。

【発表論文】

 T. Nagasaka, T. Murogaa, H. Watanabe, R. Kasada, N. Iwata and A. Kimura, "Mechanical property of V-4Cr-4Ti alloy after first wall coating with tungsten", J. Nucl. Mater., 417 (2011) 306-309. 「乱流揺動によるプラズマエネルギーの輸送についての実験的研究」

京都大学 学際融合教育研究推進センター 次世代開拓研究ユニット 大島慎介

≻ 目的

磁場によって閉じ込められたプラズマは磁場配位・加熱方法・粒子供給方法などに依存し密度・温度・ 電場の多彩な分布を有し得るが、それらの勾配に起因する様々な揺動によって粒子やエネルギーが輸送 されることは共通している。ここで、将来のゼロエミッションエネルギー実現に向け、プラズマエネル ギーの利用の効率化を狙い乱流や様々な揺動によるエネルギー輸送の最適化を図る必要がある。この為、 閉じ込め磁場配位と乱流特性との関係性を実験的に明らかにし、より効率的なプラズマ閉じ込めが可能 な磁場配位を探ることは重要である。京都大学エネルギー理工学研究所の高温プラズマ実験装置は、周 辺回転変換分布や磁場のリップルを幅広く能動的に制御することができるため、乱流をはじめとする揺 動によるエネルギー輸送を低減するような磁場配位を探索することが期待できる

> 実験方法

本研究は、京都大学エネルギー理工学研究所の高温プラズマ実験装置ヘリオトロンJ装置において行われた。プラズマ密度1x10¹⁹m⁻³ほどの中性粒子ビーム加熱プラズマ時において複数の静電プローブを 用いて周辺揺動の計測を行った。特に本報告では、異なるトロイダル位置に設置された#11.5 プローブ と#14.5 プローブを用いて得られた結果について述べる。それぞれのヘッド構造の概観を図1に示す。 #11.5 プローブに関しては、磁気面に沿いポロイダル方向に複数のプローブピンが並んだ構造となっている。三本を1セットとして4セットのプローブピンを有しており、トリプルプローブとしての使用や、 揺動駆動粒子束Γ、レイノルズ応力の評価が可能である。また、ポロイダル方向に比較的離れたプロー ブを持つことで、長い相関長を有する揺動の同定に役立つ。#14.5 プローブは、径方向及びポロイダル 方向に5ピン並んでおり、同様にトリプルプローブとしての使用、揺動駆動粒子束Γ、レイノルズ応力 の評価が可能である。また、内部に径・ポロイダル・トロイダルの3方向を向いた磁気プローブを持っ ており、静電揺動および磁気揺動との切

り分けが可能である。

> 実験結果、考察

静電プローブ信号、磁気プローブ信号 等に~60 kHz の周波数を持つ特徴的な ビーム駆動型 MHD 揺動が観測された (図2)。このモードは、磁気プローブ アレイ信号からポロイダル・トロイダル モード数1/1のイオン反磁性方向に回転 する揺動である。アルヴェン固有モード に関連することがわかっている。上記モ ードに関し、静電プローブで計測した周 辺プラズマにおいて二種類の反応が観 測された。一つ目は、MHD 揺動の広帯 域揺動への影響である。MHD 揺動が持 続的に振動し、間欠的な挙動がない場合



図1#11.5 プローブヘッド構造と #14.5 プローブヘッド構造

に広帯域揺動との位相関係を持っていること が観測された。図3(a)に最外殻より4mm内 側に位置したプローブ信号にバイコヒーレ ンス解析を適用した例を示す。60kHzの MHD 揺動に相当する信号が 100-500kHz の広 帯域揺動との位相関係を持っていることが 明確に確認できる。これに関して、同様の広 帯域揺動とのカップリングが観測された ~90kHz の MHD 揺動を伴うプラズマにおい て、揺動駆動粒子束揺動の振幅との相関をと るエンベロープ解析を適用した。結果として、 300-500kHz の揺動駆動粒子束の揺動成分の エンベロープと元信号との相関が観測され た。これは、60kHz の MHD 揺動によって 300-500kHz の広帯域の乱流揺動が影響をう けていることを示唆している。

また、MHD 揺動の間欠的なバーストが観 測された場合において、周辺部においてプラ ズマポテンシャルの低周波応答が観測され た。図4にバンドパスフィルタを適用した 0.1-20kHz および、50-100kHz の周波数領域 のポテンシャル信号を示す。明らかに間欠的 MHD バーストと同期したポテンシャル変動 が確認できる。これは、図3(b)の低周 波領域に観測されるピークに相当し ている。この低周波数の変動は ECE や BES などの密度及び温度の計測結 果には観測されていない。また、複数 のプローブにおいてこの低周波ポテ ンシャル変動が観測されていること から、局所現象ではなくポテンシャル 分布自体が変動していると考えられ











図 4. MHD バースト (赤線) に応答するポテンシャルの低周波変動 (青線)

る。ビーム由来の高速イオンが MHD バーストによって損失されポテンシャル構造が変わっている可能 性が挙げられる。今後より詳細な実験及び解析を進める必要がある。

▶ 成果発表

大島慎介他、Plasma Conrerence, 21-25, Nov. 2011, 金沢

S. Ohshima et al., International toki conference, 28 Nov. - 1 Dec. 2011, Toki

大島慎介他、「高性能ヘリカルプラズマに向けた先進ヘリカル研究の進展」「境界層プラズマのダイナミクスとプラズマ-壁相互作用制御の新展開」「プラズマ物理クラスター 周辺・ペデスタル物理サブクラスター平成 22 年度第2 回会合」合 同研究会、6-7, Jan. 2012, 土岐

結晶配向が炭化ケイ素の熱伝導および電気伝導特性へ及ぼす影響の解明

(独)物質·材料研究機構 鈴木 達

【目的】

結晶性材料においては、その特性は結晶方位に依存するために、結晶方位を揃える配向制御は特 性の改善などに期待が持たれる組織制御手法の一つである。多結晶材料でも結晶配向することによ り単結晶に準ずる特性の発現が期待され、セラミックスではテンプレートを種結晶にした粒成長な どさまざまな手法で試みられている。粉末の成形時に磁場を作用させて粒子の結晶方位を揃える配 向制御を行う手法はフェライトなどの強磁性体については知られていたが、いわゆる非磁性物質と して扱われるアルミナ、チタニアなどの反磁性セラミックスでは、その磁化率が極めて小さいこと から磁場を利用した組織制御は行われてこなかった。しかし本研究代表者らのグループでは常磁 性・反磁性セラミックスでも強磁場と溶媒中における粒子の分散を制御することに有効なコロイド プロセスを用いることにより配向制御が可能であることを見出しており、炭化ケイ素の結晶配向制 御にも有効であることを示してきた。

一方,SiC-B₄C系などにおいては,高温作動型の熱電材料としての特性が報告されており,廃熱 利用に適した熱電材料への適用が期待できるため,SiCの熱伝導性と電気伝導性の制御は重要な課 題である.また,構造材料として信頼性の高い鉄鋼材料の内側に高温耐熱材料である炭化ケイ素な どのインサート材を入れることで,使用温度を高くするFlow Chanel Insert (FCI)技術では,インサ ート材の特性として低い熱伝導と電気伝導特性が求められている.そのため、結晶配向により熱伝 導性と電気伝導性の制御が可能であることが示されれば,基盤的なプロセスとして材料開発への応 用につながる.

そこで、今年度は熱電材料としての機能材や、FCIで使用する構造材への応用を目指した材料開 発のために、強磁場成形により制御した結晶配向が炭化ケイ素の熱伝導及び電気伝導に及ぼす影響 について基礎的な検討を行った.

【研究方法および結果】

結晶構造が正方晶,六方晶のような非対称な構造をもつ物質であれば,結晶磁気異方性が存在す るため,粒子内での異方性が一方向になるような原料粉末を用いれば,その粉末を磁場中に置いた 場合には,磁気異方性と磁場との相互作用により磁気トルクが発生する.反磁性体,常磁性体では, その磁化率は極めて小さいため,数テスラの強磁場を用いることでようやく粒子を回転させるだけ の磁気トルクを得ることが可能となる.そのため,粒子間引力が強くなり粒子が凝集して回転が妨

げられると配向は難しくなるため, 粒子間 凝集を抑制した流動性の高い状態を作り 出すことが重要となり, コロイドプロセス が有効となる. さらに, 六方晶系の結晶構 造である α -炭化ケイ素は結晶磁気異方 性をもち, 静磁場による配向制御により磁 化容易軸である c 軸の一軸配向が可能で あることを既に報告してきている.



図 1,磁場による粒子の回転と磁場中スリップ キャストの模式図

本年度の具体的な実験方法としては、まず、 α -SiC 微粒子(0.55µm)に焼結助剤として Al₂O₃ 微粒子(0.15µm)を 5wt%、または、Al₂O₃ 微粒子と Y₂O₃ 微粒子(1.0µm)を 10wt%添加した.粉 末量を 30vol%とし、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用いて pH=10 に調整し、超音波ホ モジナイザーを 10 分間とその後スターラーにて撹拌し、スラリーを調製した.スリップキャスト により成形する際に強磁場(12T)を印加した.成形体は 392MPa での CIP 処理を行った. 緻密化は、 放電プラズマ焼結(SPS)を用いて 1900°C, 80MPa,窒素雰囲気中、またはホットプレスにより 1900°C, 40MPa、窒素雰囲気中で緻密化した.焼結材から下記のように電気伝導度測定では、配向した c 軸 が傾いた試料を切り出し、EBSD 測定から求めた極点図からその傾きが測定方向に対して 0、44、 67、90°となっていることを確認した.図 2 には 67°と 90°傾いた例を示す(RD が測定方向).



図2, 配向制御した炭化ケイ素の0001 面極点図

3点曲げ試験の結果から、配向c面と垂直に亀裂が進展する場合に900MPaを超える強度が得られており、配向制御が高強度化に有効であることが示唆されている(表1).室温での熱伝導度においてはc軸と垂直方向で200W・K⁻¹・m⁻¹以上の高い値が得られており、単結晶においてはc面内で 熱伝導率が高いことに対応している.電気伝導は、c軸の配向方向に依存して一桁以上の差があることが分かり、配向方向に対する依存性が非常に高いことが示唆された.今後は、さらに測定精度を向上させると共に温度依存性についても検討する.

表1,曲げ強度の配向方位依存性	表 2, 熱伝導度の配向方位依存性			
配向古位に対する試験古向	曲げ強度	当小十百	熱伝導度	
≌凹刀′≌に刈りる訊練刀凹	(MPa)	侧足刀间	$(\mathbf{W} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{K}^{-1} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{m}^{-1})$	
一日日日 1 中平行	907	2 中平行	127.4	
(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	798	1 1 1 1 1 1 1 1	202.5	
ランダム	724	ランダム	171.8	

真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門 板倉隆二

高強度レーザーを用いて物質内の電子を操作し、物質の物性や化学反応を制御できるよ うになれば、原子力エネルギーサイクルの中の廃棄物処理など、ゼロエミッションエネル ギーシステムへの貢献が期待できる。超高速レーザー技術の発展は、最短パルス幅をフェ ムト秒 (10⁻¹⁵ 秒) からアト秒 (10⁻¹⁸ 秒) 領域へ突入させた。アト秒は電子の動く時間ス ケールであり、物性や化学反応は電子により支配されている。アト秒パルスを用いて電子 を実時間観測できるようになれば、レーザーを用いた電子制御研究が大きく進展すると見 込まれる。一方で、発生技術のみならず、アト秒波形計測技術においても残されている課 題は少なくなくない。可視・紫外光領域の波長では、1周期の時間がフェムト秒オーダー であることから、アト秒パルスを得るにためには、もっと短い波長の真空紫外領域である 必要がある。真空紫外領域においては、非線形効果を起こす固体材料がないため、可視紫 外に比べ、超高速分光の技術的な困難さが大きく増す。本研究は、気体原子の光イオン化 を通して、真空紫外パルスの波形を計測する新しい手法の開発を目指す。まず、近赤外波 長のパルス光を用いて、原子の束縛励起状態のコヒーレントな重ね合わせ状態を作る。次 に、真空紫外パルスを用いてイオン化を起こす。こうして得られた光電子スペクトルに現 れる干渉(量子ビート)を観測することによって、真空紫外パルスの位相を直接、しかも 容易に決定できる方法を開発する。この方法の理論構築は、すでに済ませ、いくつかモデ ルを提案し、数値実証を行ってきた[1-3]。さらに、真空紫外光パルスの位相情報を含めた 時間波形が既知となれば、任意の原子・分子の電子状態位相制御を実時間で観測ができる ということになる。

光電子プローブのための真空紫外パルスは、高強度フェムト秒レーザーの高次高調波発 生によって得る。本年度は、高調波発生チャンバーと光電子計測チャンバーの間の窓を取 り払い、差動排気の真空システムを構築した。これにより、フッ化リチウム窓の透過波長



図1:高次高調波スペクトル.挿入図は、波長 50-100 nm 領域の拡大.

で制限されていた真空紫外光源の波長の下限を 120 nm から、さらに短波長領域へ拡張す ることができた。入射・出射口に 0.5 ミリ程度の穴の空いたセルに、キセノンを流し、高 調波発生を行った。図1に瀬谷・波岡型真空紫外分光器にて測定したスペクトルを示す。 この測定は、アルミミラーで1回、アルミコーティングの回折格子で反射させた後に、ヨ ウ化セシウムコーティングされたマイクロチャンネルプレートで検出したものである。5、 7 次と低次の高調波が強く出ているものの、9,11,13,15 次の高調波も確かに発生している ことを確認した。これらの高次の高調波がプローブとして利用できる強度であることを確 認するため、キセノンを試料気体として、イオン化実験を行い、飛行時間測定によるエネ ルギー分析によって光電子スペクトルを測定した。高調波の偏光方向は飛行方向と平行で ある。高次高調波発生の後、シリコンプレートの反射(2回)によって基本波を大幅に低 減し[4]、光電子分光チャンバーへと導入した。得られた光電子スペクトルは図2に示す。 1 eV をピークに 6 eV 位まで低速電子のバックグラウンドが出てしまうものの、キセノン 1 価イオンの ²P_{3/2} と ²P_{1/2} の 2 準位への 9-15 次の高調波による光電子信号が、十分な強度 を持って観測できることを確認した。

現在、高調波パルスの時間波形計測に向け、オーブン機能備えたセシウム原子ビーム源 を用いた光電子計測実験を進めている。高強度近赤外レーザーパルスを用いた質量分析実 験や越閾イオン化の検出によって、セシウムのビーム源自体の動作は、確認できているが、 高次高調波の強度とイオン化断面積は、高強度近赤外パルスの場合と比べて桁で小さいた め、ビーム源の出射口を光に近づけ、ビーム密度を上げるなどのさらなる改良を行ってい る。



図2:高次高調波を用いたキセノンの光電子スペクトル.

参考文献:

- [1] R. Itakura, Phys. Rev. A 76 (2007) 033810
- [2] J. Chen, R. Itakura, T. Nakajima, Opt. Exp. 18 (2010) 2020.
- [3] J. Chen, R. Itakura, T. Nakajima, J. Opt. Soc. Am. B, 28 (2011) 2195.
- [4] E. J. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, Opt. Lett. 29, (2004) 507.

核融合炉プラズマ対向材料の高エネルギーイオン照射による特性変化

九州大学応用力学研究所 徳永和俊

1. 目的

核融合炉の第一壁・ブランケット及びダイバータは、DT 反応により発生する 14MeV 中性子及びヘリウ ムの照射により照射損傷を受け、その特性が劣化すると共に、放射化する。そのため、その劣化挙動等 を明らかにすると共に、使用に十分な性能を持つ材料を開発する必要がある。この中性子及びヘリウム 照射効果に関して、ブランケットの構造材料については、重要な課題として研究が進められている。一 方、第一壁・ダイバータの表面材料については、現在運転中の高温プラズマ実験装置のプラズマ閉じ込 め性能の向上のための材料開発に研究が集中しており、将来の炉において問題となる中性子及びヘリウ ム照射効果に関する研究は、ほとんど研究が行われていないのが実情である。

本研究では、第一壁やダイバータの表面材料として有望なタングステン材やその接合材料等に対して、 中性子及びヘリウム照射を高エネルギーイオン照射等により模擬し、これによる水素挙動、熱負荷挙動 及び強度に及ぼす影響を調べ、中性子及びヘリウムの照射損傷の影響を予測することを目的とする。

2. 実験方法

京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム・材料実験装置(DuET)をはじめ、国内の各種装置を使用し、タングステン材及び接合材等に高エネルギーイオン(タングステン及びヘリウム)照射を行い中性子及びヘリウム照射効果を模擬し、これらの試料に対してMUSTER等及び九州大学の実験装置等を用い、(1)水素挙動に及ぼす効果、(2)熱負荷挙動に及ぼす効果、及び(3)強度変化に及ぼす効果について調べる。今年度の共同研究は、ヘリウム照射の熱負荷挙動に及ぼす効果について実験を行った。

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

3. 結果

ヘリウム照射によるタングステン表面形状変化をフルエンス及び照射中の最高表面到達温度により まとめたものを図1に示した。ヘリウムの照射量が10²² ions/m²以上で、最高表面到達温度が比較的低 温の700℃から1200℃では、表面には、ドーム状のブリスターが形成される。これは、注入されたヘリ ウムとヘリウムの照射により形成された原子空孔やそのクラスターとヘリウムが合体することにより ヘリウムバブルが形成され、さらにこれらが合体することによりμオーダのヘリウムバブルが形成され、 その内圧により塑性変形が発生し、プリスターを形成したものと考えられる。また、最高表面到達温度 が1500℃~2000℃程度では、比較的表面形状が平坦である。さらに、照射量が10²³~10²⁴ions/m²では、 ブリスターが剥離することにより形成されたと考えられる円形の剥離や微細な形状変化が観察された。 また、最高到達温度が、2500℃程度の高温では、比較的照射量が低い場合は、白色化、高い場合は、黒 色化し、表面がナノ状の突起が形成されていた。本研究では、ヘリウムの照射量が 3x10²³ He/m²で、ヘ リウム照射時の最高到達温度が 1246℃程度の比較的表面形状変化が小さい試料(図 2(a))について、パ ルス高熱負荷実験を行った。

未照射試料では、1GW/m²、1ms の電子ビーム熱負荷では電子ビーム照射域の表面は平滑化している。 これは、高温時の原子移動によるものと考えられる。一方、ヘリウムの照射量が 3x10²³ He/m²で、ヘリ ウム照射時の最高到達温度が 1246℃程度のものでは、電子ビーム照射域の中心部分は、溶融凝固してい る(図 2(b))。これは、ヘリウム注入により表面層の熱伝導率が低下したことによるものと考えられる。 また、この境界部分では、図 2(c)の SEM 像に見られるように直径 10 µm のブリスターや 100nm 程度の深 いホールが観察された。このブリスターは、注入ヘリウムが 1 ms のパルス負荷により巨大なバブルを 形成することで発生したものと考えられる。この溶融凝固部分の外側では、直径が数 µm 程度のくぼみ や粒界に沿う亀裂等が観察された(図 2(d))。しかし、未照射材に観察された表面の平滑化は見られず、

ヘリウム注入により高温時の原子移動が阻害され たものと考えられる。これらの結果は、核融合反応 で発生するヘリウムはこれらが対向材料のタング ステン注入された場合、プラズマディスラプション や ELM 時のパルス熱負荷特性が変化し、表面層の剥 離や、ブリスターの形成、溶融などが促進され、大 きな損耗やダストの発生をもたらす可能性がある こと示している。また、表面直下にヘリウムバブル が形成 (スポンジ層) されたことによる熱伝導率の 低下、原子の熱拡散の低下(回復の遅れ)、材料脆化 等が起こるものと考えられる。今後さらに、実機条件 に近い場合について研究を進めると共に、さらに、中 性子照射効果についても研究を進める。



図 1 ヘリウム照射材の表面形状変化の フルエンスと最高到達温度の関係



図 2 表面の SEM 像 (a) ヘリウム照射後、(b) ヘリウム照射材のパルス熱負荷後(中心の 溶融凝固部)、(c) ヘリウム照射材のパルス熱負荷後(溶融凝固部と非溶融部の境界部分)、(d) 非溶融部

成果発表:堀田智宏、徳永和俊、荒木邦明、藤原正、宮本好雄、長谷川真、中村一男、江里幸一郎、鈴 木哲、榎枝幹男、秋場真人、長坂琢也、笠田竜太、木村晃彦、減圧プラズマ溶射タングステン被覆低放 射化フェライト・マルテンサイト鋼の高熱負荷特性、日本原子力学会春の年会、平成24年3月、福井

SiC/SiC 複合材料のビーム誘起発光による特性評価手法の研究

Applicability study of luminescence measurements to property evaluation of SiC/SiC composite materials

田中照也¹、檜木達也²、室賀健夫¹ ¹核融合科学研究所、²京都大学エネルギー理工学研究所

<u>1.緒言</u>

SiC/SiC複合材料は優れた高温強度特性、低放射 化特性、耐照射特性をもつとともに、電気絶縁機能 についても期待できることから、Li-Pb冷却核融合ブラ ンケットにおけるFlow Channel Insert (FCI)としての使 用が考えられている。これまでに本研究グループで は、主にSiC材料の電気伝導度に関して、各種試作 モノリシック、複合材試料を対象に評価を行ってきた。 非照射下における電気伝導度の温度依存性、およ び、y線照射中のみに観測される電気伝導度の過 渡的な上昇等を評価し、FCIに求められる100S/m以 下の伝導度を保つための材料選択、材料設計に関 する基礎データを取得している。

今後、電気絶縁機能の点からも、核融合炉環境に 長期間置かれた際の、照射損傷や化学組成変化、 結晶性変化による恒久的な絶縁特性変化を調べるこ とが特に重要になる。H23年度実施した本課題では、 核融合炉ブランケット用に開発されているSiC材料の 電子ビーム、イオンビーム照射下におけるビーム誘 起発光を観測し、結晶状態と発光スペクトルの相関 を調べることを目的とし、その第一段階として、電子ビ ーム誘起発光の取得を試みた。この相関が得られれ ば、大型構造物の検査や集束ビームスキャンによる 微視的材料特性研究への適用が期待できると考えら れる。

<u>2. 実験</u>

図1に電子ビーム誘起発光測定の概略図を示す。 これまでにも焼結モノリシックSiC材料の室温におけ る電子ビーム誘起発光のスペクトル測定を試みたが、 SiCのバンドギャップに対応する発光が観測されなか ったこと、また、SiC半導体素子開発では熱振動の影 響を抑えてバンドギャップや不純物に関する情報を 得るために、試料を冷却して測定することが一般的 であることから、液体窒素冷却サンプルホルダーを製 作した(図1)。試料をサンプルホルダー先端に設置 し、小型電子銃を用いて10-12keV、1~2μAの電子ビ ームを照射した。ビーム径は~0.数-1mmであった。 照射による試料表面の発光を光ファイバーで真空チ ェンバー外に導き、分光器に入射させ、紫外一可視 域の発光強度を光電子増倍管で測定した。今回の 試験測定では、半導体素子材料としての開発が最も 進んでいる高純度単結晶4H-SiC、および、CVD法に より製作され、核融合ブランケット用FCI開発で対象 とされている3C-SiC板を試料として用いた。

3. 結果および考察

図2に4H-SiC基板の発光スペクトルを示す。室温 では、ブロードな発光スペクトルが得られるが、試料 を-170℃に冷却すると、より鋭いピークがスペクトル内 に観測された。短波長側のエネルギーは、4H-SiCの バンドギャップエネルギー3.27eV(~380nm)に近い値 となっている。同様の測定は半導体用高純単結晶開 発の分野において、結晶中の欠陥等の影響を評価 するために適用されており、バンドギャップエネルギ ーに近いピーク部分はSiCのバンド構造に、また、そ れより長波長側(低エネルギー側)に現れるブロード なピークは不純物に起因したドナー-アクセプター準 位間の発光に対応する。~500nm付近にピークを持 つブロードな発光ピークは照射位置によらずほぼ同 じ強度で得られたが、~350-450nmに見られる鋭いピ ーク部分の発光強度は照射位置によって異なるとと もに、電子ビーム照射時間に伴って低下した。この強 度が異なる理由については、結晶状態や電子の励 起状態の変化等、さらに調べる必要がある。

3C-SiC試料の電子ビーム照射下の発光スペクトル

を図3に示す。これまでの3C-SiC試料に対する室温 における測定において、SiO2基板に対して得られる 発光のピーク波長と同様の450-460nm付近にピーク をもつスペクトルが現れていたため、今回の測定では Ar⁺ビームにより試料表面をスパッタ除去した後、発 光測定を行った。-170℃では~520nmより長い波長領 域に大きなピークが観測された。3C-SiCのバンドギャ ップは2.39eV(519nm)であるため、SiC結晶中のドナ ー-アクセプター準位間の発光に対応するピークが観 測されていると考えられる。450-500nmにおける発光 成分については、今後、2.93eV(423nmに対応)のバ ンドギャップを持つ6H-SiCを含む各種SiC試料に対 する発光データの蓄積、および、材料特性評価結果 との関連を調べる必要がある。一方、室温における測 定では、450nm付近にピークを持つ微弱な発光のみ が観測された。

4. まとめ

本課題において、液体窒素冷却サンプルホルダー を製作し、核融合ブランケット用FCI開発で対象とな っている3C-SiC試料の電子ビーム誘起発光スペクト ルを測定を試みた。バンドギャップエネルギーに相当 する波長よりも長波長(低エネルギー)側に、SiC結晶 中のドナー-アクセプター準位に対応すると考えられ る発光を観測した。今回測定した試料はCVD法によ り製作されており、今後、焼結3C-SiC試料や、結晶 性、添加焼結助剤の異なる試料に対する発光測定を 実施し、スペクトルとの関係を調べることにより、ブラ ンケット用3C-SiC材料特性の評価へ適用することが 期待できる。特に、イオンビーム照射下においても、 電子ビーム照射下と同様の発光が誘起されると考え られるため、イオンビーム照射誘起発光スペクトルの 照射時間依存性を取得することで、照射損傷に伴う 結晶性変化と発光スペクトルの関連を取得することが 期待できる。



図1.電子ビーム誘起発光スペクトル測定用、液体窒 素冷却ステージおよび測定系概略図



図2.4H-SiC試料の室温および-170 における 電子ビーム誘起発光スペクトル



イオン照射による低放射化フェライト鋼の微細組織変化

福島高専 機械工学科 木下 博嗣

緒言

現代社会はエネルギー大量消費社会であり、今後もエネルギー消費量は増加して いくものと考えられる。中でも、電気エネルギーはクリーンエネルギーとして特に 需要が高まっている。しかし、電気エネルギーは,主に火力、水力、原子力発電な どによって社会に安定供給されている。火力発電においては、化石燃料を使用する ことから、資源枯渇問題や二酸化炭素排出による地球温暖化問題などが生ずる可能 性がある。すなわち、ゼロエミッションを考慮する必要が有る。

以上のような理由から、発電時に二酸化炭素を排出しない原子力発電が一つの解決策で有ると考えられる。しかし、原子力発電は、高レベルの放射性廃棄物が発生 すること、その処分法に関する問題、さらには放射能漏れや臨界事故が起きた際の 周囲環境への多大な被害への懸念がある.

そこで、新エネルギー源のひとつとして核融合による発電に期待が寄せられてい る。核融合による発電は,資源がほぼ無尽蔵に存在すること、高レベル放射性廃棄 物を排出しないこと、核融合反応の暴走が原理的に起こりえない安全性を備えてい ることなどの点において核分裂による原子力発電と比較して数多くの利点を持ち 合わせている。

核融合炉発電実現のために、炉本体などの材料開発が重要な課題となっている。 また、炉壁の修理、補修、交換等を考慮すると、長寿命核種を生じない低放射化材料の開発が必要で有る。また、材料は照射によって「照射損傷」と呼ばれる弾き出し損傷や核変換損傷を生じる。これらの損傷によって、材料の劣化を招くこととなる。耐照射性の良いとされているフェライト鋼に注目し、長寿命核種を低放射化元素に置換した、低放射化フェライト鋼の開発が進められている。実際の使用に当たっては、溶接部が存在することから、溶接部における機械的特性、照射損傷による 組織変化を明らかにする必要が有る。このような観点から溶接部における機械的特 性、照射損傷による組織変化を検討することを目的とした。

実験方法

本研究で用いられる低放射化フェライト鋼は、F82H-BA07: Fe-8Cr-2W-0.2V-0.04Taを用いた。組成は、0.1%C、0.1%Si、0.45%Mn、8%Cr、1.85%W、0.2%V、0.04%Ta、0.001%B、0.02%Nである。

試料は、90mm厚まで鍛造後、45mmまで熱間圧延を行った。その後、ファイバーレ ーザー溶接機にて溶接試料を作製した。

母材部、熱影響部、溶接部のビッカース強度分布を測定して、硬度分布を測定した。また、微小引張試験片(SS-J3試験片)を作製し、ひずみ速度3.3X10⁻⁴で行い、溶接部の深さ方向における強度分布を検討した。

電子線によるシミュレーション照射 (加速電圧 1250keV、623K、約11dpa) を行 い、その後TEMによる損傷組織の観察も行った。

実験結果及び考察

図1に、ビーム中心における深さ方向のビッカース硬さ分布を示す。硬さ分布の 評価として、接合部では平均380Hv、マトリックスでは約200Hv が得られた。ま た、熱影響部、接合部、母材部における硬さの境界も明瞭に得ることができた。こ の結果より、溶接部での強度が高くなることが明らかである。

図2に、接合部中心における深さ方向での応力-ひずみ曲線を示す。深さ方向に おける応力-ひずみ曲線は、図のように3パターンに分かれることが分かる。


図 1. ビーム中心における深さ方向の硬さ分布

図 2.深さ方向の応力ひずみ曲線

電子線による、シミュレーション照射の結果を図3、および図4に示す。図3は 照射前、図4は約11dpa照射後の組織である。照射温度は623K、加速電圧は1250keV で有る。照射後は、多数のブラックドット状の転位の増加が認められるが、ボイド の形成は認められなかった。マトリックス部の照射においても同等の現象が認めら れた。以上のことより、この試料は、耐照射性は良好であり、溶接により明らかな 変化が認められず、耐照射は本試験の照射量の範囲では影響は少ないと思われる。



0 [dpa]

図 3. 照射前の溶接部組織



図 4. 照射後の溶接部の組織

結言

今回,低放射化フェライト鋼の接合部領域におけるビッカース硬さ試験、深さ方 向での引張試験を行い接合部領域における機械的強度特性評価を行った。また、電 子線シミュレーション照射を行い、組織変化を検討した。その結果を以下に示す。

- 1) ビッカース硬さ試験の結果から,接合部領域における硬さ分布を明瞭に得るこ とができ、接合部、熱影響部、母材部での挙動を把握することができた。
- 2) 引張試験の結果から,接合部と母材部を比較すると、接合部は母材部より約2 倍の強度が得られ、また延性は約40%減少していることが分かった。
- 3)電子線シミュレーション照射の結果、母材部、接合部ともボイドの形成は認め られず、耐照射性は良好であると思われる。

シート状超音速分子ビームを用いた高速カメラによる2次元揺動イメージング計測

日本原子力研究開発機構 竹内正樹

1. 研究背景および目的

近年、核融合プラズマ研究において新しい燃料供給方法として超音速分子ビーム入射が開発されており、 燃料をガスパフよりも深く供給できる利点を有している。そこで、この超音速分子ビームを用いてプラズマ の発光を高速カメラで観測することによって、プラズマ周辺部だけでなく中心部までの揺動計測を行える新 規装置の開発を行う。これまでにヘリオトロンJ装置において超音速分子ビームを用いてプラズマ発光の揺 動計測に成功しておりフィラメント状の揺動構造を観測している[1-2]。本研究では、さらにこの超音速ビー ムをシート状に入射する工夫をすることにより、2次元的な揺動の観測を試みる。この計測システムの概念 図を図1に示す。これにより発光の線積分効果がなくシート面のみの発光を観測でき、2次元的な揺動を高 時間・高空間分解能で観測することが可能となる。本研究により、プラズマ中の2次元揺動の構造を明らか にすることにより、帯状流を含んだ乱流輸送の解明が進み、また周辺部においてはブロブやフィラメント状 の揺動の挙動が果たす役割が明らかになり、総合的なプラズマ輸送の解明につながる。

2. ビーム入射装置の設計・開発

シート状超音速分子ビーム生成装置は、0.1-3 MPa 程度の圧力の水素ガスボンベから電磁バルブ、ノズル (平面状ラバールノズル)、取り付け用フランジを経由して、プラズマへシート状ビームを入射する構成と なっている。以下にビーム入射装置に用いる機器や設計・開発した部品について述べる。

2.1 電磁バルブ

電磁バルブはパルスバルブ (Parker Hannifin 社製 型番:009-1643-900) を用いることとした。オリフ ィス径は1.00 mm、ガス入射の栓の役目を果たすポペット材質は Vespel である。最小 160 μs のパルス幅 でのガス入射また 120 Hz の繰り返し動作も可能となっている。このバルブを同社の電源 (IOTA-ONE) を 用いて動作させる。

2.2 メタルシール

電磁バルブと平面状ラバールノズルを接続し、超高真空での真空封じを行うために新たにメタルシー ルを設計・開発した(三菱電線工業 製作)。メタルシールの材質はSUS630、銀で表面被覆がされており、 フッ素ゴムオーリング(AS 568A 901)に対応したサイズとなっている。図2にその図面を示す。

2.3 平面状ラバールノズル

シート状超音速分子ビームを生成するために、平面状ラバールノズルを設計・開発した(東レ・プレシ ジョン 製作)。材質は SUS304 とし、高圧の水素ガスを滑らかに入射でき、図3に示すように1.0 mm×1.0



図1. シート状超音速分子ビームを用いた高速カメラによる2 次元揺動計測システム概念図

mm の穴から、 $0.2 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ のスロート部を通した後、拡げていく構造となっている。スロート部からノズル先端までの長さは、 $30 \text{ mm} \ge 60 \text{ mm}$ の2種類のノズルを製作し、そのビームの性能の差を明らかにする。

2.4 ビーム回転機構

シート状ビームの向きを回転させる目的で、真空装置に取り付けたまま回転できるポート(Huntington 社製 VF-175-275)を用いる。通常、あるポロイダル面を観測するようにビームを入射させるが、トロイ ダル方向にビームを入射して上下から高速カメラで観測できるようにした。

3. 真空チャンバーでのビーム性能の試験準備

設計・開発したシート状超音速分子ビーム入射装置を真空チャンバー(φ355×1200)に取り付けて、ビームの性能試験の準備を進めている。新たに ICF203 観測用大型の窓の取り付け、データ収集系の整備や真空排気系の準備を行った。ビームの拡がりや速度を計測するために、位置を径方向に駆動可能な真空計を用いる。 さらには、シュリーレン撮影法や電子ビームを用いた計測も検討している。十分なシート状ビームの性能が確認した後、ヘリオトロン J 装置に本装置を取り付け、複数台の高速カメラを適切に配置してプラズマの 2 次元揺動計測を試みる予定である。



参考文献

- [1] N. Nishino, M. Takeuchi et al., J. Nucl. Material, 2010
- [2] L. Zang, M. Takeuchi et al., Plasma Science and Technology, 2012

図 3. 平面状ラバールノズル図面

原子力発電所の安全性評価と今後のエネルギー環境教育

琉球大学教育学部 岩切宏友

【研究の目的】

放射線による固体物質の着色現象は肉眼で確認できるもっとも端的な照射効果であり、蛍光ガラス線量 計などに応用されている。本研究では照射材における新奇な着色現象を探索し、今後の放射線モニタリン グ並びに放射線に関係したエネルギー環境教育の高度化を目指している。放射線、つまり量子ビームを固 体物質中に照射すると、物質結晶中に格子欠陥(点欠陥)が形成されるために、物質中の電子状態が大き く変化する。そのため、無色透明だった物質が色味を帯びることが知られている。例として、KBr では青色、 NaCl では黄色に着色することが知られている。このような格子欠陥は色中心(color center)と呼ばれてい る。通常、アルカリハライド中にはこのような色中心は存在しないが、量子ビームの照射をうけることで格子 欠陥が形成され、着色することが知られている。

ヘリウムは通常,極低温(4K 以下)・超高圧(11GPa)下でしか凝集しないが,He⁺を固体物質に照射すると, ヘリウムバブル(ヘリウム原子が三次的に凝集したもの)が形成されることが知られている。このようなタイプ のナノ微細構造は他種のイオンビーム照射では観察されないことから,物質の電子状態に独特な変化を 及ぼす可能性がある。そこで本研究では、イオンビーム照射による透明固体材料の光透過率変化を測定・ 検討し、格子欠陥が光学特性に与える影響に関する研究を行う。

【研究方法】

試料として、CaF₂、MgF₂,LiF,ZnSe,SiO₂の高純度単結晶試料を用いた。照射は、九州大学応用力 学研究所の制御イオンビーム照射装置を用いた。照射イオン種はHe⁺及びD₂⁺、照射エネルギーは7keV、 照射量は1×10²⁰ions/m²~1×10²² ions/m²の範囲で行った。また、照射温度はRT~773Kの範囲で行っ た。照射実験には軽イオンビーム照射装置(琉球大学)及び制御イオンビーム照射装置(九州大学応用力 学研究所)を用いた。照射イオン種はHe⁺、照射エネルギーは7.0keV、照射温度はRT~873K、照射量は1 ×10²⁰~1×10²²He⁺/m²</sup>である。また光透過率・反射率測定には V-650 型紫外可視光分光光度計を用い た。

【実験結果】

室温下での He⁺を照射した試料については, CaF₂, ZnSe, SiO₂, MgF₂及び LiF において光吸収帯 の形成が確認できた。D⁺照射については, CaF₂, ZnSe 及び SiO₂についてのみ行い, 全ての試料におい て光吸収帯の形成が確認できた。特に明瞭な着色現象が観察された CaF₂に注目した研究を中心的な研 究課題とした。

室温で He⁺を照射した CaF₂については, 照射量が 1x10²⁰He⁺/m²では, 波長 420nm 付近をピークと した 1.5%程度の光透過率の低下が見られた。照射量が 1x10²¹He⁺/m²になると, 波長 420 nm 付近のピ ーク自体も大きくなるが, 波長全域において透過率の減少が観察された。 $3x10^{21}$ He⁺/m² に達すると, さら に透過率は減少するが, 大きな違いは見られない。しかし, 照射量が 1x10²² He⁺/m² に達すると, 波長 540nm 付近を中心とした吸光ピーク(その波長で光透過率の減少が最大となる)が出現した。次に照射中 に試料を加熱して一定温度に保ち, それぞれの温度において 1x10²¹ He⁺/m²の照射を行った。このときの 代表的な光透過スペクトルを図 1 に示す。照射温度が 373K の場合, 波長 540nm 付近における吸光ピ ークの著しい成長が確認でき,最大で約 9.7%の減少が見られた。照射温度の上昇に伴い吸光ピークは 大きくなっていき,照射温度が 573K の場合,38.6%の吸光ピークが観察された。このとき,試料表面は濃 赤紫色に着色していた。しかし,照射温度が 629K では,波長 540nm 付近の吸光ピークが消失し,肉眼 で明確な着色は確認されなくなった。照射温度が 773K では,波長 355nm 付近に新たな吸光ピークが出 現し,薄黄色に着色した。CaF2 に D+を照射した場合,照射量・温度によっては若干の透過率の減少が観 察されるが,He+照射のような明瞭な吸光ピークは観察されなかった。したがって,He+照射では D+照射で は見られないような特有の着色現象を引き起こしていることになる。

[考察]

本研究における照射条件では損傷領域は表面近傍に限定される。このため、本研究で得られた光透 過率を他のイオン種や X 線照射などと比較するために、実効的な光吸収係数を概算する。光吸収係 数を a(cm⁻¹)とすると、a は下記の式で定義される。

$$\alpha = -\left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

ここで、 T_0 は入射項、 T_1 は透過項、dは試料の厚さである。7 keVのヘリウムイオンを CaF_2 に照射したと きの損傷領域は表面から 100 nm 程度と考えられるので、ヘリウムイオンを $1 \times 10^{21} \text{ions/m}^2$ 照射した試料 (573K)の波長 540 nm 付近における光吸収係数は α は 5305(cm⁻¹)となり、未照射の場合では 0.013(cm⁻¹)となる。また、D.W. Cooke 等が 14MeV 中性子を CaF_2 に照射した試料(照射量:1.1×10¹⁹ n/m²)における光吸収係数は 0.5(cm⁻¹)程度であることから[1]、ヘリウム照射を受けた領域においては中性 子照射などでは形成し得ないような非常に強い光吸収帯の形成が行われていることになる。



図1 ヘリウムイオン照射した CaF2 における光透過スペクトル

[1] D. W Cooke et al., J. Nucl. Mater., 321 (2003) 158-164

摩擦攪拌接合した合金の照射硬化

北海道大学大学院工学研究院 柴山環樹、谷津茂男、渡辺精一 北海道大学大学院生 佐々木康如 京都大学エネルギー理工学研究所 檜木達也、近藤創介 京都大学大学院生 小柳孝彰

1. 目的

先進原子力システムやプラズマ利用を、高効率且つ安全に進めるためにはシス テムの設計だけなくそれを支える材料システムの開発も重要な課題である。中で も、材料システムを構築する上で接合は重要な開発課題であり、特にエネルギー 変換システムにおける熱媒体を流動させ閉じ込める系における接合は最重要課 題のひとつである。

我々は、高いフラックスの領域は低放射化のセラミックスを利用し、ある程度 フラックスが低い領域は既に軽水炉プラント等で使用実績の多い Ni 基合金を適 用することを提案し、金属と金属の接合部には革新的接合方法である摩擦攪拌接 合(FSW)を適用することを検討している。しかしながら、摩擦攪拌接合した合 金の照射硬化に関する冶金学的研究は非常に限られていることから DuET を利用 した照射硬化に関する本研究を提案するに至った。

そこで、本研究ではインコネル600系のNi合金にFSWによるビード模擬試験を行い、金相試験を行うと共に金相試験した断面にDuETを利用してFeイオンを照射し ナノインデンターによる照射効果について基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

インコネル 600 に pcBN ツールを用いて FSW によるビード模擬試験を行った。 ツールの回転速度はそれぞれ 400rpm、600rpm、800rpm の 3 種類としツールを試 料に貫入させ十分に赤熱して軟化したのを確認してからステージを移動してビ ード模擬試験を行った。参照材として、インコネル 690 に対しても 400rpm での 試験を行った。その後断面を 1000 番から 2000 番まで耐水エメリー紙で研磨を行 った後、アルミナ懸濁液を用いてバフ研磨を行い鏡面とした。その後、光学顕微 鏡観察を行い、攪拌部や熱影響部から FIB ピックアップ法により TEM 薄膜を作製 し、内部微細組織の TEM 観察や SEM 観察、並びにビッカース硬さ試験を行った。 その後 10%シュウ酸溶液により電解エッチングを行い、光学顕微鏡及び SEM 観察 を行い結晶粒径を評価した。

これらの断面金相試験片を利用して、試料の攪拌部が中心になるように25mm× 5mm程度に切断しDuET照射用試料とした。5.1MeVのFeイオンを用いて、300℃で表 面から600nmの深さの領域で1dpaになるように中性子による損傷を模擬したシミ ュレーション照射を行った。照射前後、ビッカース硬度計とエリオニクス社のナ ノインデンターを用いて母材、攪拌部、攪拌部と母材の間に存在する熱影響部の 微小硬さを評価し照射硬化について検討を行った。

3. 実験結果

Fig.1 にビード模擬試験の様子を示す。今回の実験の範囲では数十µmの凹凸 は形成したが、目視できる欠陥は形成しなかった。Fig.2 に FIB で加工した 400rpm でビード模擬試験した試験片の母材と撹拌部界面近傍の内部組織を示す。 400rpm でビード模擬試験した試験片にのみ内部に欠陥が観察された。SEM 観 察から約 4μm の楕円近似多角形の形状の空隙がインコネル 690 に観察された。 欠陥自体は貫入表面から深さ 2~3mm の間に存在し、横方向に約 2mm の領域に 存在していた。TEM 観察の結果、微細な析出物が分布していて、電子回折図形 の解析の結果から Cr₂₃C₆や Cr₇C₃のクロム炭化物であることが示唆された。



Fig. 1. Photographs of (a) during FSW to Inconel alloy 600 and (b) test piece obtained from (top) Inconel alloy 690 at 400rpm, (middle) Inconel alloy 600 at 600 rpm and (bottom) Inconel alloy 600 at 800rpm.



Fig. 2. DF TEM image of a stir zone in Inconel alloy 690 by FSW at 400rpm

Fig.3に示すビッカース硬さ試験の結果より、ツールによる撹拌部は何れの回転速度においても母材よりも硬度上昇が確認され、回転速度が遅いほど硬度上昇が大きかった。また、回転速度が高くなるにつれ、母材とツール撹拌部の硬度の差が減少し、ばらつきも減少する傾向にあった。イオン照射による照射硬化については、現在試験を実施中であり微細構造観察の結果とあわせて近いうちに発表予定である。



Fig. 3. Vickers hardness of Inconel alloy 600 and Inconel alloy 690 by FSW.

4. まとめ

本研究により、DuETを用いて初めてFSWしたInconel alloy 600とAlloy 690の 照射硬化を評価するための試験片を作製することが出来た。今後詳細な検討が必 要であるが、現時点で得られた結果を総合して、本研究の実験範囲では800rpm の回転速度が最適であると結論付けられた。

謝辞: Inconel Alloy 600とAlloy 690のFSWビード模擬試験の実施に関して東北 大学大学院工学研究科の佐藤裕准教授に感謝いたしますと共にDuETの運転に関 して橋冨興宣技術専門員に感謝いたします。

高温プラズマにおける中性粒子の輸送過程に関する基礎研究

筑波大学・プラズマ研究センター 中嶋洋輔

1. 研究背景と目的

プラズマ中の中性粒子は、放射・電離・荷電交換反応等の原子分子過程を通じて、プラズマや対向壁 材料と相互作用するため、高温プラズマ中の粒子・エネルギーバランスに重要な役割を果たしている. 中性粒子を利用したプラズマの動的制御手法として,中性粒子ビーム入射(NBI)や超音速分子性ビーム入 射(SMBI)などが挙げられ、プラズマの加熱・計測・粒子供給等に用いられている.また、プラズマ・壁 相互作用を通じたリサイクリングは、粒子供給において重要な役割を果たす.ヘリカル軸ヘリオトロン 高温プラズマ実験装置においては、超音速分子性ビーム入射(SMBI)法や、通常のガスパフを利用して、 短パルス・高強度でガス導入を行う手法(Intense GP)等を用いた粒子供給により高性能プラズマの生成を 目指している^[1].本研究課題では、上記粒子補給法を用いたプラズマにおいて中性粒子の挙動を解析し、 高温プラズマ中における中性粒子輸送過程と内在する物理の理解を目指す.

2. 実験結果

本研究では、分光計測より中性粒子輸送を解析する.使用した多チャンネル型バルマー系列線放射計 測器は、SMBI による分子性ビームの入射特性の解明や水素リサイクリング、粒子バランスの解析を目 的として設置されている^[2].図1にプラズマ断面と計測器視線との関係図を示す.SMBI はトーラス外 側に設置されており、プレナム圧が1.5MPa 程度でも動作可能なピエゾ素子を用いている.バルマー系 列線計測器の視線はプラズマ上側から下側を向いており、32 視線ある.

NBI放電中にSMBIおよびIntense GPを導入する実験を行った.放電波形を図2および3に示す.ECHに よりプラズマを着火し,その後NBI加熱に移行している.SMBIは軽水素を用いており,t=198ms,200ms に2回導入されている.入射直後に蓄積エネルギーは若干下がるが5ms程度で再上昇し始め,最終的に 4.4kJ程度まで増加している.Intense GPはSMBIポートとは異なる1箇所から導入されており,局所ガス 導入という観点でSMBIと比較することを試みた.なお動作ガスは重水素を用いている.Intense GP導入 後,SMBIの様な蓄積エネルギーの低下は観測されないが,到達値は3.4kJとSMBI放電と比べて若干低か った.それぞれの放電でAXUV検出器による軟X線放射強度の時間発展を比較すると,SMBI放電では, 入射直後周辺部の放射輝度が下がるがIntense GP放電ではその低下が見られない.



図1 プラズマ断面と多チャンネルバルマー系列 線放射計測器の模式図.

図2(d)および図3(d)に水素のバルマー系列線 (Ha/Da)放射強度の時間・空間発展を示す. SMBI放電においては短時間で強いピークが観 測され,プラズマ中心付近を超えて発光強度の 増加が見られた.発光強度の時間発展から侵入 速度はおおよそ1km/s程度であると考えられる. SMBI侵入長・導入量の議論に関しては今後の課 題であり,(1)各観測視線の視線長を考慮するこ と,(2)プラズマ周辺部からの回り込みの影響を 考慮すること,(3)磁力線方向の拡がりについて も考慮すること,(4)絶対感度較正が必要である こと,が挙げられる.そのための,シミュレー ションを用いた解析(後述)・2次元でのバルマ ー線放射分布計測が必要である. Intense GP実



験においてはガス導入箇所と同一の断面で観測していないため,発光強度の変化は電子密度の変化に因 る寄与が多いと考えられる.

図4にビーム放射分光(BES)計測^[3]による密度揺動の周波数スペクトルの時間発展を示す. SMBI放電の場合(図4(a))は、30-10kHz程度の揺動がSMBI入射直後でなくなり、その後、数kHz程度に揺動が現れることがわかった.一方で、Intense GP放電の場合(図4(b))は、入射前後での揺動強度の大きな変化は観測されていない.

4. 今後の課題

現在,SMBIおよびIntense GPによる粒子補給の効果を評価するために、中性粒子輸送モンテカルロシ ミュレーションを進めている.特にSMBIは指向性の高いガス導入であることが予想されるため、通常 のガスパフとは異なる中性粒子輸送が予想される.これを模擬するためのシミュレーションコードの改

良(テスト粒子の速度分布)を現在進めており,今後 は実験結果とあわせて両者の粒子補給特性を調べる予 定である.

References

[1] T. Mizuuchi, S. Kobayashi, et al., IAEA-FEC2010, 11-16 Oct (2010), Daejeon, EXC/P8-11,
[2] S. Kobayashi, et al., Rev. Sci. Inst. 77, 10E527 (2006)
[3] S. Kobayashi, et al., Rev. Sci. Inst. 81, 10D726 (2010)
研究協力者:
筑波大学数理物質科学研究科:細井克洋,武田寿人, 市村和也,石井貴,上田英明 核融合科学研究所:庄司主 京都大学エネルギー理工学研究所:小林進二,水内 亨,岡田浩之 京都大学エネルギー科学研究科:李炫庸



図4 SMBI および Intense GP 放電におけるビ ーム放射強度の時間発展.

蛋白質を素材とする機能性ナノファイバーの設計と細胞培養基板への応用

京都工芸繊維大学 生体分子工学部門 田中 直毅

目的

細胞を人工的環境で培養して増殖,分化を制御する細胞工学の急速な発展により再生医療が実現しつ つあるが,培養細胞から組織を構築して人体に応用するためには,培養細胞の精密制御を可能とする外 部環境の設計が必要である.本課題では蛋白質が形成するナノファイバーであるアミロイド線維を用い て細胞接着のための人工の足場を構築し,細胞増殖を精密制御に応用する研究を行なう.アミロイド線 維は神経変性疾患の患者の脳に蓄積する線維状蛋白質凝集体であるが,ナノレベルに規制された立体構 造から細胞受容体に様々なシグナルが伝達されている可能性が指摘されており,近年はその規則構造を 光学材料などの機能性ナノ材料として応用する方法も提案されている.

我々はこれまでに、インスリンが形成するアミロイド線維をコート基板により MC3T3-E1 細胞の増殖 を制御する研究を行ってきた[1]. インスリンの剛直なアミロイド線維は細胞の接着を促進し、さらに還 元状態で形成されるフィラメント状アミロイド線維はより強い細胞増殖能を有することを明らかにし た. さらに我々は最近卵白アルブミン(OVA)の線維状凝集体の形成機構の詳細を調査し、OVA も還元・ 非還元条件下で形成する線維の形態に差異があり、さらに疎水性領域を断片化したペプチドも線維を形 成することなどを明らかにした[2]. 本研究ではこれらの知見をもとに、OVA が形成する様々な形態の アミロイド線維が細胞培養に及ぼす影響を調査し、その細胞増殖制御への応用の可能性を明らかにした.

実験方法

1. アミロイド線維と培養基板の調製

OVA をバッファー(20 mM Tris, 20 mM NaCl, pH 7.5)に溶解し, 200 µg/ml に調製した.また,還元条件 下としては終濃度 15 mM となるよう OVA 200 µg/ml の DTT を加えた.hB (³⁸LAMVYL⁴³)ペプチドと s3A(¹⁷²MVLVNAIVFK¹⁸¹)では全容量の 3%となる HFIP で溶解させた後に 200 µg/ml となるようにバッフ ァーで調製した.これらの溶液を 96 ウェルプレートに 150 µl/well となるように加え, 37°C で 1 時間イ ンキュベートし, 81.5°C で 2 時間加熱した.加温し終わった後に線維化させていない 200 µg/ml の OVA 溶液も 150 µl/well でプレートに加えた.そして 35°C で 24 時間プレートを乾燥させ,残っている溶液に 関しては窒素ガスで乾燥させた.

2. 培養細胞の増殖解析

培養しておいた MC3T3-E1 細胞を 0.25% トリプシン溶液で 37°C, 5% CO₂ で 3 分間処理した後に, α-MEM培地(10% FBS, 100 µg/ml antibiotic-antimycotic)に懸濁してから 800 rpm で 10 分間遠心した. 上清をアスピレーターで吸引し,α-MEM培地で再懸濁させ,2.5×10⁴ cells/ml の細胞懸濁液を調製.100 µl/well で上記の1で作製したプレートに播種し,37°C,5% CO₂ で 16 時間培養した.16 時間培養後,WST-8 kit をそれぞれのウェルに 10 µl 加え, 37°C,5% CO₂ で 4 時間反応させた. MTT Assay はマイクロプレー トリーダーを用いて 420 n m 吸光度を測定した.

結果と考察

OVA を熱処理するとナノオーダーの屈曲したアミロイド線維を形成したが、還元状態の OVA, hB ペ プチド, s3A ペプチドは剛直なアミロイド線維を形成した(Figure 1). これらのアミロイド線維をコート した基板を用いて MC3T3-E1 を培養し, 16 時間後の相対的生細胞数を MTT Assay から測定した(Figure 1). 非コートプレートを基準として、様々な状態の OVA をコートしたプレート上の細胞活性を評価した. その結果、天然 OVA でわずかに細胞増殖が誘導されたが、OVA のアミロイド線維は還元・非還元に関 わらずでは細胞活性には変化が観られなかった. また hB ペプチドが形成するアミロイド線維をコート しても細胞増殖は誘導されなかったが、s3A ペプチドが形成したアミロイド線維をコートした場合、細 胞活性が 56%まで低下した. さらに, このプレート上では 細胞凝集塊を形成することが位相差顕微鏡によって観察出 来た(Figure 2).

足場への細胞の接着性には細胞と足場表面間の静電的相 互作用が重要な役割を果たすことが知られている. OVA の 等電点 pI は 4.7 また hB ペプチドの pI は 5.5 あり,これら が形成するアミロイド線維の表面は中性領域では負電荷を 帯びるが,s3A の pI は 8.5 であるためアミロイド線維表面 は逆の正電荷を帯びる. 従ってナノファイバー表面に集積 した正電荷が s3A アミロイドをコートしたプレート表面に おいて細胞増殖が減速しかつ細胞凝集塊形成を誘導したと 推測される. 天然構造の OVA はシグナル伝達物質としの機 能を有していないが,その断片がナノファイバーを形成す



100 nm

Figure 1. TEM image of the amyloid fibril of s3A peptide

ることで細胞増殖に影響を及ぼした.この作用機構を明らかにすることで、細胞表面の受容体シグナル を伝達して細胞の増殖や分化を制御できるペプチドナノファイバーを開発することが可能性である.



Figure 2. Cell adhesion on fibrotic OVA and fragmented OVA peptide coated dishes. Adhesion of MC3T3-E1 cells on some OVA fibers was estimated using a WST-8 assay kit. The viability of cells in wells without fiber (Buffer) was used as a control. The average values from 4 independent wells were used.



Figure 3. Phase-contrast microphotographs of MC3T3-E1 cells cultured for 16h. Left side was cell cultured without fiber (Buffer) surface. Right side was cell cultured with s3A peptide fiber surface. Scale bar represents $200 \,\mu$ m.

Reference

[1] Sakono M. *et al.*, *Chemistry Letters* 40 p. 315-317 (2011); Sakono M. *et al.*, *Reactive and Functional Polymers* (2010) p.324-328 (2010).

[2] Tanaka, N. et al., J. Biol. Chem. 286, p.5884-5889 (2011).

第二部 活動実績

京都大学エネルギー理工学研究所 ゼロエミッションエネルギー研究拠点 平成 23 年度 共同利用・共同研究 【活動実績】

平成 23 年 4 月

4月6日	平成 23 年度共同利用・	共同研究公募開始通知	
			· · · · · ·

4月8日 平成23年度共同利用・共同研究公募開始について HP 掲載

平成 23 年 5 月

5月6日	第1回	司共	前利用	自運営委員会
	場所	:	京都	3大学エネルギー理工学研究所本館会議室(N-571E)
	議題	i :	1.	運営委員会委員長等について
			2.	計画委員会について
			3.	平成23年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動について
			4.	応募課題の採択の考え方、条件等について
			5.	その他
5月12日	平成 23 年度共同利用・共同研究公募締め切り			

5月16日 共同利用・共同研究申請書事前審査依頼(共同利用・共同研究計画委員会)

- 5月24日 第1回 共同利用・共同研究計画委員会
 - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所セミナー室3(N-273E)
 - 議題: 1. 計画委員・オブザーバーの紹介
 - 2. 本拠点の概略の説明
 - 3. 計画委員会の役割について
 - 4. 計画委員会の委員長の選出
 - 5. 共同利用・共同研究申請書の審査

(研究費・旅費の配分額の原案の作成)

- 6. その他
- 5月25日 第2回 共同利用・共同研究計画委員会(メール会議) 第1回 共同利用・共同研究計画委員会議事録承認
- 5月27日 第2回 共同利用運営委員会(メール会議 ~6月6日)
 第1回 共同利用運営委員会議事録承認
 平成23年度共同利用・共同研究公募採択課題決定

平成 23 年 6 月

平成23年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点共同利用・共同研究採択結果通知

6月9日 研究代表者(および所内世話人)への採択結果通知

6月22日 共同利用・共同研究採択課題一覧 エネルギー理工学研究所 HP 掲載

平成 23 年 7 月

7月1日 第20回 光ナノサイエンスインフォーマルセミナー 場所: 京都大学宇治キャンパス おうばくプラザ セミナー室5
題目: Back bombardment effect in thermionic RF guns
講演者: Mahmoud Bakr 京都大学エネルギー科学研究科

平成 23 年 8 月

ゼロエミッションエネルギー研究拠点 国際シンポジウム開催案内

- 8月5日 開催案内文書配信
- 8月18日 京都大学 HP、エネルギー理工学研究所 HP 掲載宇治キャンパス HP 掲載
- 8月22日 国際シンポジウム ポスター送付
- 8月29日 共同利用・共同研究来所スケジュールについて エネルギー理工学研究所 HP 掲載開始

平成 23 年 9 月

9月27日-28日 京都大学エネルギー理工学研究所・ ゼロエミッションエネルギー研究拠点 国際シンポジウム "2nd International Symposium of Advanced Energy Science" ~Zero-emission energy -present and future-~

- 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所
- 内容: 9/27:全体会議(招待講演8件・一般講演8件)
 9/28:施設見学会とパラレルセミナー



参加者数: 総人数:159名 (学内:90名/学外:69名)

9月27日 ゼロエミッションエネルギーネットワーク設立

平成 23 年 10 月

- 10月18日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点 技術講習会
 - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室 (N-571E)
 - 講師: 山本靖 先生(関西大学教授)
 - 内容: 遠隔会議システムの利用手順を学ぶ。
 - 10月27日 技術講習会記録の配信
- 10月19日 共同利用·共同研究推進室会議
 - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 セミナー室2(M-567E)
 - 議題: 1. 国際シンポジウムの反省事項について
 - 2. 研究所 NL への記事掲載について
 - 3. 拠点宣伝用パンフレット、HP 作成について
 - 4. ZE ネットワーク メーリングリスト整備

定期的な情報発信準備について

5. 平成 23 年度拠点活動のまとめに向けて

10月25日平成23年度共同利用·共同研究計画員会(所内)会議

- 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室(N-571E)
- 議題: 1. 平成 24 年度共同利用・共同研究公募要領原案について
 - 2. 平成 23 年度成果報告会について

10月28日第21回 光ナノサイエンスインフォーマルセミナー

- 場所: 京都大学宇治キャンパス おうばくプラザ セミナー室1
- 題目: Propagation velocity of a fs laser pulse with negative index metamaterials
- 講演者: Vladimir Fedorov エネルギー理工学研究所

平成 23 年 11 月

11月25日第3回 共同利用・共同研究計画員会(メール会議)
 平成24年度共同利用・共同研究公募要領案作成

平成 23 年 12 月

- 12月2日 エネルギー理工学研究所拡大教授会にて 平成24年度共同利用・共同研究公募要領案承認
- 12月5日 第3回 共同利用運営委員会(メール会議)平成24年度共同利用・共同研究公募要領の審議・決定

平成 24 年度共同利用・共同研究公募開始通知

- 12月19日 エネルギー理工学研究所 HP 掲載
- 12月21日 通知文書配信
- 12月22日 京都大学 HP 掲載

平成 24 年 1 月

1月18日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査

平成 24 年 2 月

共同利用・共同研究成果報告会開催通知

- 2月6日 エネルギー理工学研究所 HP 掲載
- 2月7日 成果報告会ポスターの発送
- 2月9日 京都大学 HP 掲載
- 2月10日 成果報告会案内メール配信

平成 24 年 3 月

- 3月6日 第4回 共同利用・共同研究計画委員会
 - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所本館会議室(N-571E)
 - 議題: 1. 平成 24 年度共同利用·共同研究申請書審查
 - 平成 24 年度共同利用・共同研究の

研究費·旅費配分原案作成

- 3. 平成 23 年度共同利用・共同研究の総括
- 4. その他
- 3月6日 第22回 光ナノサイエンスインフォーマルセミナー
 - 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館 5F エネ研セミナー室1
 - 題目1: テラヘルツ電磁波の特徴,分光・計測応用,および最近の話題
 - 講演者: 谷 正彦 福井大学
 - 題目2: 液相レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子の作製とその応 用展開
 - 講演者: 越崎 直人 産業技術総合研究所
 - 題目3: 合成クロロフィルの自己集積体による光合成アンテナの創製
 - 講演者: 民秋均 立命館大学
 - 題目4: 相変化材料を用いたアクティブナノフォトニクス
 - 講演者: 斎木敏治 慶応大学

3月7日 平成23年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点

共同利用・共同研究成果報告会

場所: 京都大学 エネルギー理工学研究所 北4号棟 大会議室内容: 共同研究者 16 名発表



3月8日 第4回 共同利用運営委員会

場所: 京都大学エネルギー理工学研究所本館会議室(N-571E)

- 議題: 1. 平成23年度共同利用・共同研究活動の総括
 - 2. 平成 24 年度活動計画(公募研究課題採択案の審議を含む)
 - 3. 平成 25 年度概算要求に対する意見交換
 - 4. 拠点中間評価について

第三部 その他

平成23年度京都大学エネルギー理工学研究所 「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」 共同利用・共同研究の公募について

目的

本研究拠点は、地球環境問題を抜本的に解決する「ゼロエミッションエネルギー¹」に関するエネルギー研究の推進のために、京都大学エネルギー理工学研究所が有する、先端的・分野横断的な知識・情報ならびに研究施設・設備を、全国の関連する研究者に供することを目的としています。 この主旨に沿って、平成23年度の共同利用・共同研究の公募を下記の要領で行います。

但し、当研究拠点での共同利用・共同研究による核融合研究に関しては、自然科学研究機構 核融合 科学研究所が実施する双方向型共同研究に含まれない研究を実施する課題を募集します。

記

1. 公募事項

ゼロエミッションエネルギーを指向する次の3種類の研究課題を広く公募します。

(A) 企画型共同研究:

本研究所共同利用運営委員会(以後、「運営委員会」と略称)が、既存分野間の融合的な研究を促進することを目的にして企画した課題テーマに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究課題

(B)提案型共同研究:

申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究課題

(C) 共同利用:

本研究所の設備・施設を利用する研究計画

2. 申込資格:

大学及び国・公立研究所等の研究機関の研究者、または、これと同等の研究能力を有すると本研 究所所長が認める者。

3. 申 込 方 法: 申込期間内に該当する申込書を電子ファイルで提出してください。

4. 申 込 期 限: (A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同研究、(C) 共同利用 平成23年5月12日(木) 正午 必着

5. 採 否:

採否は、運営委員会の議を経て決定されます。 なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続に従って改めて申 請書を提出していただきます。

6. **採否決定の時期**: 平成23年5月

1 二酸化炭素、有害物質を可能な限り放出しないエネルギーシステム

- 7. 研究経費: 予算の範囲内において本研究所で支出します。
- 8. 旅 費: 予算の範囲内において国立大学法人京都大学旅費規程により支給します。

9. 保険等の加入:

大学院学生及び学部学生が共同利用・共同研究のため来所する際には、(財)日本国際教育支援 協会の学生教育研究災害傷害保険(含、付帯賠償責任保険)またはこれと同等以上の保険に加入 していることが条件となります。申請した研究課題が採択された場合、学生(研究生も含む)、 所属を持たない名誉教授の方は、「学生教育研究災害傷害保険」又は同等の傷害保険に必ず、加 入して下さい

10. 施設等の利用:

研究所内諸施設の利用にあたっては、研究所の諸規則を遵守し、責任者の指示に従ってください。

11. 放射性同位元素や放射線発生装置等の使用:

放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射 性同位元素等取扱者及びエックス線装置取扱者の資格を取得する必要があります。その後、研究 所へ登録申請していただきます。登録申請の方法ならびに本学における関連する規程は、以下の ホームページ(<u>http://www.uji.kyoto-u.ac.jp/07rix/rix00.html</u>)に掲載されていますので、ご参照くだ さい。ご不明な点は、所内の教職員へお問い合わせください。

12. 保健及び安全保持に関して:

保健及び安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。 詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

13. 知的財産権の取扱について:

京都大学発明規程に定めるところによります。

14. 宿泊施設:

研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。

15. 申込書送付先:

〒611-0011

京都府宇治市五ヶ庄 京都大学 エネルギー理工学研究所 共同利用・共同研究推進室 電子メール:<u>ze_shinsei23@iae.kyoto-u.ac.jp</u> 電話:(0774)38-3413 (ダイヤルイン)

- **16. 共同利用機器**: 共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。また、Web (http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/kosirase/setsubi.html) 上に随時更新データを掲載します。
- 17. その他: その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

(A)企画型共同研究公募要項

- 企画型共同研究: 運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。本年度設定されたテーマは以下の二つです。
 申し込みに当たっては、所内の教員と十分協議してください。
 - テーマ1 「太陽光・レーザー・バイオ等を利用したエネルギーシステムに関する研究」
 - A) ゼロエミッションエネルギーシステムの一つである太陽エネルギー変換システムに関して、発電、蓄電、省エネルギーに関わる高機能有機/無機/生体材料の開発や、精密分析に関する革新的技術の創成を目指す研究課題。
 - B) 超短パルスレーザーや中赤外レーザー、バイオ技術等を利用した環境・エネルギーに関連 する精密分析技術の開発や材料創製、エネルギー生成等を目指す研究課題。

テーマ2 「先進原子力システム及びプラズマ利用に関する研究」

- A) 社会基盤となるエネルギー源の開発を目的とした、先進エネルギー材料とプラズマとの相互作用の理解、および、核融合を含めた新たな原子力材料の可能性を持つ金属/セラミック材料の創製を目指す研究課題。
- B) 核エネルギーの広範囲にわたる応用を目的とした、プラズマ/マイクロ波技術の応用や熱 /粒子エネルギーの利用に関する革新的技術の創成を目指す研究課題。
- 2. 研究期間: 1年以上3年以内(1年以上継続する場合でも1年ごとに運営委員会において採否 を審査します。)
- **3. 提 案 代 表 者**: 所外の研究者。ただし、提案者の中に少なくとも所内の教員1名が参加していなければなりません。
- 4. 内容等の説明: 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明してい ただくことがあります。
- 5. 研究報告書: 提案代表者は、毎年度、指定の期日までに共同研究実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成23年度末開催予定の研究成果報告会において、 その研究概要を報告していただきます。

(B)提案型共同研究要項

1. 提案型共同研究: 所内の教員と協力して行われる共同研究。申し込みに当たっては、所内の教員 と十分協議してください。

2.研究期間: 原則として、当該年度内に実施。

- **3. 提案代表者:** 所外の研究者。ただし、提案者の中に少なくとも所内の教員1名が参加していなければなりません。
- **4. 内容等の説明**: 研究内容等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくこと があります。

5. 研究報告書: 提案者は、指定の期日までに共同研究実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成23年度末開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。

(C)共同利用要項

- 提案型共同研究: ゼロエミッションエネルギーを指向する研究を促進するために、本研究所の設備・施設を利用する研究計画。申し込みに当たっては、所内の教職員と十分協議してください。
- **2. 提案代表者**: 所外の研究者。

3. 内容等の説明: 利用内容・利用期間等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明してい ただくことがあります。

4. 研究報告書: 提案者は、指定の期日までに共同利用実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成23年度末開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。

平成23年度 京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点 共同利用・共同研究推進室アンケート調査結果

Q1 共同研究申請書類の説明はわかりやすかったでしょうか?



・採否の審査が1年単位であるため、企画型の新規と継続の定義としての違いがわかりにくいと思います。

・来年度の申請様式H24Aのファイルが修正しにくいため、以前使用されたタイプの方が良かったと思います。

・これは単に、こちらの専門とは異なる分野の申請が多いことに起因 するだけです。おそらく、それが専門の方にとっては問題は無いと思 われます。私の専門分野の申請については、分かり易いと思います。

Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったでしょうか?



・世話人の先生に殆どすべてお願いしてしまい、こちらとしては手続き など非常に助かりました。

・煩雑ではありますが、手引きや表計算のフォームが用意されていたため助かりました。

・全く問題無いと思います。

・学内の担当者が対応してくれたので、スムーズに行えた。また、シン ポジウムの際など、メール連絡などで手続きについての案内があった ので、わかりやすかった。

・いろいろご厄介をおかけ致しましたが、よくご対応賜り、大変感謝致 して居ります。

・予算執行については当方からというのが現状ですが、受け入れ側の 担当者の方でも執行できると、より現状に即した運用がより迅速にでき ると思います。

Q3. 共同研究の研究会開催を希望しますか?



・研究会開催ができるように共同研究成果を進め・まとめていくのが現 在の目的であり、短期的には開催予定はありません。

・今年度はまだ feasibility study の段階のため、次年度の進展をみて 自由電子レーザの応用研究に焦点を当てた研究会を行いたいと思い ます。

・小規模で関連する分野の研究者との交流ができる会

Q4. 共同研究の研究設備・環境には満足されましたか?

満足 100% ディスカッション(研究環境)は非常に有意義でした。今後も共同研究 を続けられたら幸いです。

・少し先の実験計画を立てる際に使用希望装置の利用状況を把握で きるように、すでに他の利用者から予約の入っている装置をHPに紹介 していただければと思います。ご検討をお願いできれば幸いです。

・FELにおいては、まだ利用研究のための設備は整備されていませんが、現時点では安定したレーザ発振の実現を優先すべきと理解しています。レーザ照射設備をどのように整備すべきか、今後協議していきたいと思います。

・関連性の高い研究テーマが複数ある場合、開催が可能と思います。

・大変すばらしいと思います。

・貴研究所で開発されました、赤外自由電子レーザーの出力が現状の2倍程度まで向上しますと、私共の目的と致して居ります、有機化合物の共有結合の活性化にも威力を発揮することが期待されます。今後のスペック向上に期待致して居ります。また、将来当該設備を利用する共同研究の可否につきまして、ご検討を賜れれば幸甚に存じます。

Q5. エネルギー理工学研究所のホームページはご覧になりますか?



・キャンパスへのアクセスが鉄道利用を前提にしています。伊丹空港 からのアクセスがあると助かります。

・もう少し見やすくして頂ければ助かりますが・・。

・ホームページの構成などは大変分かり易いかと思います。各研究室が独自で作成されたホームページが、やはり味があり興味深いと思いますが、2-3個、それが無い研究室がございます。客員や技術室ですので、必ずしも必要はありませんが、代わりにパンフレットの対応ページなどを載せてはいかがでしょうか?

・よく閲覧します。こちらの必要な情報は検索しやすいと思います。



・今回、貴研究所の先生からの情報で、初年度(平成23年)の共同利用・共同研究に採用され、課題研究の推進はもとより、それ以外にも貴研究所の先生方を知り、共同研究を展開することができましたことは大変意義があった。今後とも継続して共同研究が発展さすためにも、貴研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点共同利用・共同研究が発展継続して頂くことを希望しております。

・予算をご支援いただき共同研究を進める上で非常に助かりました。有難うございました。使途にもう少し幅があると、より一層、有効に活用できるように思えました。

・設備の使用料金(おおよその金額で結構です)およびそれぞれの設備の世話人(管理担当者ではなく、取扱い等に ついて具体的にご指導いただける方)のご氏名と連絡先のリストがあれば、予算の具体的な使用計画や装置使用に際 して助かると思います。

・京都近辺の宿泊施設の状況は季節により大きく変動するため、そのあたりの情報をHPなどに記載して頂ければ助かります。