

CONTENTS

P2-3 J-PARC/MLFの2011Bおよび2012Aにおける課題採択状況 P3-4 中性子実験装置の紹介 P4-7 研究トピックス P8 研究会活動報告／お知らせ

中性子産業利用と産学連携

京都大学化学研究所 金谷 利治

中性子を始めとして量子ビームの産業利用が叫ばれてからかなりの時間が経ちます。中性子産業利用推進協議会の季報「四季」第13号に東大物性研の吉沢先生が書かれているように、J-PARC/MLFの本格的利用を目指して、平成18年度より研究炉JRR-3に「中性子利用技術移転推進プログラム」、いわゆるトライアルユース(TU)制度が導入されて、中性子利用技術の産業界への展開が促進されてきました。そのお陰で、かなり多くの産業界の方が中性子を利用され、その有効性を実感されたものと思います。それを基盤として、平成20年よりJ-PARC/MLFで中性子ビームを用いた産業利用が活発に始まり、全ビームタイムに占める産業利用の割合が30%を超えました。これは、世界的に見てもすばらしいことです。不幸なことに平成23年3月11日の東日本大震災により、J-PARCおよびJRR-3は共に被害を受け、産業利用のみならず学術利用も一旦減速してしまいましたが、関係各位のすばらしい努力により、J-PARC/MLFは平成24年1月24日に供用運転を再開しました。奇跡と言ってもいいでしょう。残念ながらJRR-3はまだ再稼働していませんが、安全を担保した上で早急な再稼働を切に希望するものです。

さて、本当の意味で中性子の産業利用とはいったいどうすれば実現できるのでしょうか？このことがいつも気にかかります。産業界が生み出すすばらしい製品の開発に役に立つこと、また新たな創業開発に役に立つようなことだと思っていますが、中性

子をどのように利用すれば、そのような成果を挙げることができるのでしょうか。たとえ、産業界の方が30%以上のビームタイムを利用されても、それを本当の製品成果に結びつけることは並大抵のことではありません。産業界にとっては、市場で売れる「製品」を作ることは至上命令です。それは、必ずしも学術の人間が考えている中性子利用ではありません。例えば、ある企業が中性子利用研究を行なったとき、全く成果が出てこないことは、「成果を外に出したくないほどいい成果が出た」か「全く外に出せないほどひどい結果しか得られなかった」かのどちらかです。それを学術の人は理解できるのでしょうか？学術の人間の基準で産業利用を捉えてはいけないうし、同時に産業界の人は学術のこれまでの膨大な成果を無視してはいけません。極端な意見かもしれませんが、学術の人は産業利用を全く理解していませんし、逆に、産業界の人はこれまでの学術成果を全く見ようともしていません。もちろん産業利用のコーディネーターと呼ばれる人が最近ではどこの施設にもおられ、産学連携のために努力されています。しかし、真の中性子産業利用と産学連携を進めるためには、より密接な会話と共同研究が必要です。本紙を発行している「中性子産業利用推進協議会」のメンバーに幾人の「日本中性子科学会」の会員がいるでしょう？今後、中性子産業利用を真に推進していくためには、お仕着せの中性子利用では限界があります。ぜひとも、産業界と学術がお互いに認め合う新しいステージに行くことが必要です。是非とも、それぞれの殻に閉じこもることなく、新たな産業利用と学術利用の統合に向けて頑張っていきたいと思えます。ご協力をお願いします。

技術進歩に必要不可欠な内部計測

日産自動車株式会社 久保 純

私は、長年、非破壊計測に関する計測技術の開発業務に携わっています。現在は主にX線や中性子などの放射線を利用した計測技術の開発を行っています。今から約10年前に、JRR-3にて中性子を初めて利用し始めたころは、地球温暖化の要因となるCO₂の排出量削減の動きが加速し、環境への意識が高まりつつありました。そのような中、自動車からのCO₂排出量を削減するために、内燃機関であるエンジンの更なる低燃費化と軽量化を早期に実現することを目指し、中性子の利用を今日まで地道に取り組んできました。

エンジンの低燃費化にはエンジン内部で動作する部品間の摺動抵抗を低減させることが必要であり、エンジン駆動状態での内部オイルの潤滑状態の高速撮影を試みました。また、薄肉化された部品の品質を保証するため、内部残留応力の計測に中性子を利用し、JRR-3の研究者の方々から学術的な面からもサポートして頂き、低燃費化につながる有益な成果を得ることができました。

一方、近年では、電気自動車(EV)・ハイブリッド車(HEV)・

燃料電池車(FCV)など次世代自動車の研究開発領域において、中性子の利用を拡大しており、更なるCO₂排出量削減に向けて、各社がしのぎを削って研究開発に取り組んでいます。

中性子は、次世代自動車の電池材料開発に必要な結晶構造や充放電反応メカニズムを原子レベルで理解することができる唯一の手段であり、また、放射光との相補利用により今まで解明できていなかった現象解明を可能にし、技術を実際に進歩させてくれます。今まさに自動車メーカーは未知なる化学の領域で戦う時代に突入しています。しかしながら、豊富な学術的知識と実験経験がなければ、測定データから結晶構造や化学現象を正しく導き出すことが難しいので、装置グループの皆さまには今まで以上のサポートをお願いしたいと思えます。

数年前までは学官の先生方が主に利用していた中性子ですが、トライアルユース制度や各種講習会の開催によりその有効性が認知され、今や産業界においても欠かせないものとなりました。今後は今まで以上に、産学官の連携を密に取り、適応領域拡大を目指し、量子ビームを有効かつ戦略的に利用するように取り組んでいきたいと考えています。

J-PARC/MLFの2011Bおよび2012Aにおける課題採択状況

J-PARC/MLFの2011年度下期(2011B)一般課題公募においては、一般利用で49件、装置グループとプロジェクト利用で22件の申請があり、全数が採択されました。なお、12件が「0時間採択」でした。また、一般利用のうちの2件は成果専有課題です。

J-PARC/MLF PACでは課題審査を8分科会に分けて行っています。産業利用のP7分科会には11件の申請があり、そのうち2件が成果専有課題です。

茨城県ビームライン(BL)においては2011Bの課題募集は行わず、2011Aで採択された案件に対してのみ実験を行うかどうかの要望を調べました。その結果、6件の成果公開での課題申請と、7件の成果専有での課題申請がありました。茨城県BLとJ-PARC/MLFの産業利用課題の合計は24件で、そのうち成果専有での利用は9件です。2011BにおけるJ-PARC/MLFと茨城県BLで採択された産業利用課題を表1に示します。

図1には2011Bにおける採択課題の申請元別分類と装置別分類をそれぞれ示します。産業利用の比率は38.7%であり、これまでと同じように非常に高い利用率です。図1右に装置別の分類を示します。粉末構造解析装置である茨城県の材料構造解析装置iMATERIAが31%で圧倒的に多く、それ以外では、ダイナミクス装置DNA、中性子核反応測定装置ANNRI、超高分解能粉末構造回折装置SuperHRPD、中性子源特性試験装置NOBORU、低エネルギーチョッパー装置AMATERAS、大強度型中性子小中角散乱装置(大観)、ソフト界面解析装置(水平型反射率計)SOFIA、試料垂直型偏極中性子反射率計(垂直型反射率計)SHARAKU、工学材料解析装置(残留応力測定装置)「匠」にそれぞれ5~11%と分散して利用されています。

表1 2011Bにおける産業利用採択課題

ビームライン	分類	実験責任者	実験責任者所属機関
BL-10 中性子源特性試験装置「NOBORU」	J-PARC 一般公募	今川 尊夫	(株)日立製作所
		浅井 博明	(株)HIREC
		末吉 仁	(株)JFE スチール
		平野 辰巳	(株)日立製作所
		中山 武典	(株)神戸製鋼所
		鈴木 卓也	三菱化学科学技術研究所(株)
BL-15 小角散乱装置「TAIKAN」	茨城県 一般公募	工藤 健二	(株)豊田中央研究所
BL-17 垂直型中性子反射率計「SHARAKU」		野崎 洋	(株)豊田中央研究所
BL-16 高性能試料水平型中性子反射率計「SOFIA」		出口 博史	(株)関西電力
BL-19 工学材料回折装置		野崎 洋	(株)豊田中央研究所
BL-20 材料構造解析装置		村田 剛志	日立金属(株)
BL-20 材料構造解析装置		平野 辰巳	(株)日立製作所
		濱名 雅之	日産自動車(株)
		原田 康宏	(株)東芝
		長谷川良雄	(株)アート科学

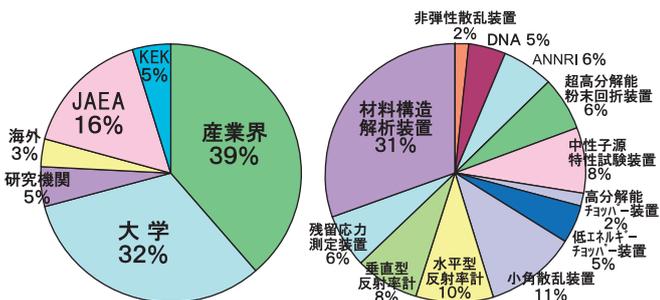


図1 2011Bにおける採択課題の申請元分類と装置別利用状況

2012年度上期(2012A)の公募においては一般利用で123件の申請があり、102件が採択されました。また、成果非公開での申請は合計で4件ありました。茨城県BLに対しては19件の申請があり、全数が採択されました。2012AにおけるJ-PARC/MLFと茨城県BLで採択された産業利用課題を表2に示します。

図2には2012Aにおける採択課題の申請元別分類と装置別分類をそれぞれ示します。産業利用の比率は29%であり、これまで

表2 2012Aにおける産業利用採択課題

ビームライン	分類	実験責任者	実験責任者所属機関
BL-10 中性子源特性試験装置「NOBORU」	J-PARC 一般公募	今川 尊夫	(株)日立製作所
		朝日 史朗	(株)IHI エアロスペース
		増井 知美	住友ゴム工業
		中山 武典	(株)神戸製鋼所
		末吉 仁	(株)JFE スチール
		平野 辰巳	(株)日立製作所
		鎌田 洋平	(株)クラレ
		濱松 廣志	住友化学(株)
		工藤 健二	(株)豊田中央研究所
		鈴木 卓也	三菱化学科学技術研究所(株)
BL-17 垂直型中性子反射率計「SHARAKU」	茨城県 一般公募	平野 辰巳	(株)日立製作所
BL-19 工学材料回折装置		末吉 仁	(株)JFE スチール
BL-21 全散乱装置「NOVA」		野崎 洋	(株)豊田中央研究所
BL-03 茨城県生命物質構造解析装置「iBIX」		大隅 孝志	(株)アークレイ
BL-20 材料構造解析装置		市川 真義	電気化学工業(株)
		原田 康宏	(株)東芝
		中村 仁	日本重化学工業(株)
		渡邊 学	日産自動車(株)
		長谷川良雄	(株)アート科学
		太田 慶新	マイクロフェーズ
	今井 英人	日産アーク	
	塩屋 俊直	住友化学(株)	
相木 立己	(株)味の素		

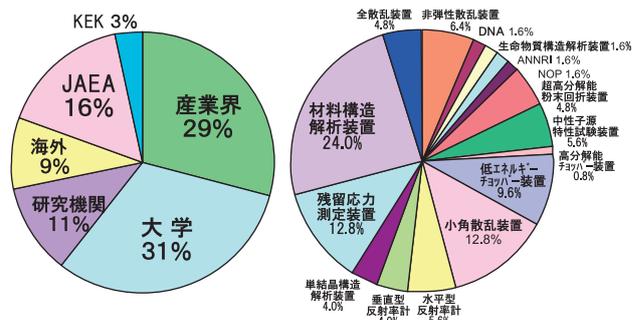


図2 2012Aにおける採択課題の申請元分類と装置別利用状況

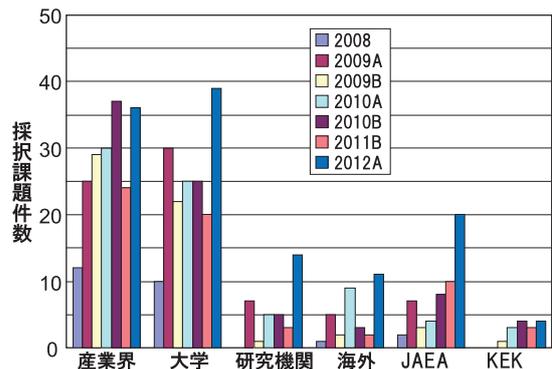


図3 J-PARC/MLFにおける2008年から2012Aにおける課題採択の推移

より若干低下しています。これは、茨城県のiMATERIAが2012Aから各サイクルで課題を受け付ける随時課題募集の制度を開始したためで、2012A通しての産業利用率は増加するものと思われま。図2右に装置別の分類を示します。iMATERIAが24%で圧倒的に多く、小角散乱装置「大観」と残留応力測定装置「匠」がともに12.8%と比較的大きくなっています。

産業利用における成果専有課題はiMATERIAで9件、J-PARC一般利用で4件あり、その比率は36.1% (=13/36)

と非常に高くなっています。これは中性子利用による材料開発に関わる研究課題が製品に近いための結果と考えられ、それだけ中性子の有用性が高いことを示しています。

図3にJ-PARC/MLFが共用を開始した2008年以降の採択課題件数の推移を示します。2011Bから利用できる装置が増えたため、2012Aにおいて大学からの採択が急増しています。これまでに502件の課題が採択されていますが、産業利用が38%、大学利用が34%で依然として産業利用は高い比率を維持しています。

中性子実験装置の紹介

●J-PARCの実験装置

高分解能チョッパー分光器 HRC(BL12)

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

伊藤 晋一、横尾 哲也、川名 大地、佐藤 節夫
 東京大学 物性研究所 佐藤 卓、益田 隆嗣、吉沢 英樹

物質のダイナミクス(物質中の原子やスピンの運動状態)を調べる実験方法である中性子非弾性散乱実験では、J-PARCの大強度パルス中性子源が実現したことにより、これまで困難とされてきた実験が可能になります。高分解能でダイナミクスを探索するために、高分解能チョッパー分光器(High Resolution Chopper Spectrometer, HRC)をJ-PARC/MLFのBL12に設置しました。HRCは、チョッパー分光器と呼ばれるタイプの実験装置で、フェルミチョッパーでパルス中性子を単色化して実験試料に入射し、散乱した中性子を検出しますが、中性子の発生から検出までの時間(飛行時間)と入射中性子ビームの方向と散乱中性子の飛行方向との角度(散乱角)を測定することによって、中性子と実験試料との間でやりとりされるエネルギー E と運動量 Q を求めます。HRCでは、0.1eV程度から1eV程度の中性子散乱実験で、比較的高いエネルギーの入射中性子(E_i)を用いて1% ($\Delta E/E_i = 1\%$)程度の高分解能の実現を目指しています。

物質のダイナミクスである原子やスピンの運動状態は、素励起で特徴づけられます。素励起は原子やスピンの振動が原子間やスピン間の相互作用を媒介して物質中を伝播する波として捉えられ、その振動数(エネルギー E として測定)と波数(運動量 Q として測定)の分散関係を測定することによって、原子間やスピン間の相互作用パラメーターを決定します。図1(a)は、一次元反強磁性体の素励起であるスピン波の(Q, E)空間での中性子散乱強度のマップ S(Q, E)を単結晶について計算した例です。白い点線で示した正弦曲線はS(Q, E)の稜線であり、スピン波の分散関係を与えます。分散関係のまわりでS(Q, E)はE方向にもQ方向にも強度分布や広がりがあります。この広がりにはスピン波の寿命とスピンが相関を保っている空間領域に対応しています。S(Q, E)の詳細を決定することによって、物質の性質を支配する原子や電子スピンの相互作用を明らかにし、固体物理学としての議論を展開することができます。

従来の中性子非弾性散乱実験ではエネルギー分解能 $\Delta E/E_i$ は数%であり、HRCで扱うような比較的高いエネルギーの実験でS(Q, E)の全体像を観測しようとすると、素励起の分散関係は決定できても、S(Q, E)の広がりや議論するには分解能が不足で、広がりやを測定するために別の実験を改めて行なう必要がありました。HRCにより高分解能で実験できると、分散関係とS(Q, E)の広がりやを同時に測定すること

ができ、研究の精度が格段に上がります。

スピン波などの素励起の測定は、単結晶試料を用いれば、QとEを適当に選んで比較的容易に実現することができます(図1(a))。しかし、多結晶試料の強磁性体のスピン波は、Qが0から少しでも大きくなると急激に中性子散乱強度が減少します(図1(b))。散乱角が1°程度以下において、1eV級の中性子を高分解能で用いてはじめて、Qが0.2Å⁻¹程度以下、かつ、Eが数meV～数10meVの領域にアクセスすることが可能になります。HRCにより多結晶試料でスピン波が測定できるようになれば、単結晶試料が合成できないような場合にも相互作用パラメーターの決定が可能になり、多くの強磁性物質のスピン波観測へと研究範囲が画期的に広がります。

1eV領域の中性子が利用可能になると、1eVにせまる高エネルギー磁気励起の測定が可能になりますが、分散関係の決定のためだけでも高分解能が必要です。また、検出器をより高角度側に配置することにより、水素系の振動モードの高分解能測定が可能となります。さらに、中性子非弾性散乱による電子励起の観測が期待され、中性子非弾性散乱実験と分光実験のギャップを埋める研究が期待されます。

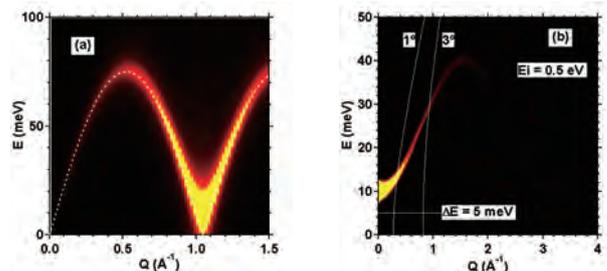


図1 HRCで測定されるスピン波のモデル計算の例
 :単結晶一次元反強磁性体(a)及び粉末強磁性体(b)

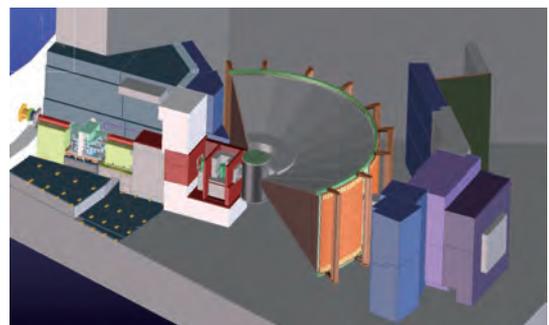


図2 高分解能チョッパー分光器HRCの概要

参考文献:S. Itoh, T. Yokoo, S. Satoh, S. Yano, D. Kawana, J. Suzuki and T. J. Sato, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 631 (2011) 90 - 97.

●JRR-3の実験装置

中性子光学システム評価装置「NOP」

日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター
奥 隆之、篠原 武尚

NOPは、JRR-3の冷中性子導管C3に設置されている中性子実験機器や方法論の評価を行う中性子ビームラインです。広い実験スペースがあり、実験の目的に応じてセットアップを大胆に変更することができます。本ビームラインでは、中性子波長が0.7nm以上の冷中性子を使用することができます。また、モノクロメーターやチョッパー、偏極装置などのデバイスが整備されており、実験目的に応じて単色中性子ビームを発生させたり、パルス中性子ビームを発生させて飛行時間分析法による実験を行うことができます。最先端の中性子集光装置である中性子磁気レンズ(図1)が搭載されているため、直径1mm以下のスポット状の中性子ビームを発生させたり、超高偏極度の偏極中性子を発生させることもできます。その他、高分解能中性子二次元検出器や中性子スピフリップパー、種々の自動ステージが整備されており、各種特性評価試験に用いることができます。

以下に、本ビームラインの代表的な研究例を紹介します。六極磁石による中性子磁気レンズと四極磁石による高偏極素子を用いて中性子を偏極させるとともに、集光する測定システムを構築し、シリカ粒子の(平均粒子径500nm)の集光型小角散乱実験を行いました。その結果、検出器位置で中性子ビームを収束させることにより、極小角散乱によるわず

かな中性子ビームの角度変化を、通常の中性子小角散乱法に比べて1桁高い分解能で測定することができました(図2)。この実験により、集光型偏極中性子小角散乱法における、六極および四極磁石による中性子偏極集光システムの有効性が実証されました。現在、このシステムはJRR-3の中性子小角散乱装置SANS-J-IIに導入され、利用研究に供されています。その他、パルス中性子用の偏極集光システムも開発され、J-PARCのパルス中性子型小角散乱装置へ導入する準備が進められています。

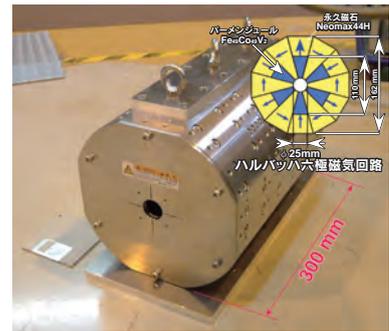


図1 六極磁石型中性子磁気レンズ

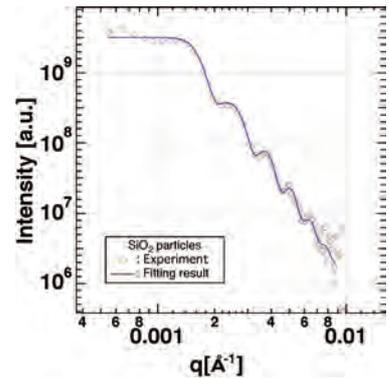


図2 シリカ粒子の集光型中性子小角散乱測定例

研究トピックス

●J-PARC

粉末回折装置による構造解析から導く新規Liイオン導電体の導電機構

高エネルギー加速器研究機構/J-PARCセンター
米村 雅雄

J-PARCの物質・生命科学実験施設(MLF)には、粉末回折装置が4台稼働中(BL08, BL19, BL20, BL21)で、更に2台(BL09, BL11)が建設中です。粉末回折装置では、回折図形を解析することで材料中の原子位置やその乱れなど物質構造情報を得られます。特にBL08, BL09, BL20は、汎用的な粉末装置として、それぞれの分解能、強度の点で基礎から応用研究に亘る広い分野をカバーしています。

昨年Nature Materials (September 2011, Vol.10 No.9 pp.682-686)に、超高分解能粉末回折装置BL08を用いた新規超イオン導電体の発見とその結晶構造に関する論文が掲載されました。この論文は東京工業大学の菅野了次教授、平山雅章講師とトヨタ自動車の加藤祐樹氏らの共同研究の成果で、固体電解質として利用可能な硫化物材料 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ に関するものです。そのイオン導電率は 12mScm^{-1} と現在用いられている有機電解液より同等以上の性能を示す材料であることが分かりました。この高いイオン導電率を示す機構を明らかにするため、高エネルギー加速器研究機構(米村雅雄特任准教授、神山崇教授)が共同でBL08を用いて中性子結晶構造解析を試みました。その結果、GeとPとLiが創り出す三次元骨格構造(図1左、中央)を有し、骨格構造内で、鎖状に非常に高い原子変位パラメータを示すLiが存在する新規

物質であることが明らかになりました。また、図1右に示すようにLiイオンが一次的に拡散できる構造であることが、このような高い導電率を示す原因であると考えられます。

Maximum Entropy Method (MEM法)などと組み合わせることでLiイオンの存在確率等を視覚することでより詳細なイオン導電経路の解析が可能であり、現在解析を継続しています。

粉末回折装置では、従来の粉末回折法だけに留まらず、特殊環境における結晶構造にも取り組んでおり、ご興味のある方は各装置担当者までご連絡ください。

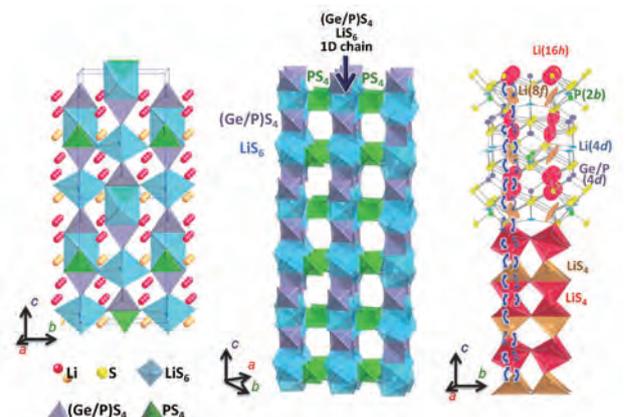


図1 新規リチウムイオン導電体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の(左)結晶構造、(中央)骨格構造、(右)イオン導電経路

AGCセイミケミカル株式会社 伊藤 孝憲
日本原子力研究開発機構 井川 直樹

エネルギー問題で最も期待されているのが2次電池技術です。特に固体酸化物型燃料電池(SOFC)は効率が高いために注目されています。SOFCは酸素イオンの動き易さによって性能が大きく変わります。

現状、酸素イオンの情報は電気化学的特性評価によって多数報告されていますが、結晶中の酸素イオンの情報はまだまだ不足しています。その理由の一つが、一般的に結晶構造解析に用いられているX線は遷移金属酸化物中の酸素に対して散乱能が低く、酸素の詳しい議論をすることができないからです。一方、中性子は遷移金属酸化物中の元素では酸素の散乱能が一番大きく、酸素イオンの詳細な情報を得ることができ

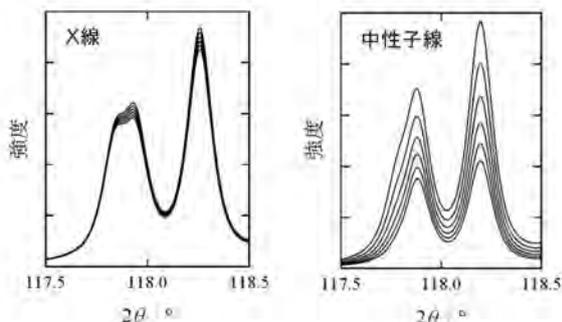


図1 酸素占有率が回折ピークに及ぼす影響

ます。図1にLaCoO₃における酸素占有率が回折ピークに及ぼす影響を示します。シミュレーションにはRIETAN-FPを用い、酸素占有率を0.5から1.0へと0.1ステップで変化させました。構成元素やピークによって違いはありますが、X線と中性子線の違いは歴然であり、中性子線の方が酸素占有率の変化に対して敏感であることが理解できます。図2に低温作動型空気極材料として期待されている(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33}の結晶構造を示します。各酸素の暗部が占有率を示しています。O2(8d)サイトの占有率0.870に対し、O1(4c)は0.590とサイト間で差のあることを、中性子回折データをRIETAN-FPによるリートベルト解析によって明らかにすることができました。このように中性子回折を用いることにより各酸素サイトの占有率を議論することが可能です。

今回はJRR-3とHRPDを用いたデータを紹介しましたが、茨城県は更に高性能であるTime of Flight (TOF) 型回折計「iMATERIA」を稼働させています。今後、「iMATERIA」で今まで検討できなかった元素を考察することにより、材料開発が飛躍的に促進することを期待しています。

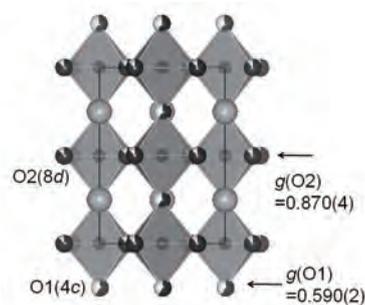


図2 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33}の結晶構造

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料中のフィラーの構造解析

J S R(株) 曾根 卓男、湯浅 毅、富永 哲雄

自動車の省エネルギー化は、地球環境の改善や省資源化を推進する上で重要な技術課題です。なかでも、タイヤの転がり抵抗の小さい低燃費タイヤの開発は走行時のエネルギー効率化の観点から注目されています。タイヤの転がり抵抗の低減には、タイヤの接地面を構成するゴム部材のエネルギーロスを小さくすることが有効です。これを達成するには、溶液重合で得られるスチレン・ブタジエンゴム(以下、SSBRと略します)の重合体末端に官能基を導入する末端機能化技術が有効です。なぜなら、SSBRの機能化した末端が、ゴム部材の補強に使われるフィラーであるシリカやカーボンブラックと相互作用することにより、フィラーをゴム材料中に均一に分散させ、フィラー間で発生する摩擦が原因となるエネルギーロスを抑制できるからです。

本研究の目的は、次世代低燃費タイヤ用材料の開発に向け、SSBRの重合体末端に導入した官能基がゴム材料中でフィラーであるシリカの凝集構造に及ぼす影響を定量的に解析することです。中性子散乱実験には、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3に設置された2つの小角中性子散乱装置、SANS-J-IIとPNOを使用しました。

重合体末端に官能基を導入したSSBR(1)および官能基を持たないSSBR(2)をリビングアニオン重合で合成し、これらのSSBRとシリカを配合した(充てん率として28%)硫黄加硫物シートを作製しました。この2つの試料を用いて測定した散乱プロファイルを図1に示します。上記の2つの測定装置を用いると $q = 0.0003 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ という広範囲にわたる

測定が可能となり、シリカの複雑な高次凝集構造の情報を得ることができました。

図1に示した散乱プロファイルを比較すると、2つのSSBRで異なる形状を示すことが分かります。官能基を導入したSSBR(1)は $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーを持つ散乱プロファイルを示し、SSBR(2)に比べてシリカが均一に微分散していることを示しています。この結果から、SSBR(1)の末端の官能基とシリカが相互作用することで、シリカの大きな凝集塊が1次凝集体まで碎けて均一に分散したと推定しています。この散乱実験で得られた結果は、図1中に示した透過型電子顕微鏡写真や、粘弾性測定から求めたエネルギーロス特性の結果とも一致しました。これら散乱プロファイルについて詳細な解析を進めることで、シリカ凝集塊の各階層構造を定量的に表し、末端に導入した官能基の効果を明らかにすることができます。今後、これらの情報を高機能ゴム材料の開発に生かしていきたいと考えています。

本研究は(独)日本原子力研究開発機構の「施設供用利用課題制度」の下で実施しました。実施に際しては、日本原子力研究開発機構の山口大輔氏、小泉智氏の技術支援を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

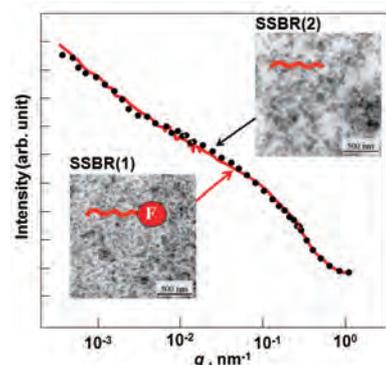


図1 SSBR(1)とSSBR(2)の散乱プロファイルの比較

ガリウム系酸化物における格子間イオン伝導経路の可視化

東京理科大学 井手本 康、北村 尚斗
日本原子力研究開発機構 井川 直樹

深刻化する環境問題への対応および新エネルギー源の確立という観点から、燃料電池の研究が精力的に行われています。特に固体酸化物形燃料電池(SOFC)は燃料の利用効率が高く、高価な貴金属触媒を必要としないため、幅広い用途での普及が期待されていますが、その実現のためには電解質材料として高いイオン導電率を示す材料の開発が必要不可欠です。このような物質として、異種元素置換により酸素欠陥を導入した一連のガレート系固体電解質が注目されています。最も良く知られているのはLaGaO₃を母体とする酸化物イオン伝導体ですが、近年、REBaGaO₄やRESrGa₃O₇(RE:希土類)も優れたイオン伝導性を示すことが報告されています。しかし、これらの比較的新しいイオン伝導体に関しては、その結晶構造やイオン伝導経路に不明点が多くあり、その解明が望まれています。このような背景から、本研究では角度分散型中性子回折装置の中でも高い分解能を有するJRR-3のHRPDにより粉末中性子回折パターンを測定し、Rietveld法による解析とMaximum Entropy Method(MEM法)の適用を試みました。

RESrGa₃O₇はSr²⁺をRE³⁺で置換することにより、格子間に酸化物イオンが取り込まれ、イオン伝導性を発現すると考えられています。そこで、優れた導電率を示したPr_{1.2}Sr_{0.8}Ga₃O_{7+δ}について結晶構造解析を行いました。図1に

MEMにより可視化した原子核密度を示します。格子間酸素の位置が不明であったため、初期モデルではその存在を仮定せずに解析を行いました。図に示した解析結果から明らかのように格子間に原子核密度が顕著に見られ、その分布に異方性があることが分かりました。これにより、伝導種となる格子間酸素の位置とその伝導方向に関する知見を得ることができました。

一方、REBaGaO₄では、RE³⁺をSr²⁺で置換することによって格子間にプロトンが取り込まれ、プロトン伝導性を発現します。同様のRietveld・MEM解析により結晶構造中におけるプロトンの挙動を検討した結果、特定の酸素の周辺の格子間にプロトンが存在することが明らかになりました。

このようにガリウム系酸化物は、その組成に依存して酸化物イオン伝導性あるいはプロトン伝導性を示しますが、中性子回折実験によって結晶構造中における伝導種の挙動を明らかにできました。今後、系統的な構造解析を進めていくことにより、結晶構造とイオン伝導機構の関係がさらに明確になり、優れたSOFC用電解質の設計が可能になると考えられます。

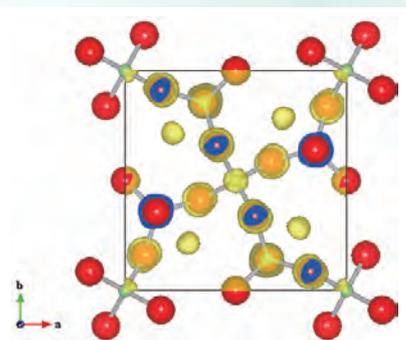


図1 Pr_{1.2}Sr_{0.8}Ga₃O_{7+δ}の原子核密度分布(673K)

ジルカロイ-2 酸化膜中の水素の構造解析

日本核燃料開発株式会社
松永 純治、樋口 徹、坂本 寛、榮藤 良則

沸騰水型軽水炉で使用されている燃料被覆管はジルカロイ-2(Zry-2)製であり、使用中に冷却水により酸化され、水素を吸収します。Zry-2は苛酷な環境下で良好な性能を発揮していますが、燃料の健全性向上を図るため、さらに優れた材料の開発を進めています。特に水素吸収は材料を脆化させる可能性があるため、水素吸収の抑制は重要な課題の一つです。Zry-2の水素吸収は表面に形成された酸化膜を経由して生じますが、Zry-2酸化膜中の水素挙動に関する情報はほとんど得られていないため、中性子回折による酸化膜の構造解析により、酸化膜中の水素に関する情報を得ることを目的に本研究を行いました。

Zry-2を高温重水蒸気中で酸化させたZrO₂粉末試料、およびZry-2板材表面に様々な条件で酸化膜を形成させた試料の中性子回折実験を行いました。粉末の実験にはJRR-3の高分解能粉末中性子回折装置(HRPD)を、板材の実験には中性子小角散乱装置(SANS-J)を使用しました。

HRPDによる粉末の中性子回折実験では、単斜晶および正方晶ZrO₂と正方晶ZrD₂の3相が検出されましたが、酸化物中の重水素濃度が低いため、酸化物中の重水素に関する情報は得られませんでした。その後、iMATERIAを利用した中性子回折実験に挑戦中です。

小角散乱実験では、酸化膜無し、大気中酸化、水蒸気中酸化、および重水蒸気中酸化させた試験片を比較しましたが、小角散乱プロファイルに有意差はなく、今回の条件で

は酸化膜中の水素の構造解析は難しいことが分かりました。その代わりに、Zry-2中の金属間化合物(析出物)、Zr水素化物およびLiOH水溶液中酸化によるZrO₂結晶粒サイズの評価に成功し、小角散乱法はZr合金および酸化膜の構造解析に有効な手法であることが分かりました。図1にZry-2、大気中酸化および

表1 小角散乱法によるサイズ評価結果

対象物	形状	サイズ(nm)
金属中水素化物(低水素濃度)	円盤	411(直径)
金属中水素化物(高水素濃度)	円盤	413(直径)
金属中析出物	球	81
LiOH酸化によるZrO ₂ 結晶粒(酸化膜厚:1μm)	球	13
LiOH酸化によるZrO ₂ 結晶粒(酸化膜厚:10μm)	球	13

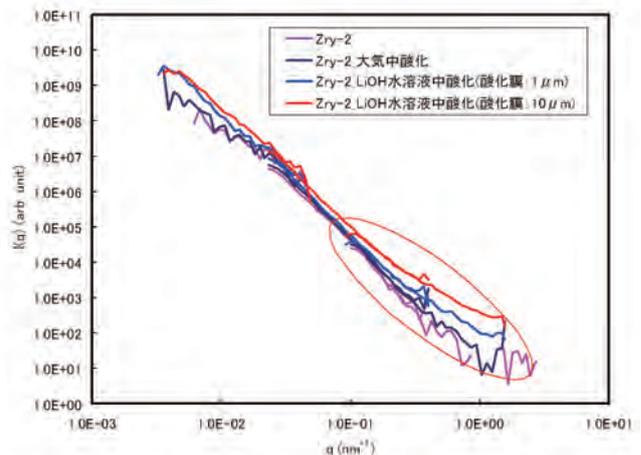


図1 LiOH水溶液中腐食材の小角散乱プロファイル

LiOH水溶液中酸化させたZry-2の小角散乱プロファイルを示します。LiOH水溶液中酸化により高q側の散乱強度が高くなっていますが、これは、図2に示したZry-2酸化膜/金属界面近傍のFE-TEM観察像に見られるような、LiOH水溶液中酸化で生成した酸化膜の粒界劣化を捉えていると推定されます。表1に小角散乱法で得られたZry-2中の析出物やZrO₂結晶粒径の評価結果を示しますが、これらの値は電子顕微鏡で測定された値とほぼ一致しています。

本研究は(財)放射線利用振興協会が運営する文部科学省「中性子利用技術移転推進プログラム」制度の下で実施し、JAEAの井川直樹氏、NIMSの大沼正人氏の技術支援を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

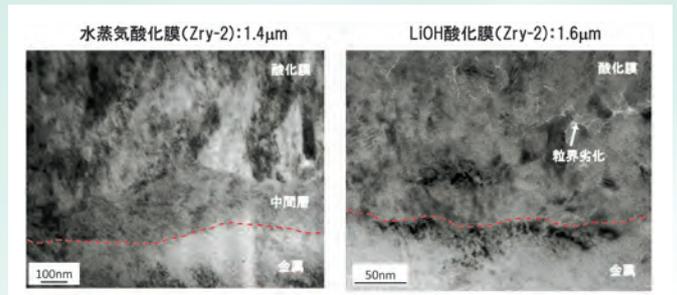


図2 Zry-2酸化膜/金属界面近傍のFE-TEM観察

●茨城県BL

中性子線回折による酸素ポンプ素子(YSZ)の劣化過程の検討

エステー・ラボ(株) 内田 勝秀、小林 誠、植田 武志
茨城県工業技術センター 小島 均、児玉 弘人
宇津野 典彦、岩澤 健太

エステー・ラボ(株)は、燃料電池の開発などに使用される酸素分圧制御装置を製造販売しています。この装置には酸素イオン伝導体であるイットリア部分安定化ジルコニア管を酸素ポンプ素子(YSZ素子)として使用しています。この素子が使用中に変色し、破壊に至る現象が発生しています。この素子劣化原因の解明と対応策を見出し、酸素分圧制御装置の信頼性向上を図る必要があります。使用前後のYSZ素子の結晶構造に基づき素子劣化過程を検討しました。

劣化過程検討用の試料は、図1に示すエステー・ラボ(株)社製酸素分圧制御装置を用いて高酸素側(O₂≒21%)、低酸素側(O₂=1E-20atm)の条件で1000hr運転し劣化試料を調整しました。

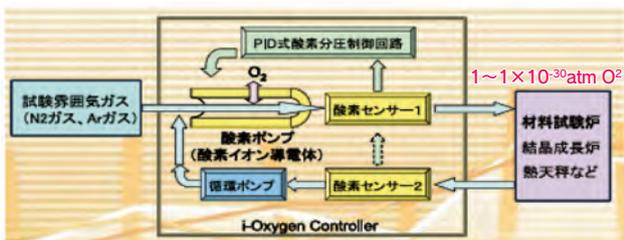


図1 酸素分圧制御装置の概要

試料断面のSEM像を図2に示します。1000hr経過試料の組織において、低酸素側と高酸素側に大きな差異が認められます。低酸素側の組織に多数の孔が形成されており、これがYSZ素子破壊の直接の原因と推察しました。

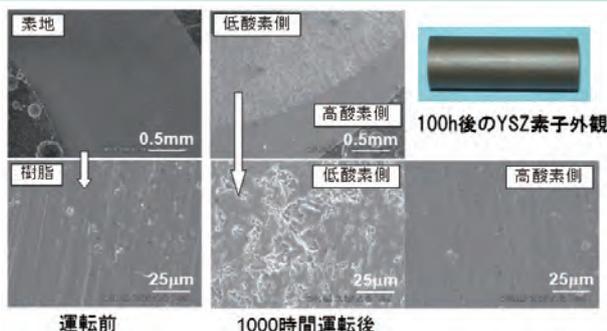


図2 YSZ素子断面のSEM観察結果

次に、YSZ素子の結晶構造を決定するため、茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)により中性子回折を行い、得られたデータをZ-Rietveldにより解析しました。測定結果の一部を図3に示します。

1000hr運転後試料のプロファイルには、新たな結晶相が観察されました。

YSZの結晶構造としては、立方晶系Fm-3mまたは正方晶系P42/nmcが存在しますが、X線回折と中性子回折のプロファイルを検討した結果、正方晶系のP42/nmcを解析の初期モデルとしました。

リートベルト解析の結果を表1に示します。なお、使用した素子材料には、主相のYSZに加えCorundum (Al₂O₃ R-3c)が約1%含まれていました。

最後になりますがiMATERIAでの測定やデータ解析に当たり、ご支援・ご教示いただきました茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター、JAEAの関係者の方々に謝意を表します。

表1 Rietveld解析結果

空間群等	Tetragonal P42/nmc 137 1 a,b=3.624828 c=5.145598 g-O=0.97
Rwp	12.86
Rp	10.04
Re	6.02
S^2	4.56

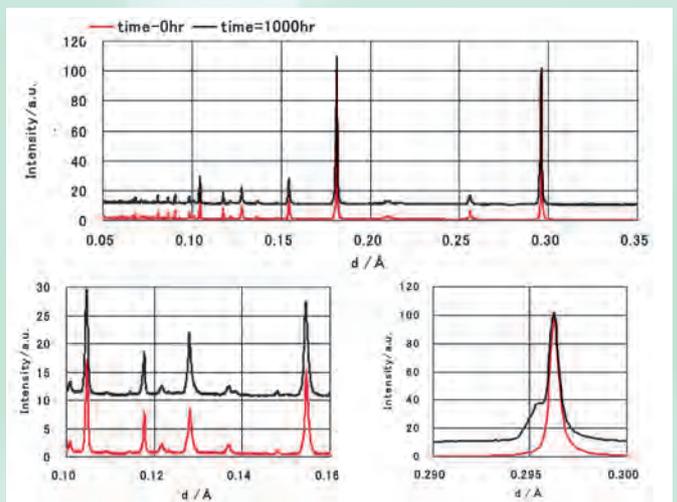


図3 YSZ素子の中性子回折結果

研究会活動報告

●生物構造学研究会

12月19日(月)～20日(火)に東海村リコッティ大ホールにおいて、中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、J-PARC/MLF利用者懇談会、新世代研究所水和ナノ構造研究会、ならびに、日本学術振興会第169委員会中性子回折小委員会が共催、SPRING-8利用推進協議会が協賛して、「蛋白質中の水素・水分子の役割～中性子構造生物学の展望～」と題して生物構造学研究会を開催しました。出席者は57名でした。

J-PARCの復旧状況の紹介のあと、研究会の趣旨説明がありまし

た。講演は4つのセッションに分けて行い、セッション1においては産業界から蛋白質の中性子構造解析に対する期待が述べられました。セッション2では生体物質の水和構造および水素結合などの最近の知見、さらに中性子の新手法の可能性の紹介がありました。セッション3では原子力機構がJ-PARCに設置を計画している新しいタンパク質結晶構造解析装置の概要と、結晶大型化技術の紹介がありました。セッション4では、構造生物学を専門としない研究者から分光法など他の分析技術の相補的利用について紹介されました。

●第3回MLFシンポジウム

1月19日(木)～20日(金)にいはらき量子ビーム研究センターにおいて、J-PARCセンター(JAEA/KEK)が主催し、J-PARC/MLF利用者懇談会、茨城県、中性子産業利用推進協議会が共催し、日本中性子科学会、日本機械学会、日本材料学会などが協賛して開催されました。出席者は約200名でした。

初めにJ-PARCセンターから、物質・生命科学実験施設(MLF)の

復旧状況や、研究利用成果の概要と装置開発の現状などが報告されました。一般講演では、環境・エネルギー、ソフトマター・生命科学および化学、物質・材料の3つのセッションに分かれて多数の発表がありました。最後に、「MLFへの要望」として、海外の中性子実験施設の実験環境などについて利用経験者から報告があり、産業界から鉄鋼メーカーの研究者から米国SNSの利用経験が紹介されました。

●第3回中性子小角散乱解析法研究会

2月28日(火)～29日(水)に京都大学原子炉実験所において、京都大学原子炉実験所の主催の元、中性子産業利用推進協議会、J-PARC/MLF利用者懇談会、ならびに、総合科学研究機構が共催して第3回中性子小角散乱解析法研究会を開催しました。出席者は47名でした。

中性子小角散乱の解析法の視点を中心にして、X線小角散乱も包括

した小角散乱の方法論とハードマターからソフトマターまでの幅広い材料科学に関して議論しました。J-PARCで供用運転を開始した小角散乱装置「大観」の紹介もありました。産業界からは鉄鋼メーカーと化粧品メーカーからそれぞれ中性子の産業利用に対する期待と利用成果について講演がありました。

●残留ひずみ・応力解析研究会

3月8日(木)に研究社英語センター会議室において、中性子産業利用推進協議会、茨城県中性子利用促進研究会、日本機械学会、日本材料学会、SPRING-8利用推進協議会が主催し、J-PARC/MLF利用者懇談会、および、総合科学研究機構が共催して残留ひずみ・応力解析研究会を開催しました。出席者は55名でした。

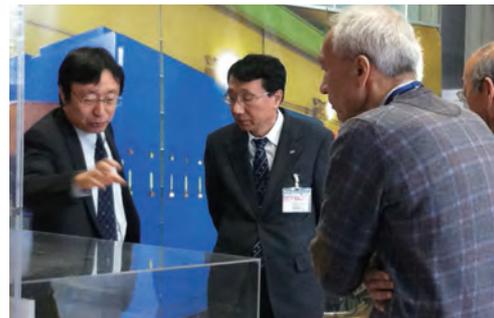
J-PARCの復旧状況と今後の運転計画の紹介のあと、中性子応用研究、放射光応用研究、および、放射光技術開発の3つのセッションに分けて講演が8件ありました。自動車や原子力機器などの実構造物の残留応力測定結果や、測定法の改良に関する講演があり、非常に活発に質疑が行われました。

お知らせ

●須藤亮 運営委員長がJ-PARCとJRR-3を視察

2月15日(水)に須藤 亮運営委員長(株東芝 執行役専務)がJ-PARC/MLFとJRR-3を視察されました。運営委員長就任後初めての視察で、J-PARC/MLFとJRR-3ガイドホールの被害と復旧状況について現場

を見ながら、J-PARCセンターならびに量子ビーム応用研究部門の幹部からご説明を受けられました。



●平成23年度成果報告会・平成24年度総会

日時：平成24年7月26日(木) 13:00～17:30

場所：東京ステーションコンファレンス 6F

平成24年度の総会のあと、平成23年度成果報告会を開催します。報告会においては、施設側から、J-PARC/MLFとJRR-3、ならびに、

茨城県BLの現状についてご紹介していただいた後、J-PARC/MLF、JRR-3ならびに茨城県BLを利用した研究成果を5件紹介していただく予定です。多くの会員企業の皆さまのご出席をお願い致します。

中性子産業利用推進協議会 季報【12年・春】Vol.14

発行日 2012年3月25日

発行元 中性子産業利用推進協議会

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いはらき量子ビーム研究センター2F D201

TEL:029-352-3934 FAX:029-352-3935

E-mail:info@j-neutron.com URL:http://www.j-neutron.com/