

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03510

研究課題名(和文) 組織制御による水素化物-金属複合中性子遮蔽材の特性向上

研究課題名(英文) Hydride-metal composite for neutron shielding material

研究代表者

牟田 浩明 (Muta, Hiroaki)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60362670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：原子力工学分野、またがん治療などを含む中性子工学分野において、コンパクトかつ安定性の高い中性子・ガンマ線遮蔽材が望まれている。この遮蔽材として高い水素密度をもつ金属水素化物が期待されているが、靱性や水素保持能の向上が望まれていた。本研究では水素化物を形成しない元素を加え、組織を調整することによる改善を試みた。Zr水素化物に金属Crを加えた系において、大幅な靱性と熱伝導率の増加、また水素保持能の向上が確かめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射線遮蔽材として期待される金属水素化物において、他元素を加え組織を調整することで、大幅な脆さや熱伝導率の改善、さらに熱的安定性の向上を達成した。核融合炉用の遮蔽材としてはタングステン化合物などが検討されているが、作製した複合金属水素化物は同程度の中性子遮蔽能を持ちながら、軽量かつ安価であり、原子力および中性子工学分野での応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In the nuclear and neutron engineering fields, compact and highly stable neutron / gamma ray shielding materials are desired. Metal hydrides are attracting attention because of their good shielding ability and low weight density. However, improvement in toughness and thermal stability is required. In this study, we tried to improve the properties by adding elements that do not form hydride, and by adjusting the microstructure. As an example, a significant improvement in toughness and a shift to higher temperature in the hydrogen desorption temperature were confirmed in a system in Cr-added Zr hydride.

研究分野：原子力工学、材料工学

キーワード：中性子遮蔽材 金属水素化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核融合炉、核分裂炉を含む原子力工学分野、またがん治療などを含む中性子工学分野において、コンパクトかつ安定性の高い中性子・ガンマ線遮蔽材が望まれている。特に核融合炉の設計においては、炉心プラズマとプラズマ閉じこめ用超電導コイルの間に配置する中性子遮蔽材の厚さはその成立性を考えるうえで非常に重要である。この遮蔽材は高い遮蔽能を持つとともに、過渡変化および事故時の安全裕度を保つために、高い熱的安定性と機械的強度、また除熱のために高い熱伝導性をあわせて有していることが望ましい。表1に、いくつかの遮蔽材候補材の特性を示す。チタン(Ti)やジルコニウム(Zr)などの金属水素化物は、水と同程度以上の水素濃度を持ち、またポリエチレン等と比較して熱的安定性、熱伝導性に優れている。また、近年遮蔽材として検討されているタングステン(W)化合物と比較して密度が低く安価である。このため、これまで金属水素化物の遮蔽能ならびに作製が容易な圧粉体の成型とその熱伝導率、熱的安定性の評価を行ってきた[1,2]。高密度成型体の作製に成功し、遮蔽ブロック体として適用できる見通しを得たものの、昇温試験において400 ほどから酸化・水素放出が始まるなど熱的安定性は十分とは言えず、また圧粉体では熱伝導率が低減してしまうこと、そして水素化物自身が非常に脆く破損しやすいことが課題となっている。

表1 遮蔽候補材の諸特性

物質	理論密度 (g/cm ³)	原子数密度 (×10 ²² 個/cm ³)		融点/分解点 ()
		水素	金属	
TiH _{1.6}	3.8	7.4	4.6	~500
ZrH _{1.6}	5.7	5.9	3.7	~700
YH ₂	4.3	5.7	2.8	-
WC	15.6	-	9.6	2870
Fe	7.8	-	8.5	1538
ポリエチレン	0.9	8.0	4.0	100-140
水	1.0	6.7	3.	100 (沸点)

2. 研究の目的

あげた課題の解決のため、本研究では中性子遮蔽材として期待される Ti や Zr 等の金属水素化物をベースとしつつ、高い靱性や電子密度をもつ金属を第二相として微細に複合化させることで、高い中性子遮蔽能だけでなく、熱的安定性・熱伝導性・機械的強度を著しく向上させ、さらにガンマ線遮蔽能も付与した新しい遮蔽材を構築できるのではないかと考えた。具体的には水素化物を形成しないWやクロム(Cr)といった元素を加え、高温で固溶させた合金を水素化して相分離させることで微細組織を調整し、熱的安定性(水素保持能)、機械的強度、熱伝導性を飛躍的に高められると考えた。想定している微細組織の模式図を図1に示す。マイクロカプセルのように金属相が水素化物相を覆うことで、各種特性の向上が見込める。

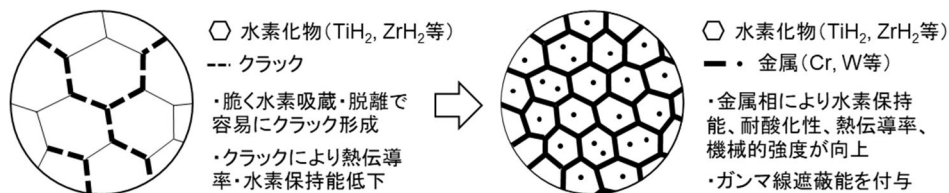


図1 水素化物遮蔽体と本研究で作製する水素化物-金属複合体遮蔽体の微細組織

本研究では i) 水素化物-金属複合体の合成と物性評価を行うとともに、ii) 熱力学計算によって状態図を作成・組織制御指針を策定し、iii) 中性子輸送計算および放射化計算に基づく元素スクリーニングと遮蔽能評価から遮蔽材としての特性を評価する。以上により当該水素化物-金属複合遮蔽材の合成・組織制御方法を確立し、その特性を明らかにすること、そしてこの新規遮蔽材をもってよりコンパクトかつ安全裕度を高めた核融合炉・核分裂炉をはじめとする原子力エネルギーシステム、および中性子を利用する放射線施設の設計に資することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

i) 水素化物-金属複合体の合成と物性評価

過去の文献および放射化計算から、核融合炉における遮蔽材として使用可能な低放射化元素をスクリーニングし、また後述する状態図に基づいてTi または Zr と合金化させる元素をCr、W に決定した。10 at%程度のCr あるいはW を加えた合金インゴットをアーク溶解により作製後、所有する改良型ジーベルツ装置を用いて水素ガスを吸収させ、水素化物を形成させつつ金属相と分離させ、水素化物-金属複合体を作製した。

Ti や同族のZr が室温で水素を吸蔵する際は20%ほど体積が膨張し、内部クラック形成や微粉化を伴う。このため格子定数や熱膨張率から相の体積変化を予測し、水素化条件を決定した。図2はZr-H状態図を室温における β -Zrの体積を1として規格化し、Z軸に体積変化をとったものである[3]。 β -Zrを経由することで相変態時の体積変化が抑えられ、結果としてクラックや粒内での結晶方位の乱れがなく、ひずみの少ない試料が得られる。こうして得られた水素化物試料について、微細組織を観察し、示差熱分析法により水素放出挙動を評価するとともに、インデンテーション法による硬度と破壊靱性値の測定とレーザーフラッシュ法による熱伝導率測定を行った。

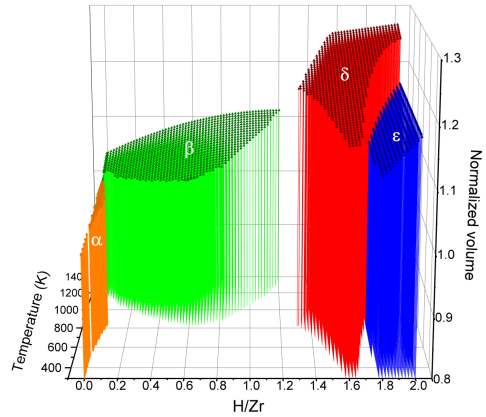


図2 Zr-H系状態図と体積

ii) 熱力学計算による状態図作成と組織制御指針の策定

組織の制御にかかる指針を実験観察のみで得ることは難しいため、熱力学計算による状態図の作成と組織の検討を行った。水素化に伴う相分離組織が得られる可能性があるか、またその場合にも、状態図に沿った高温からの冷却過程においてどのような形態の微細組織が得られるか、などといった熱力学的相状態の評価のためには、報告例が少ない水素を含む多元系状態図を作成し、実験で観察された組織と比較しながら、熱力学関数におけるパラメータを決定する必要がある。このため水素を含む各種二元系相平衡の実験的情報を調査・整理し、新たな熱力学データベースを作成することにより、水素化物を含む系における状態図を決定した。

iii) 中性子輸送計算および放射化計算に基づく元素スクリーニングと遮蔽能評価

核融合炉に使用される遮蔽材においては、ホウ化物を含有する鉄系合金、W化合物、金属水素化物などが候補とされている。こうした遮蔽材と比較し、提案する水素化物-金属複合体遮蔽材の適用性を評価するには、熱伝導率等の物性のほか、中性子輸送計算による遮蔽体の必要厚さ、また放射化挙動の評価が欠かせない。ここでは計算と過去の報告より遮蔽材に適した金属元素のスクリーニングを行うとともに、ガンマ線を含めた遮蔽能の計算を行い、もって適した金属/水素化物体積比を決定し、実験で作製する試料組成に適用した。計算コードとしてMCNP5を使用し、各データとしてはJENDL-4.0を用いた。

4. 研究成果

ここではCr添加Zr水素化物の結果を述べる。

図3にCrを加えたZr水素化物のSEM観察像および元素分布図を示す。(a)が水素化前、(b)が水素化後を示している。水素化後は、Crをほぼ含まない δ -ZrH_{1.6}水素化物相の粒界にZrCr₂相が析出しており、水素化物相を包むような組織を有している。

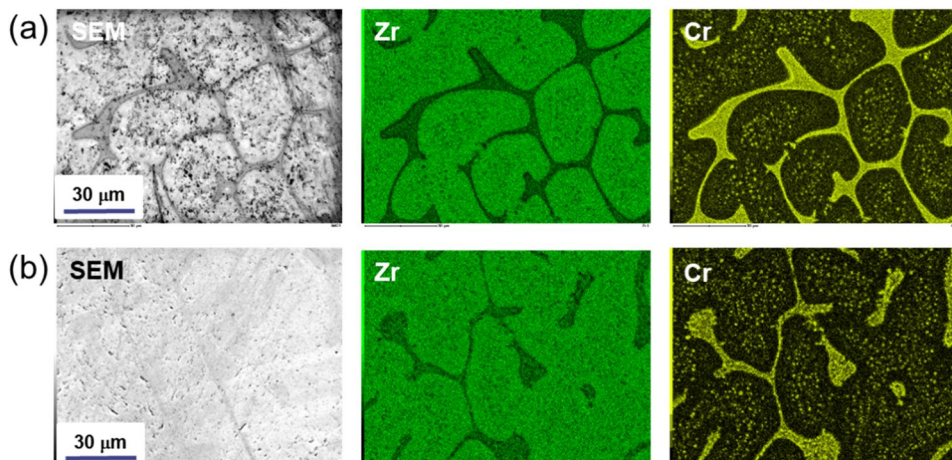


図3 (a)Cr-Zr合金および(b)水素化物のSEM観察像および元素分布

水素化前後で元素分布に大きな違いは見られない。この系では、水素化前の合金形成時に組織が決定されると言える。Zr-Cr 状態図より、まず Zr の初晶が形成されたのちに粒界に $ZrCr_2$ 相が析出し、このような組織を形成したと考えられる。

図 4 に示す熱分析による DTA 曲線を示す。水素の放出は吸熱反応であり、このスペクトルが水素放出特性を示している。水素の放出については、別途四重極型質量分析によっても確かめている。純粋な Zr 水素化物ではおよそ 1000 K で水素放出のピークが見られているが、Cr を添加した試料ではこのピークが 1100 K 付近となっており、放出温度が 100 K 近く高温側にシフトしていることがわかる。水素の放出温度は周囲の酸素濃度などによって変化することが知られており、本試料においては Cr 化合物相が Zr 水素化物粒を覆うことにより、水素保持能が向上したと考えられる。

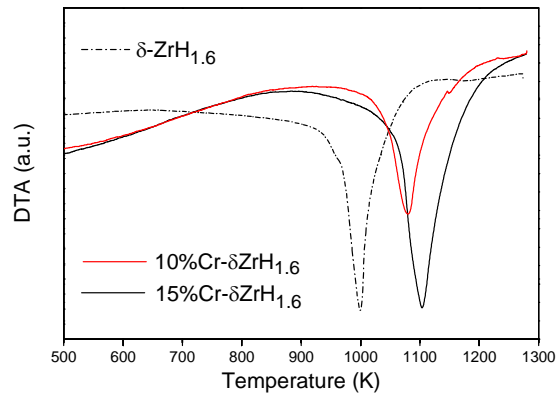


図 4 水素放出特性

図 5 にビッカース試験後の圧痕の SEM 像を示す。Zr 水素化物では圧痕対角線方向に長いき裂が形成されているが、Cr 添加材ではごく短いき裂しか見られない。これは水素化物と比較して靱性の高い Cr 化合物相によってき裂の進展が抑制されたためである。圧痕大きさおよびき裂長さより、インデンテーション法によって破壊靱性値を求めたところ、Cr 添加によっておよそ 7 割の靱性値向上が見られた。また前述の水素放出特性試験において、Zr 水素化物では水素放出に伴う体積変化により試料内に多数のクラックが生じ、一部微粉化した一方で、Cr 添加試料では試料内のクラックは見られず、試料形状にも変化は見られなかった。中性子遮蔽材として適用した際、事故等の外部要因で温度が増加し水素が放出された際も、Cr 添加材は割れ等を生じることなく、その形状を保つことができると考えられる。

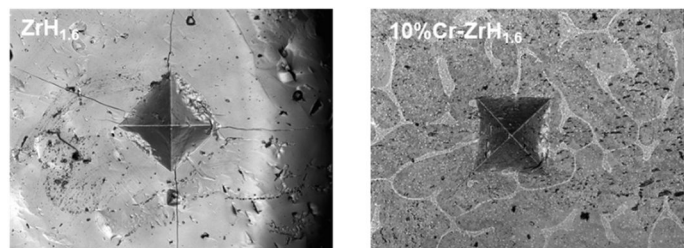


図 5 ビッカース試験後の圧痕像

図 6 に熱伝導率の温度依存性を示す。Zr 水素化物は測定温度範囲で 17 W/(mK) と比較的高い熱伝導率を持ち、これはポリエチレンなどと比較して 10 倍ほど大きく、WC と比較すると低いものの、鉄系材料と同程度である。核融合炉の構成材として考えたとき、除熱のため熱伝導率が高いことが望まれる。Cr 添加試料は一樣におよそ 20 % 高い熱伝導率を示しており、除熱性も高められていると言える。また一般に、試料内部にクラックが生じると熱伝導率は大きく減少してしまう。前述の通り Cr 添加は著しく靱性を向上させるため、仮に水素放出等が起こった際も、安定した除熱性を示すと考えられる。

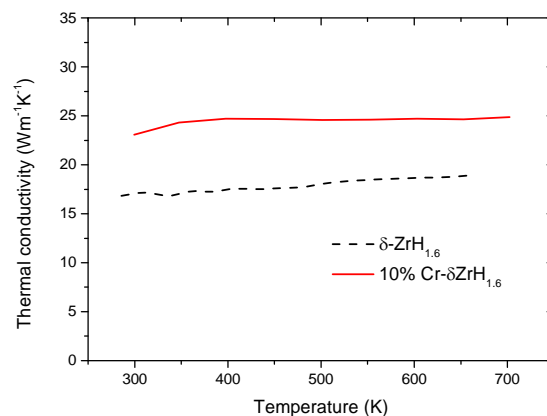


図 6 熱伝導率の温度依存性

図7に中性子輸送計算結果を示す。内側にW層、外側にそれぞれの遮蔽材を配置したときの高速中性子束を示している。金属水素化物、特にTiあるいはZr水素化物を含む系は、水素化物含有鉄系材料より高い遮蔽能を有しており、W、WCに匹敵している。Crの添加によってわずかに遮蔽能は低下しているが、その差は小さく、純水素化物を用いるときとほぼ変わらない中性子遮蔽能を持つと言える。

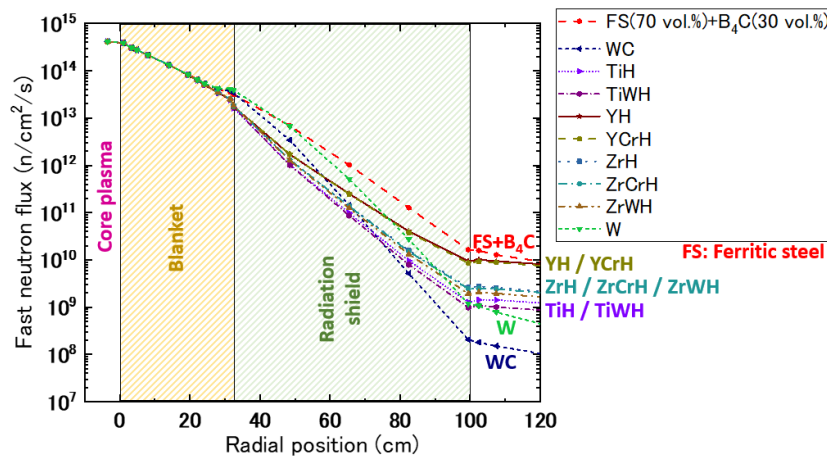


図7 高速中性子に対する遮蔽計算結果

以上の通り、Zr水素化物にCrを添加し組織を調整するという非常に簡便な方法により、中性子遮蔽材に必要なとされる熱的安定性（水素保持能）、靱性、熱伝導率すべてにおける改善ができ、また遮蔽能も保つことが確かめられた。本研究で開発した水素化物-金属複合中性子遮蔽材は、ポリエチレン・樹脂材等と比較して高い熱的安定性、除熱性を有していることから、核融合炉など耐熱性が必要となる場での応用が期待できると考えられる。

引用文献

- [1] T. Tanaka, H. Muta et al, "Applicability of hydride materials for radiation shielding in helical reactor FFHR-d1", Fusion Science Technol., 68 (2015) 705.
- [2] H. Muta, T. Tanaka et al, "Cold pressed metal hydride materials for neutron shielding in a D-T fusion reactor", Plasma Fusion Research, 10 (2015) 3405021.
- [3] H. Muta et al., "Effect of hydrogenation conditions on the microstructure and mechanical properties of zirconium hydride", Journal of Nuclear Materials, Vol.500, pp. 145-152 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 菅付真史、田中照也、大石佑治、黒崎健、牟田浩明
2. 発表標題 Cr添加による金属水素化物中性子遮蔽材の水素保持特性の向上
3. 学会等名 日本原子力学会2019年秋の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅付真史、實延秀明、田中照也、大石佑治、牟田浩明
2. 発表標題 水素化物をベースとした中性子遮蔽材の基礎的物性
3. 学会等名 日本原子力学会核燃料部会第31回夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Muta, M. Sugatsuke, Y. Ohishi, K. Kurosaki, M. Suzuki, T. Tanaka
2. 発表標題 Metal-metal hydride composites as radiation shielding materials
3. 学会等名 NuMat2018: The Nuclear Materials Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Sugatsuke, T. Tanaka, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta
2. 発表標題 Thermophysical properties of hydride based neutron shielding material
3. 学会等名 NuMat2018: The Nuclear Materials Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 牟田浩明、菅付真史、大石佑治、黒崎健、鈴木賢紀、田中照也
2. 発表標題 水素化物-金属中性子遮蔽材の水素放出特性
3. 学会等名 日本原子力学会2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅付真史、田中照也、大石佑治、黒崎健、牟田浩明
2. 発表標題 水素化物をベースとした中性子遮蔽材の基礎物性
3. 学会等名 日本原子力学会2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 牟田浩明、田中照也、鈴木賢紀、大石佑治、黒崎健、山中伸介
2. 発表標題 水素化物 金属複合体からなる中性子遮蔽材の検討
3. 学会等名 日本原子力学会2017年秋の大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 中性子遮蔽材とその製造方法	発明者 牟田浩明、菅付真史、大石佑治	権利者 大阪大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-153413	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 賢紀 (Suzuki Masanori) (20610728)	大阪大学・工学研究科 ・准教授 (14401)	
研究分担者	田中 照也 (Tanaka Teruya) (30353444)	核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授 (63902)	