

中性子照射した Li-Al 合金の欠陥状態と

トリチウム挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

トリチウムは、従来より β -放射体として微量が、トレーサーとして利用されてきたのに対し、近年の核融合関連研究では、マクロ量の高濃度トリチウムそのものを必要としている。そこで、環境中に希薄にしか存在しないトリチウムを高濃度で大量に得るには、何らかの方法で人工的に製造しなければならないが、我が国の場合、原子炉によるリチウム照射が安全性及び経済性から最も实际的である。即ち、Li 化合物を原子炉で熱中性子照射し、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応で Li 化合物中に生成したトリチウムを抽出する方法である。本研究では、熱伝導性がよく、原子炉照射中の除熱が容易である等の種々の利点がある Li-Al 合金を、トリチウム製造用のターゲット材料として選択した。そして、中性子照射した Li-Al 合金中のトリチウム挙動を明らかにし、37 TBq (1,000 Ci) 規模のトリチウム製造に応用した。

このトリチウム製造技術確立のためには、 ${}^6\text{Li}$ -Al 合金からのトリチウムの加熱抽出条件を知る必要があった。ここで用いた Al-12.7 at.% ${}^6\text{Li}$ 合金は、 α 相 (Al) と β 相 (金属間化合物 β -LiAl) からなるうえに、 β -LiAl は多量の原子空孔および置換型の欠陥 (最大約 4 at.%) を含む特異な化合物であり、その格子欠陥構造は明らかでなかった。また、この合金中で、 ${}^6\text{Li}$ はほとんどが β 相中に含まれる。したがって、この合金中において、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応で生成したトリチウムの挙動を明らかにするには、 β 相すなわち β -LiAl 結晶中でのトリチウムの挙動を明らかにしなければならなかった。本研究では、 ${}^6\text{Li}$ -Al 合金からのトリチウム抽出の温度条件を求め、抽出温度条件下での合金中におけるトリチウムの挙動を β -LiAl の格子欠陥構造との関連で明らかにし、トリチウム製造技術の基盤となる重要な知見を得た。さらに、独自に開発した装置により、環境中にトリチウムを放出することなく、37 TBq (1,000 Ci) 規模のトリチウム製造試験を行なえることを示した。本研究で確立された技術により製造されたトリチウムが、種々の基礎研究用として供給されている。

本論文は 6 章から構成されている。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第 1 章「序論」では、本研究の背景および目的、従来の関連する研究の概要と

当面する課題、本論文の構成について述べている。

第2章「 β -LiAlの電気抵抗率にたいする中性子照射効果」では、実験方法および実験結果とその解析について述べている。

本研究では、精度良くLi濃度を規定した均質な β -LiAl結晶をLi濃度 48 - 54 at.% の広い範囲で作製し、電気抵抗率のLi濃度依存性を精度良く求めたことにより、はじめて、理論的な解析が可能になった。熱中性子と ${}^6\text{Li}$ の核反応 (${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$) は他の核反応に比較して極めて大きな断面積 (953 barns) をもつので、その格子欠陥構造を変え、キャリアの散乱機構に大きな影響を与える。本研究では、比較のために、濃縮 ${}^6\text{Li}$ を用いた β - ${}^6\text{LiAl}$ と、濃縮 ${}^7\text{Li}$ を用いた β - ${}^7\text{LiAl}$ の2種類の試料を作製し、中性子照射した。

次に、実験データから、キャリアの散乱と中性子照射効果の機構について議論している。中性子照射によって、 β - ${}^6\text{LiAl}$ ではLi濃度 50 at.% 付近で電気抵抗率が約 50% 減少したが、 β - ${}^7\text{LiAl}$ ではLi濃度 48 から 54 at.% 範囲にわたって電気抵抗率の変化はなかった。

実験結果の解析では、リンデの法則 (「荷電不純物による残留抵抗率は不純物原子と母体原子間の原子価の差の2乗に比例する」) に基づく、格子欠陥構造に対するキャリアの散乱モデルを提案した。中性子照射前及び後での β - ${}^6\text{LiAl}$ の電気抵抗率を矛盾なく説明し、複合欠陥濃度 (最大 0.8 at.%) と3種類の欠陥による電気抵抗率を得た。中性子照射した β - ${}^6\text{LiAl}$ の電気抵抗率減少の原因は、キャリアにたいして有効な散乱体である複合欠陥の分解であると結論した。

第3章「 β -LiAl中のLiおよびトリチウムの拡散機構」では、第2章で明らかになった格子欠陥構造をもとに、NMR実験から知られているLiの拡散機構を新たな視点から考察した。さらに、第2章の結果を考慮して、等速昇温によって放出されるトリチウム量と β - ${}^6\text{LiAl}$ の電気抵抗率の同時測定及び β - ${}^6\text{LiAl}$ 中のトリチウムの拡散係数の測定をもとに、300 K から 800 K の温度範囲でトリチウムとLiの拡散機構を総合的に考察した。本章の結果は、第2章で明らかとなった格子欠陥構造を支持している。

第4章「中性子照射した ${}^6\text{Li}$ -Al合金からのトリチウム放出挙動」では、 β - ${}^6\text{LiAl}$ 中のLi及びトリチウムの拡散機構をもとに、中性子照射した ${}^6\text{Li}$ -Al合金からのトリチウム放出挙動等について明らかにし、 ${}^6\text{Li}$ -Al合金を用いたトリチウム製造のための基礎データを得た。また、放射化学的手法により、合金中でのトリチウムの価電状態を求め、合金結晶中でのトリチウム原子の位置を推測した。さらに、ヘリウムについては、合金結晶中での存在量の違いによって、加熱放出挙動が著しく違うことを見出した。

第5章「中性子照射した ${}^6\text{Li}$ -Al合金を用いたトリチウム製造への応用」では、トリチウム製造技術のうちターゲットからの抽出・回収、貯蔵、分析等について述べている。トリチウム製造技術は、ターゲットの製作、原子炉照射、ターゲットからの抽出・回収、貯蔵、分析等からなる一貫した化学工程であり、放射性ガスの取扱いに関する総合的な技術である。本章では、独自に開発した設備および装置の概要を述べている。

第6章「結論」では、各章において得られた結論を要約し、本研究の成果と意義を述べている。

学位論文審査の要旨

主査 教授 澤村 貞史
副査 教授 大橋 弘士
副査 教授 日野 友明
副査 教授 高橋 平七郎

学位論文題名

中性子照射した Li-Al 合金の欠陥状態と トリチウム挙動に関する研究

エネルギー資源の乏しい我が国の将来のエネルギー源として、核融合炉ならびにその関連技術の開発が進められている。核融合関連研究においては、環境中には希薄にしか存在しないトリチウムを多量かつ高濃度に必要としている。しかし、現在、我が国では必要量のほとんどを外国からの輸入に頼っている。トリチウムを人工的に生成する方法として、原子炉中でリチウム化合物を熱中性子照射し、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応により Li 化合物中に生成したトリチウムを抽出する方式が考えられる。この核反応のターゲット材料としては熱伝導性に優れ、原子炉照射中における除熱が容易であり、さらに中性子重照射後も健全性が保たれていることが必要である。

本論文は、このような背景のもと、Li-Al合金をターゲット材料に選択し、中性子照射した Li-Al合金中のトリチウムの挙動を明らかにし、37TBq(1000Ci)規模のトリチウム製造に応用したものであり、主な成果は以下の点に要約される。

(1) Li-Al合金の種々の組成の中で、中性子重照射に対しても健全性を保ち、Liの存在量が最大となる組成はAl-12.7at.% ${}^6\text{Li}$ 合金であることを実験的に見出した。この組成のLi-Al合金は α 相(Al)と β 相(β -LiAl)からなり、 ${}^6\text{Li}$ は原子空孔と置換型欠陥の多い β 相に含まれるためトリチウムも β 相中に生成すること、したがって、 β 相中におけるトリチウムの挙動を知る必要のあることを示した。

(2) β 相のみからなる結晶、すなわち金属間化合物 β -LiAlをLi濃度48-54%の範囲で作成し、室温における電気抵抗のLi濃度依存性および中性子照射効果を調べた。特に中性子とよく反応する ${}^6\text{Li}$ を濃縮した試料と中性子と反応しない ${}^7\text{Li}$ を濃縮した試料を作成し、 ${}^6\text{Li}$ 濃縮試料では中性子照射により電気抵抗が減少するのに対して、 ${}^7\text{Li}$ の場合には、中性子照射効果が見られないことを実験的に見出した。この実験結果はリンデの法則を適用することにより説明され、 β -LiAl中には原子空孔(V_{Li})や置換型格子欠陥(${}^{\text{f}}\text{LiAl}$)の他にこれらが結

合した複合欠陥($V_{Li-LiAl}$)が存在することを示し、それぞれの欠陥濃度を算出することに成功し、中性子照射によって複合欠陥が分解することにより電気抵抗が減少することを示した。

(3) 300-800Kの範囲において電気抵抗率とトリチウムの放出率を同時に測定した。その結果、 β -LiAlにおけるLi原子の拡散は自由原子空孔のみならず複合欠陥中のLi原子空孔も拡散経路となることを示した。また、650K近傍において電気抵抗率の不可逆的变化が存在し、この不可逆変化は中性子照射によって消失すること、その温度においてトリチウムの放出率も最大になることを見出し、いずれの現象も複合欠陥の分解によって説明されることを示した。さらに、 β -LiAl中におけるLi原子およびトリチウムの拡散の活性化エネルギーの値から、 β -LiAl中でトリチウムはLi原子と強いイオン相互作用をしながら、Li原子近傍の格子間に存在することが示唆された。

(4) 中性子照射したAl-12.7at.%⁶Li合金の溶解実験から、83%のトリチウムは β 相中にT⁻として存在することが示された。この実験結果より、Al-12.7at.%⁶Li合金および β -LiAl結晶中のどちらにおいても、トリチウムは同様の存在状態にあることが示唆された。さらに、プロチウム、トリチウム、ヘリウムの等時加熱放出挙動および等温加熱放出挙動を調べ、ステンレス製のつぼ中のNiとAlの共晶点以下の温度である600K付近でトリチウムを抽出できることを示した。また、ヘリウムについては合金結晶中でのLiの存在量によって放出挙動が異なることを示した。

(5) これらの結果を、環境中にトリチウムを放出することのない37TBq規模のトリチウム製造工程の開発に応用した。

これを要するに、著者は ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応を用いてトリチウムを生成するために、 β -LiAl中におけるトリチウムの拡散挙動を明らかにし、Al-12.7at.%⁶Li合金からのトリチウム抽出条件を示しており、核融合工学、放射線物性学、アイソトープ工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。