

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05341

研究課題名(和文)SIMS-ラマン同時分析用in-situラマン分光光学系の開発

研究課題名(英文)Development of in situ Raman spectroscopic optical system for SIMS-Raman analysis

研究代表者

小河 浩晃(Ogawa, Hiroaki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：10414559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原発の廃炉関連の研究では、「炉内材料の腐食劣化挙動評価」や「核燃料デブリの解析」が重要である。その評価・解析では、化学形態分析、化学構造分析、同位体分析を実施する必要がある。我々は、同位体分析の得意なSIMSと、化学形態分析と化学構造分析が得意なラマン分析器とをハイブリッド化することを提案する。本研究では、実用的な作動距離を20cmとし、超長距離作動型でマイクロフォーカス化が可能なラマン分析用の光学系を開発した。新しい評価手法の下で定量的な評価を行ったところ、ビーム直径は約34umのマイクロフォーカス化を達成できた。また、専用の試料ステージの製作も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、福島第一原発の廃炉関連の研究であり、「炉内材料の腐食劣化挙動評価」や「核燃料デブリの解析」に貢献できる装置開発を実施した。具体的には、同位体分析の得意なSIMSと、化学形態分析と化学構造分析が得意なラマン分析器とをハイブリッド化することを目指した超長距離作動型でマイクロフォーカス化が可能なラマン分析用の光学系を開発し、新しい評価手法により、従来法よりも高性能を示す結果を得た。今後の更なる研究開発で、実用化を目指す。

研究成果の概要(英文)：In research related to the decommissioning of the 1st Fukushima Nuclear Power Plant, 'evaluation of the corrosion deterioration behavior of reactor internal materials' and 'analysis of nuclear fuel debris' are important. It is necessary to evaluate and analyze chemical form, chemical structure, and isotope, but there is no equipment that can analyze all three at the same time. In the present research, we developed an optical system for Raman spectrometer that is capable of a practical working distance of 20cm and micro-focus. When quantitatively evaluated using a new evaluation method, we were able to achieve micro-focusing with a beam diameter of approximately 34um. We also created a dedicated sample stage for micro focusing.

研究分野：材料科学

キーワード：ラマン分析 SIMS分析

1. 研究開始当初の背景

現在、福島第一原発（1F）では、廃炉に向けての様々な研究や技術開発が強力に進められている。炉内材料関連では、廃炉の安全性の観点から、強放射線場で、海水注入を想定した環境下で、腐食劣化挙動の評価研究が実施されている。特に、事故時の構造材（ステンレス材）や燃料被覆管のジルコニウム合金（Zry-2）は、メルトダウンするほどの高温と水素爆発が起こるほどの多量の水素に曝されている。そのため、それらの材料では、高温酸化と水素浸透による水素脆化が同時に進行していると考えられ、その同時進行機構の解明及び安全対策が求められている。一方、核燃料デブリでは、核燃料、燃料被覆管材（Zry-2）、構造材（ステンレス材）、コンクリート等が、不均一に混合された状態であると考えられ、それらの材料分析の実施が不可欠となっている。東京電力（株）発表の「廃炉中長期実行プラン 2024」では、燃料デブリの試験的な取り出しの開始は、2024 年度内を予定しており、それらの材料分析に対応する技術を開発しなければならない。従来からの問題点では、それらの材料は放射化しているため、分析に従事する作業者の被曝低減と作業の効率化が求められる。

「炉内材料の腐食劣化挙動評価」や「核燃料デブリの解析」では、水素関連情報を伴う「1. 化学形態分析」、「2. 化学構造分析」、「3. 同位体分析」（“3 種分析”）が必要となる。代表的な材料分析装置としては、二次イオン質量分析装置（SIMS）やラマン分析器が挙げられるが、表 1 に示すように、それらの分析の一般的な特徴には、一長一短がある。この一長一短を補うためには、これらの装置のハイブリッド化が望まれる。1F 関連の「炉内材料の腐食劣化挙動評価」や「核燃料デブリの解析」に貢献するためには、「同位体分析」の得意な SIMS と、「化学形態分析」と「化学構造分析」が得意なラマン分析器とのハイブリッド化が有効であり、それら 3 種分析を一度に実施可能となる。しかし、SIMS とラマン分析器のハイブリッド化は実用化されていない。この実用化が困難な背景は、ラマン分析器の「作動距離」と「マイクロフォーカス化」とがトレードオフの関係にあるためである。作動距離とは、フォーカス化が可能な「光学系」と「材料表面」との間の距離を指す。作動距離が、1cm 以下を近接作動型、10cm までを長距離作動型、10cm 以上を超長距離作動型と呼ばれる。「マイクロフォーカス化」とは、材料に照射するレーザー光を 100um 以下に絞り込むことを意味する。ラマン分析器の市販機は、作動距離が 1mm 以下の「近接作動型」で、1um 程度のレーザー光のマイクロフォーカス化が可能である。10cm 以上の超長距離作動型でマイクロフォーカス化が可能なラマン分析は、実現していない。SIMS とラマン分析器をハイブリッド化する場合、SIMS に構造的な制約があるため、ラマン分析器の作動距離は、20cm 程度（超長距離作動型）必要である。また、1F 関連の材料の“3 種分析”では、高面分解能が要求されるため、レーザー光のマイクロフォーカス化が不可欠である。

表1. SIMSとラマン分析の一般的な特徴の比較

分析装置	単体	化合物		同位体
		化学形態	化学構造	
SIMS	◎	X	X	◎
ラマン分析	X	◎	◎	△

(◎:優、○:良、△:可、X:不可)

2. 研究の目的

SIMS とラマン分析器とをハイブリッド化して、SIMS 分析中に、in-situ で、リアルタイムで同時にラマン分析を実施するための開発課題は、レーザー光を超長距離作動型でマイクロフォーカス化が可能なラマン分析用の光学系を開発することである。そこで、超長距離作動型 20cm から 30cm を想定して、100um 以下のマイクロフォーカス化が可能なラマン分析用の光学系を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

超長距離作動型のマイクロフォーカス化を試みる従来からのラマン分析用の光学系の「後方散乱方式」の概略図を図 1 に示す。この「後方散乱方式」を開発のベースとする。SIMS とラマン分析器とをハイブリッド化することを想定した「光学系-試料表面」間の作動距離を 20cm から 30cm とした超長距離作動型の光学系を構築する。レンズ口径を 34mm と通常（5mm 程度）よりも大きくすることで、レンズ分解能の向上を図り、レーザー光のマイクロフォーカス化を実施する。レーザー光源は、半導体レーザー（波長 660nm）を用い、光ファイバーで光学系に導く。試料は、CCD カメラでモニターする。なお、SIMS では、SIMS 特有の装置構成があるため、上記の「後方散乱方式」の他に、「直角散乱方式」や「前方散乱方式」の検討を行う。ビーム直径の評価では、これまでは、従来から定性的な評価を行っており、また、実施過程で、現時点で

は、マイクロフォーカス化に限界がきていると判断できたため、評価手法を見直すこととした。新しい評価手法として、高強度ピークを基準として規格化する相対的強度とすることで、ビーム直径の定量評価を行う。その他に、その光学系専用の試料ステージの製作も行う。

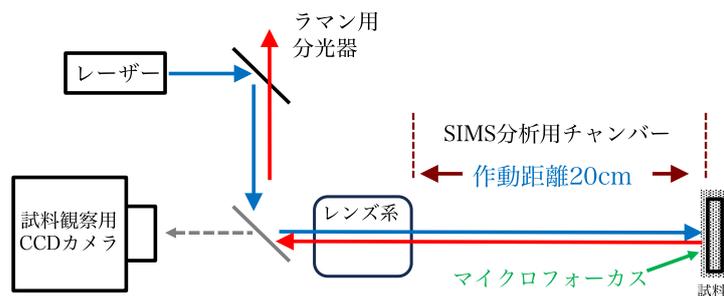


図1. 超長距離作動型マイクロフォーカス光学系の概略図
(例：後方散乱型)

4. 研究成果

SIMS とラマン分析器とをハイブリッド化することを想定した光学系は、「後方散乱方式」、「直角散乱方式」、「前方散乱方式」を検討した結果、現時点では、従来通りの「後方散乱方式」が最適であると判断した。その作動距離は、SIMS との実用性を考慮して 20cm が最適であると判断した。作動距離 20cm でマイクロフォーカス化が可能なラマン分析用の光学系を構築し、ビームプロファイラーでレーザー光のビーム直径を計測した。相対的強度によるビーム直径の評価では、高強度から 98%↓に減衰するまでの範囲をビーム直径と判断することで、これまでの取得データの定量評価を行った。その評価結果を図 2 に示す。集光されたビーム形状は、概ねガウス型であることが分かった。最適な測定条件下で、新しい評価手法によるビーム直径は、定量的には、縦軸方向で 34 μm 、横軸方向で 32 μm と評価され、従来の定性的な評価手法よりも高性能値を示す結果となった。なお、ビーム強度の減衰率とビーム直径の関係を評価した結果を図 3 に示す。当然ではあるが、強度の減衰率が小さい場合は、ビーム直径は、小さく評価され、見かけ上、高性能値を示すことになる(例えば、60%↓の減衰率を採用すれば、ビーム直径は約 13 μm と評価される)。そのため、本研究では、減衰率は、厳しい条件である 98%↓を採用することとし、ビーム直径を評価した。

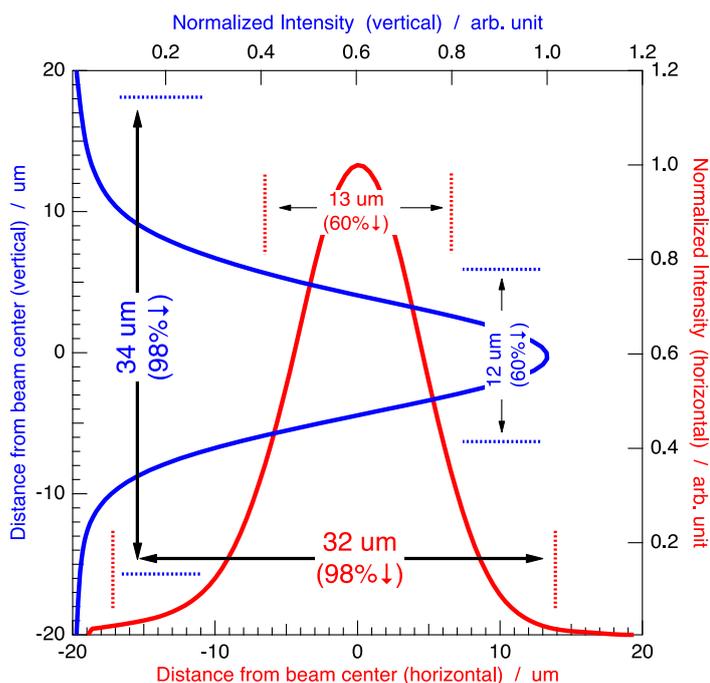


図2. ビーム直径の評価 (縦軸・横軸)

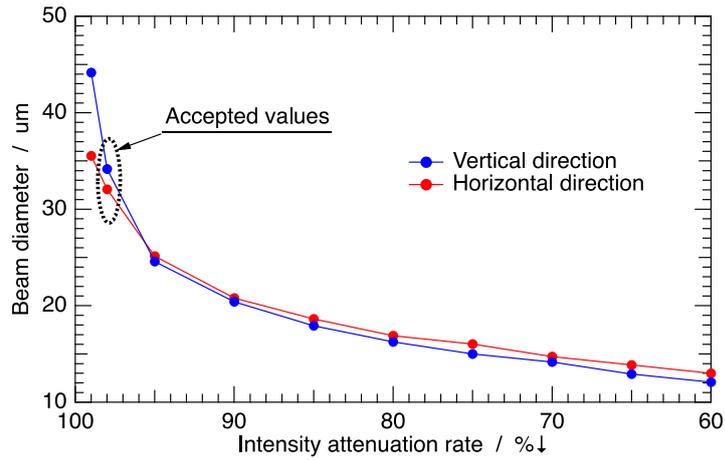


図3. ビーム強度減衰率とビーム直径の関係

次に、その光学系専用の試料ステージの製作を行った。SIMS 分析では、イオンスパッタリングを均一にするため、その試料ステージは、一次イオンビーム照射方向に対して垂直面で回転できる機構が必要である。その回転機構を備えた、製作した専用の試料ステージを図4に示す。試料の大きさは、20mm程度まで設置可能である。また、サンプル電流もモニターすることができる。

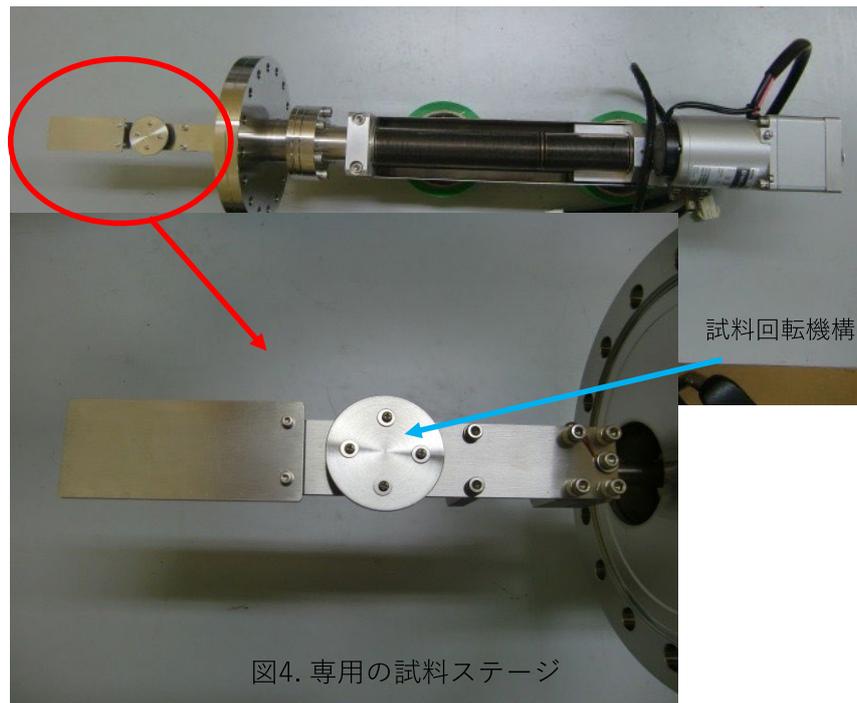


図4. 専用の試料ステージ

本研究では、当初の目的である 100um 以下のマイクロフォーカス化を実施した。今後の課題として、以下の3点を挙げる。1) 材料分析の高度化や実用性を考慮すると、ビーム直径は 10um 以下のマイクロフォーカス化が必要となる。2) 材料分析では、集光ビーム形状は、ガウス型よりもパルス型が適しているため光学系の更なる検討が必要である。3) 実際のラマン分析では、分光計の作動に問題が発生しており、予算と実施時間の制約により、実施が困難となった。

これらの課題については、本研究の成果を基に、今後、更なる高性能化を目指した研究開発で取り組み解決を図る。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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	井岡 郁夫 (Ioka Ikuo) (10354804)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職 (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関