

高温・放射線場での耐照射溶融シリカ光ファイバのナノ結晶成長制御 Control of nanocrystallite growth in fused silica in high-temperature radiation environment

四竈樹男, 永田晋二, 且井宏和, 土屋文

T.Shikama, S.Nagata, H.Katsui, B.Tsuchiya

東北大学金属材料研究所原子力材料物性学研究部門

Nuclear Materials Science, Institute for Materials Research, Tohoku University

要旨

原子力システムに光計装を適用するためには、高温重照射環境に耐える光シグナル伝送媒体の開発が不可欠である。現時点で最も有望と考えられる光シグナル伝送媒体は溶融シリカ(Fused Silica(SiO_2))光ファイバであり、特に国際熱核融合炉, ITER 開発に関連し、ここ15年にわたり耐放射線特性に優れる溶融シリカ光ファイバの開発が進められてきている。一方、現在まだ多様な応用が進められる溶融シリカ光ファイバは主に室温付近での実用が中心であり、高温における光ファイバの光伝送特性評価に関する研究は極めて少ない。東北大学金属材料研究所原子力材料物性学研究部門は同研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センタ、日本原子力研究開発機構、及び関連の光ファイバ製造メーカーと共同で耐照射特性に優れる光ファイバの開発、及びそれを用いた原子力プラント内の光計装システム開発を進めてきている。本研究では、光ファイバの光伝送特性劣化原因の一つである、高温における結晶化挙動を光計測を用いて検討すること提案し、原子力システム内で用いることが出来るコンパクト型広帯域分光システム整備を行った。

1. 序

近年のエネルギー供給バランス、環境負荷問題、主要な天然資源の長期的視野での枯渇、などは原子力エネルギーの重要性を再認識させつつある。一方で、原子力システムに対する社会的な信頼性の不十分さは原子力エネルギーの大規模利用に大きな障害となってきた。また、原子炉炉心に代表される原子力システム中枢部においては、システムの状態を適切にモニターすることが極めて困難であり、そのことが、システム全体の最適化、信頼性の向上、ひいては社会受容性の向上に大きな障害となっている。例えば、モニターシステムとして最も普及が進む、電気・電子システムでは、半導体部品の耐照射特性劣化が中性子フルエンスにして 10^{18}n/cm^2 程度、電気絶縁劣化が $400\text{-}600\text{C}$ 程度から顕著となる。また、 $10^3\text{Gy/s}(1\text{W/g for Iron})$ 以上のガンマ線場(核加熱場)での電気計装は基本的に極めて困難となる。

一方、光計装においては、光伝送に用いられる溶融シリカ光ファイバの光伝送特性の劣化がガンマ線線量にして 1MGy を超えるあたりから顕著になることから、原子力システムへの適用は事実上不可能と考えられてきた。しかしながら、光計装システムは作動原理が単純であり、構成要素が基本的に耐熱構造を持っているなどの利点を有しており、実用化が可能な場合には、そのメリットには計り知れないものがある。特にシステム心臓部の可視

化が可能になると、その心理的影響は大きく、原子力の社会受容性の改善に大きく貢献する考えられる。東北大学金属材料研究所原子力材料物性学研究部門では、原子力システムへの光計装実現を目指した研究をこれまで進めてきた²⁻⁴⁾。その中で、重要な課題の一つに、高温で使用できる光ファイバの開発、もしくは現行で最も実用化が進む熔融シリカ光ファイバの耐熱限界の把握である。本研究では原子力システムの過酷な環境で使用できる、広帯域の光分光システムの整備を行い、それを用いて、熔融シリカの高温での結晶化挙動を検討した。分光システム整備の状況と、それを用いた熔融シリカ結晶化挙動評価、更に、これらシステムを用いた原子力システムに適用可能な光計装システム開発の現状を報告する。

2. 原子力システムにおける光計装

2-1. 広帯域光分光システムと PIXE 用 X 線検出器の整備

光計装システムは

- ・コンパクト
- ・外部入力が必要である場合が多い
- ・可視化、発光、吸光などを用いた様々な計装が可能
- ・広い温度領域での実用化が可能

などの利点を持っており、原子力システムの経済性、高効率性、信頼性の向上に大きく貢献することが期待され、ひいては現在最も深刻な仮題である社会受容性の向上に結びつく物と期待されている。想定されるシステムの概略図を図 1 に示し、光計装により JMTR(材料試験炉; Japan Materials Testing Reactor, 日本原子力研究開発機構大洗研究開発センター)炉心において温度計測を実施した例を図 2 に示す。光計装システムでは図 1 に示すように伝送損失の極めて小さい光ファイバを用いることから、光信号検出システム(図 1 における Photon detection system)は任意の場所に置くことが可能である。しかしながら、光計装システム開発に当たっては、極力対象システムの近傍に設置することが望ましく、コンパクトで信頼性高い検出システムの整備が不可欠である。また、様々な光計装を実現するためには、なるべく広い波長領域での測定が不可欠となる。図 3 に示す例は、照射誘起発光体の一つである $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ からの照射誘起発光スペクトルを測定したものである⁵⁾。300nm から 1000nm を超す広い波長領域に複数の発光ピークが観測されるのが特徴であり、これか複数の発光ピークの強度比から、放射線の種類を弁別することが可能である。

これまでのコンパクトな分光システムは、複数のグレーティングを用いた波長を弁別した後その強度を一つの光子計測システムで測定するものである。この場合、どうしても強度測定の波長依存性が出てきてしまう欠点がある。本研究では、この大きな欠点を改良した下記のシステム整備を行った。

Schematic image of optical detection system in nuclear power plant

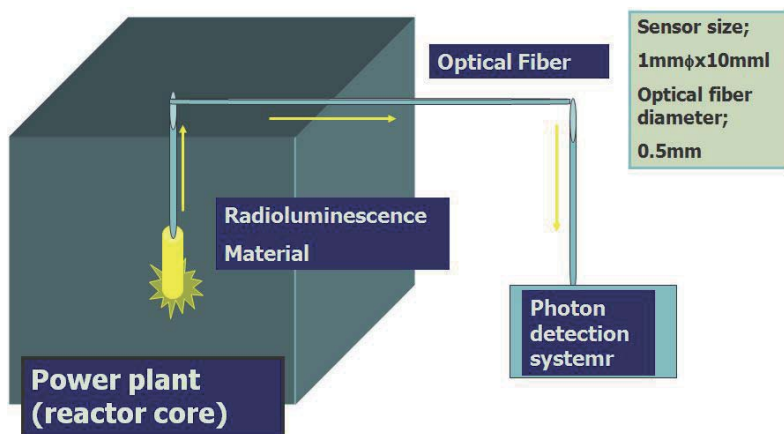


図1 想定する原子力システムにおける光計装システム

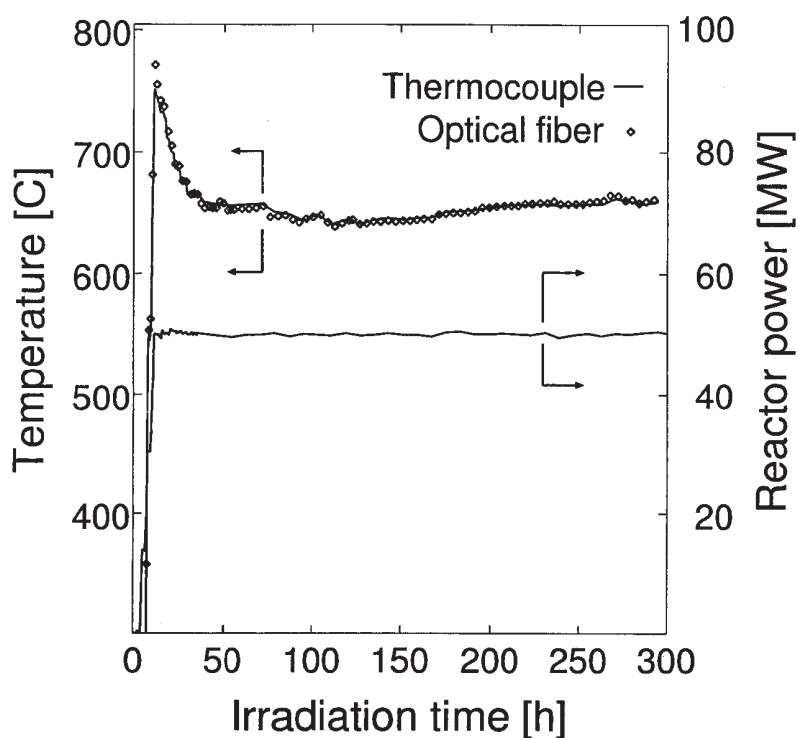


図2 サファイアの熱発光を用いて JMTR 内での温度計測をした例。JMTR 燃料領域で 800C を超える試料の温度計測が実現されている。結果は光計測の方が従来の熱電対による

計測より信頼性、安定性が高いことを示している。

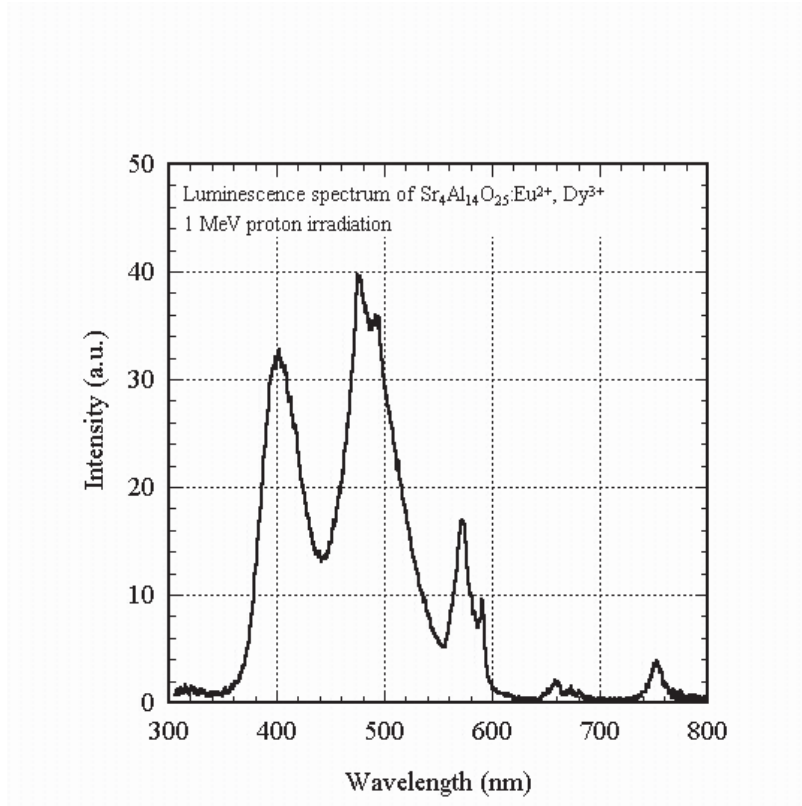


図3 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺からの照射誘起発光スペクトルの例, 複数の発光スペクトルピークの強度比をとることにより, 放射線の種類, エネルギーを弁別することが可能⁵⁾。

1. 広帯域分光システム NRS-UVNIR1000 (日本ローパー社製)

システム構成

: 紫外可視領域 CCD 検出器 (電子冷却) 200-975 nm

: 近赤外領域 InGaAs ダイオードアレイ検出器 (液体窒素冷却) 800-1700 nm

: イメージング分光器

測定波長領域: 200-1700 nm

分光器焦点距離: 300 nm

分光器明るさ: f/4

波長分解能: 視紫外領域 0.2 nm

: 近赤外領域 0.4 nm

本システムは原子炉近傍に持ち込み光測定を行うことを想定したものであるが, 同時に光計装実現に不可欠な, 材料の発光吸光挙動を加速器などの実験室内設備でも使用することを想定している。想定した加速器システムを図4に示す。

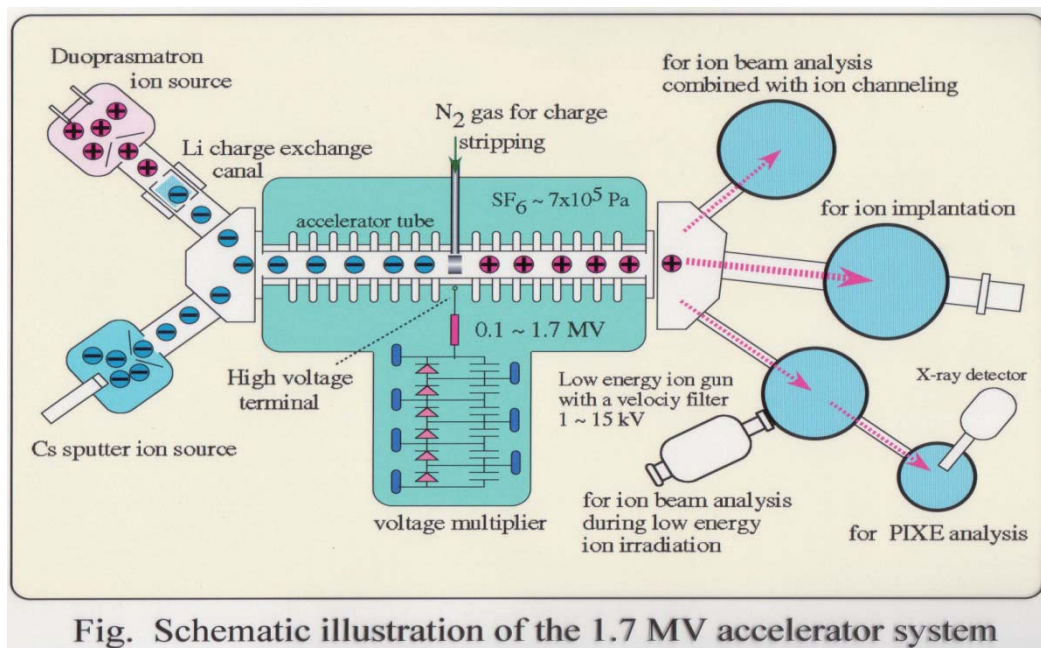


Fig. Schematic illustration of the 1.7 MV accelerator system

図 4 照射誘起発光吸光に関する基礎研究を行う加速器の構成模式図

本加速器ではERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)やRBS(Rutherford Back Scattering)核反応などを持ちいて様々な分析がその場で行える。本研究での整備の一環として、このうち広範な元素分析が行えるPIXE(Particle Induced X-ray Emission)分析の高度化を目指して、下に示すX線半導体検出器の整備も行った。これは、本研究で対象とする溶融シリカは基本的には高純度なシリカが用いられているが、折々、光特性の制御に微量不純物が添加される場合があり、この微量不純物が光ファイバの耐熱、耐照射特性に影響する可能性があるためである。想定している不純物としてはゲルマニウムが第一に挙げられる。

2. X線半導体検出器

Si(Li)x-ray detector SD—30MM2 (セイコーイージーアンドジー社製)

30mm² active area x 4.5 mm thick

分解能 < 139 eV

8 micrometer Be window

液体窒素冷却

2-2. 整備した広帯域分光システムの校正

整備した分光器については、広い波長領域での感度校正、波長校正が不可欠である。

図 5 に LED からの光を用いた波長校正の結果を示す、また、炭化ケイ素からの 846nm 付近の発光ピークの比較例を図 6 に示す。これは国際研究協力の一環として ICC-IMR(International Collaboration Center of Institute for Materials Research)を通じ

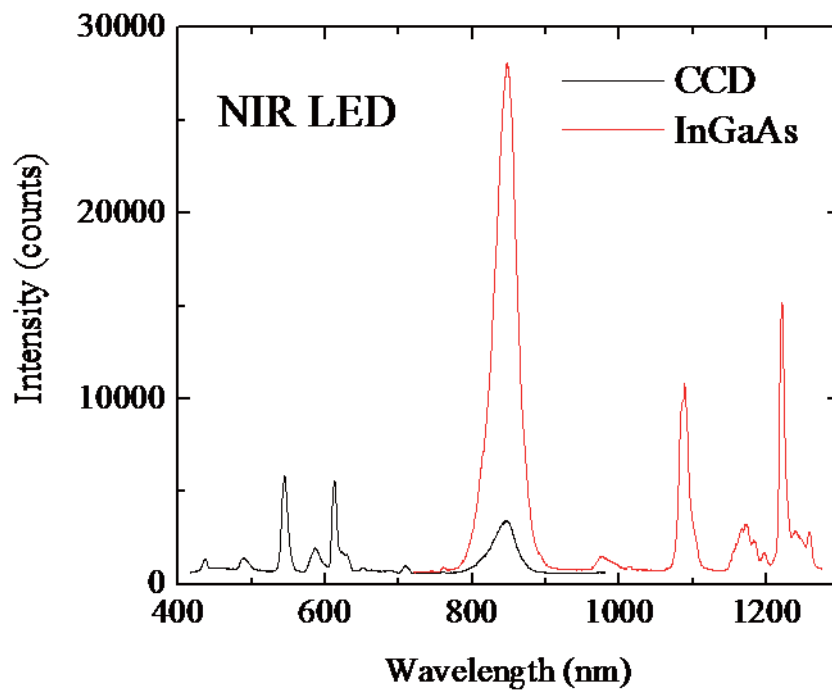


図5 波長の校正例, CCD と InGaAs を用いた分光測定が連続性を示すことが確認された。重なる 900nm 付近での感度は予想通り InGaAs が 10 倍ほど高いことが示された。

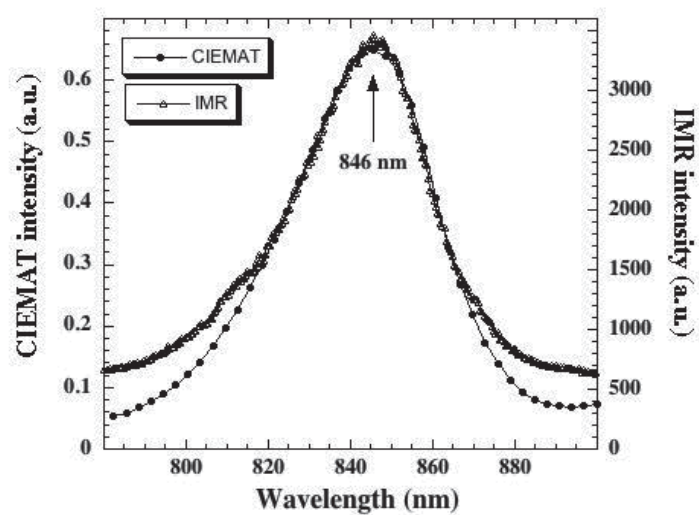


図6 炭化ケイ素(SiC)からの 846nm 付近の発光スペクトルの比較。初めて SiC からの可視近傍での発光が観察され、結果が CIEMAT での結果と比較された。本システムは高い波長分解能を示したが、同時に高いバックグラウンドを示した。これは光伝送に簡便な光ファイバシステムを用いたことによると推測される。

て、スペイン原子力研究所(CIEMAT)より招聘した E.R.Hodgson 博士との共同研究の結果の一例である。CIEMAT では電子線を用いた照射研究を進めており、光学ベットに固定した高精度の分光器を用いた測定を行っている。図 5 においては整備した広帯域分光器が広い波長領域でほぼ所定の波長分解能と波長精度を持っていることが確認された。一方、CIEMAT との比較では、波長精度、分解能はむしろ今回整備した分光器のほうが良好であったが、システム全体として高いバックグラウンドを有していることが明らかになった。これは、本システムが光ファイバを用いた簡便な光伝送システムからなることに起因すると考えられる。(図 6)

なお、炭化ケイ素(SiC)は高温原子力用材料としての実用の可能性が高く評価されており、核融合 DEMO 炉用材料として日欧共同での開発が BA(Broader Approach)計画で進められている。本研究における広帯域分光システム校正の過程において、炭化ケイ素からの発光が確認された。発光は、500-700nm の可視付近と 1100-1400nm 近赤外付近とで見いだされており、図らずも本研究で整備された広帯域分光システムの有用性が確認されることとなった。CIEMAT においても可視付近での発光は追試により確認されたが、近赤外での発光は感度が低いため確認されていない。可視付近の発光スペクトルの一例を図 7 に示す。

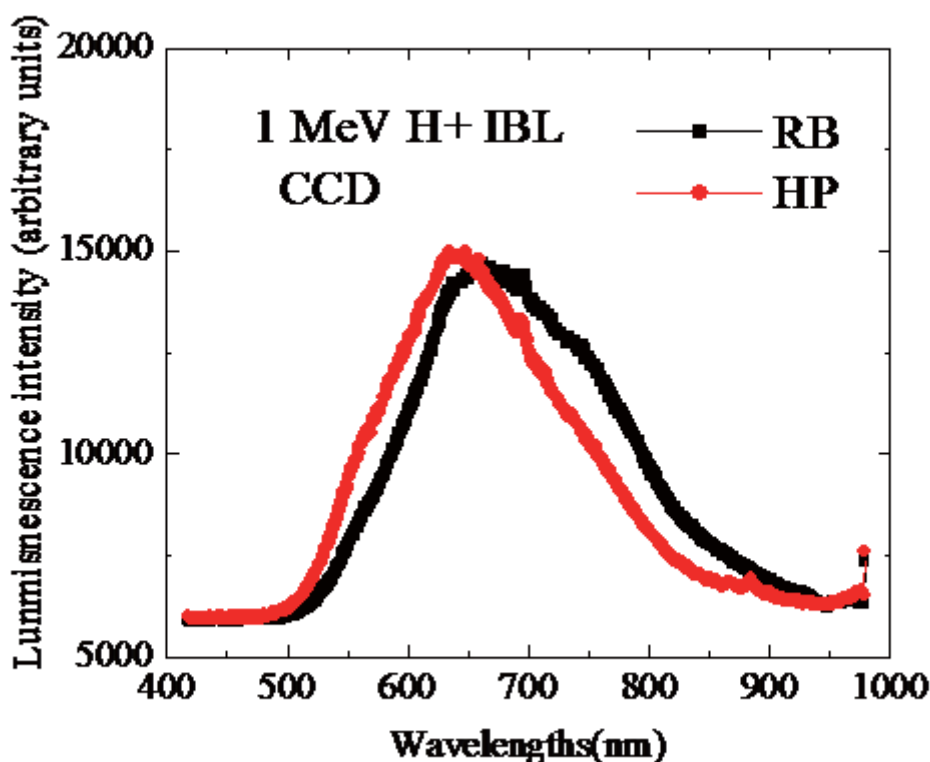


図 7 炭化ケイ素(SiC)からのイオン照射誘起発光スペクトルの例。反応焼結 SiC とホットプレス SiC とでは発光スペクトルに違いが観測される。CIEMAT での電子線照射の結果は、より明瞭な製造プロセス依存性を示しており、発光スペクトル解析により炭化ケイ素の材質評価が出来る可能性を示している。

2-3. 高温での光ファイバの劣化

上述したように、光ファイバの耐照射特性の改善はここ 15 年においてめざましいものがある。特に国際熱核融合炉，ITER 工学設計開発計画(ITER-EDA; ITER Engineering Design Activity)において炉心近傍でのプラズマ診断を目的として開発が進められた。耐照射特性の改善は主に、熔融シリカの高純度化，制御された微量不純物，主にフッ素(F)と水酸基(OH)の添加によりなされた。最近では，この耐照射特性に優れる光ファイバを用いた，高速炉 JOYO の炉心観察が実現している。JOYO はナトリウム冷却炉であり，炉心の目視はほとんど不可能と考えられていたが，耐照射光ファイバの導入により，炉心上部の構造が詳細にわたり観察できることとなった。しかし，一方で，耐照射特性の改善は光ファイバの耐熱特性の劣化につながっており，今後，耐熱性を確保しつつ，耐照射特性を改善する方策を見いだすことが不可欠となっている。これまでの経緯を図 8 に概述する。

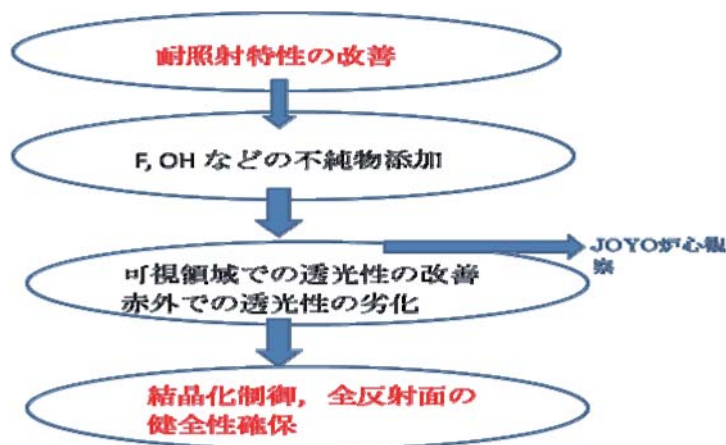


図 8 耐照射，耐熱光ファイバ開発の流れ

熔融シリカの光伝送特性の劣化原因としては複数のものが考えられるが，重要な要因としてコア/クラッド全反射面の全反射特性の劣化が挙げられる。図 9 に，熔融シリカ内の水酸基(OH)濃度が増加したことに対応した，全反射特性の劣化の結果としての光ファイバからの光の漏洩の様子を示す。900C に加熱した部分から明瞭な光の漏洩が見られる。これはコア/クラッド界面において，熔融シリカから結晶子が成長し，それと同時に全反射界面の平坦性が失われることに起因すると考えられる⁶⁾。図 10 に加熱後のコア/クラッド界面に生成した結晶子を電子顕微鏡で観察した例を示す。加熱時間が長くなるに従い，電子線回折に明瞭な結晶に伴う回折点が現れてくるのが解る。また，この水酸基濃度の増加とそれによる全反射面の特性劣化は放射線照射により促進されることが確認された。図 11 は加熱下における発光強度の測定の時間依存性を示したものであるが，大気中での測定結果を見ると，10Gy/s 程度のガンマ線照射下において，15 時間程度から測定される発光強度が著しく低下することがわかる。非照射下ではむしろ測定強度は増大しており，これは照射により光伝送特性が著しく劣化したことを示している。

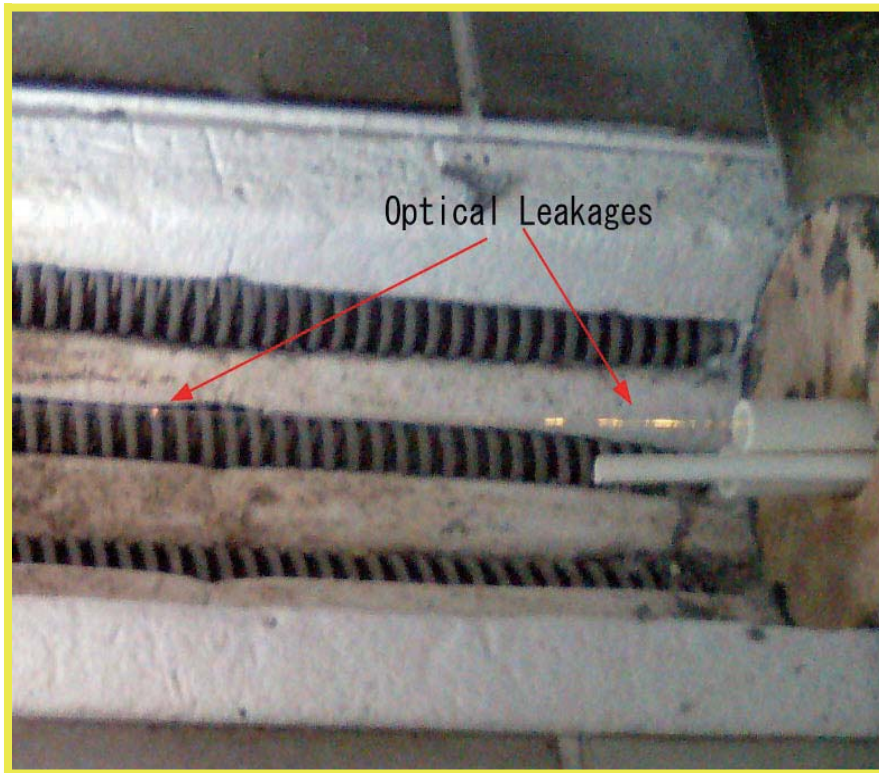
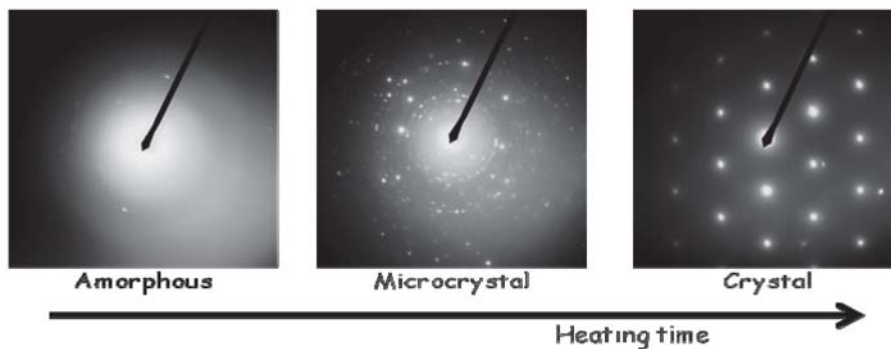


図 9 加熱後に加熱部分に観測される光漏洩。この部分でのコア/クラッドの全反射特性が劣化していることを示している。

Electron diffraction pattern by TEM



Electron diffraction (ED) examination on the damaged surface region was carried out with the transmission electron microscope (TEM).

Fluorine in the clad layer act as a nucleation site for crystallization in the glass matrix.

図 10 加熱後のコア/クラッド界面付近の電子線回折パターン。結晶化が進んでいるのが確認される。

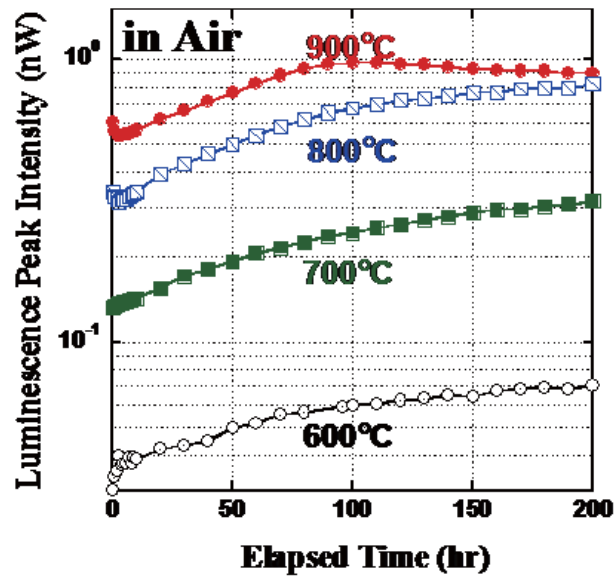


図 11 コア/クラッド界面の全反射特性の劣化による光伝送特性の劣化。800C 以下で観測されるように、発光強度は時間と共に増大するはずで、800C で認められる減少は光伝送特性の劣化と解釈される。

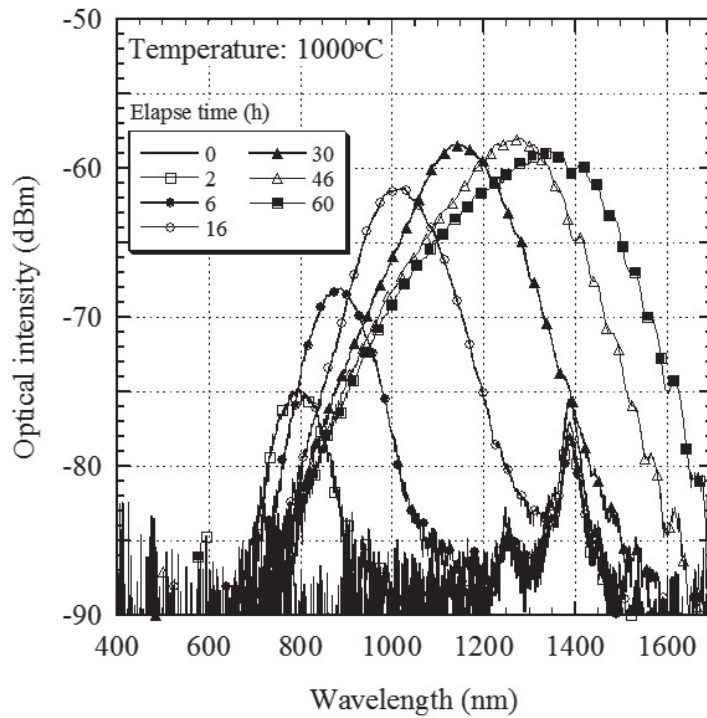


図 12 高温加熱時に現れる奇妙な発光ピーク。初期に短波長側に現れ、加熱時間と共に長波長側にずれていく。(800ppmOH 添加高純度熔融シリカ)

このように、高温での結晶子の成長による全反射特性の劣化は、光ファイバの高温使用において大きな問題となる。結晶子の成長挙動の把握は非常に困難な課題であるが、光ファイバ加熱時の熱発光測定において、奇妙な発光ピークが観測されている。その挙動を図 12 に示す。このピークの原因は確定はしていないが、コア/クラッド界面付近に生成された微小な結晶子による熱発光と推測すると実験結果をよく説明する。この時、発光波長は結晶子の幾何学形状、具体的には結晶子の大きさを表していると推定される。図 13 にこの奇妙な発光ピークのピーク波長の時間変化を、そして図 14 に半値幅の時間依存性を示す。

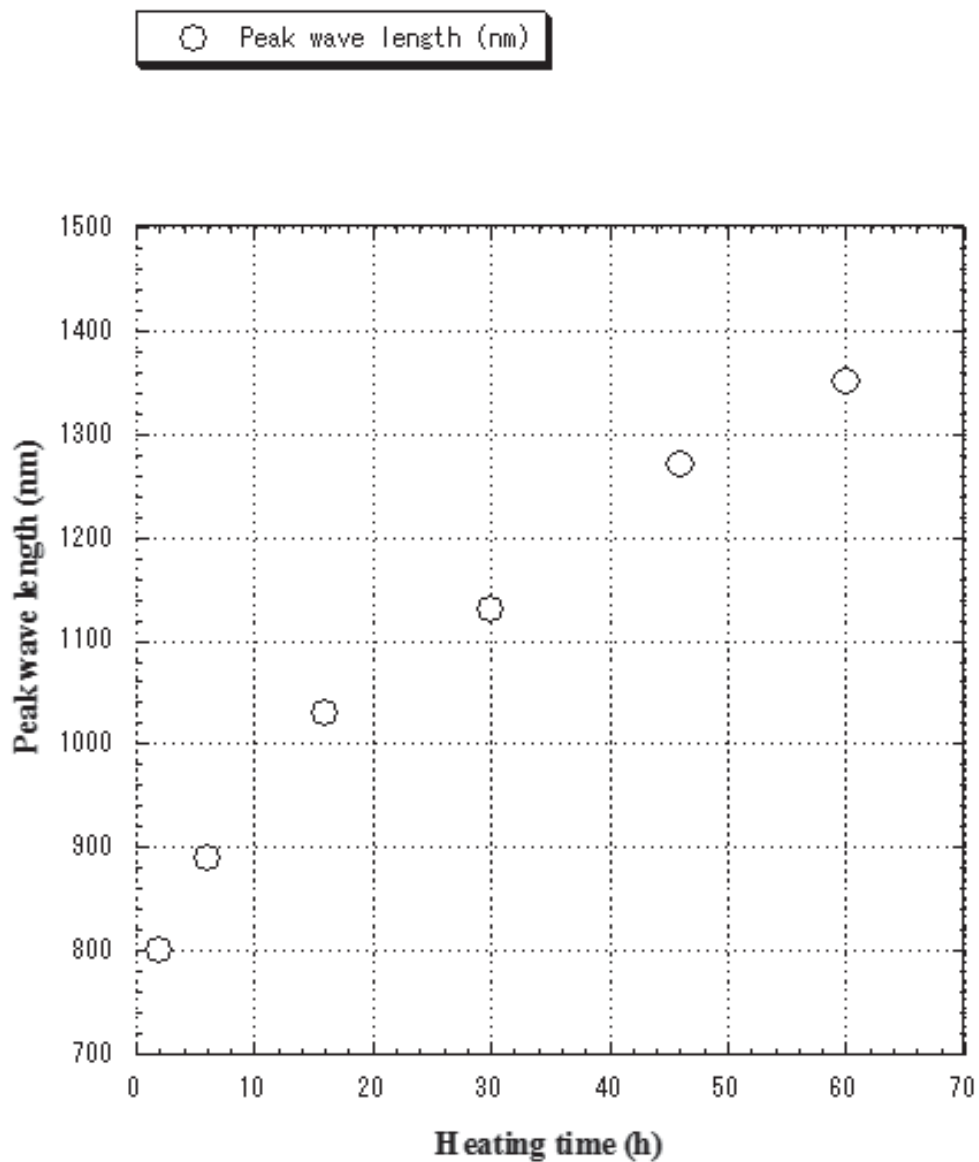


図 13 発光ピーク位置の時間依存性、ほぼ時間に線形に依存する形でピーク波長が増大していく。

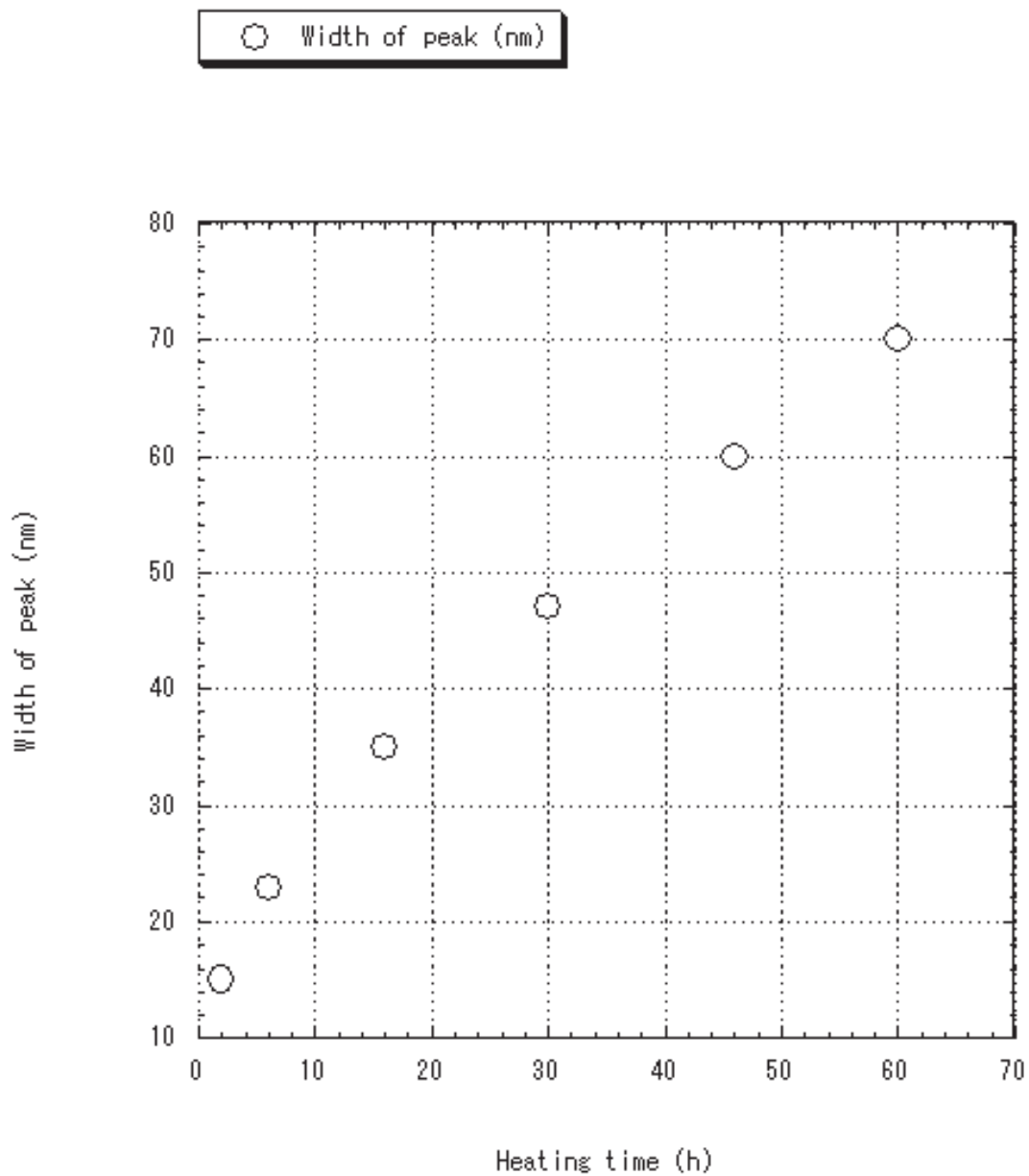


図 14 半値幅の広がり時間の依存性。やはり、ほぼ時間に線形に依存して半値幅の広がりが増大する。

このような奇妙な熱発光ピークは高純度太径熔融シリカ光ファイバでは観測されておらず、この熱発光、つまり推測に寄れば結晶子成長は、図 12 においては水酸基(OH)の存在により促進されたと考えられる⁷⁾。もう一つの重要な耐照射特性改善のための添加元素であるフッ素添加の影響について、図 15, 16 に示す。

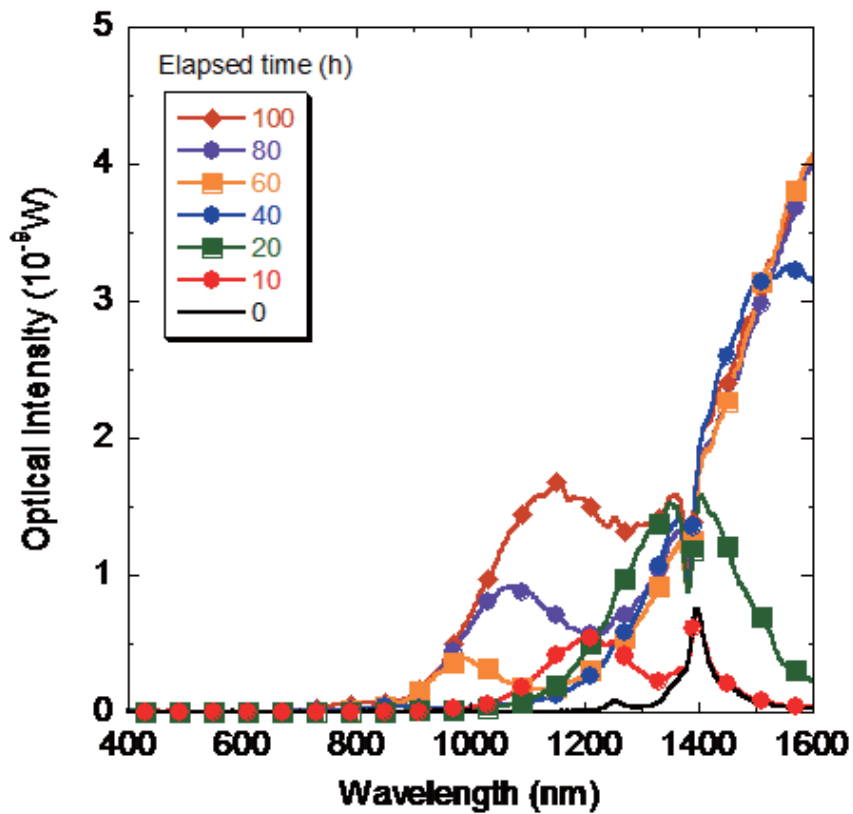


図 15 中程度にフッ素添加された光ファイバからの熱発光挙動

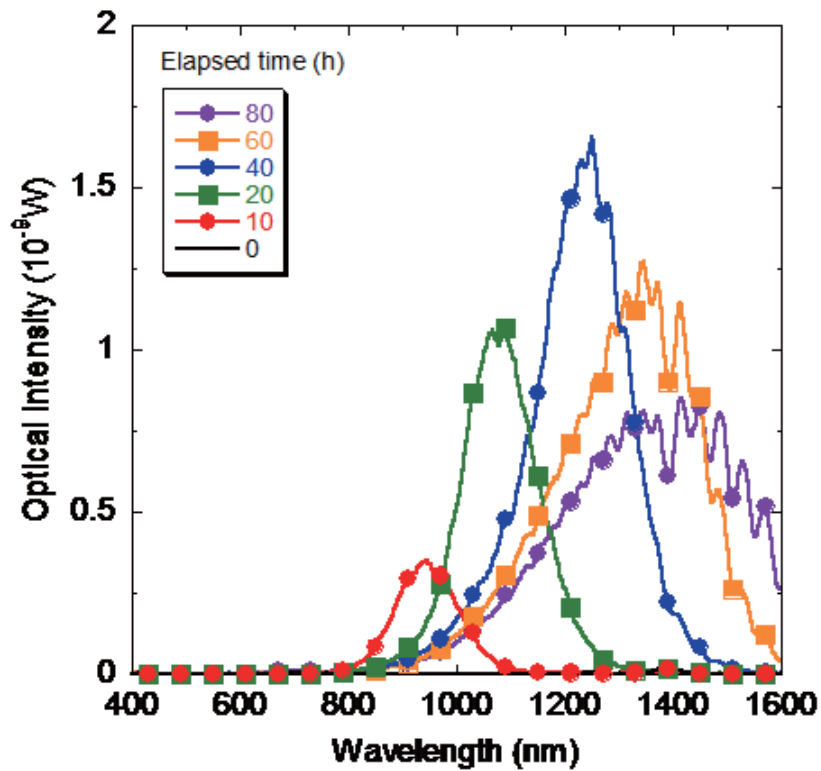


図 16 最大限にフッ素添加された比がファイバからの熱発光挙動

図 15 に示すように、中程度のフッ素添加では結晶子の成長は著しく、40 時間程度の加熱でピーク位置は 1600nm を超えている。また、半値幅の広がりも 800ppmOH 添加ファイバと比較して大きいことが解り、フッ素添加により結晶子成長が促進されることが推測される。一方、最大限までフッ素添加を行ったものでは結晶子の成長は中程度添加のものと比較して抑制される傾向が明瞭であり、かつ半値幅の広がりも抑制されている。ただし、発光ピークの長波長側に明瞭なジグザグが現れる。この原因は明瞭ではないが、多くの場合、全反射面の著しい劣化に対応して現れることが多く、最大限フッ素を添加した熔融シリカ光ファイバでは結晶子の成長は抑制さされるが、一方で別の原因で全反射面の劣化が促進されていることを示唆している。

3. まとめ

原子力システムへの光計装適用を目指して、コンパクト広帯域分光システムの整備を行った。これを用いて、光計装システムにおいて、光伝送媒体となる熔融シリカの高温での結晶子成長挙動(と解釈される現象)を評価した。耐照射特性改善を目的とした微量元素添加は基本的に結晶子成長を促進しコア/クラッド界面劣化を促進すると結論される。今後、耐熱・耐照射光ファイバ開発には微量添加元素の添加量最適化、光ファイバ形状最適化などを進めると共に、熔融シリカの使用限界を定量的に見積もり、新たな光伝送媒体の可能性を探る必要がある。

参考文献

- 1) “Status of development of functional materials with perspective on beyond-ITER”, T. Shikama, R. Knitter, J. Konys, T. Muroga, K. Tsuchiya, A. Moesslang, H. Kawamura, S. Nagata, Fusion Engineering and Design, 83 (2008) 976-982
- 2) “Temperature dependence of radiation induced optical transmission loss in fused silica core optical fibers”, K. Okamoto, K. Toh, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama, Journal of Nuclear Materials, 329-333 (2004) 1503-1506.
- 3) “Effect of photobleaching on radiation-induced transmission loss of fused-silica-core optical fibres under gamma-ray and 14 MeV neutron irradiation”, K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Nishikuni, Measurement Science & Technology 17 (2006) 955-959.
- 4) “Effect of temperature and irradiation on fused silica optical fiber for temperature measurement”, A. Honda, K. Toh, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Shikama, Journal of Nuclear Materials, 367(2007)1117-1121.
- 5) Effect of 14-MeV neutrons on strontium-aluminate-based long-lasting phosphor”, K. Toh, T. Shikama, H. Katsui, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Yamauchi, T. Nishitani, Journal of Nuclear Materials, 386 (2009) 1027-1029.
- 6) “Temperature measurement by thermal luminescence of partially replaced core optical fiber”, T. Shikama, K. Toh, S. Nagata, B. Tsuchiya, Y. Ohno, Journal of Nuclear Materials, 386 (2009) 1023-1026.
- 7) “Thermal luminescence and thermal behavior of OH molecule in pure silica core

fiber annealed at high temperature”, Mohsin. I, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama, submitted to Journal of Nuclear Materials.

Control of nanocrystallite growth in fused silica in high-temperature radiation environment

T.Shikama, S.Nagata, H.Katsui, B.Tsuchiya

Nuclear Materials Science, Institute for Materials Research, Tohoku University

Abstract

Optical diagnostic system has a large potential for its application in nuclear systems. Media for optical signal transmission will be one among the critical components for the system and fused-silica (SiO_2) is the strong candidate for it. Extensive developments of radiation resistant fused-silica optical fibers have been carried out in the course of ITER-EDA (previously International Thermonuclear Experimental Reactor, now it is called ITER. ITER-EDA stands for ITER Engineering Design Activity). Oxihydrate (OH) doped and Fluorine (F) doped radiation resistant optical fibers were developed and their performance under heavy irradiation environments was studied in the international collaboration framework. However, it was recognized that the OH or F doped fused silica showed thermal degradation at elevated temperatures. It is due to the crystallization of the fused-silica, starting at the boundary of its core and clad. The present paper reports installation of the compact and wide-wavelength range optical spectrometer and examination of its performance. With the installed optical spectrometer, dynamic behavior of crystallization of the fused silica optical fiber were studied. A peculiar thermal luminescence was found in the wavelength range of 700-1700nm and it was interpreted to be radiated from the crystallites in the fused silica. The OH doping and the F doping were found to enhance the crystallization.