

# セラミックス材料の照射影響に関する基礎調査 (その3)

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

平成14年3月

(財)若狭湾エネルギー研究センター

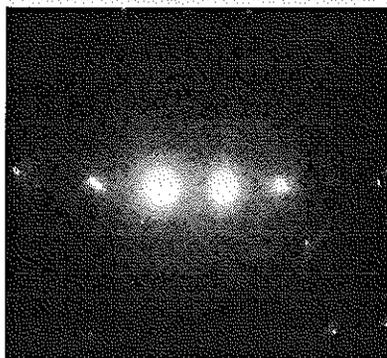


図3-3 未照射B4C:もんじゅ使様標準品(炭素還元)

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

2002年3月

## 「セラミックスの照射影響に関する基礎調査（その3）」

丸山忠司\*

## 要旨

中性子照射した炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) の組織変化挙動を解明するため、加速器を用いて入射エネルギーと照射量等をパラメータとしたヘリウムイオン照射試験を実施した。この試験に用いた試料は、炭素還元法で作成した  $B_4C$  とマグネシウム還元法で作成した  $B_4C$  焼結体である。ヘリウムイオンのエネルギーは 15MeV および 100keV で、照射量は  $1 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> まで、照射温度は室から 760℃ の高温まで変化させた。照射後試料は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて組織観察を行った。

15MeV の高エネルギーヘリウムイオン照射した  $B_4C$  の TEM 観察結果では、中性子照射試料に見られるようなヘリウムバブルが観察されず、非晶質化した母相の中に Fe を含む多数の微結晶の析出と He バブルと思われるネットワーク構造が見られた。一方、100keV の低エネルギーヘリウムイオン照射した試料では、照射促進微細結晶の析出が見られたが、高照射量まで母相が非晶質化せず結晶質のままであった。これは、非晶質化にはイオンとの核的相互作用（弾性散乱）より電子励起（非弾性散乱）の効果が重要であることを示唆するものと思われた。イオン照射した試料を 1000℃ 以上の高温でアニールすると微結晶は消滅し、ヘリウムバブルと見られる組織がまばらに観察された。

つぎに、中性子照射  $B_4C$  のヘリウム生成量を評価するため、質量分析計によるホウ素同位体比の測定も実施した。表面電離型質量分析装置を用いて  $^{11}B/^{10}B$  の比を正確に求めるための試料調製方の検討を行い、中性子照射した  $B_4C$  中の B 同位体比を評価した。

---

本報告書は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが平成 13 年度核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務の成果である。

サイクル機構担当者：北野 彰洋（敦賀本部国際技術センター）

\* (財)若狭湾エネルギー研究センター

March 2002

## Basic Research on Radiation Effects of Ceramics (3)

Tadashi Maruyama\*

## Abstract

Ion irradiation experiment was carried out to elucidate microstructural change of neutron-irradiated B<sub>4</sub>C. The materials used in this investigation were boron carbides made of carbothermic reduction method and magnesiothermo reduction method. The specimens were irradiated with helium ions having 15 MeV and 100keV, to the fluences of  $1 \times 10^{13}$  to  $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  at temperatures from room temperature to 760°C. After ion irradiation, the microstructure of specimens were analyzed by transmission electron microscopy (TEM).

The ion-irradiation by 15MeV helium ions produced three important phenomena; the radiation-induced amorphization in the matrix, radiation-enhanced precipitation with Fe-rich composition and He network structure with fine scale. On the other hand, the irradiation by 100keV helium did not bring about amorphization of B<sub>4</sub>C matrix albeit the radiation enhanced precipitation also took place. This result suggests that the inelastic scattering (electron excitation), rather than elastic scattering, plays an important role in amorphization of B<sub>4</sub>C. The annealing of ion irradiated B<sub>4</sub>C above 1000°C indicated incineration of precipitated crystals and a formation of a small numbers of helium bubbles.

We have also carried out studies of method for measurement of isotopic ratio <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B in B<sub>4</sub>C to evaluate helium content in the material. The chemical procedure for preparation of specimens before mass spectrometry was carefully studied and the isotopic ratio of <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B in neutron irradiated B<sub>4</sub>C was accurately determined using a surface-ionization-type mass spectrometer

---

This work was performed under the contract with Japan Nuclear cycle Development Institute.

JNC Liaison: Akihiro Kitanoi (International Cooperation and Technology Development Center, Tsuruga Head Quarter Office)

\*The Wakasa Wan Energy Research Center

## 目 次

第 1 編	炭化ホウ素のイオン照射実験	
第 1 章	緒 言-----	1
1-1	炭化ホウ素の中性子照射特性-----	1
1-2	研究目的-----	1
第 2 章	実験方法-----	3
2-1	試料-----	3
2-2	タンデム加速器によるイオン照射-----	5
2-3	ビーム輸送-----	6
2-4	低エネルギーイオン照射-----	8
2-5	透過型電子顕微鏡試料の作成-----	8
2-6	電子顕微鏡観察-----	10
第 3 章	実験結果-----	16
3-1	従来のイオン照射試験結果の要約-----	16
3-1-1	製法による $B_4C$ の微細構造の相違-----	16
3-1-2	照射によるマグネシウム還元法 $B_4C$ の構造変化-----	16
3-1-3	照射による炭素還元法 $B_4C$ の構造変化-----	16
3-2	本年度の実験結果-----	17
3-2-1	高分解能観察-----	17
3-2-2	照射領域のマクロ観察（可視光領域の形成）-----	17
3-2-3	低エネルギー照射の平面組織-----	18
第 4 章	低エネルギー注入による組織変化の要約と考察-----	130
4-1	照射促進析出の照射量依存-----	130
4-2	照射誘起非晶質化の要因-----	130
4-3	照射誘起微結晶のアニールによる変化-----	131
4-4	ヘリウム挙動-----	131
4-5	微粒子結晶の組成-----	131
第 5 章	結 論-----	141

## 第2編 ホウ素の同位体比測定

第1章 緒言-----	143
1-1 表面電離型質量分析計-----	144
1-2 電子衝撃型質量分析計-----	145
1-3 二次イオン質量分析計-----	145
1-4 高周波誘導プラズマ質量分析計-----	145
1-5 磁場型質量分析計-----	146
1-6 四重極型質量分析計-----	147
第2章 測定方法および測定条件-----	150
2-1 試料の抽出および調整-----	150
2-2 質量分析計-----	153
2-3 電離フィラメントへの試料の付着-----	153
2-4 電離フィラメントの昇温-----	154
2-5 同位体比測定-----	158
第3章 結果および考察-----	159
3-1 繰り返し測定-----	159
3-2 質量差別効果-----	163
3-3 質量分別効果-----	165
3-4 炭化ホウ素中のホウ素同位体比の測定結果-----	167
第4章 まとめ-----	168

## 図 表 リ ス ト

(表)	頁
第1編 炭化ホウ素のイオン照射実験	
第2章	
表2-1 B <sub>4</sub> C試料の明細	3
表2-2 マグネシウム還元法B <sub>4</sub> Cの元素分析	4
表2-3 炭素還元法B <sub>4</sub> Cの元素分析	5
表2-4 タンデム加速器の加速粒子とエネルギーおよびビーム電流	6
表2-5 照射室1と2へ輸送されるビームエネルギーと電流値	6
表2-6 イオン照射試料一覧	7
第3章	
表3-1 平面試料照射・温度条件	18
第2編 ホウ素の同位体比測定	
第1章	
表1-1 B=10000 ガウスのときの分析できる最大質量数	146
第3章	
表3-1 天然ホウ酸のホウ素同位体比 ( <sup>11</sup> B/ <sup>10</sup> B)	161
表3-2 NIST SRM951のホウ素同位体比	162
表3-3 ファラデーカップと二次電子増倍管 (SEM) 検出器との比較	164
(図)	頁
第1編 炭化ホウ素のイオン照射実験	
第2章	
図2-1 TRIM計算による照射イオンの進入深さ	11
図2-2 TRIM計算による照射イオンの進入深さ	12
図2-3 クロスカット法の概略	13
図2-4 FIB法試料の概略	14
図2-5 平面試料の作成法	15
第3章	
図3-1 未照射B <sub>4</sub> C : COGEMA Mg還元	22
図3-2 マグネシウム還元B <sub>4</sub> Cの粒界3重点のFe-rich部	23
図3-3 未照射B <sub>4</sub> C : もんじゅ使様標準品 (炭素還元)	24
図3-4 Heイオン照射B <sub>4</sub> C (試料3-5、Mg還元) エネルギー : 15MeV照射量 : 0.43×10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射温度 : 413°C	25
図3-5 Heイオン照射B <sub>4</sub> C (試料3-5、Mg還元) エネルギー : 15MeV照射量 : 0.43×10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射温度 : 413°C	26

(図)	頁
図 3-6 He イオン照射 B <sub>4</sub> C (試料 3-4、炭素還元) エネルギー : 15MeV 照射量: $0.43 \times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射温度: 444°C	2 7
図 3-7 He イオン照射 B <sub>4</sub> C (試料 5-2、炭素還元) エネルギー : 15MeV 照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射温度: 760°C	2 8
図 3-8 He イオン照射 B <sub>4</sub> C (試料 5-2、炭素還元) エネルギー : 15MeV 照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射温度: 760°C	2 9
図 3-9 He イオン照射 B <sub>4</sub> C (試料 5-2、炭素還元) エネルギー : 15MeV 照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射温度: 760°C	3 0
図 3-10 He イオン照射 B <sub>4</sub> C (試料 5-2、炭素還元) の高分解能観察エネルギー : 15MeV 照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射温度: 760°C	3 1
図 3-11 He イオン照射 B <sub>4</sub> C (試料 5-2、炭素還元) の高分解能観察エネルギー : 15MeV 照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射温度: 760°C	3 2
図 3-12 試料 5-2 の高分解能写真	3 3
図 3-13 試料 5-2 の高分解能写真	3 4
図 3-14 試料 5-2 の高分解能写真	3 5
図 3-15 炭素還元未照射の高分解能観察写真	3 6
図 3-16 炭素還元未照射の高分解能観察写真 (Diffraction)	3 7
図 3-17 試料 5-2 の高分解能写真	3 8
図 3-18 試料 5-2 の高分解能写真	3 9
図 3-19 試料 5-2 の高分解能写真	4 0
図 3-20 試料 5-2 の高分解能写真 (Diffraction)	4 1
図 3-21 試料 5-2 の高分解能写真	4 2
図 3-22 3-1 試料マクロ観察	4 3
図 3-23 3-2 試料マクロ観察	4 4
図 3-24 3-4 試料マクロ観察	4 4
図 3-25 5-2 試料マクロ観察	4 5
図 3-26 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察	4 6
図 3-27 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察	4 7
図 3-28 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察	4 8
図 3-29 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 1)	4 9
図 3-30 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 1)	5 0
図 3-31 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 1)	5 1
図 3-32 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 2)	5 2
図 3-33 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 2)	5 3
図 3-34 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 2)	5 4
図 3-35 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 (領域 3)	5 5
図 3-36 $1 \times 10^{13}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察	5 6

(図)	頁
図3-37	1 × 10 <sup>13</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 57
図3-38	1 × 10 <sup>13</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 58
図3-39	1 × 10 <sup>13</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 59
図3-40	1 × 10 <sup>13</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 60
図3-41	1 × 10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 61
図3-42	1 × 10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 62
図3-43	1 × 10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 63
図3-44	1 × 10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 64
図3-45	1 × 10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 65
図3-46	1 × 10 <sup>15</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 66
図3-47	1 × 10 <sup>16</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 67
図3-48	1 × 10 <sup>16</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 68
図3-49	1 × 10 <sup>16</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 69
図3-50	1 × 10 <sup>16</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 70
図3-51	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 71
図3-52	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 72
図3-53	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 73
図3-54	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 74
図3-55	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 75
図3-56	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 76
図3-57	1 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料観察 ..... 77
図3-58	室温結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 78
図3-59	室温結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 79
図3-60	室温結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 80
図3-61	室温結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 81
図3-62	室温結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域2) ..... 82
図3-63	室温結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域2) ..... 83
図3-64	400℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 84
図3-65	400℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 85
図3-66	400℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域2) ..... 86
図3-67	500℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 87
図3-68	500℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 88
図3-69	500℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 89
図3-70	500℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域2) ..... 90
図3-71	500℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (局部的に薄くなっている領域) ..... 91
図3-72	600℃結果、2 × 10 <sup>17</sup> ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) ..... 92

(図)	頁
図3-73 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) .....	93
図3-74 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) .....	94
図3-75 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域1) .....	95
図3-76 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (領域2) .....	96
図3-77 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (局部的に薄くなっている領域) .....	97
図3-78 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (局部的に薄くなっている領域) .....	98
図3-79 600℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (局部的に薄くなっている領域) .....	99
図3-80 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	100
図3-81 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	101
図3-82 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	102
図3-83 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	103
図3-84 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	104
図3-85 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	105
図3-86 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 (厚い領域) .....	106
図3-87 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	107
図3-88 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	108
図3-89 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	109
図3-90 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	110
図3-91 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	111
図3-92 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	112
図3-93 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	113
図3-94 800℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	114
図3-95 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	115
図3-96 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	116
図3-97 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	117
図3-98 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	118
図3-99 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	119
図3-100 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	120
図3-101 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	121
図3-102 1000℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	122
図3-103 1200℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	123
図3-104 1200℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	124
図3-105 1200℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	135
図3-106 1200℃結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料 .....	126

(図)	頁
図3-107 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料	127
図3-108 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料	128
図3-109 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm <sup>2</sup> 照射試料	129

## 第2編 ホウ素の同位体比測定

### 第2章

図2-1	ホウ酸メチル蒸留装置	152
図2-2	CH5 質量分析計の概略	155
図2-3	イオン源およびフィラメント交換ユニット	156
図2-4	レニウムフィラメントおよびフィラメントユニット	157

### 第3章

図3-1	ホウ素の質量スペクトル	160
図3-2	ホウ素同位体比の時間による変動 (質量分別効果)	
	(K. L. Ramakumar et al. 1985)	166

## 第1編 炭化ホウ素のイオン照射実験

## 第1章 緒言

### 1-1 炭化ホウ素の中性子照射特性

炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) は高融点 ( $2350^{\circ}C$ )、軽量、大きい中性子吸収断面、高温での化学的安定性などの優れた性質を持つセラミックス材料であり、高速炉の制御棒材料としても使用されている。この点から、中性子照射による  $B_4C$  の諸物性変化は、制御棒の長寿命化を達成するために重要である。 $B_4C$  のスエリング、熱・機械的性質などは従来から研究されている。しかしながら、核変換 He の挙動や製造プロセスによる差など、実際の材料としての問題点は多く、解決が要望されている。たとえば「常陽」の  $B_4C$  とフランスで使用されている  $B_4C$  の照射挙動のデータについては、スエリング、ヘリウム放出、照射による割れ特性などに差があるとされている。とくに照射による  $B_4C$  ペレットのスエリングならびに粉体化挙動は、長寿命化制御棒の設計で重要であるが、文献調査によっても、スエリング、粉体化、材料の製法、微細組織との関係を明確にした報告はない。そのため、 $B_4C$  のスエリングや粉体化と材料の組織の関係を明らかにすることが必要である。

$B_4C$  は熱中性子の照射を受けて  $^{10}B(n, \alpha)^7Li$  反応が生じる。その結果、 $B_4C$  粒内には多量のヘリウムが生成し、中性子照射の進行とともに吸収体はヘリウムガスを蓄積し、高密度焼結体の  $B_4C$  ペレットはスエリングを生じ、さらにヘリウムガスの一部はペレットから外部に放出される。すなわち、スエリングとヘリウムの放出は中性子吸収体の寿命を決定する大きな因子である。また、生成ヘリウムは  $B_4C$  結晶の微細化や熱伝導率の低下に大きくかかわるとされているが、照射による組織微細構造化の観点からは十分に検討されていない。

### 1-2 研究目的

上述のように、高速増殖炉で中性子吸収材として使用される  $B_4C$  等のセラミックス材料では、中性子による結晶格子のはじき出し損傷や核変換により生成される異種原子の反跳・蓄積によって、スエリング（体積膨張）や熱・機械的特性の変化が生じ、これが材料の寿命を短縮する原因のひとつ

となっている。これらの点については、一昨年度文献調査により研究の現状を明確にし、昨年度はその成果に基づき加速器を用いて  $B_4C$  のヘリウムイオン照射試験を行った。しかし、 $B_4C$  に非晶質化が生じ、中性子照射時に見られる様な結晶構造の損傷を模擬できなかった。これは加速器によるヘリウムイオン照射では、損傷速度が中性子照射のそれに比べて大きいことが原因と考えられた。そこで本年度は昨年度の成果を踏まえ、ヘリウムイオンの入射エネルギーと照射量等をパラメータとした照射試験を実施し、組織変化ならびにヘリウム挙動を明かにすることを目的とした。

以下には、ヘリウムの有効注入のためのディグレーダーの利用を含めて、高エネルギーと低エネルギーのヘリウムイオン照射を実施し、透過電子顕微鏡による微細組織観察および加熱実験を実施した結果について記載している。

## 第2章 実験方法

### 2-1 試料

#### (1) B<sub>4</sub>C 試料

B<sub>4</sub>C 試料は、電気化学工業株式会社製の炭素還元法 B<sub>4</sub>C 粉末を原料とする焼結体と、フランス COGEMA 社製のマグネシウム還元法 B<sub>4</sub>C 粉末による焼結体の2種類を用いた。前者は「もんじゅ」あるいは「常陽」の実機で使用される制御棒用中性子吸収材と同等品である。これらの寸法、<sup>10</sup>B 濃縮度、密度などの明細を表 2-1 に示す。また、Mg 還元と炭素還元  
の B<sub>4</sub>C 粉末の化学分析結果を表 2-2 と 2-3 に示す。

表 2-1 B<sub>4</sub>C 試料の明細

試料明細	寸法 (mm)	<sup>10</sup> B 濃縮度 (wt%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	焼結密度 (%)
電気化学 Mg 還元品	12.2φx1	90	2.39	96.9
「もんじゅ」仕様標準品	12.65φx1	40	2.35	95.0
COGEMA Mg 還元品	12.2φx1	47.8	2.40	97.3
「もんじゅ」仕様標準品	15 x 15 x 1	40	2.34	94.7
「もんじゅ」仕様標準品	15 x 15 x 1	40	2.36	95.5

表 2-2 マグネシウム還元法 B<sub>4</sub>C の元素分析

項目		COGEMA社		DKK		
		粉末	<sup>n</sup> B <sub>4</sub> C焼結体	<sup>n</sup> B <sub>4</sub> C粉末	<sup>n</sup> B <sub>4</sub> C粉末	<sup>n</sup> B <sub>4</sub> C焼結体
<sup>n</sup> B濃縮度	(at%)	47.8	47.8	18.4	90.2	90.2
全B	(wt%)	70.8	77.0	77.9	76.7	76.9
全C	(wt%)	22.4	21.1	21.6	22.4	22.2
B/C比		3.60	4.16	4.01	4.07	4.12
全O	(wt%)	6.20*	—	0.28	0.31	—
全N	(wt%)	1.07	—	0.13	0.23	—
不純物						
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(wt%)	2.57	0.01	—	—	0.01
Mg	(wt%)	0.67	0.01	—	<0.01	<0.01
Fe	(wt%)	0.07	0.02	0.02	0.03	<0.01
Ti	(wt%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cl	(ppm)	<25	<25	<25	<25	<25
F	(ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
Co	(ppm)	7	2	4	<2	<2
Cu	(ppm)	36	<4	<4	<4	<4
Mn	(ppm)	180	83	2	4	2
Na	(ppm)	8	<2	<2	<2	<2
平均粒径	(μm)	0.99	—	—	4.42	—
比表面積	(m <sup>2</sup> /g)	14.71	—	2.65	2.95	—

\* COGEMA社粉は、DKK粉よりもMg、Mn酸素量が多い。また、焼結体中のMn量が多い

\* COGEMA社粉の分析値：全B+全C+全O+全N≥100となるのは、酸素の分析制度が関係しているものと思われる。

表 2-3 炭素還元法 B<sub>4</sub>C の元素分析

項目		ロットNo. C 2	
		* 規格値	検査値
<sup>10</sup> B濃縮度	(wt%)	39.0 +2.0 0	40.2
全B	(wt%)	77.9±1.0	77.4
全B+全C	(wt%)	≥99.0	99.2
B/C比		4.0±0.2	4.03
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(wt%)	≤0.10	0.01
Fe	(wt%)	≤0.80	0.06
Ti	(wt%)	≤0.10	<0.01
Cl	(ppm)	C 1 + F	<25
F	(ppm)	≤100	<5
Co	(ppm)	≤50	6
Cu	(ppm)	≤1000	4
Mn	(ppm)	≤100	2
Na	(ppm)	≤100	2

\*もんじゅ調整棒用 B<sub>4</sub>Cペレット規格値

## 2-2 タンデム加速器によるイオン照射

高エネルギーのヘリウムイオン照射は若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器とイオン注入コースシステム装置を用いた。以下はその主な仕様である。

タンデム加速器：若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器はシエンケル型で、①多目的加速器システムの本体加速器であるシンクロトロンへの入射器としての役割、②低、中エネルギー加速器として単独使用できるという二つの目的がある。ターミナル電圧は5MVであり、最高エネルギーは H<sup>+</sup>で10MeV、H<sup>2+</sup>で15MeVのほか C<sup>n+</sup>、N<sup>n+</sup>などの各種重イオンの加速が可能である。パルスと連続の両方のイオンビームを得ることができる。

加速粒子のエネルギーは表 2-4 に示す範囲で任意に選択することができる。ここでは、炭素はターミナル電圧 5MV 時、荷電変換確率がもっとも大きな  $C^{4+}$  の値を示している。従って、シンクロトロン入射する場合はタンデム加速器出口で再度荷電の変換を行い、 $C^{6+}$  になる。荷電変換はアルゴンガスによるガスストリップ方式で行っているが、炭素ビームを加速する場合は、タンデム加速器出口の荷電変換器に、カーボンフォイルのフォイルストリッパー方式を用いている。

表 2-4 タンデム加速器の加速粒子とエネルギーおよびビーム電流

イオン	エネルギー	ビーム電流
水素	1~10 MeV	DC : 100 $\mu$ A (最大) パルス : 1~15 mA
ヘリウム	1.5~15 MeV	DC : 50 $\mu$ A (最大)
炭素	2.5~25 MeV	DC : 50 $\mu$ A (最大) パルス : 0.1~0.3 mA

### 2-3 ビーム輸送

#### ・照射室 1、2 への輸送

タンデムから照射室 1 と 2 へのビームの仕様を表 2-5 に示す。多目的加速器システムの照射室 2 では、3 から 25MeV 程度の  $H^+$ 、 $H^{2+}$ 、 $C^{3-6+}$  のイオンビーム照射が可能である。

表 2-5 照射室 1 と 2 へ輸送されるビームエネルギーと電流値

イオン種	ビームエネルギー(MeV)		最大ビーム電流(DC : $\mu$ A)	
	照射室 1	照射室 2	照射室 1	照射室 2
$H^+$	約 3 ~ 3.4	約 3 ~ 10	5	100
$He^{2+}$	約 3 ~ 5	約 3 ~ 15	1	50
$C^{3-6+}$	約 3 ~ 6.8	約 3 ~ 25	2.5	50

以上、タンデム加速器を用いて行った He イオン照射試験の主要な条件は以下のとおりで、イオン照射試料一覧を表 2-6 に示す。また、TRIM によるイオン照射の計算結果を図 2-1 に示す。

・ He イオン照射試験の主要条件

イオン種：He<sup>2+</sup>

エネルギー：15MeV

照射温度：413℃～760℃

目標照射量：4.3×10<sup>14</sup>～5.21×10<sup>16</sup>ion/cm<sup>2</sup>

表 2-6 イオン照射試料一覧

照射試料		イオン	エネルギー E(MeV)	電流値 ( $\mu$ A)	時間 (s)	照射量 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup>	照射温度 ( $^{\circ}$ C)
番号	試料明細						
#3-1	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	2.2	1000	3.54	472
#3-2	B4C COGEMAMg還元	He <sup>2+</sup>	15	2.2	1000	3.54	479
#3-3	B4C 電気化学Mg還元	He <sup>2+</sup>	15	0.27	1000	0.43	442
#3-4	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	0.27	1000	0.43	444
#3-5	B4C COGEMAMg還元	He <sup>2+</sup>	15	0.27	1000	0.43	413
#5-1	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	0.27	1000	0.43	453
#5-2	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	3.5	2000	11.3	760
#1	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	3.33	2,000	10.7	600
#2	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	3.34	2,000	10.7	700
#3	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	3.24	10,000	52.1	720
#4	B4C 「もんじゅ」標準品	He <sup>2+</sup>	15	3.15	2,000	10.1	444

## 2-4 低エネルギーイオン照射

平面試料への低エネルギーイオン照射は北海道大学のイオン注入装置で実施した。エネルギーは 100keV で、温度は室温で、イオン種は  $\text{He}^+$  である。また、 $\text{He}^+$  を薄膜試料内の任意の深さに残留させるために Ni 膜のディグレーダーを用いた。100keV での低エネルギーイオン照射の TRIM 計算結果を図 2-2 に示す。

## 2-5 透過型電子顕微鏡試料の作成

### (1) クロスカット法

電子顕微鏡による断面組織観察を行うため、クロスカット法により薄膜化した。クロスカット法の概要を図 2-3 に示す。

a) 試料の洗浄：高エネルギーイオン照射済みの試料と支持用試料 2 枚をそれぞれ  $2 \times 7\text{mm}$  角に切り出す。その後、エタノール、アセトンで超音波洗浄した後に乾燥し、試料に付着している汚れを取り除く。

b) 試料の接着：2 枚の試料に Petro-Epoxy-154（熱硬化性樹脂）を薄く塗り、接着面が照射面となるように張り合わせる。ミニ万力でわずかに加圧し、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレートで、約 2 時間、加圧と加熱し接着する。

c) 切断：接着した試料をアルコール溶解性ワックスで木片に固定し、接着面に対して垂直に約  $0.5\text{mm}$  の厚さで切り出す。

d) 機械研磨：切断試料を研磨用ガラス片にアルコール溶解性ワックスで固定し、荒削りを行う。最終的な試料の厚さは約  $100\mu\text{m}$  とする。

e) ディンプル加工：GATAN 社製精密ディンプルグラインダーを用い、試料中心を研削し、終的な厚さは約  $40\sim 50\mu\text{m}$  とする。

f) 補強リングの接着：試料は非常に薄く、壊れやすいため、外径  $3\text{mm}$ 、内径  $1.5\text{mm}$  のステンレス製補強リングを観察面が中央にくるようにして接着する。接着完了後、リングの周りのバリを取り除く。

g) イオンシニング：GATAN 社製のイオンシニング装置により、試料表面を Ar イオンでスパッタリングする。アノード電圧は  $4\text{kV}$ 、放電電流  $0.5\text{mA}$  とし（両面で計  $1.0\text{mA}$ ）、イオンビーム入射角度は  $14^\circ \sim 11^\circ$  で、界面に穴があくまでスパッタリングを行う。

## (2) 集束イオンビーム (FIB) 法

集束イオンビーム (Focused Ion Beam) 装置は、電界放出型の液体金属 Ga イオン源を用い、静電レンズで微小イオンビームプローブとしてスパッタリングを行う微細加工装置である。FIB 法による TEM 試料作製は、任意の部分を SEM あるいは SIM で観察しながら加工するので、高精度かつ短時間で試料作成ができる。図 2-4 はその概略である。具体的工程は以下のようなものである。

試料をセットし、エッジを SEM 観察したのちに、加工領域を選定する。粗加工は、薄膜化領域が約  $3\sim 4\mu\text{m}$  の厚さになるように保護膜を中心にその両サイドをイオンビームで削り取る。

中加工は、薄膜化する部分を  $1\sim 1.5\mu\text{m}$  の厚さになるまで両サイドを削り取る。領域選定の場合もイオンビームによりスパッタされるので、選定はなるべく低倍率の弱ビームで速やかに行う。試料上部のビーム損傷を防ぐため、加工領域にタングステンの保護膜を付与する。また、強ビームは平行性が悪いため加工断面は深さ方向に徐々に厚くなるため、試料を  $3\sim 5$  度傾けて加工断面両側のスロを削る。

仕上げ加工は、薄膜化する部分が  $0.1\mu\text{m}$  程度の厚さになるまで両サイドをイオンビームで削り取る。また、Ga イオンによってスパッタリングされた物質は観察領域に再付着する傾向があるため、低いアパーチャーで両サイドにイオンビームをあて洗浄する。

## (3) 平面試料の作成法 (図 2-5)

- a) 機械研磨： $2.7\times 2.7\times 0.2\text{mm}$  に切り出した「もんじゅ」仕様試料を研磨用ガラス片にアルコール溶解性ワックスで固定し、荒削りを行う。最終的な試料の厚さは約  $100\mu\text{m}$  とする
- b) ディンプル加工：GATAN 社製精密ディンプルグラインダーで試料中心をさらに研削する。最終的な厚さは約  $40\sim 50\mu\text{m}$  とする。
- c) 補強リングの接着：外径  $3\text{mm}$ 、内径  $1.5\text{mm}$  のステンレス製補強リングを観察面が中央にくるようにして接着する。接着完了後、

リングの周りのバリを取り除く。

- d) イオンシニング：GATAN 社製のイオンシニング装置により、試料表面を Ar イオンでスパッタリングする。アノード電圧は 4kV、Ar イオン放電電流 0.5mA とし（両面で計 1.0mA）、Ar イオンビーム入射角度は  $14^{\circ}$  ～  $11^{\circ}$  で、界面に穴があくまでスパッタリングを行う。
- e) 補強リングとの分離：昇温実験では、補強リングのための接着剤が加熱中に試料を汚染する可能性があるため、アセトンに約一昼夜つけて補強リングと分離し、 $B_4C$  試料を Mo のダブルメッシュではさんで観察に供した。

## 2-6 電子顕微鏡観察

観察は JEOL 製 JEM-2000FX と JEM3000F 電子顕微鏡により行った。加速電圧はそれぞれ 200kV と 300kV であり、通常観察のほかに特徴のある組織については 10nm 程度のビーム径でエネルギー分散分光法（EDS）による元素分析をおこない、不純物の分布状態を調べた。

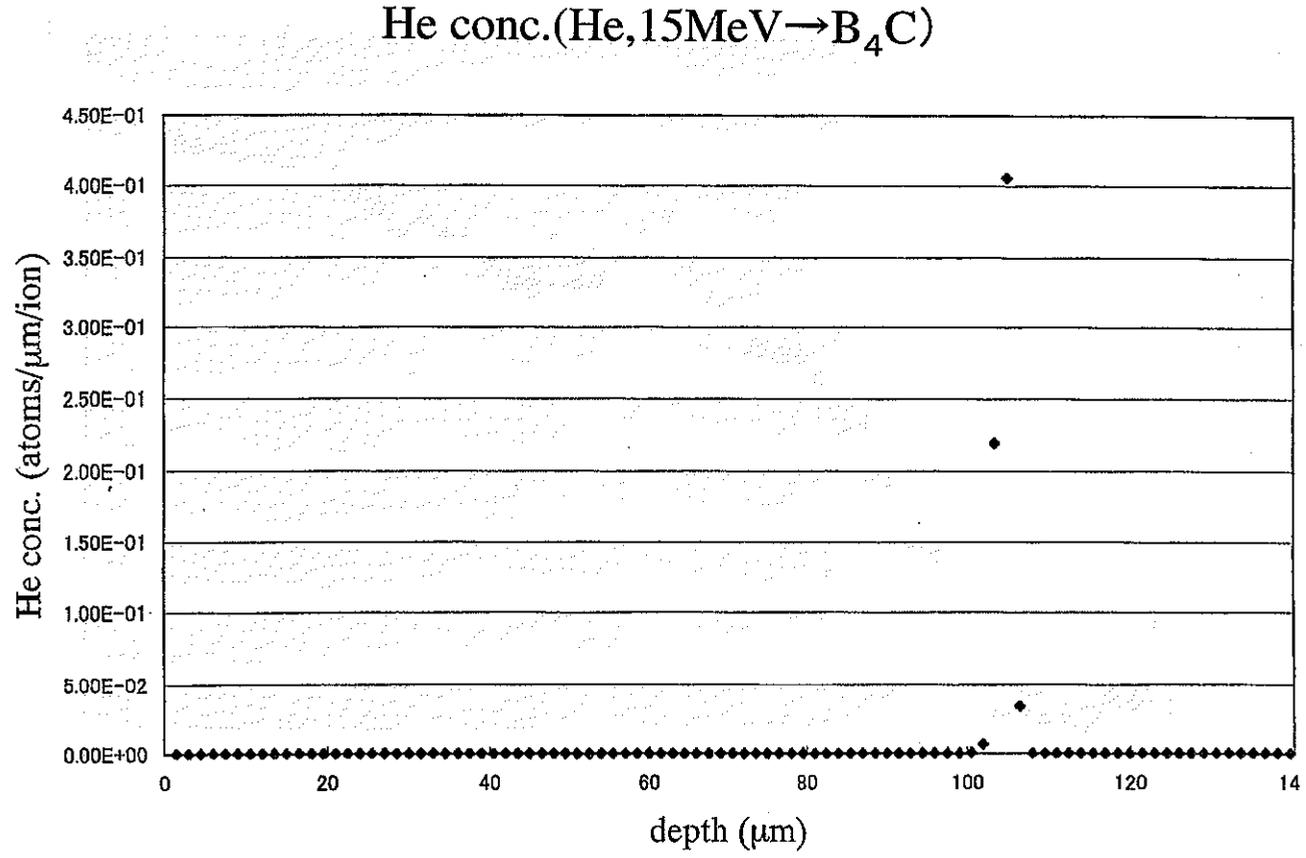


図2-1 TRIM計算による照射イオンの進入深さ

He(Ni2500Å) 照射条件:100KeV

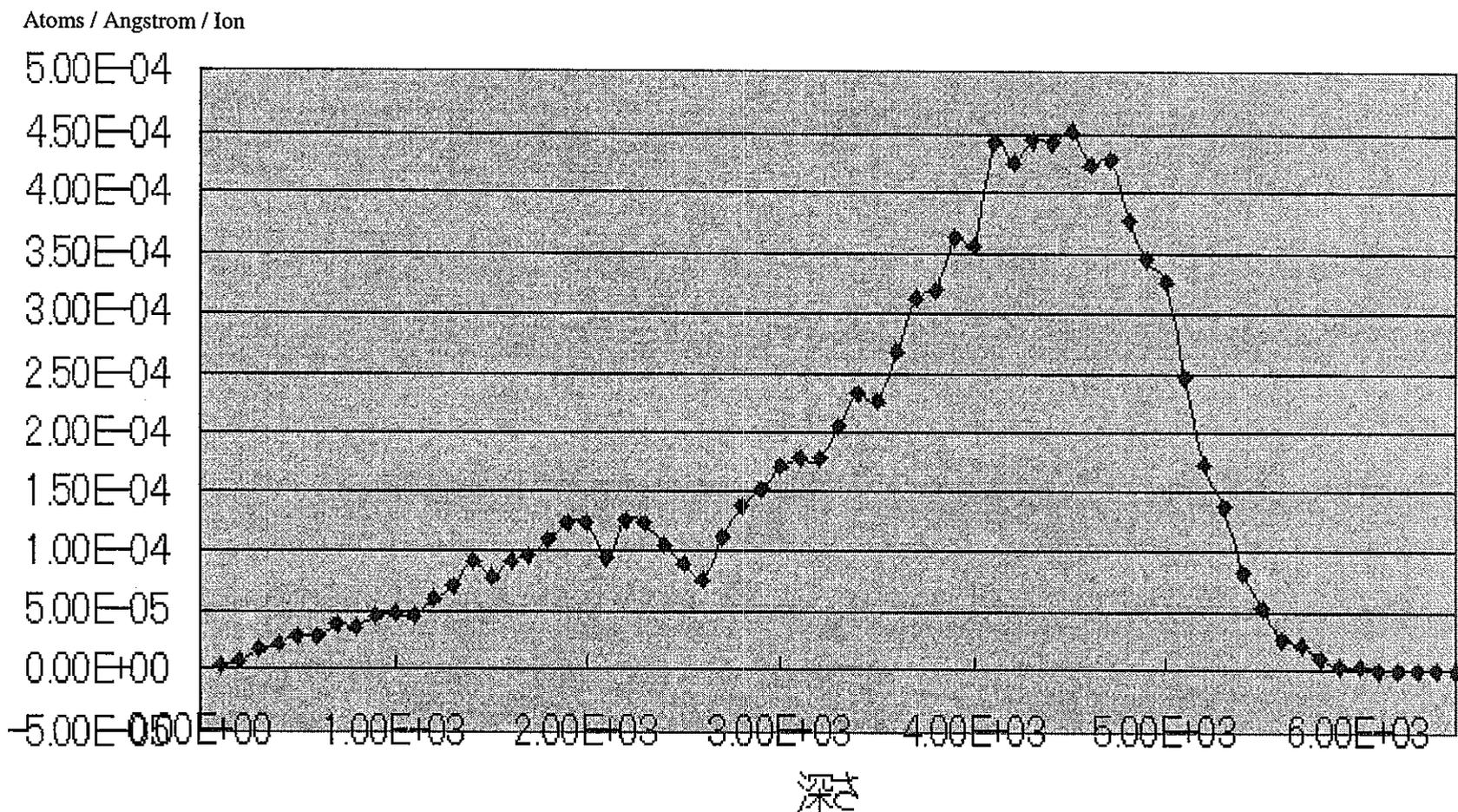


図2-2 TRIM計算による照射イオンの進入深さ

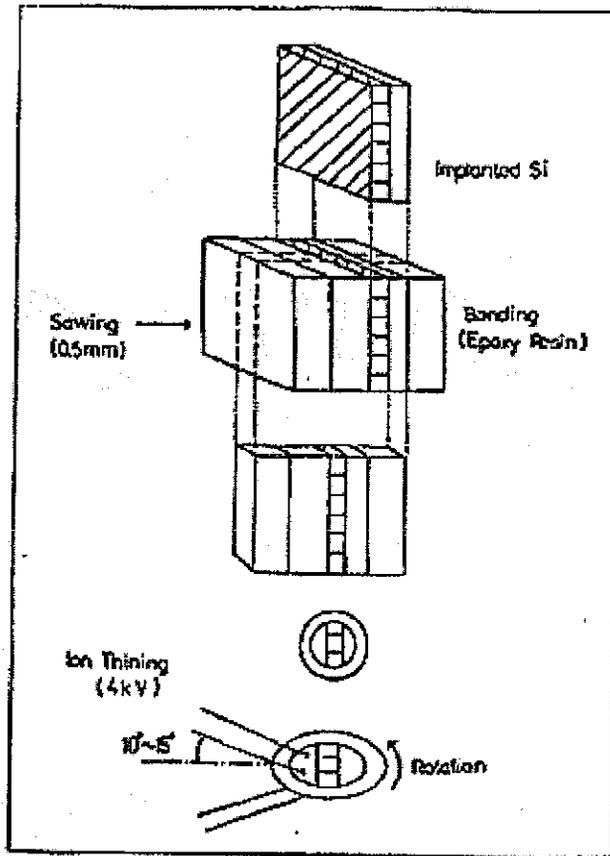


図2-3クロスカット法の概略

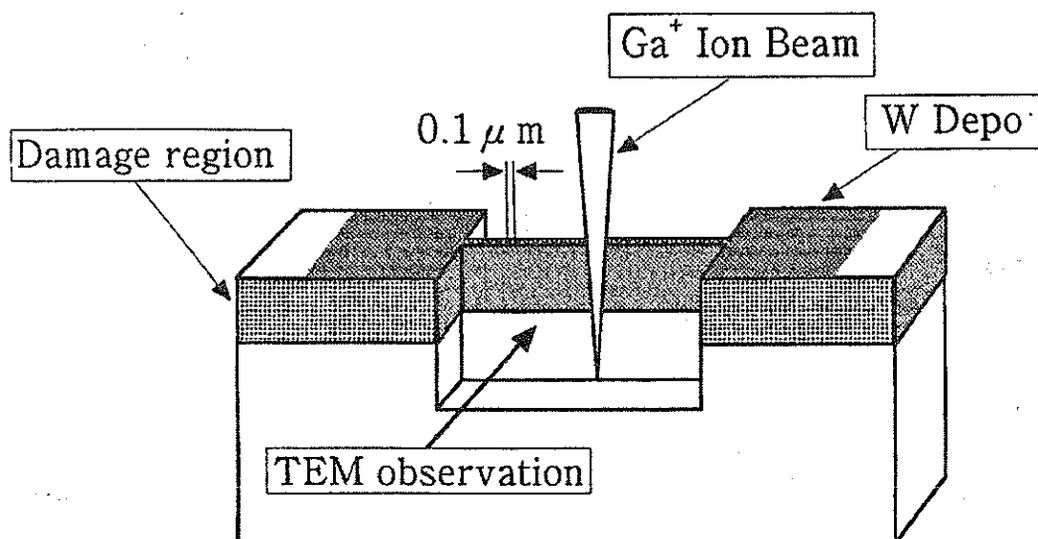


図2-4 FIB法試料の概略

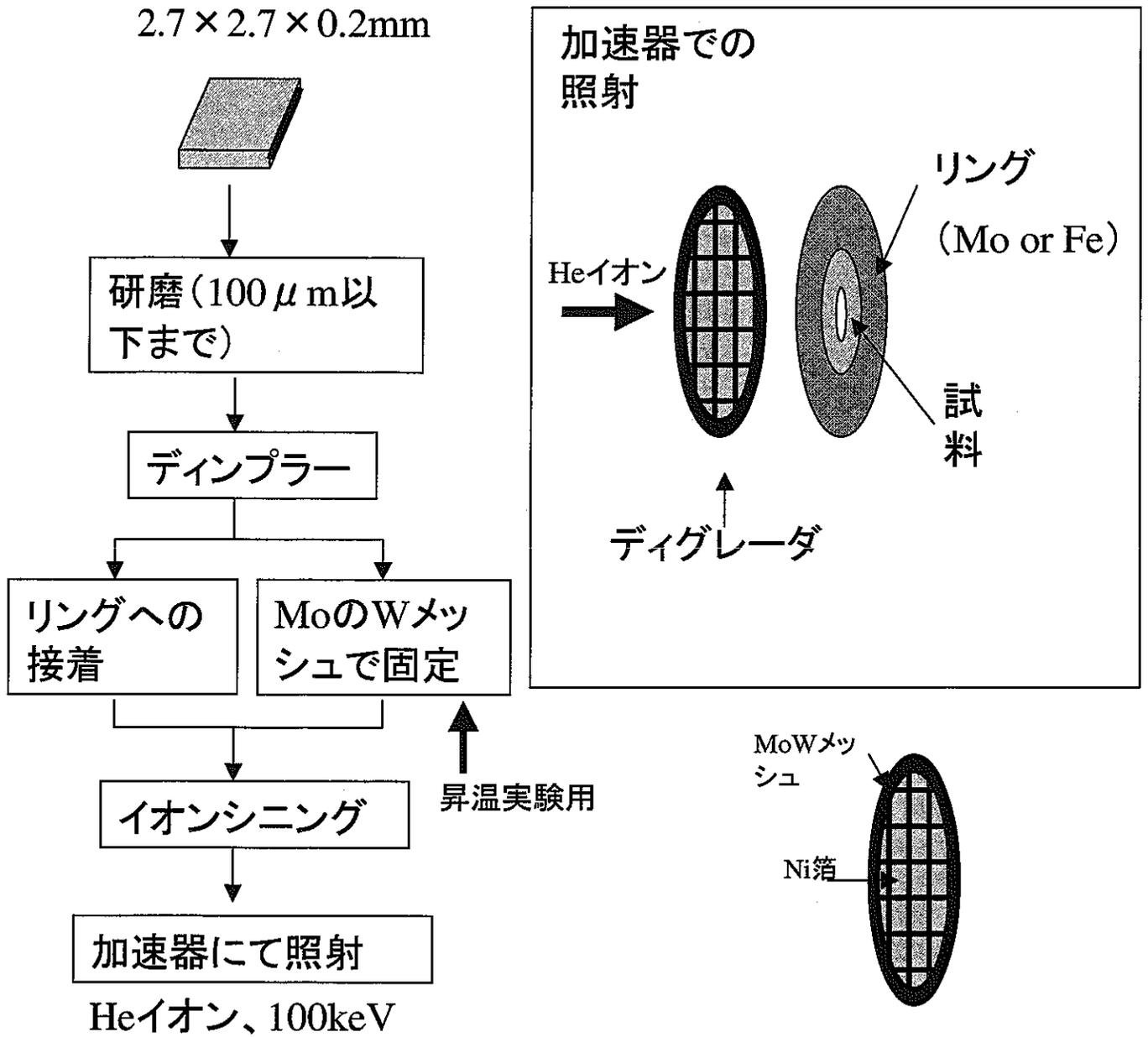


図2-5平面試料の作成法

### 第3章 実験結果

#### 3-1 従来のイオン照射試験結果の要約

昨年度まで実施した炭化ホウ素に対するヘリウムイオン照射試験結果を要約すると以下のようなになる。

##### 3-1-1 製法による $B_4C$ の微細構造の相違

図3-1、3-2にマグネシウム還元法炭化ホウ素の組織の代表例を示す。この試料は結晶粒は粗粒と微粒から成っていた。粒内には積層欠陥が確認され、これは焼結時の加圧変形と高温での回復よると判断される。図3-2のように粒界三重点にはFeを高濃度に含む粒が存在した。これはFeの固溶量が小さいために焼結中に三重点に偏在すると推定される。

図3-3に炭素還元法炭化ホウ素の組織の代表例を示す。比較的大きい粒と小さい粒の混粒になっていた。マグネシウム還元法でみられたような積層欠陥は少なく、より均一であった。また、微結晶の粒界三重点への明確な偏在は認められない。EDS分析によってもFeの不均一分布は認められなかった。

##### 3-1-2 照射によるマグネシウム還元法 $B_4C$ の構造変化

図3-4、図3-5は413℃で15MeVHeイオンを $0.43 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 照射したマグネシウム還元  $B_4C$  の組織写真である。電子線回折には強いハローリングと微細多結晶のリングパターンが現れた。明視野像からも非晶質領域と微結晶の存在が明らかである。非晶質の母相に20-50nmの微細結晶がほぼ均一に形成されていた。

##### 3-1-3 照射による炭素還元法 $B_4C$ の構造変化

図3-6は444℃で15MeVのHeイオンを $0.43 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 照射した炭素還元法  $B_4C$  の代表的な組織である。電子線回折と組織写真から母相は非晶質化し、微細結晶が分散している。

図3-7から図3-9は760°Cで15MeVのHeを $11.3 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 照射した炭素還元  $\text{B}_4\text{C}$  の代表的な組織である。高温、高照射であるこの試料の回折パターンは多結晶のリングとハローリングのみであった。したがって、この照射条件では、非晶質化と微細結晶化がより進行していると判断された。このことは微細結晶のコントラストがより強くなっていることから明らかである。さらに高倍率では、サイズが20-50nmの白いネットワーク構造が確認された(図3-9)。これはヘリウムのバブルの連結によるものと推定した。

図3-10、図3-11は高温高照射量での炭素還元  $\text{B}_4\text{C}$  の高分解能観察結果である。微細結晶粒に相当する領域をフーリエ変換すると原子配列は非晶質に近いものになっていることがわかる。

## 3-2 本年度の実験結果

### 3-2-1 高分解能観察

昨年度の研究で観察された照射促進析出の微結晶とヘリウムバブルの詳細な検討のため、高分解能観察をおこなった。その結果を図3-12~図3-21に示す。微結晶からは格子縞が観察され、結晶質であることは確認されたが、該当するFe系の金属間化合物の面間隔は多数あるため、微結晶の相を特定するにいたらなかった。また、明確なヘリウムバブルの構造は明らかにできなかった。

### 3-2-2 照射領域のマクロ観察(可視光領域の形成)

照射後の断面試料を低倍の実体鏡により観察した結果が図3-22~図3-25である。照射表面から $100 \mu\text{m}$ の深さに可視光性のラインが観察された。これはTRIM計算から求めたヘリウムの注入深さと一致した。この可視光性領域の形成原因は全く不明である。しかし、前述の電子顕微鏡観察の結果にあるように、ヘリウムの注入領域あるいは損傷領域は主として

非晶質化しているほかには可視光性をもたらす要因はないと推定される。  
この点は今後の検討を要するであろう。

### 3-2-3 低エネルギー照射の平面組織

平面試料は室温で 100keV の He イオンで照射され、照射量は  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup> ~  $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> であった。また、1200℃までの昇温実験には  $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> の試料を用いた。昇温実験は 400℃から 600℃を 1300 kV 超高压電子顕微鏡内で、800℃から 1200℃までは石英管中に真空封入してアニールした後に、電子顕微鏡観察を行った。実験条件の一覧を表 3-1 に示す。

表 3-1 平面試料照射・温度条件

照射量	$1 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{17}$
室温	○	○	○	○	○
400℃	—	—	—	—	○
500℃	—	—	—	—	○
600℃	—	—	—	—	○
800℃	—	—	—	—	○
1000℃	—	—	—	—	○
1200℃	—	—	—	—	○
試料形態	Mo リン グに接着	Mo リン グに接着	Mo リン グに接着	Mo リン グに接着	Mo メッ シュでは さむ

○印：電顕観察実施試料

#### 3-2-3-1 低エネルギー照射による組織変化（室温）

##### (1) $1 \times 10^{13}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射

図 3-26～図 3-40 は  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$  照射の代表的組織である。昨年度の高エネルギー照射で現れた微細結晶の析出は比較的少なかった。観察領域により多少のばらつきは存在したが、電子線回折パターンからはどの領域でも微細多結晶になっていると判断された。しかし、母相は結晶質のままであった。

#### (2) $1 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 照射

図 3-41～図 3-46 は  $1 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$  照射した場合の代表的組織である。ここでは微細結晶の析出は明確ではないが、回折パターンにはデバイリングがあることから微結晶化していることは確かである。この析出の程度は試料の全領域である程度のばらつきがあるものと推定した。なお、母相は非晶質化せず、結晶質のままであった。

#### (3) $1 \times 10^{16} \text{ion/cm}^2$ 照射

図 3-47～図 3-50 は  $1 \times 10^{16} \text{ion/cm}^2$  照射の代表的組織である。この場合、前述の  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$  や  $1 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$  に比べ、析出微細結晶の確認できる領域が広く認められた。微細結晶のサイズは数 nm～20nm であり、低照射量に比較して大きくなっている。また、コントラストもより明確になったことから微細結晶化は進行したものと推定される。また、母相は結晶質であった。

(4)  $1 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$  照射 図 3-51～図 3-57 は  $1 \times 10^{16} \text{ion/cm}^2$  照射の代表的組織である。観察領域の全面に粗大化した析出結晶粒が確認された。結晶粒のサイズは 40nm～200nm で、最大は 700nm に達する大きいものもある (図 3-57)。

### 3-2-3-2 昇温による組織変化

100keV He<sup>+</sup>を室温で  $2 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$  まで照射した後に、超高压電子顕微鏡で昇温中の組織を観察した (400、500、600℃)。また、それ以上の温度のアニールは試料を電子顕微鏡から出して、真空封入の後、電気炉でアニールして、その後に電子顕微鏡観察を行った (800、1000、1200℃)。各温度の保持時間はいずれも 1 時間である。

#### (1) 室温での組織

図 3-58～図 3-63 は  $2 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$  照射した後の室温での組織である。微細結晶は全面で確認されたが、 $1 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$  照射の微細結晶よりもかなり小さく、サイズは 10nm～50nm 程度であった。母相は結晶質であり、暗視野像と回折パターンから多結晶のリングは微細結晶に由来することがわかる。また、明確に組織を対応させるために、領域 1、2 と場所を決めて観察した。

#### (2) 400～600℃のアニール組織

図 3-64～図 3-66 は 400℃での昇温の組織、図 3-67～図 3-71 は 500℃昇温の代表的な組織である。また、図 3-72～図 3-79 は 600℃の昇温組織である。室温から 600℃の組織を比較すると、明確な変化はない。

#### (3) 800℃のアニール組織

図 3-80～図 3-94 は 800℃昇温の代表的な組織である。微細結晶の周りにリングのようなコントラストが認められた。微結晶粒自体には際立った粗大化などは認められなかった。

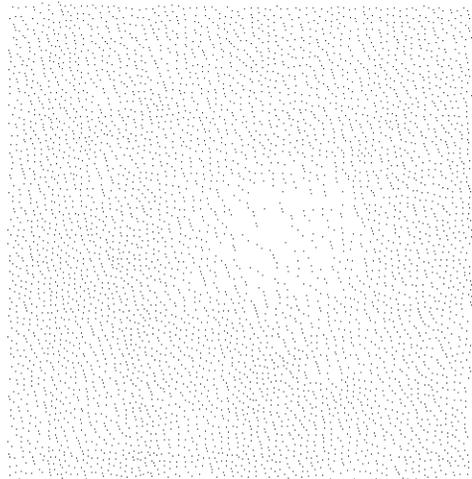
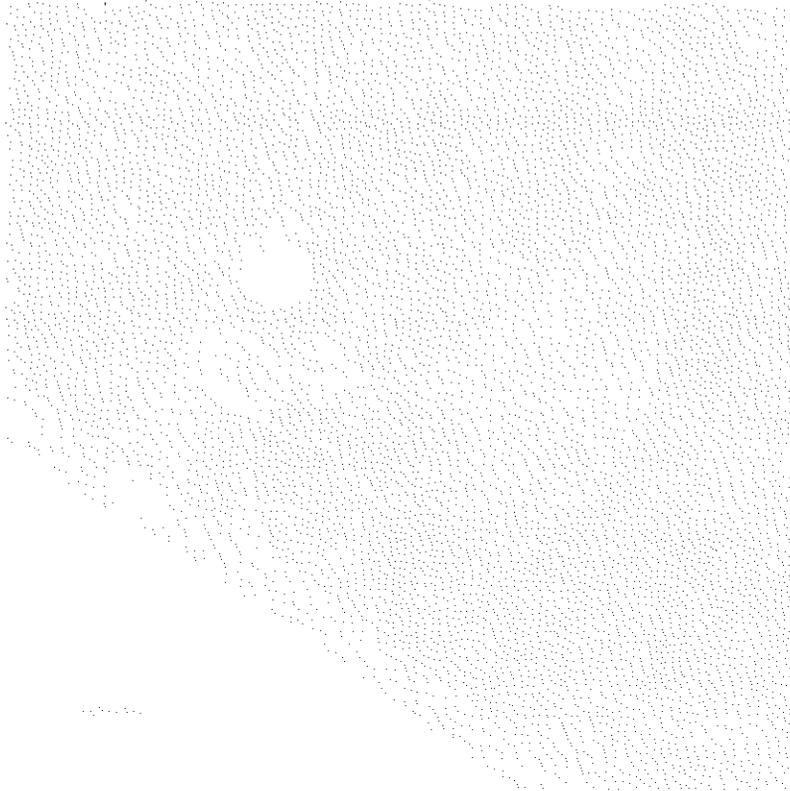
#### (4) 1000℃のアニール組織

図 3-95～図 3-102 は 1000℃昇温の代表的な組織である。一部の領域では微細結晶も認められたが、多くの領域では広がった黒いコントラストになり、800℃に相当する組織はなくなっていた。また薄い領域には鱗片状のラインが多く確認された。このラインは暗視野像の検討から、回折パターン中の 2 つのリングのうち、外側のリングに対応することが確認された (図 3-97)。回折パターンにはハローリングのようなものも若干は認められた。

#### (5) 1200℃のアニール組織

図 3-103～図 3-109 は 1200℃昇温の代表的な組織である。1000℃までは同一の領域を観察できたのだが、1200℃の観察からは、薄い領域が破壊してなくなっていた。組織はより複雑となったが、析出結晶と推定される粒のサイズはばらついており、最大は 500nm、最小は 10nm 程度であった。回折パターンからはハローリングが認められた。この原因は明確ではないが、 $\text{B}_4\text{C}$  の非晶質よりも他の酸化物の可能性

が推測される。



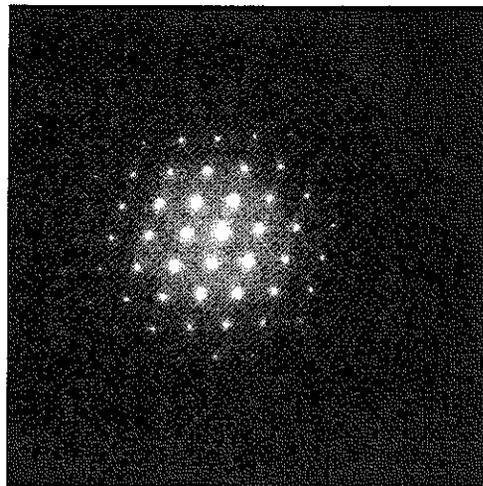
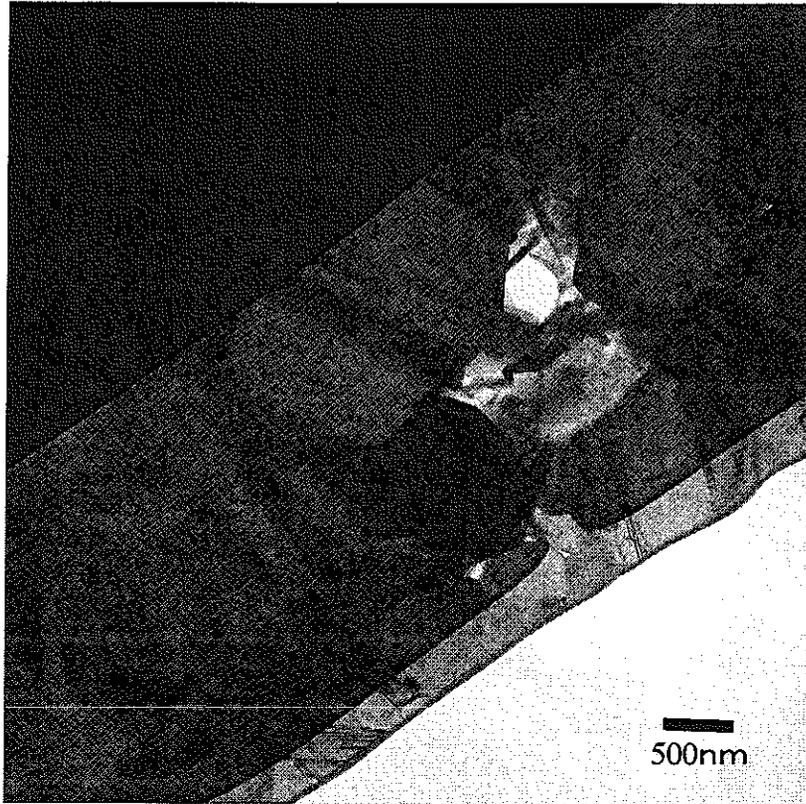


图3-1 未照射 $B_4C$ :COGEMA Mg還元

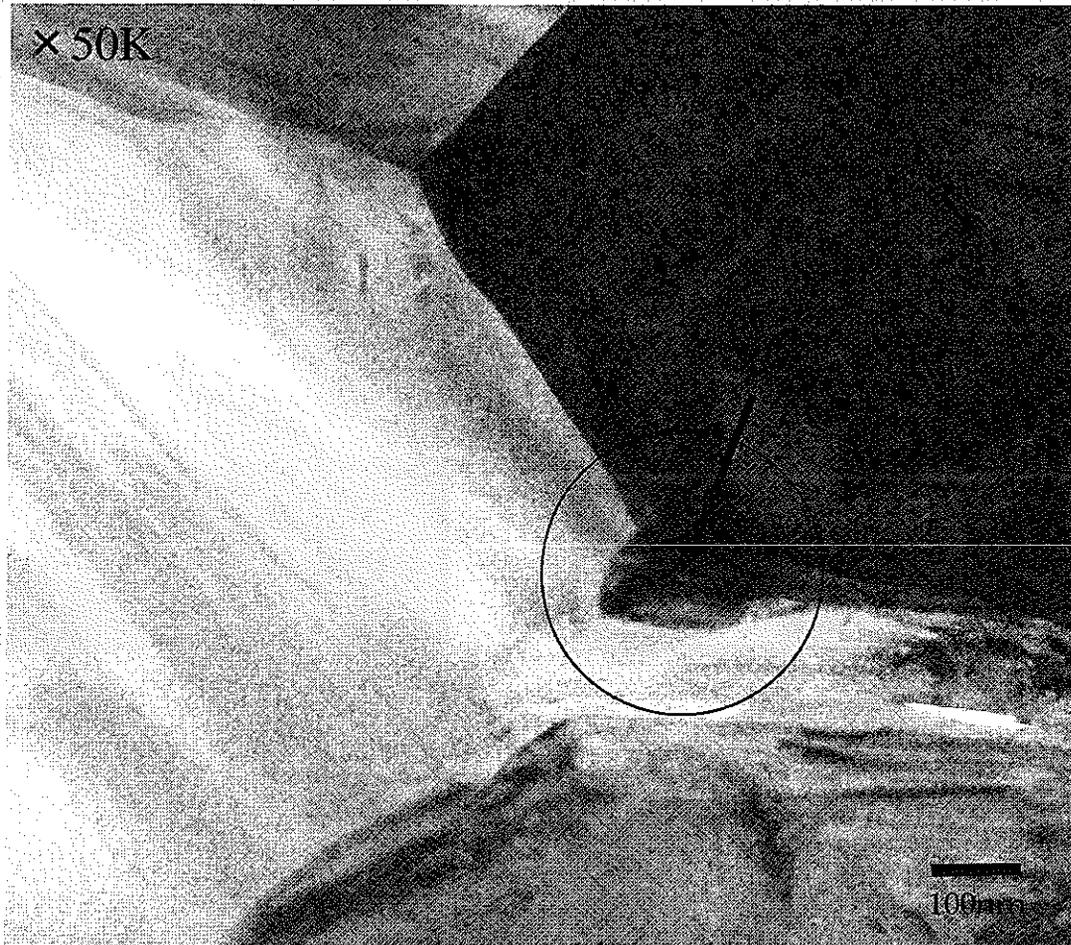


図3-2 マグネシウム還元B<sub>4</sub>Cの粒界3重点のFe-rich部



図3-3 未照射B4C:もんじゅ使様標準品(炭素還元)

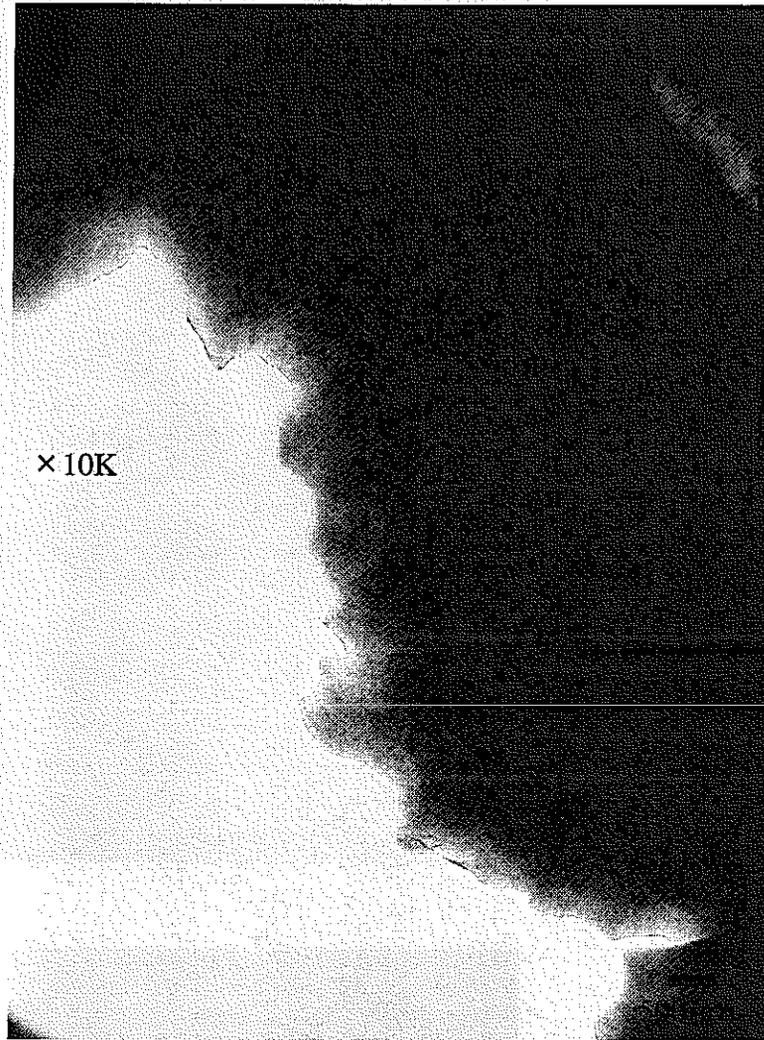


図3-4 Heイオン照射 $B_4C$  (試料3-5、Mg還元)エネルギー:15MeV  
照射量: $0.43 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:413°C

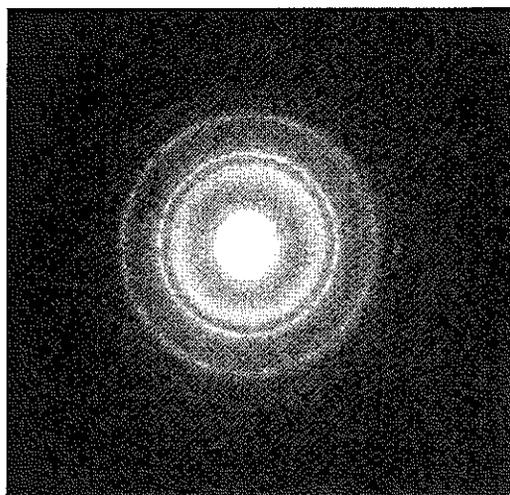
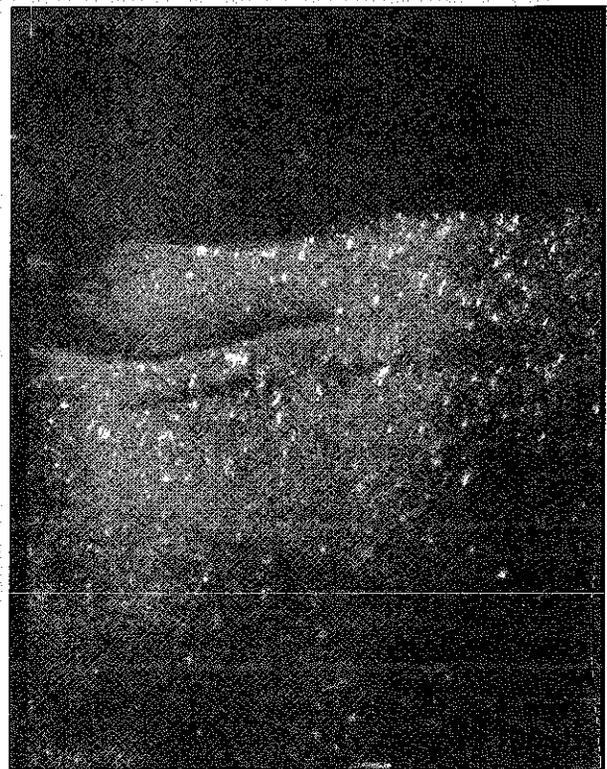


図3-5 Heイオン照射 $B_4C$  (試料3-5、Mg還元)エネルギー:15MeV  
照射量: $0.43 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:413°C



明視野



暗視野

図3-6 Heイオン照射B<sub>4</sub>C (試料3-4、炭素還元)エネルギー:15MeV  
照射量: $0.43 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:444°C

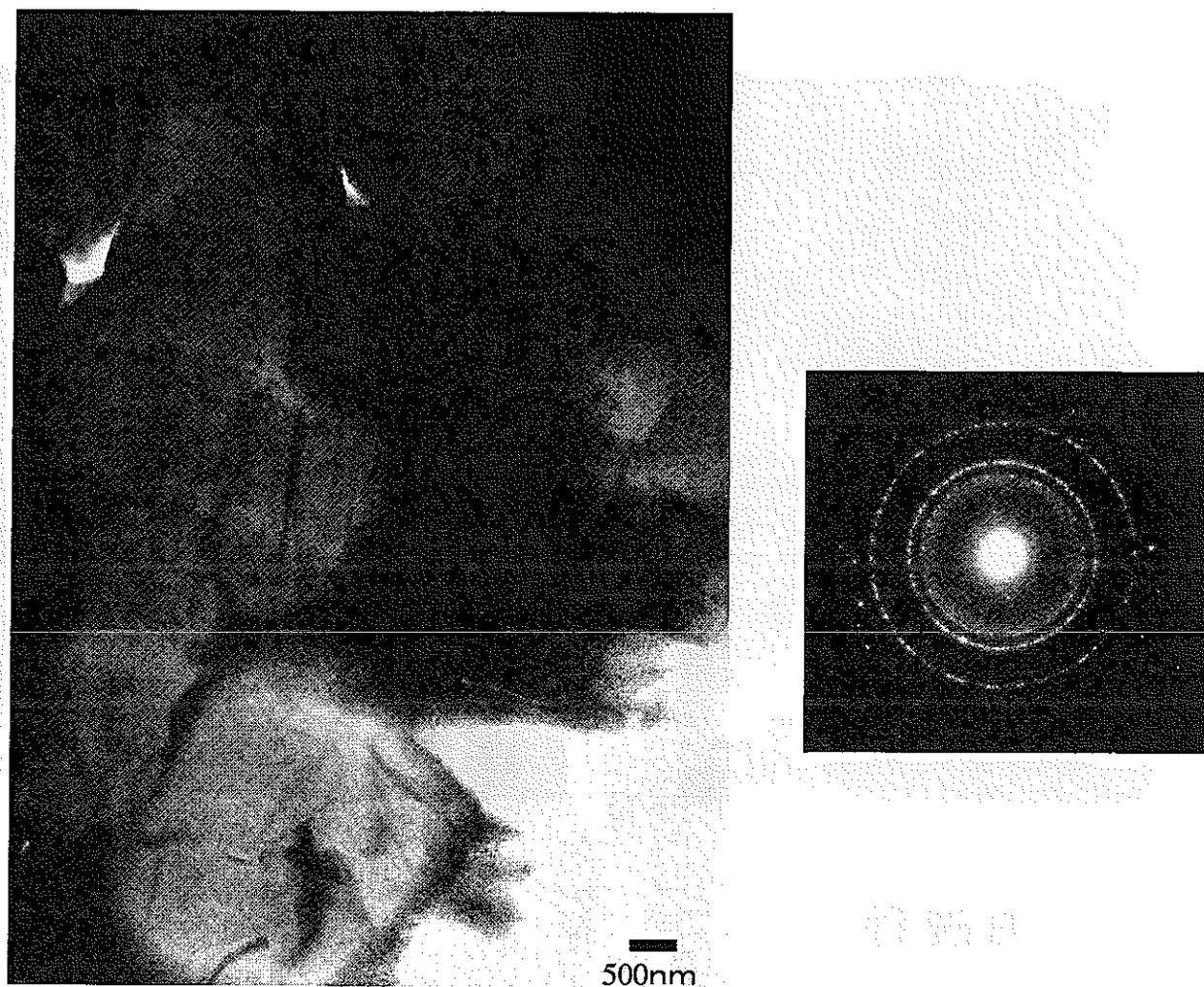


図3-7 Heイオン照射 $B_4C$  (試料5-2、炭素還元)エネルギー:15MeV  
照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:760°C

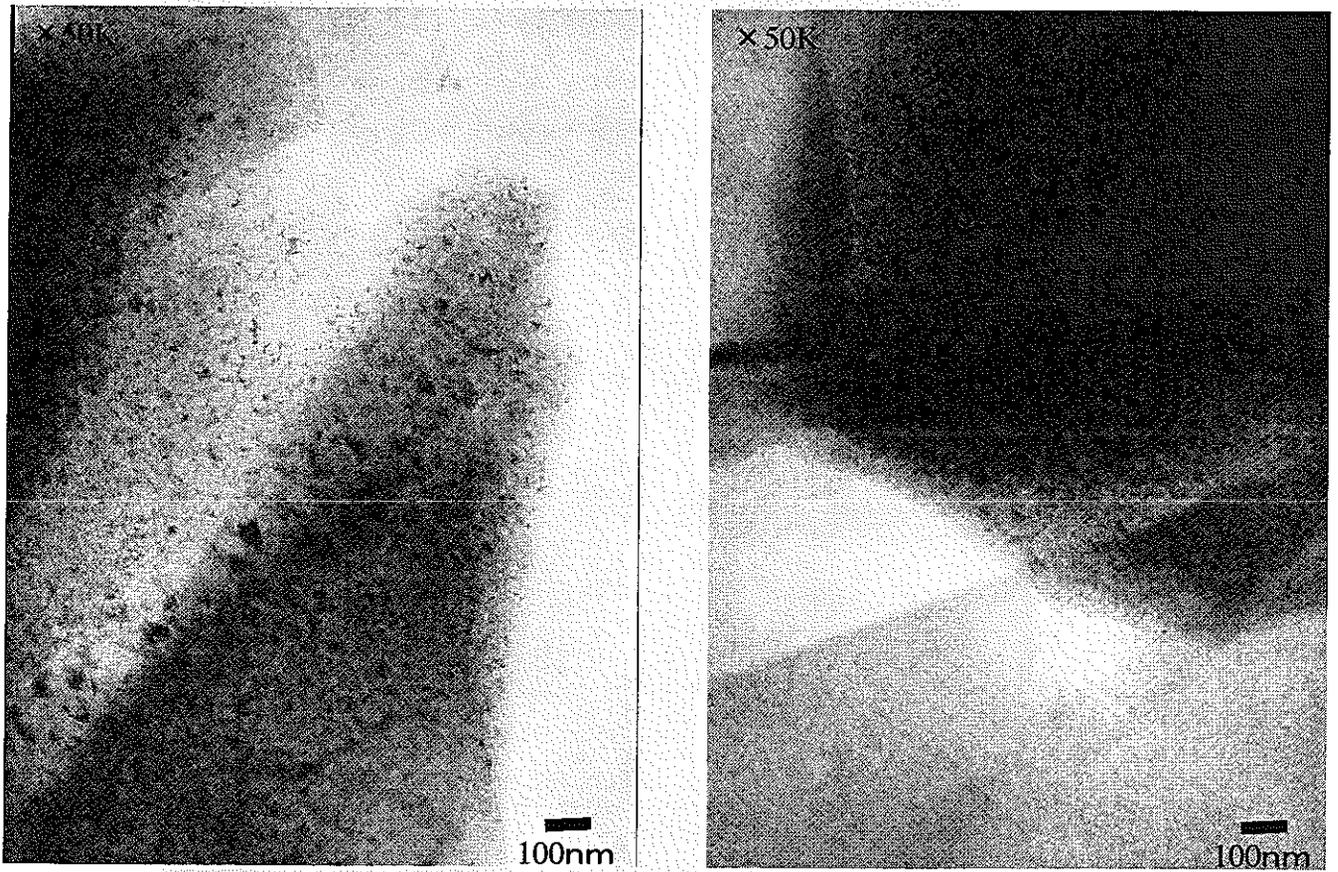


図3-8 Heイオン照射B<sub>4</sub>C (試料5-2、炭素還元)エネルギー:15MeV  
照射量:11.3×10<sup>15</sup>ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:760°C

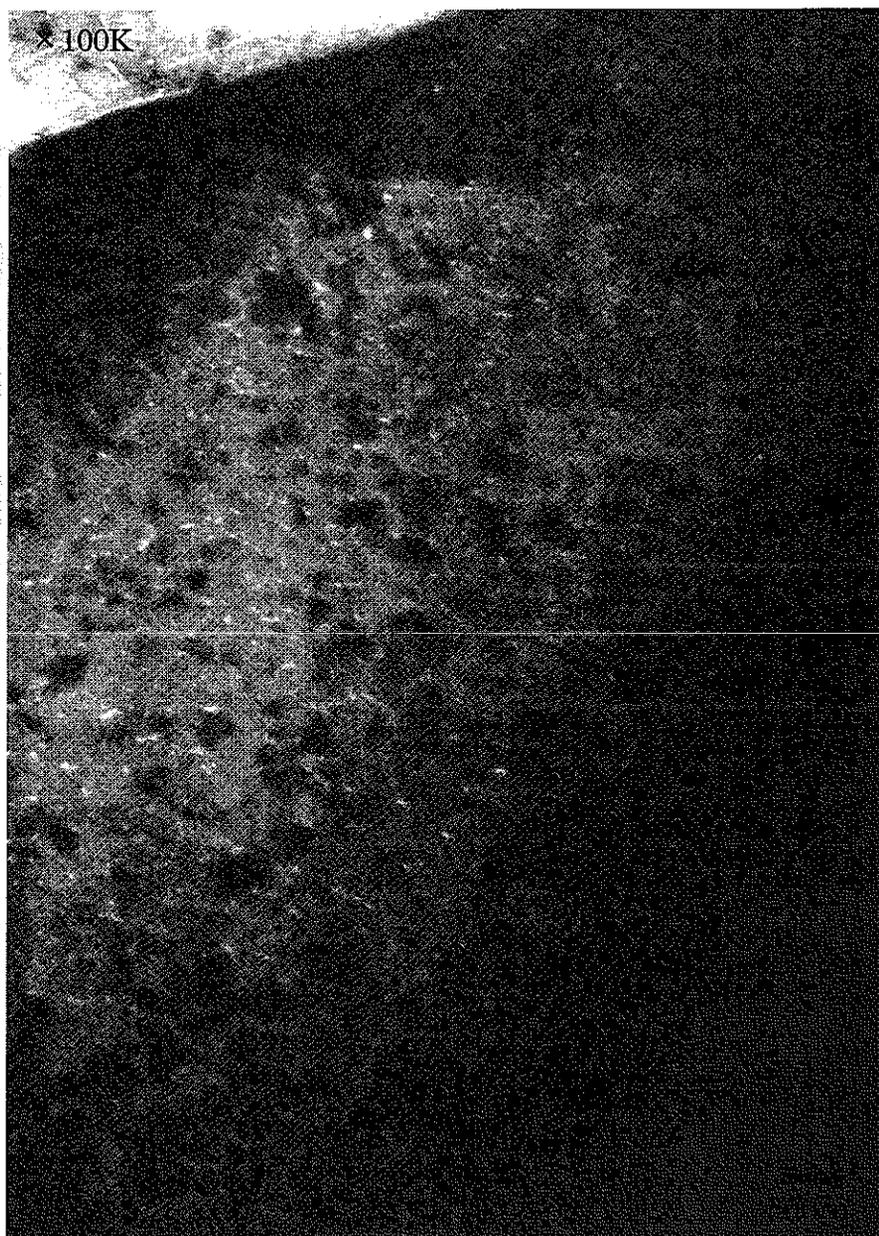


図3-9 Heイオン照射 $B_4C$  (試料5-2、炭素還元)エネルギー:15MeV  
照射量: $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:760°C

## 高分解能FFT像

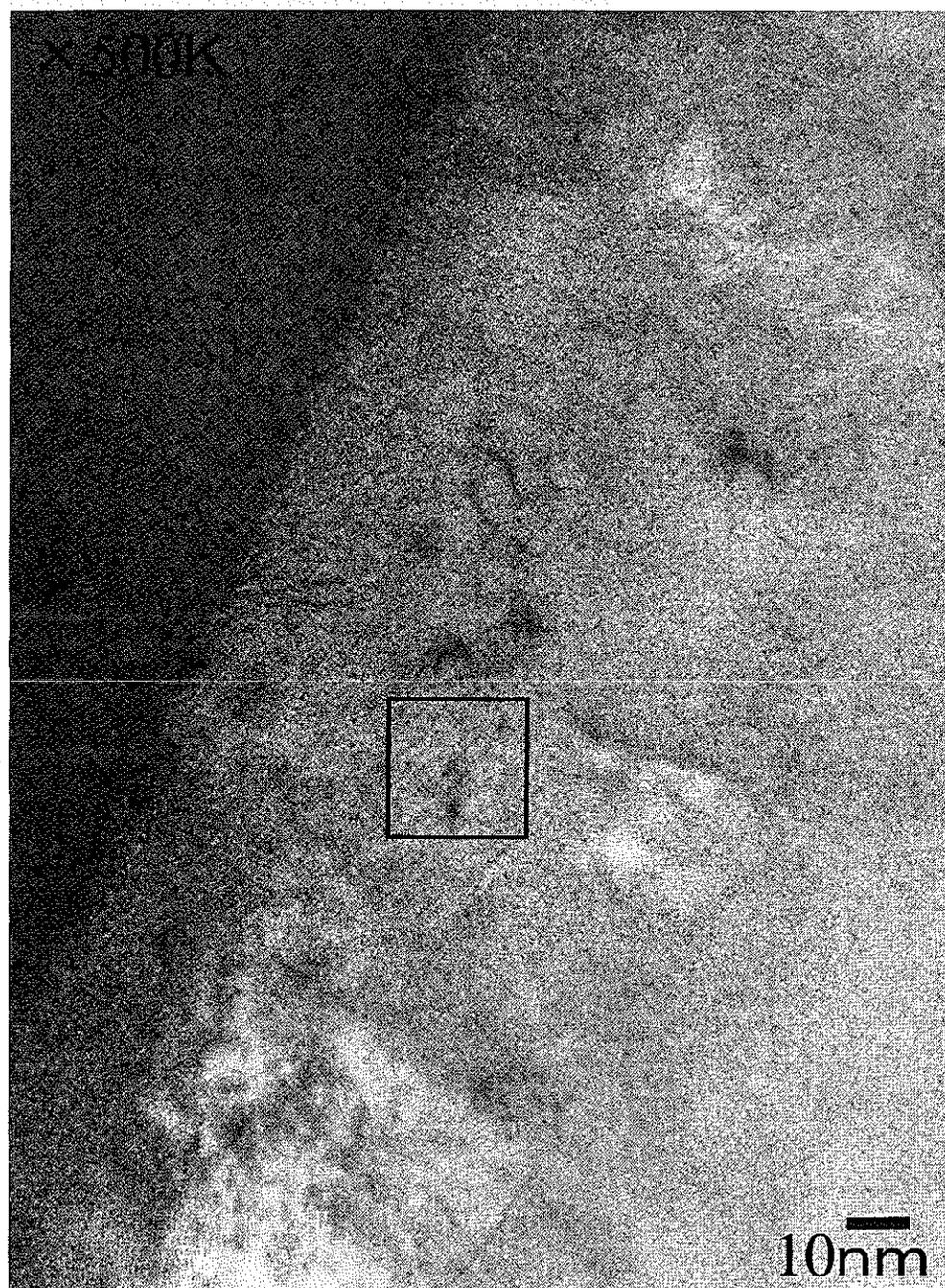


図3-10 Heイオン照射B<sub>4</sub>C (試料5-2、炭素還元)の高分解能観察  
エネルギー:15MeV 照射量:11.3 × 10<sup>15</sup>ion/cm<sup>2</sup> 照射温度:760°C

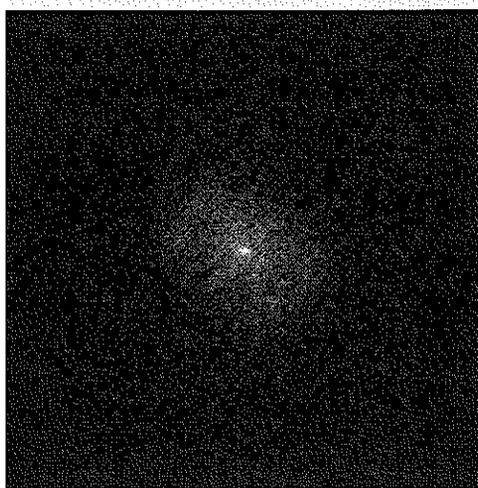
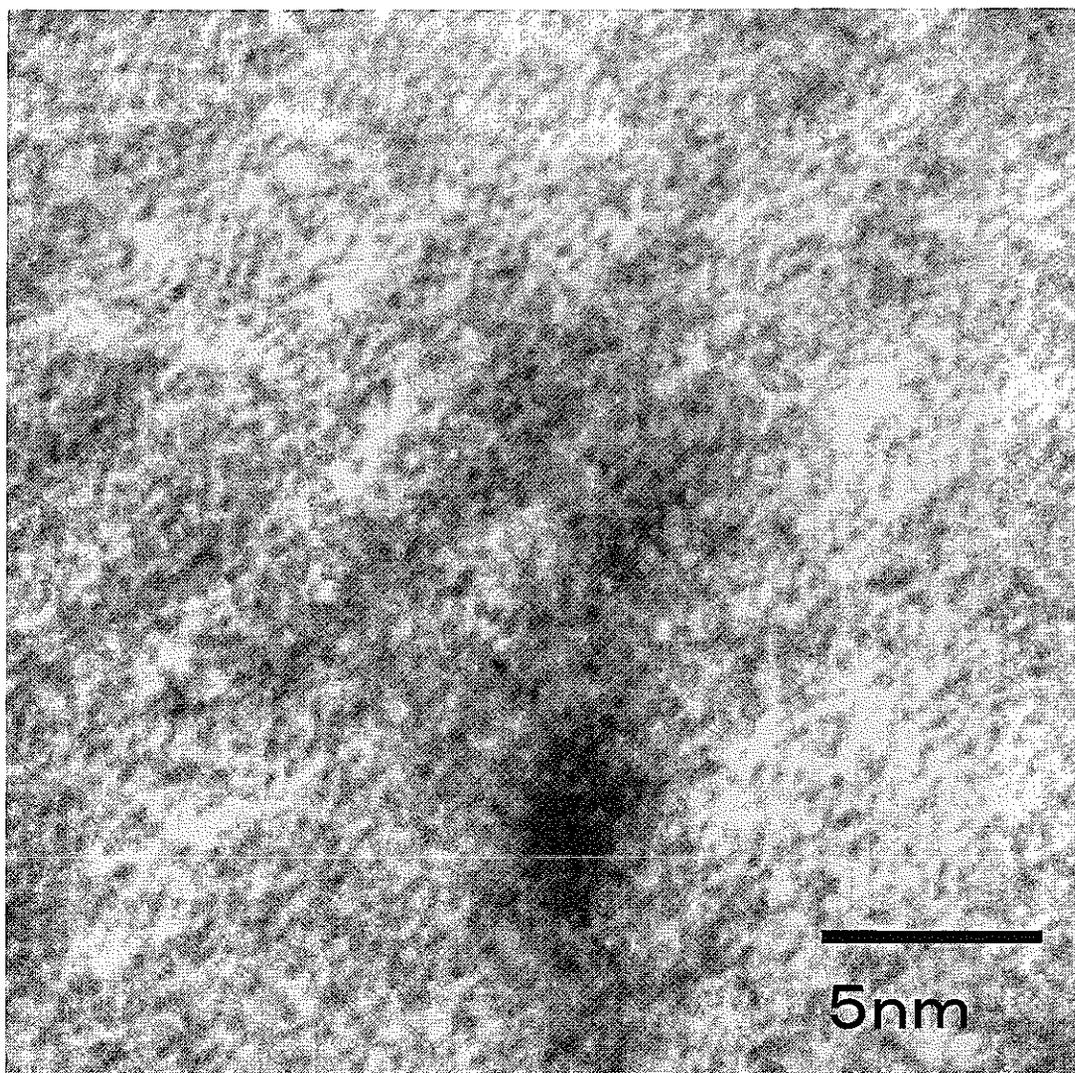


図3-11 Heイオン照射 $B_4C$  (試料5-2、炭素還元)の高分解能観察  
エネルギー: 15MeV 照射量:  $11.3 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> 照射温度: 760°C

# 高分解能観察 in若狭湾エネルギー研究センター

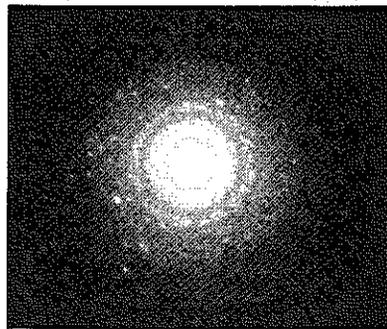
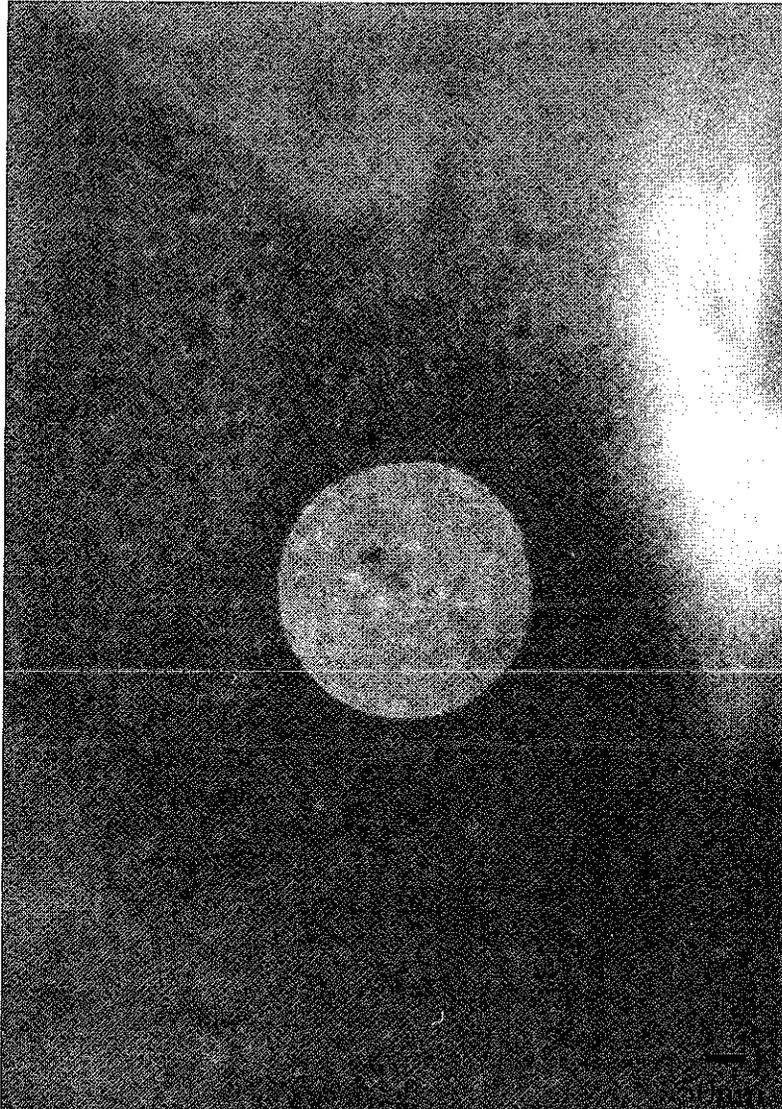


図3-12 試料5-2の高分解能写真

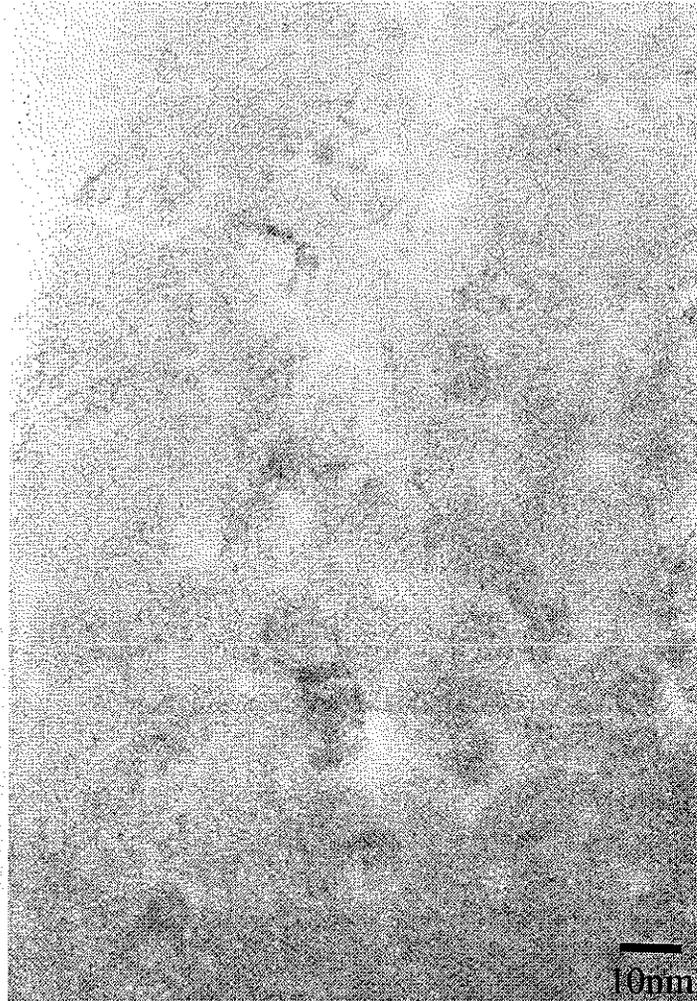


図3-13 試料5-2の高分解能写真

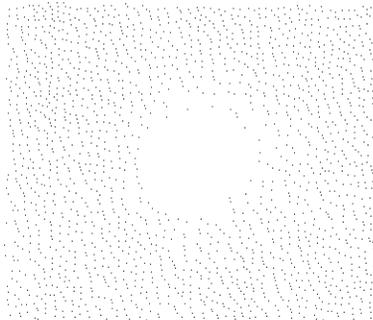
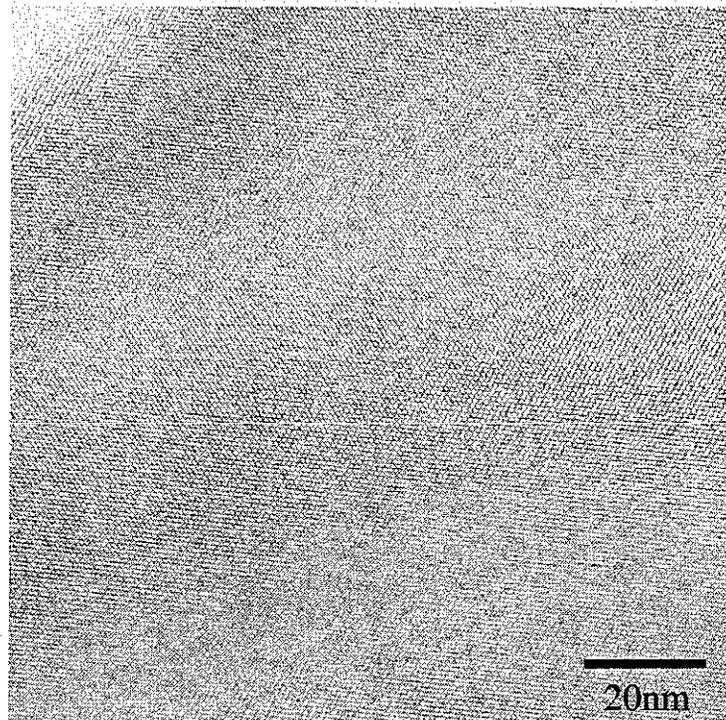




図3-14 試料5-2の高分解能写真

# 北大FE電子顕微鏡

試料 炭素還元未照射



B<sub>4</sub>Cの格子像が確認できる

図3-15 炭素還元未照射の高分解能観察写真

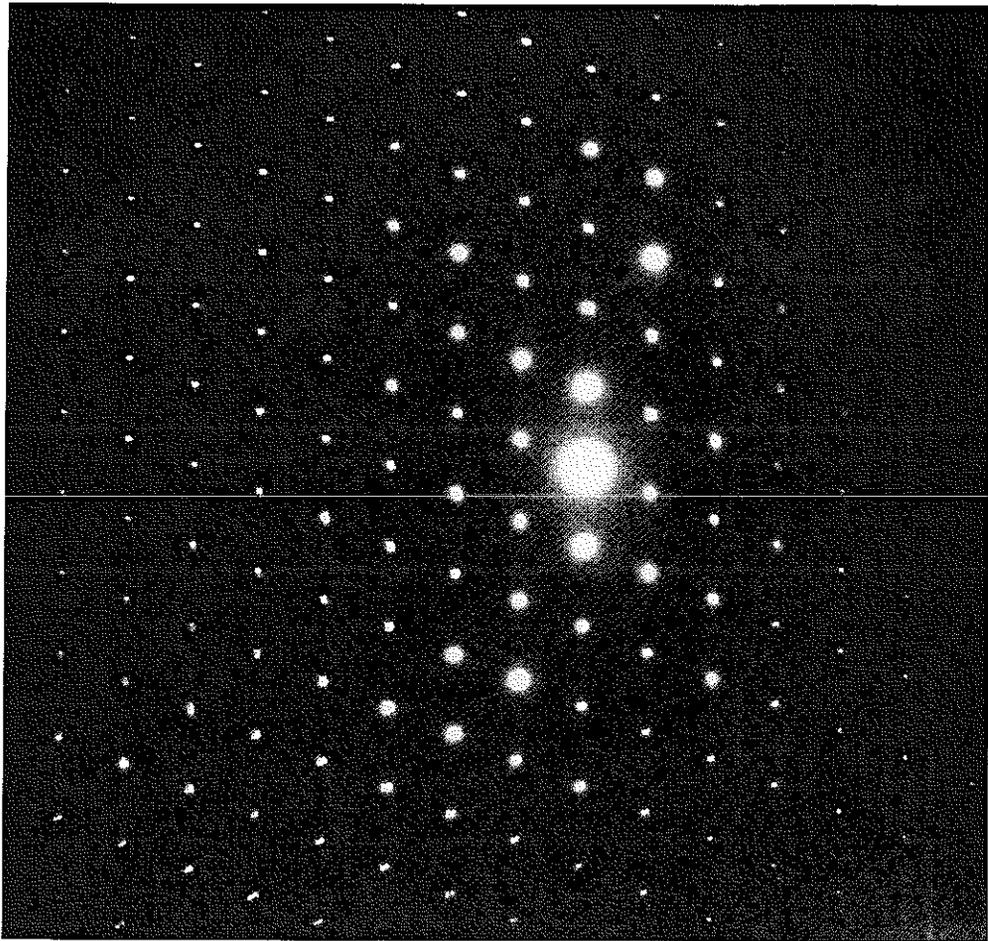


図3-16 炭素還元未照射の高分解能観察写真(Diffraction)

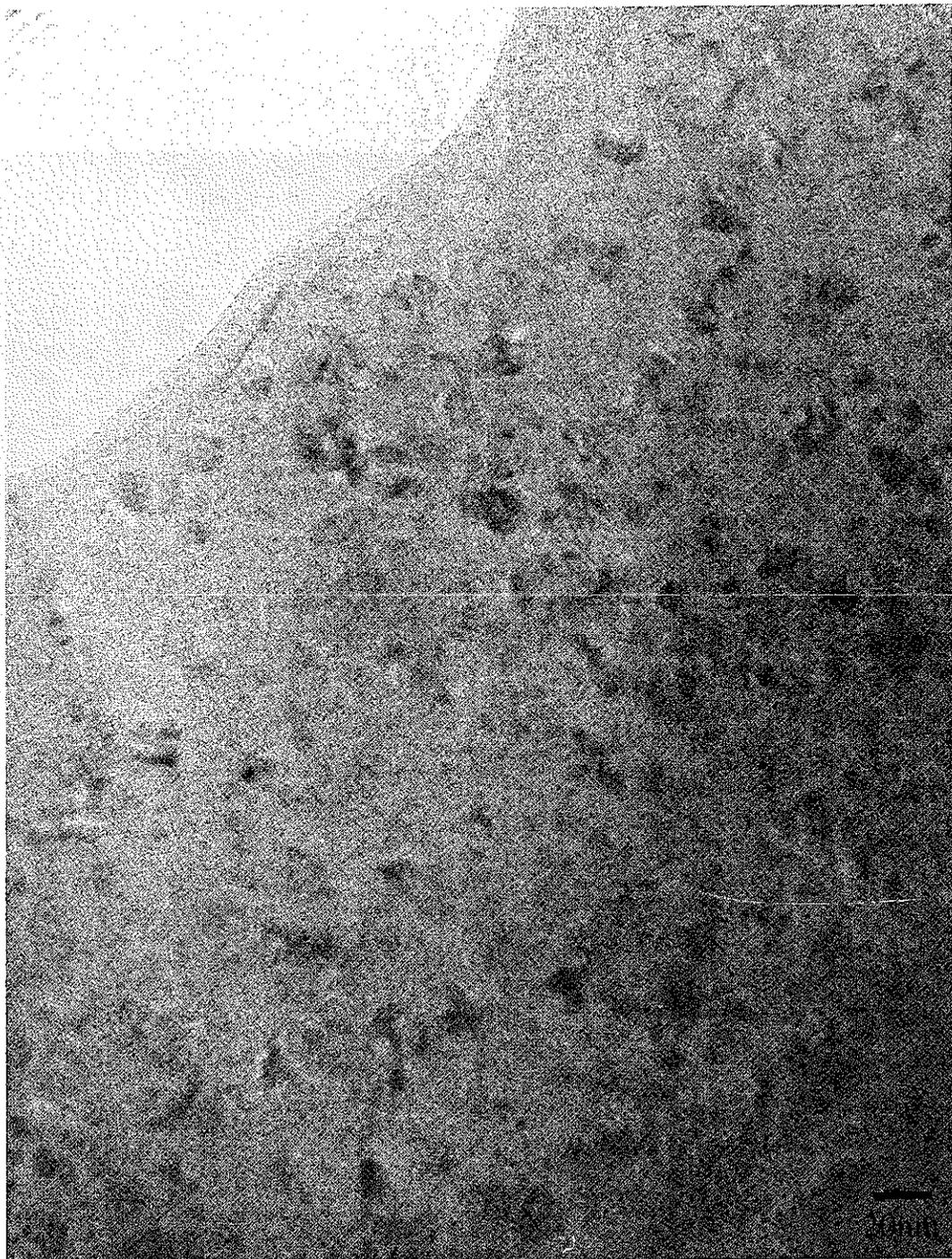


図3-17 試料5-2の高分解能写真

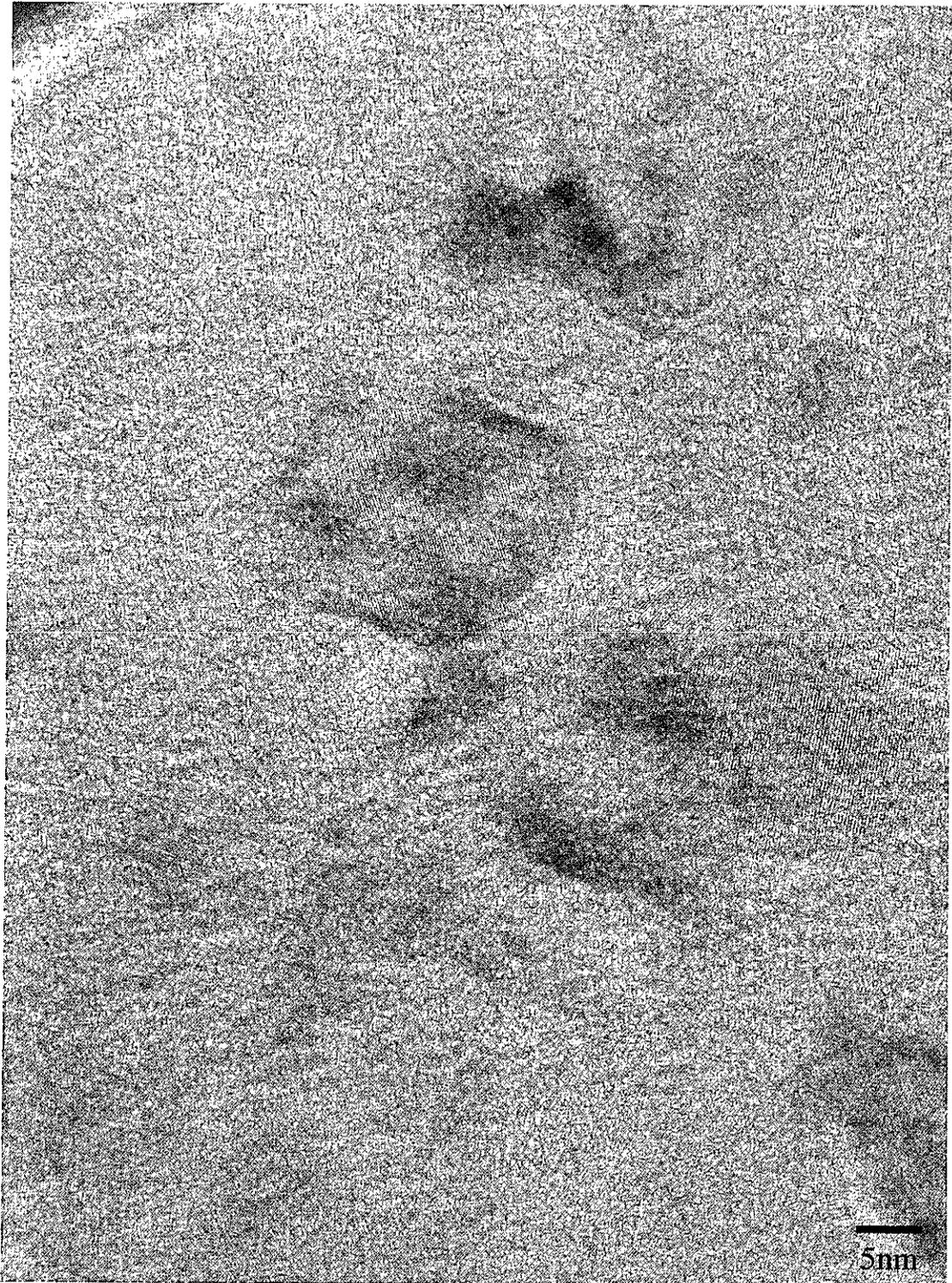


図3-18 試料5-2の高分解能写真

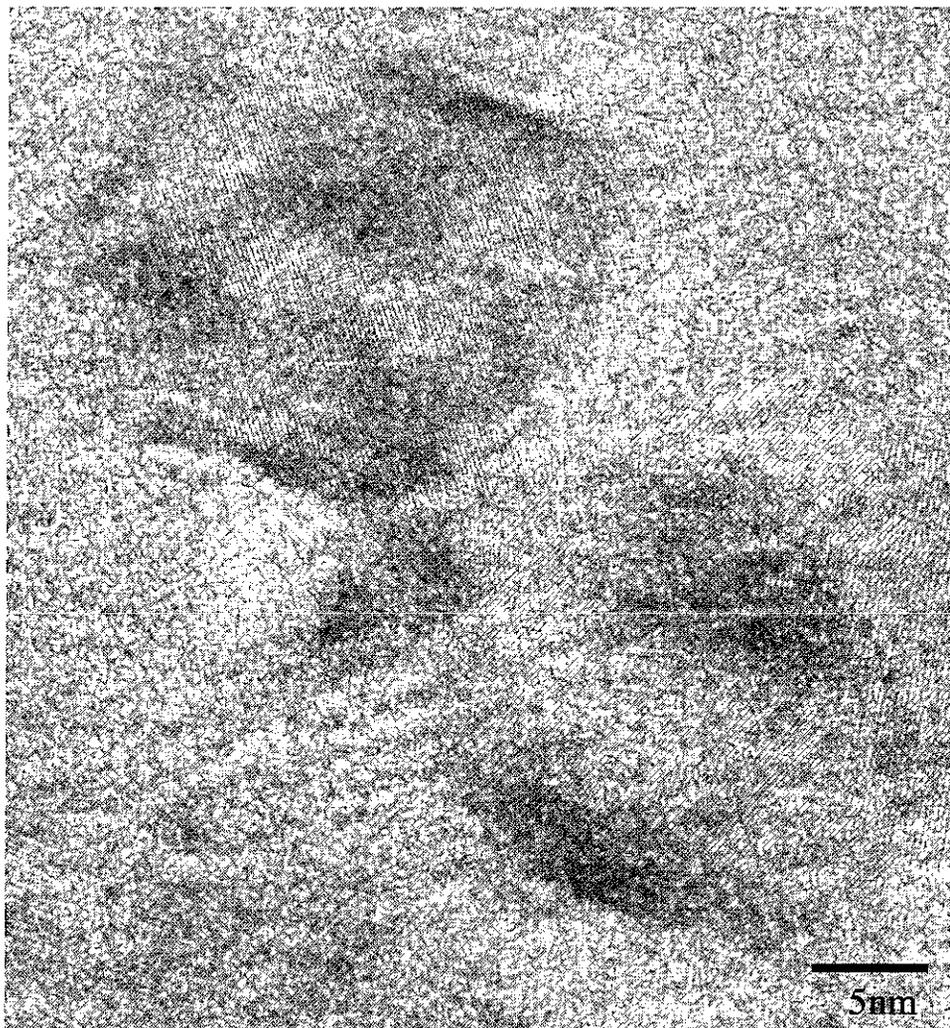


図3-19 試料5-2の高分解能写真

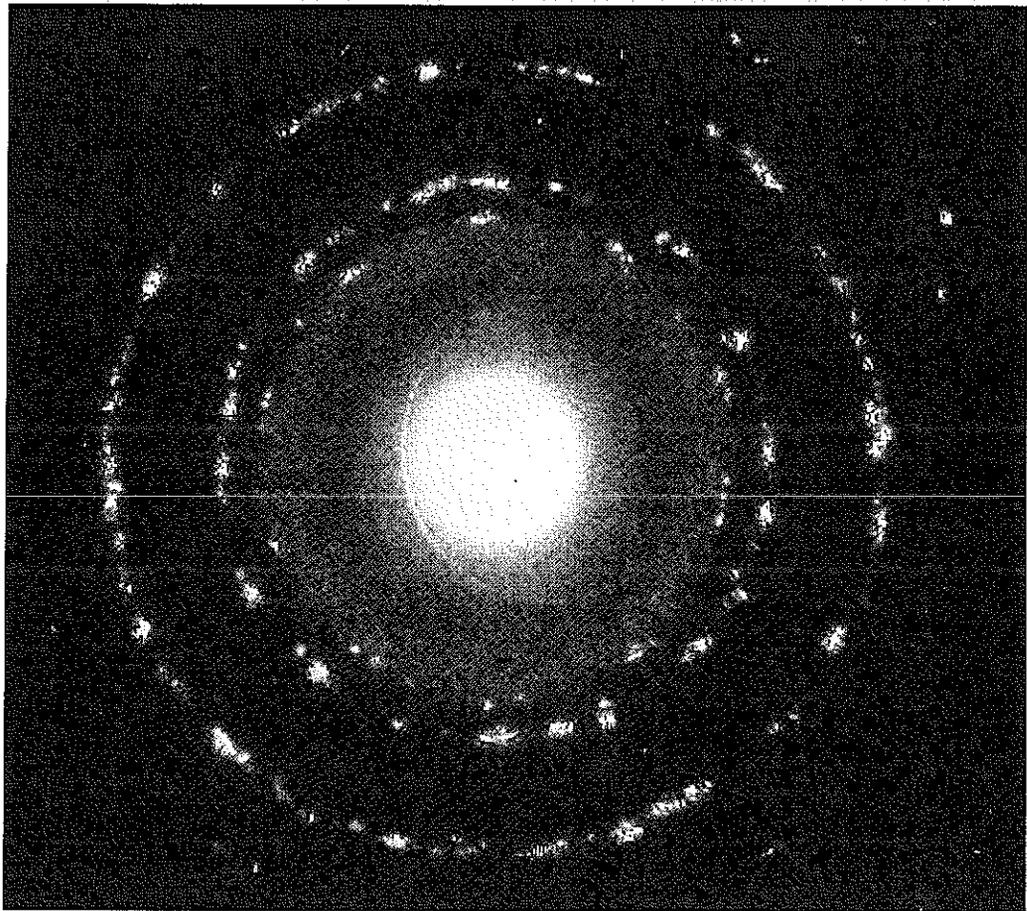


図3-20 試料5-2の高分解能写真(Diffraction)

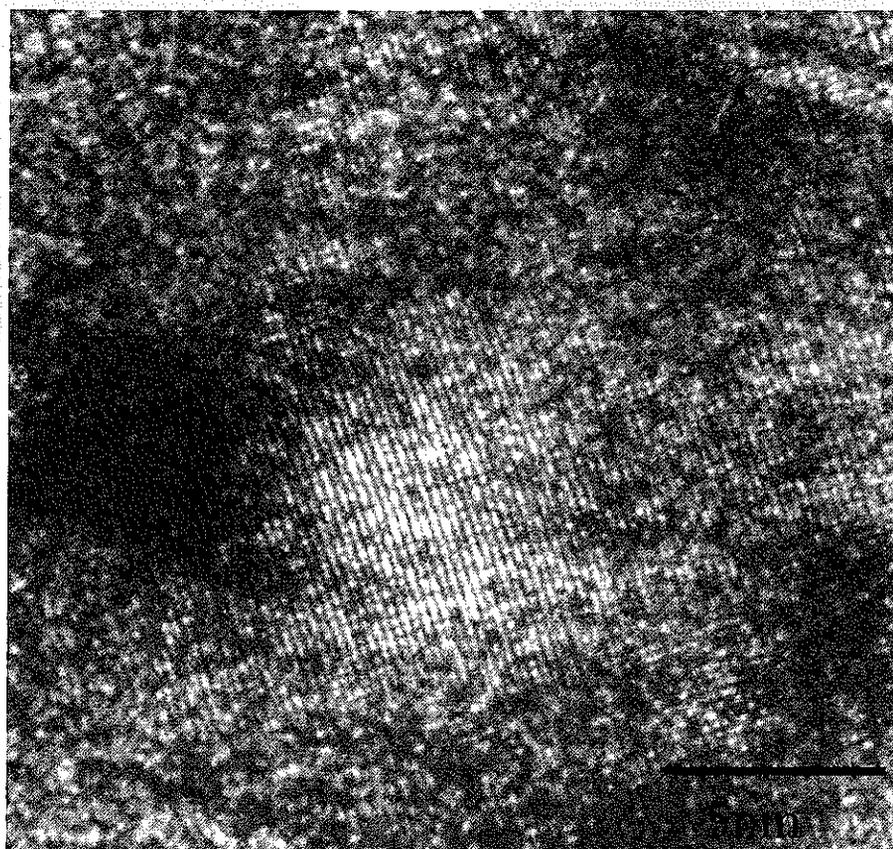
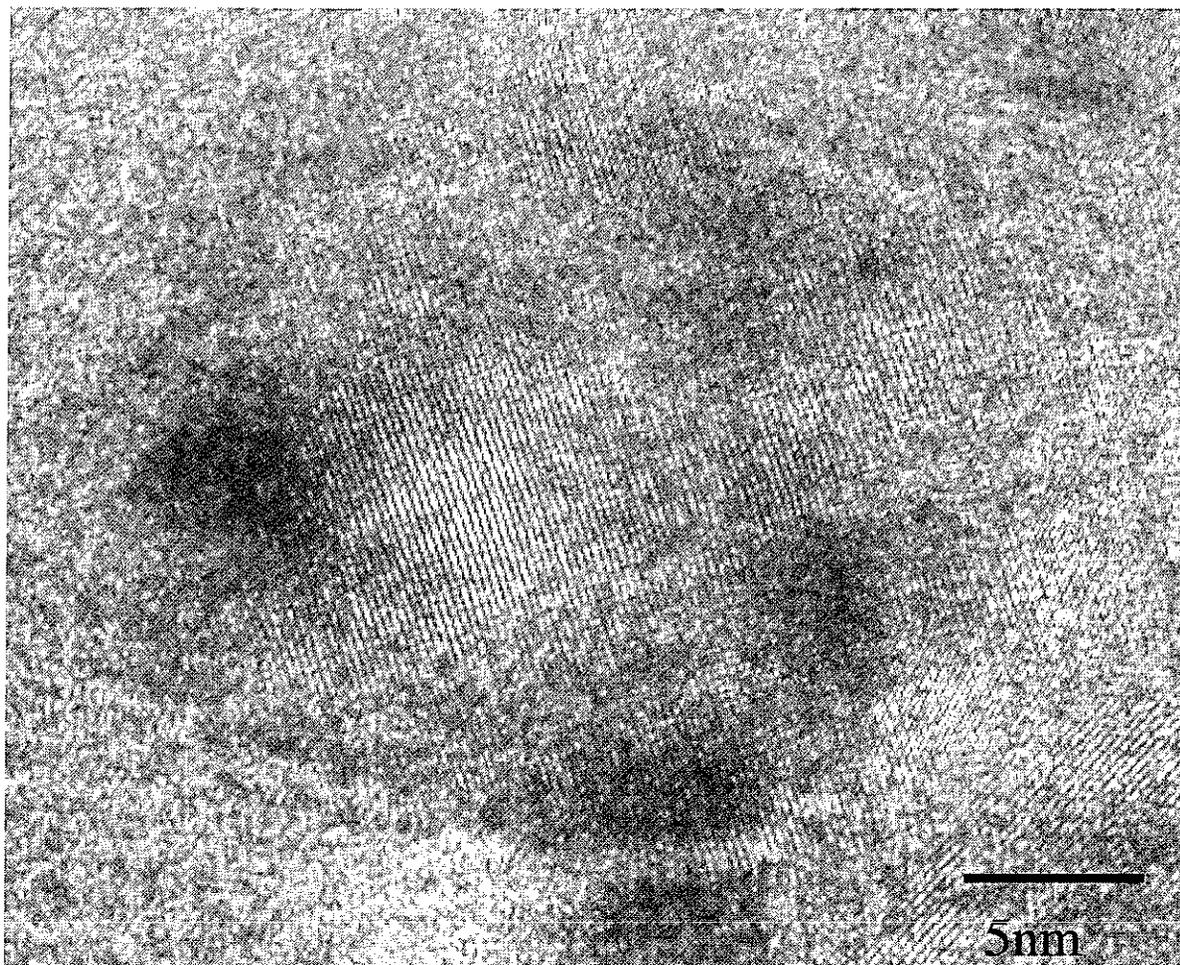


図3-21 試料5-2の高分解能写真

## 試料マクロ写真

貼り合わせ試料を光学顕微鏡でマクロ的に観察した。照射によるダメージピークの位置に光を透過するラインが確認できるものもあった。

試料は昨年度に貼りあわせで作られた試料で

B4C 3-1 照射量 $3.54 \times 10^{15}$  (ion/cm<sup>2</sup>)、照射温度472°C:炭素還元

B4C 3-2 照射量 $3.54 \times 10^{15}$  (ion/cm<sup>2</sup>)、照射温度479°C:Mg還元

B4C 3-4 照射量 $0.43 \times 10^{15}$  (ion/cm<sup>2</sup>)、照射温度444°C:炭素還元

B4C 5-2 照射量 $11.3 \times 10^{15}$  (ion/cm<sup>2</sup>)、照射温度760°C:炭素還元

いずれもエネルギー15MeVでのHeイオン照射



図3-22 3-1試料マクロ観察

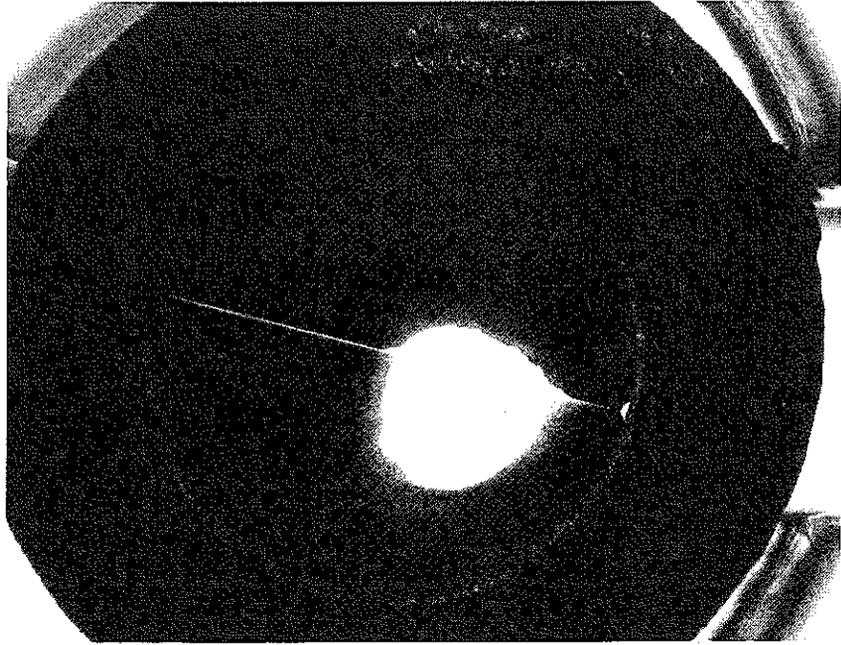


図3-23 3-2試料マクロ観察

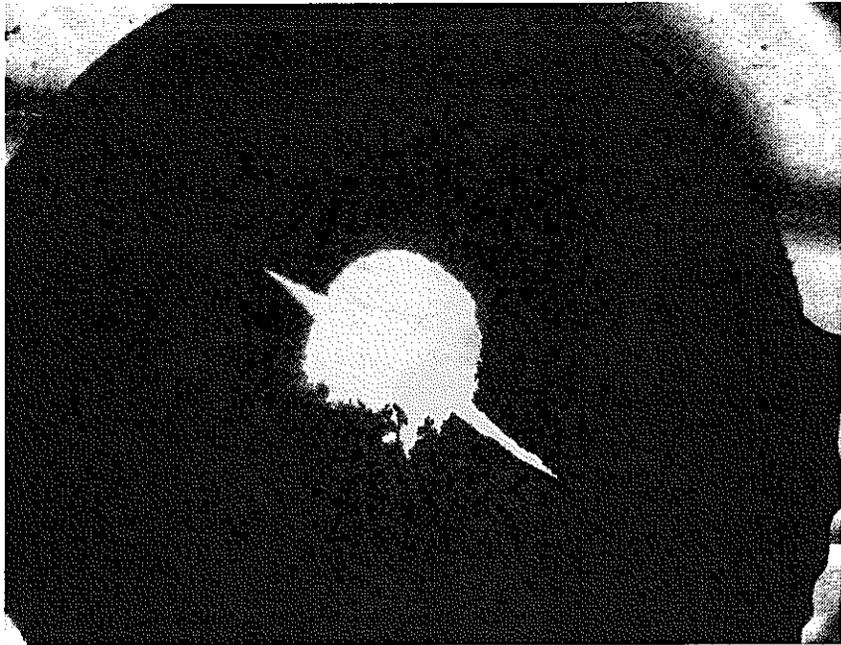


図3-24 3-4試料マクロ観察

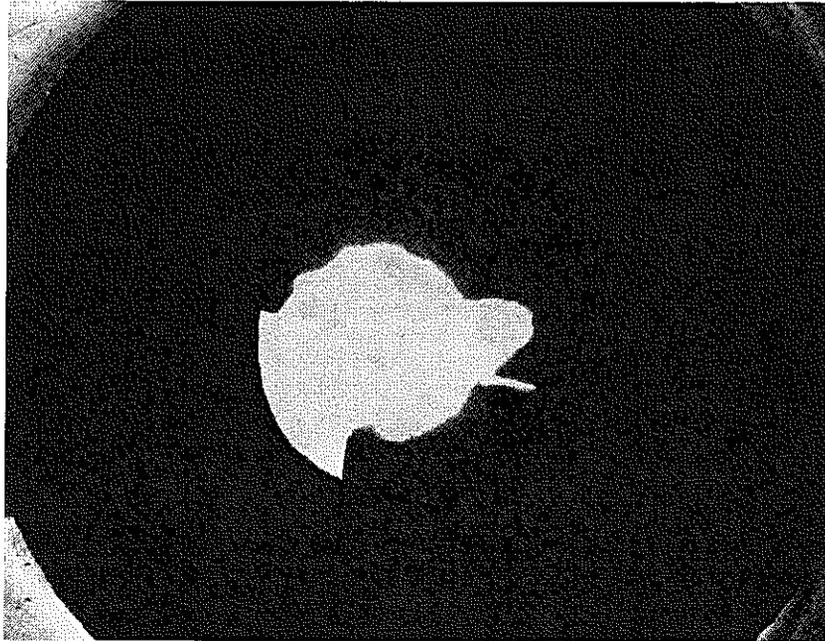
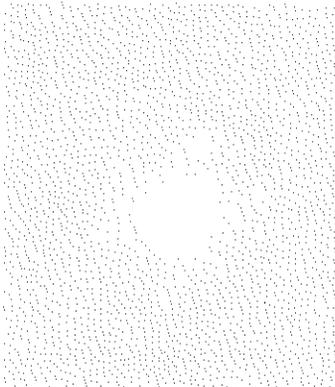


図3-25 5-2試料マクロ観察



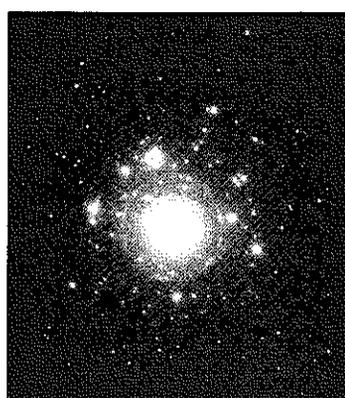
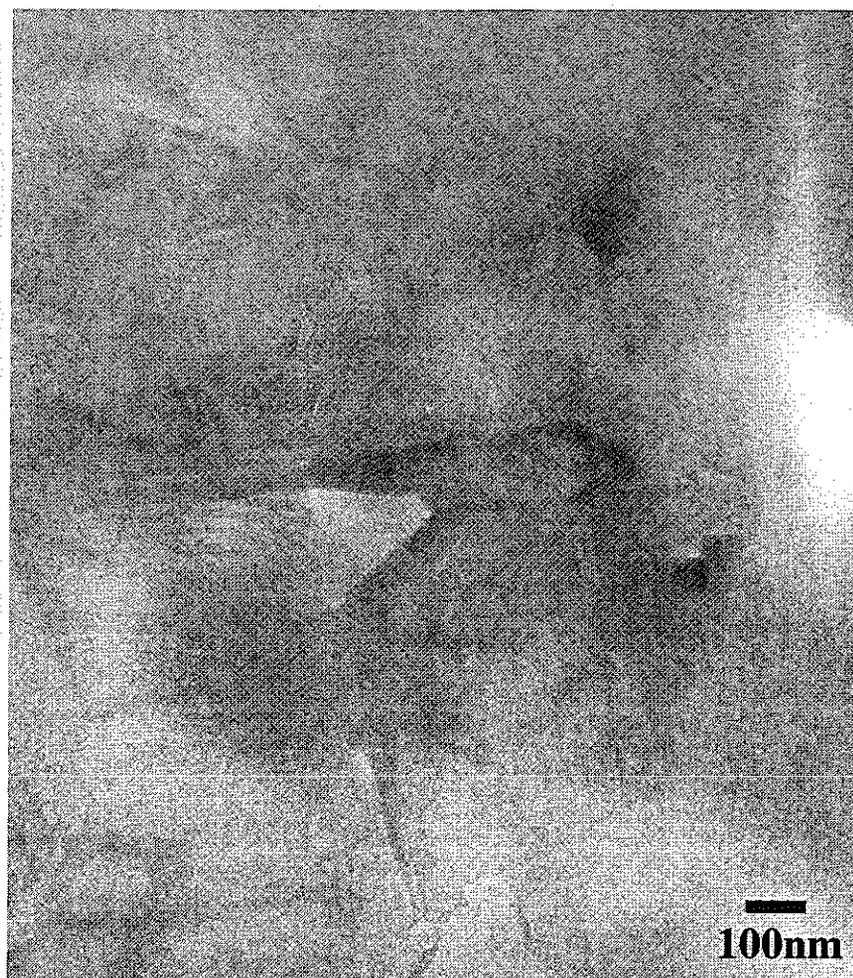


図3-26  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察

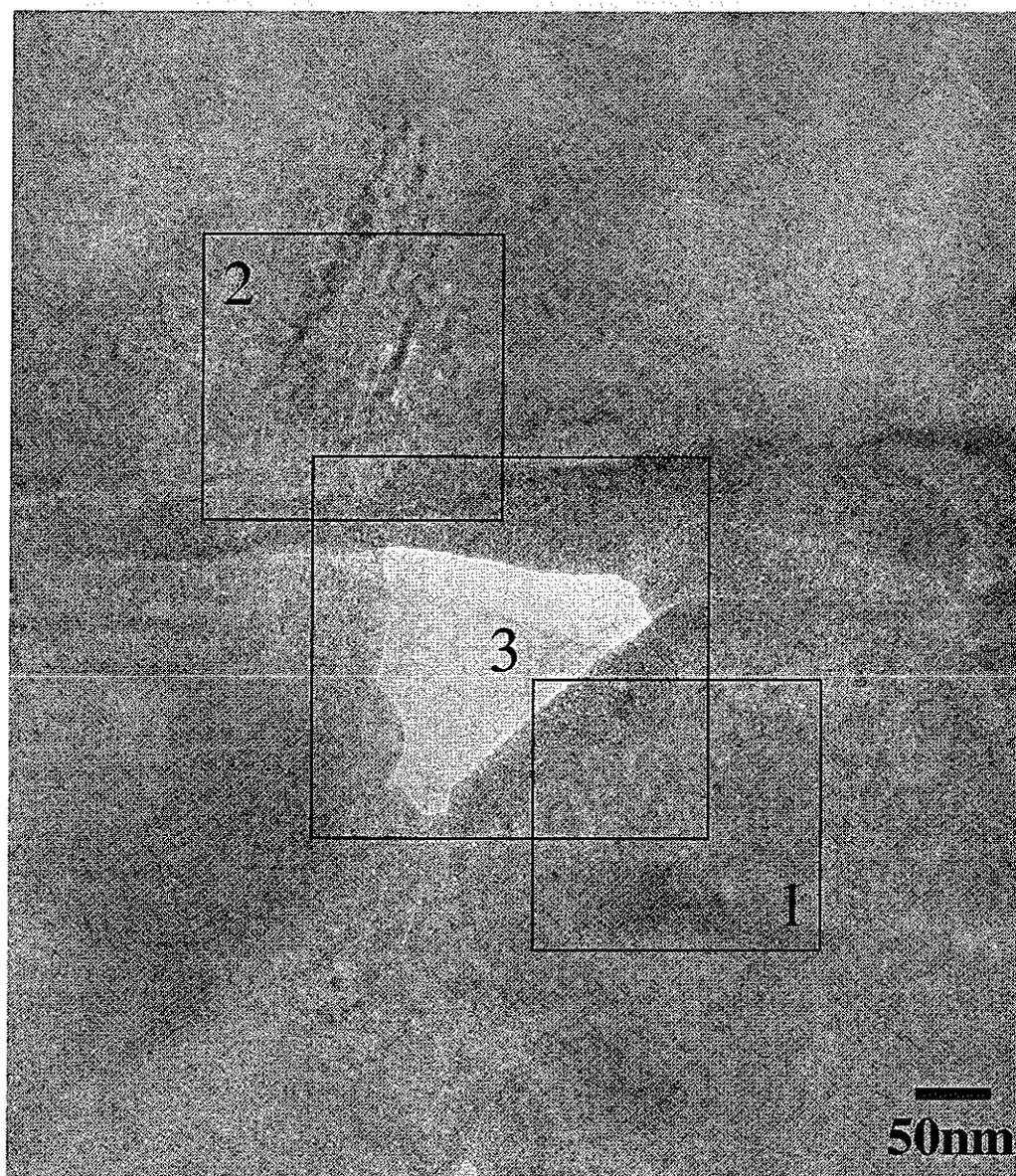


図3-27  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察



← 領域2付近

領域1付近 →



図3-28  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

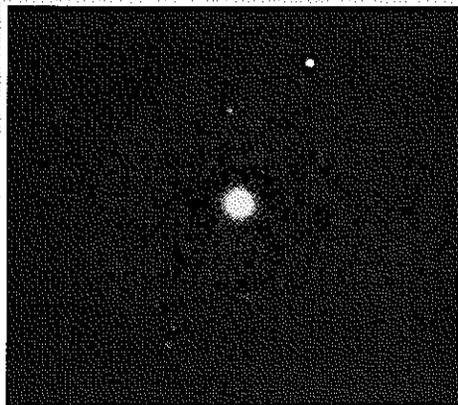
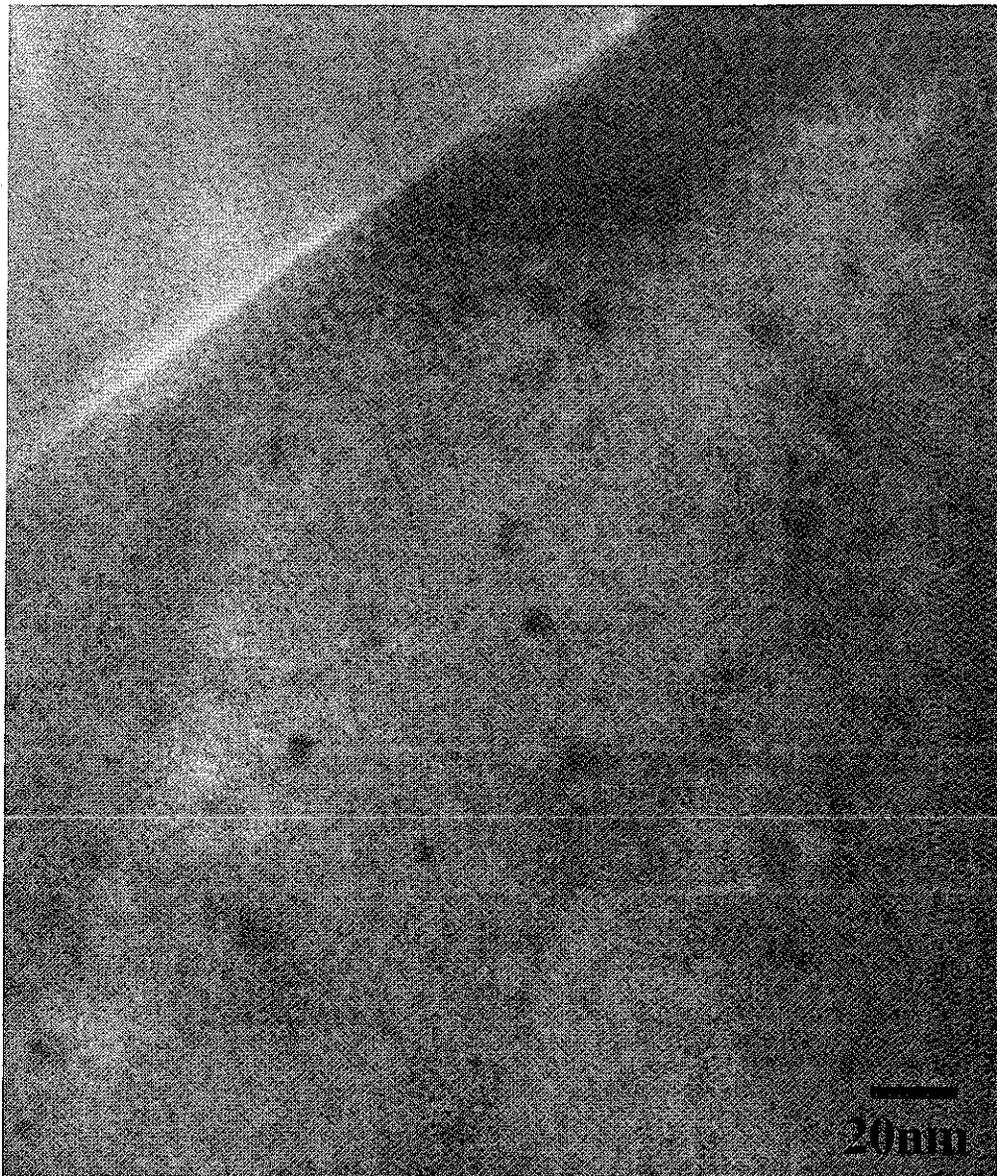


図3-29  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察(領域1)



図3-30  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察(領域1)

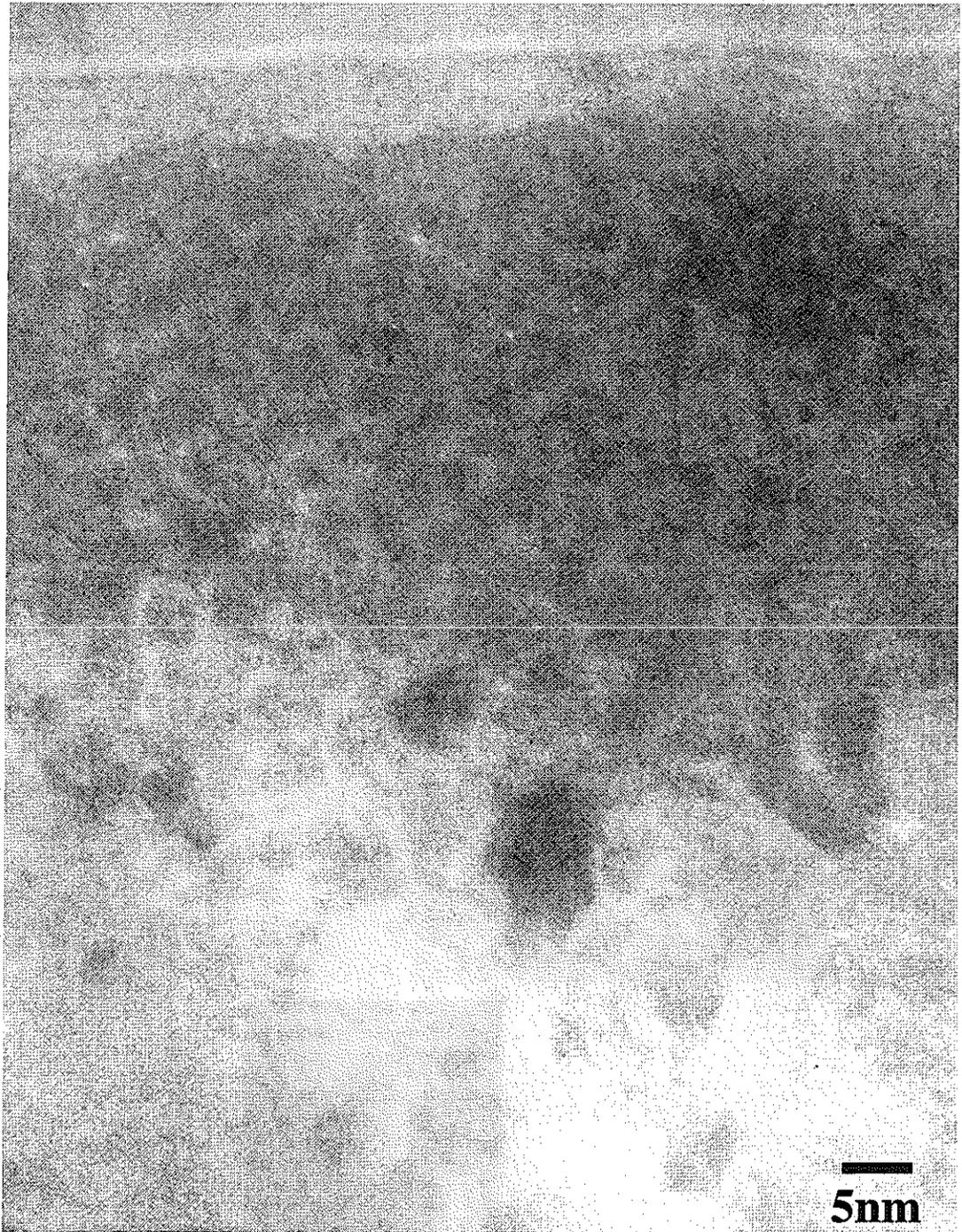


図3-31  $1 \times 10^{13}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察(領域1)

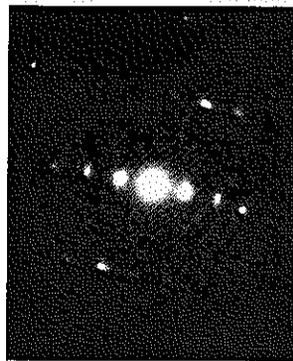
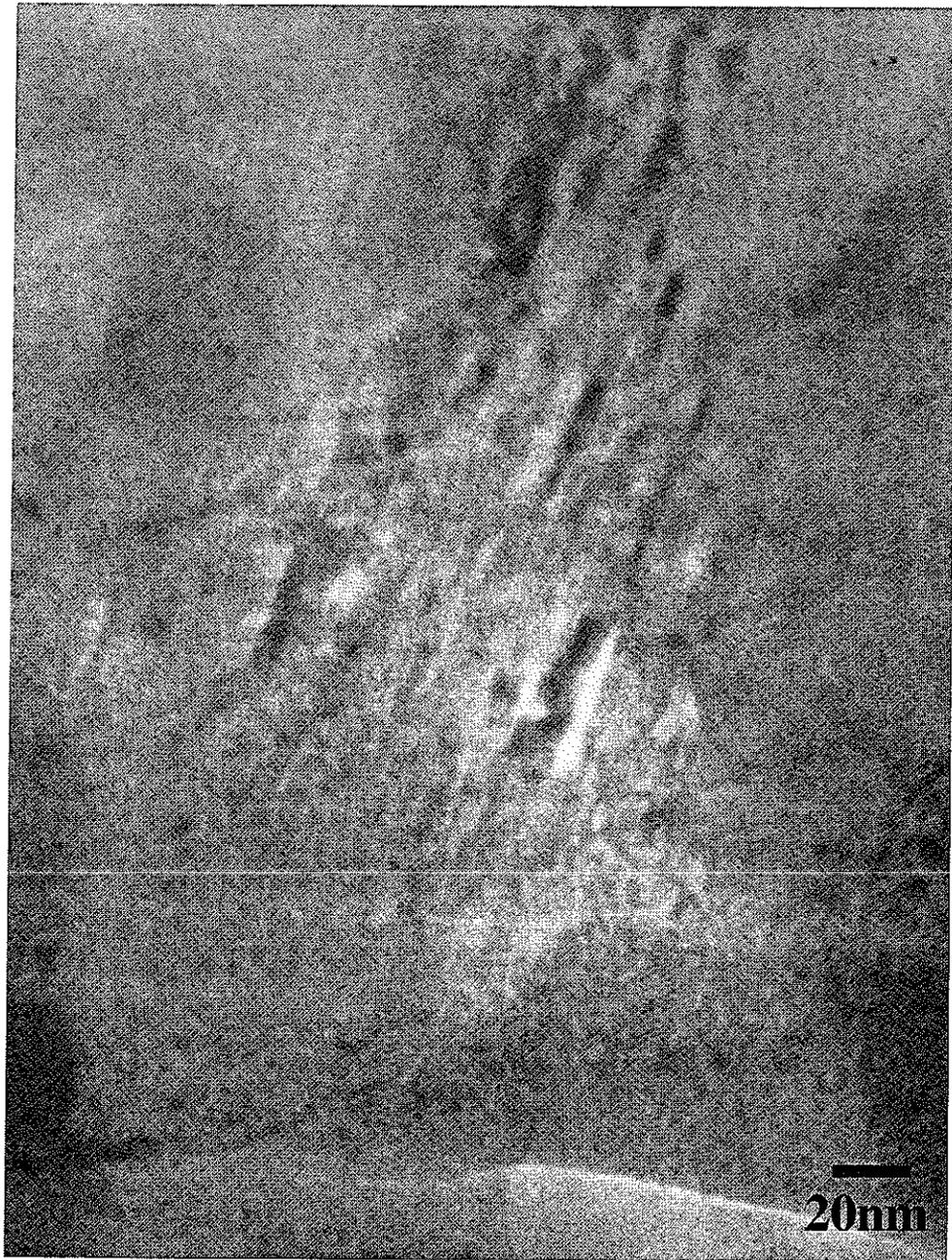


図3-32  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察(領域2)

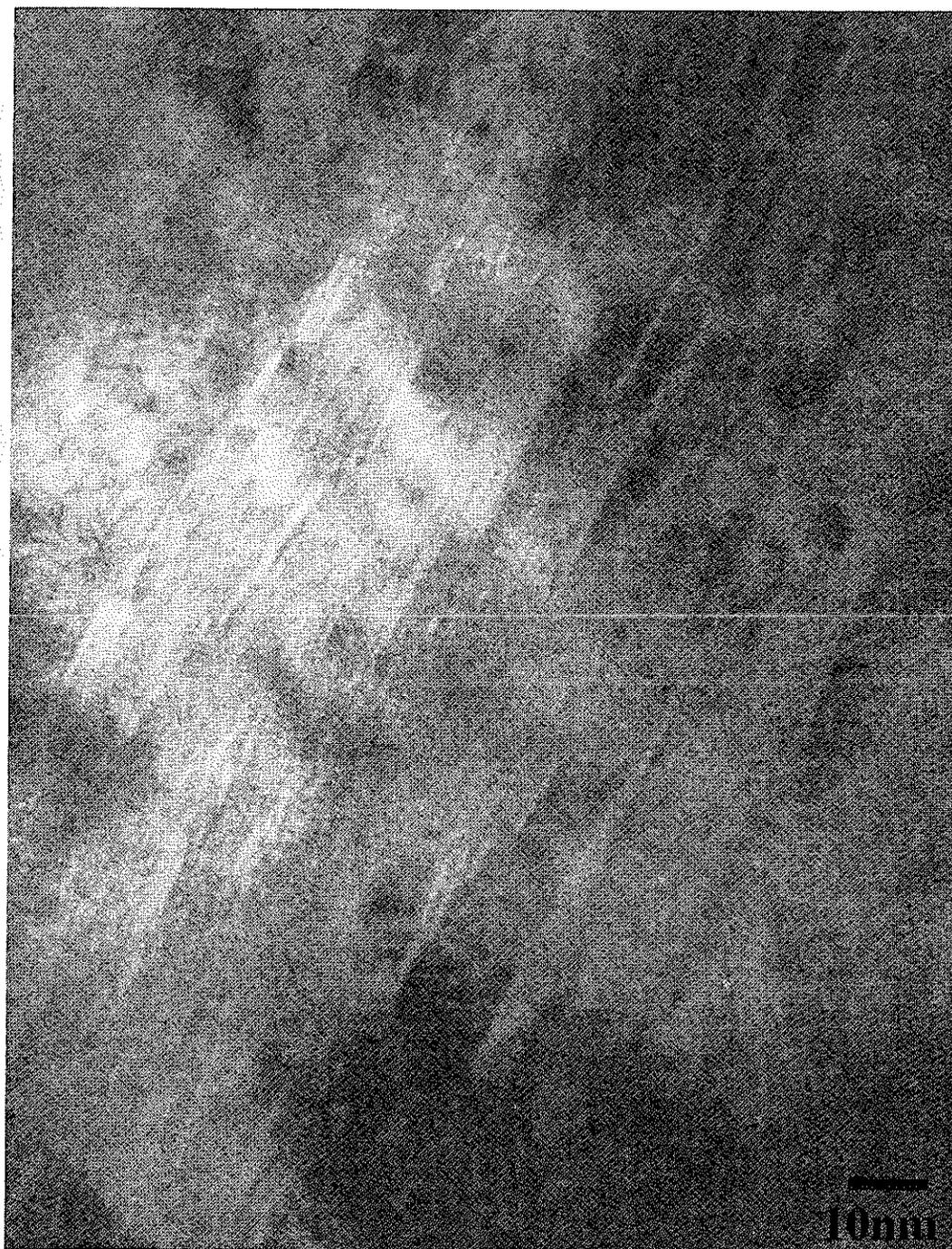


図3-33  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察(領域2)

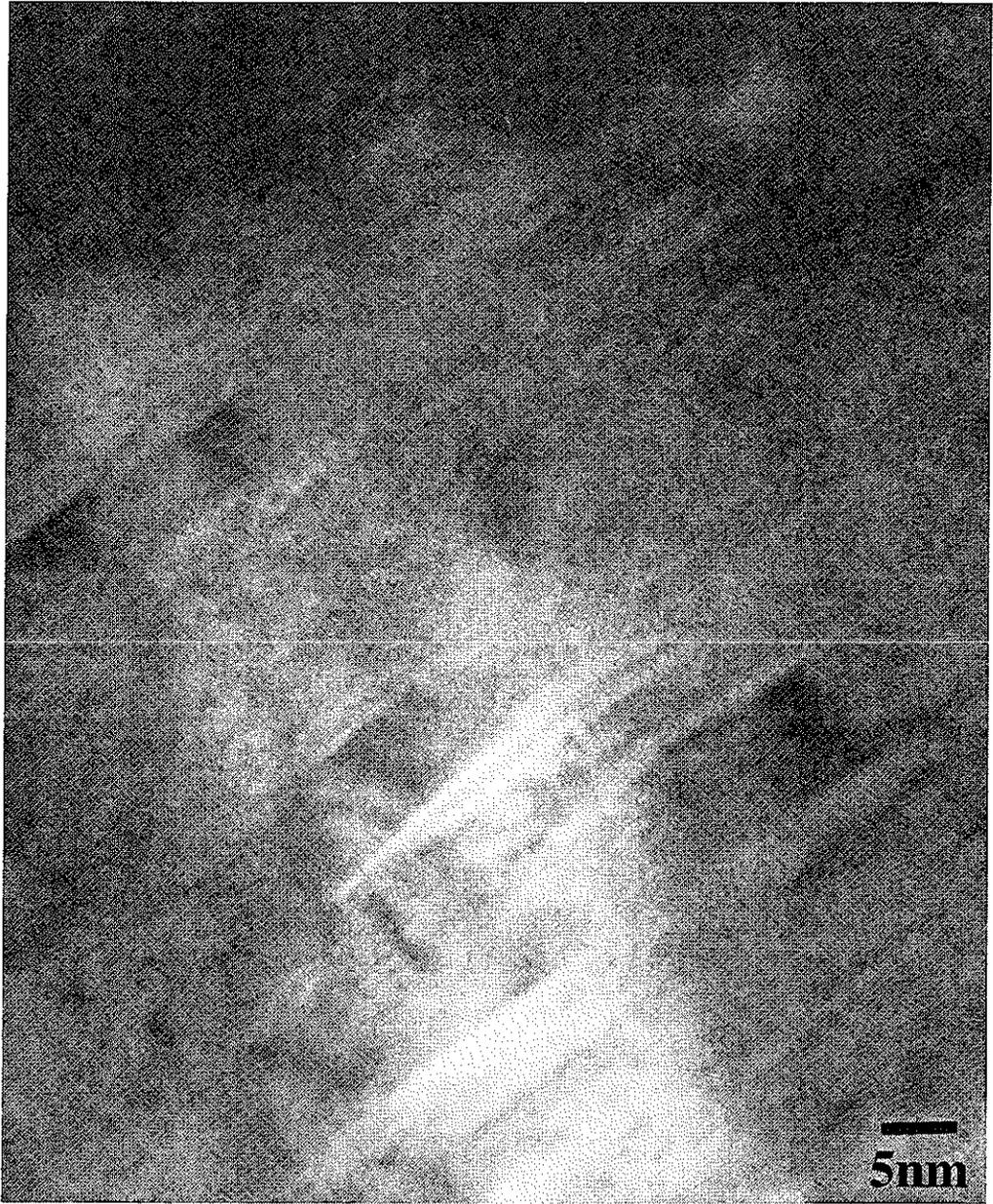


図3-34  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察(領域2)



図3-35  $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察(領域3)

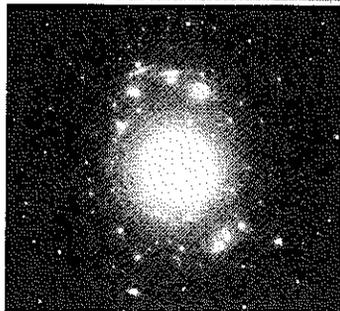


図3-36  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

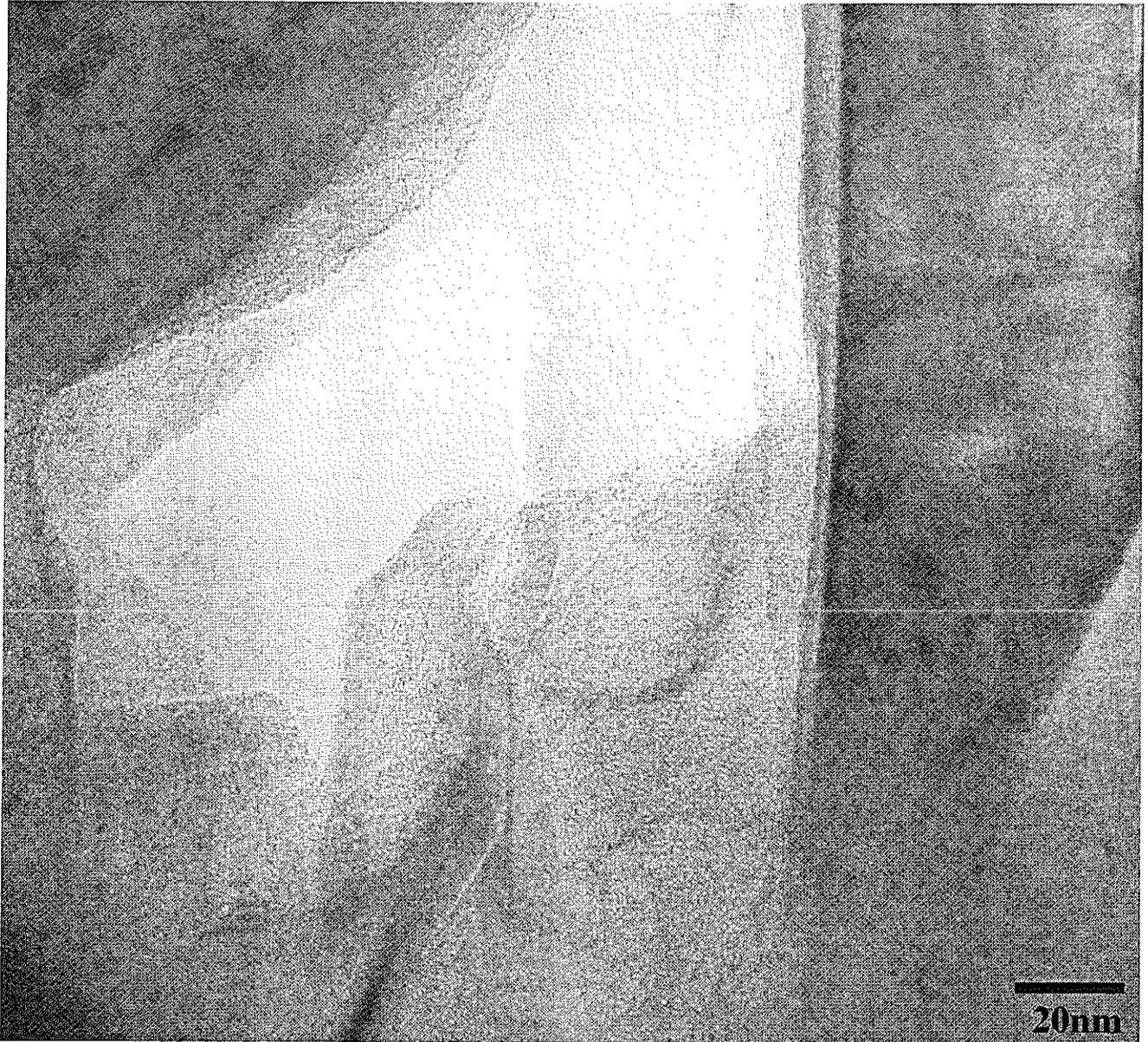


図3-37  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察



図3-38  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

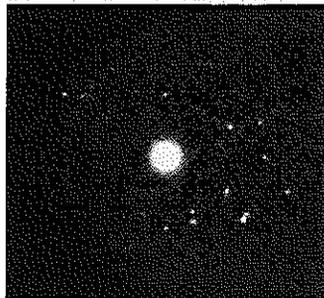


図3-39  $1 \times 10^{13}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

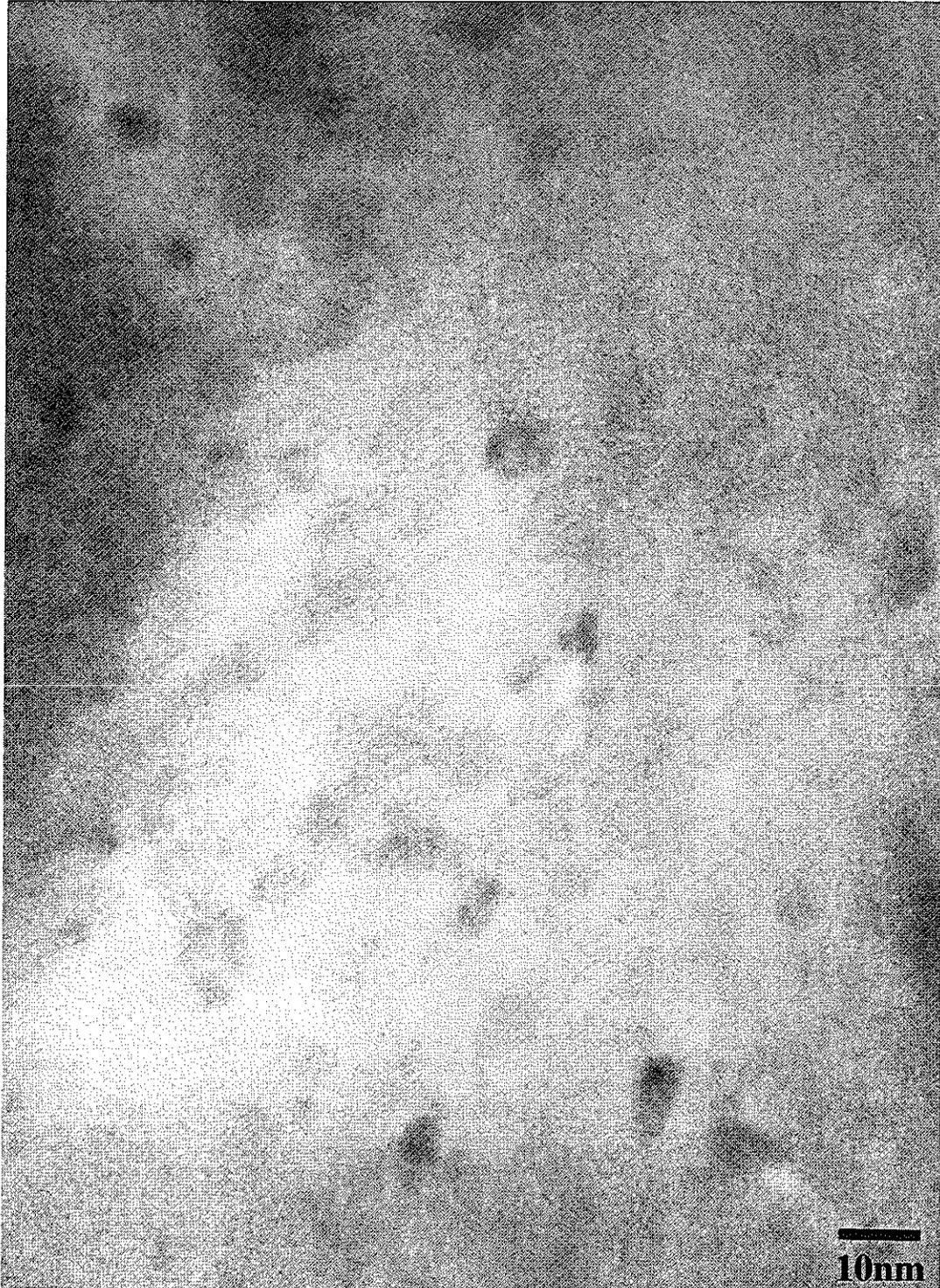


図3-40  $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

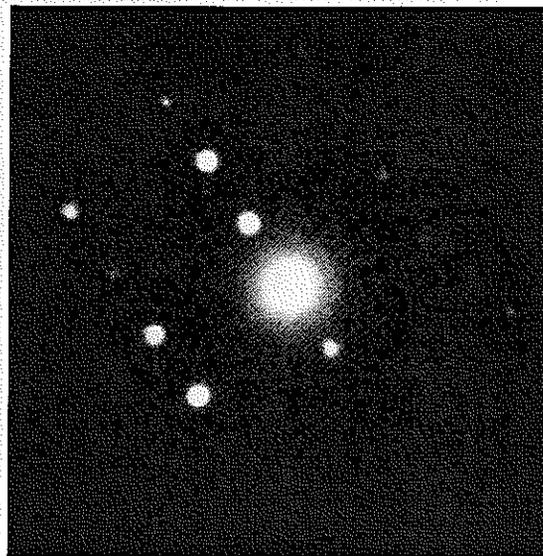
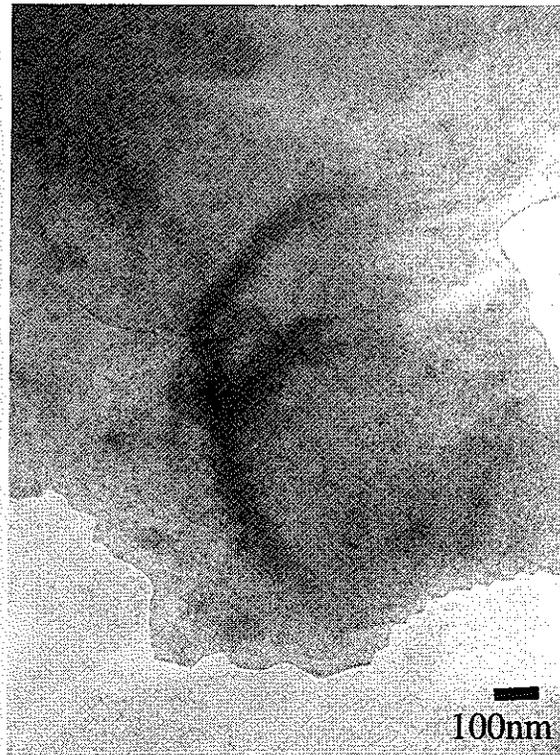


図3-41  $1 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察



図3-42  $1 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察



図3-43  $1 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察

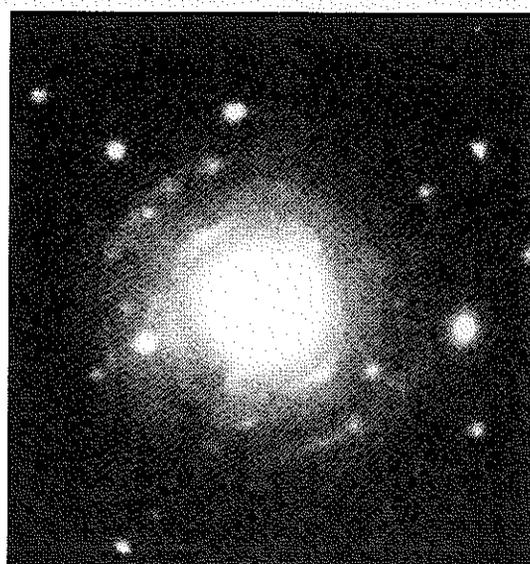


图3-44  $1 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料觀察



図3-45  $1 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

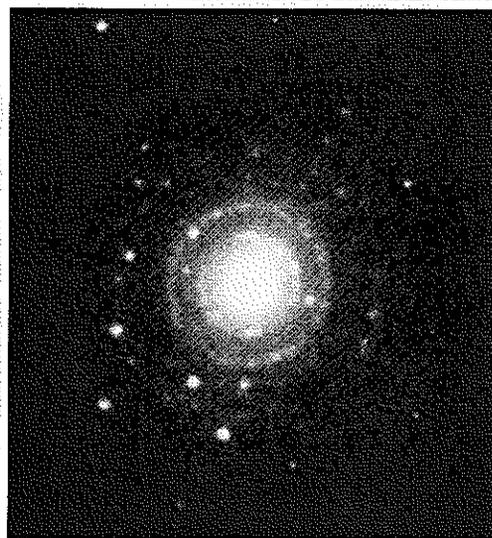


図3-46  $1 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

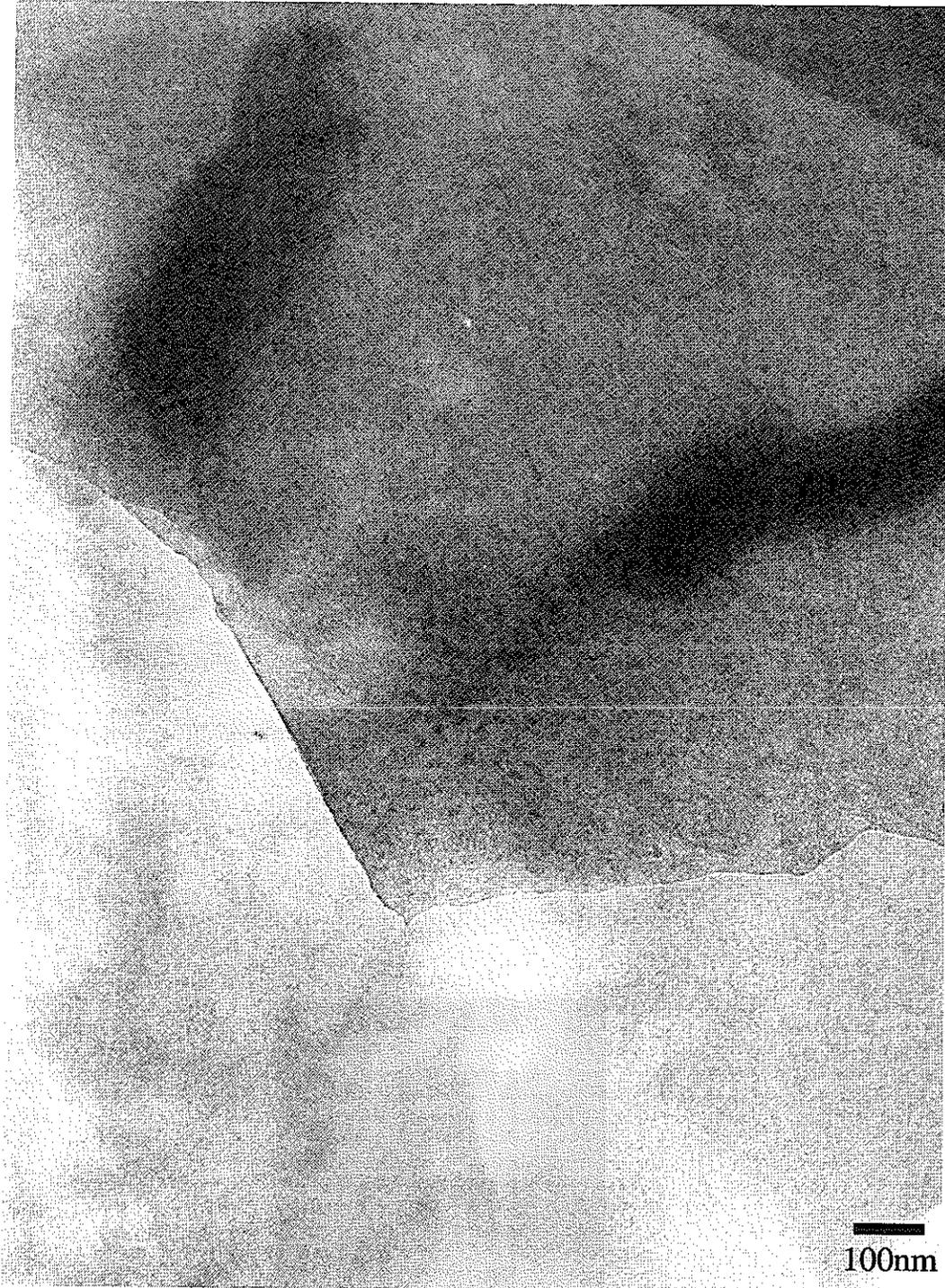


図3-47  $1 \times 10^{16} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察

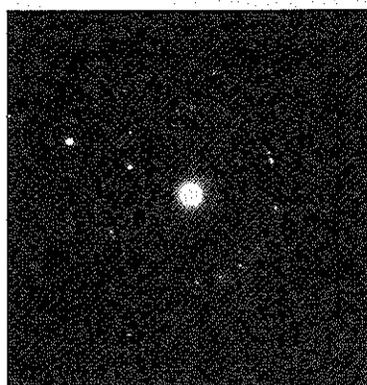
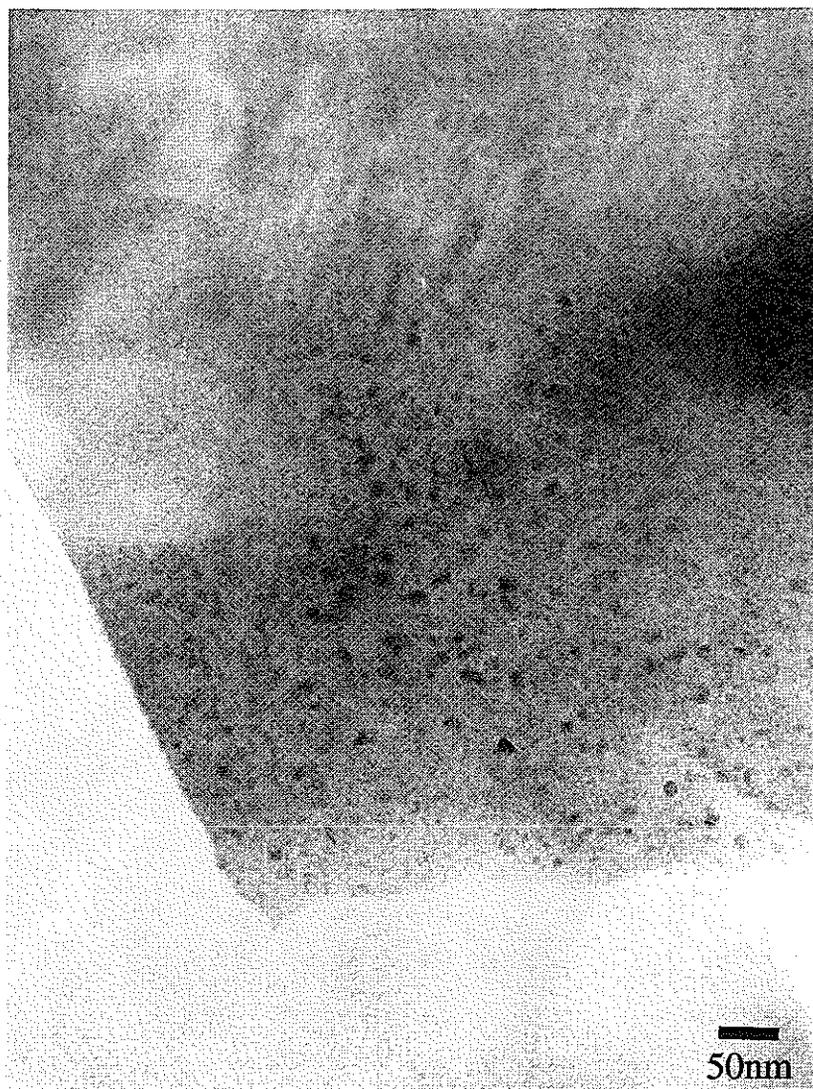


図3-48  $1 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察



図3-49  $1 \times 10^{16}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

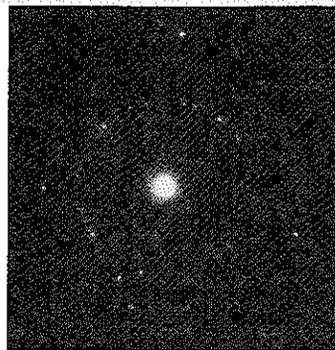
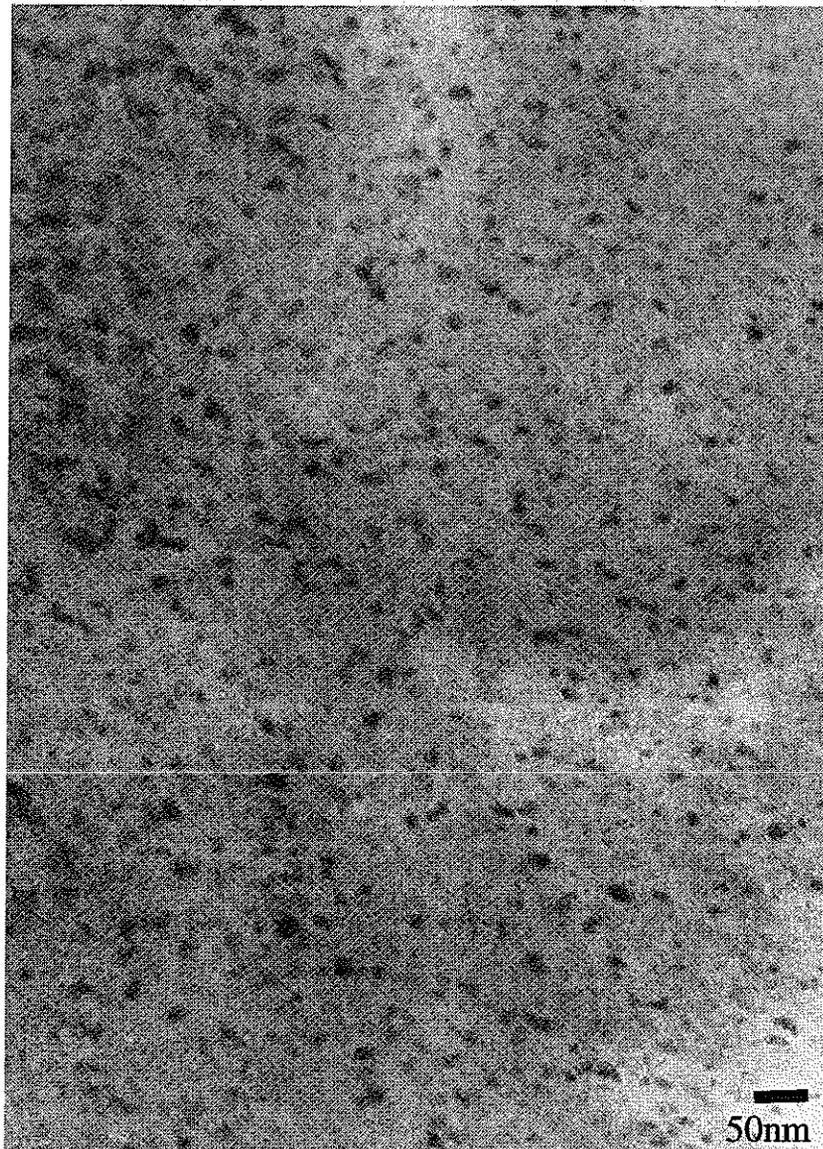


図3-50  $1 \times 10^{16}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察



図3-51  $1 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$ 照射試料観察

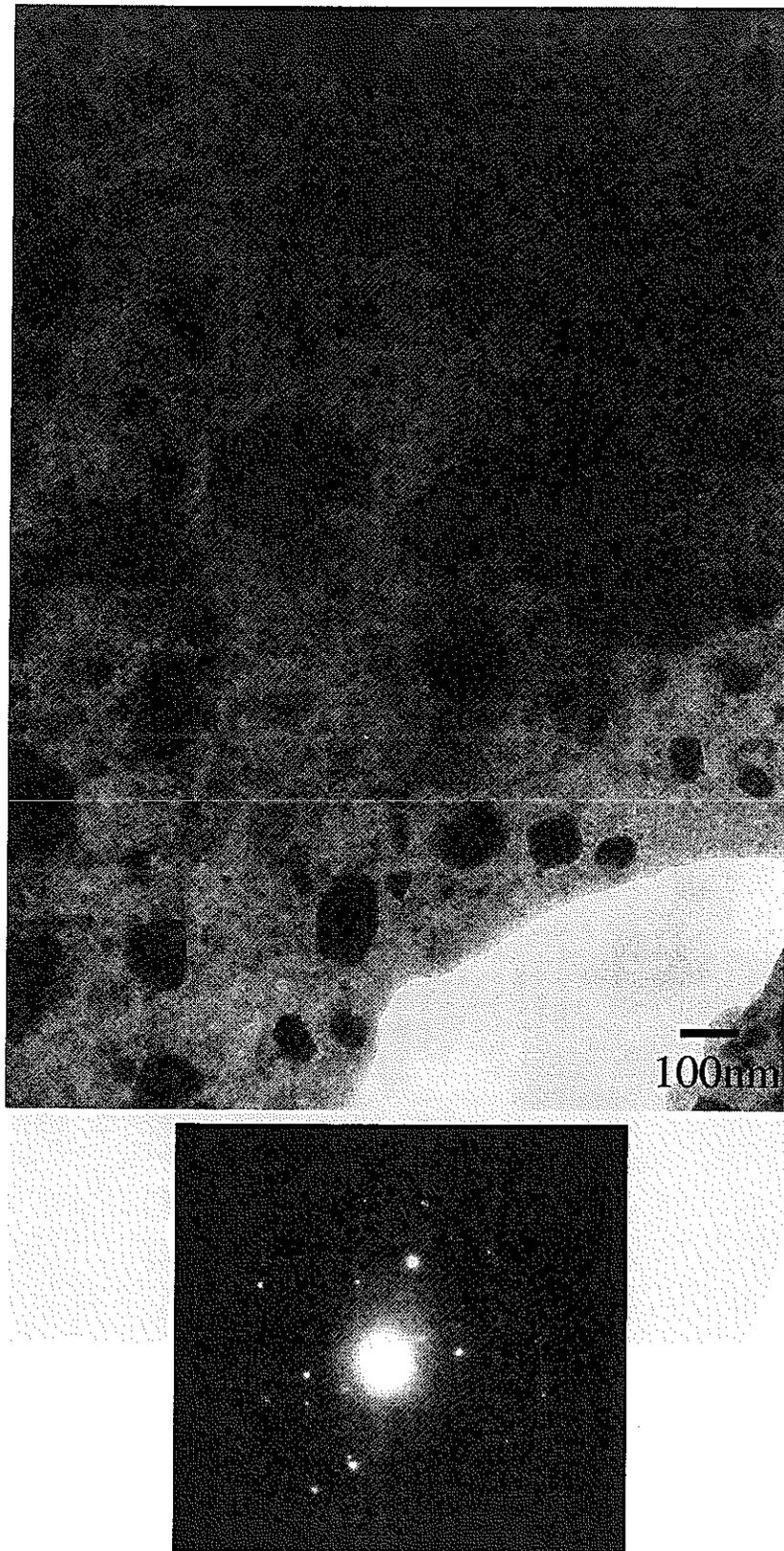


図3-52  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

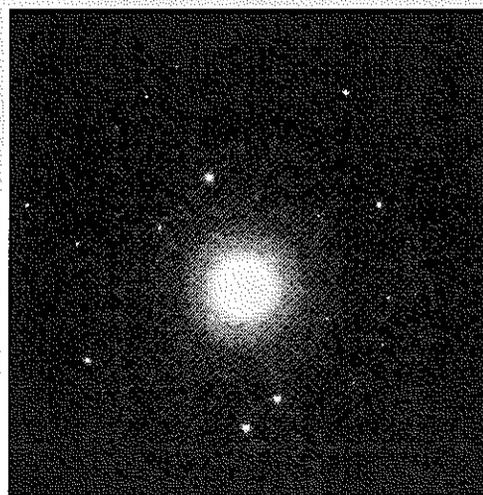
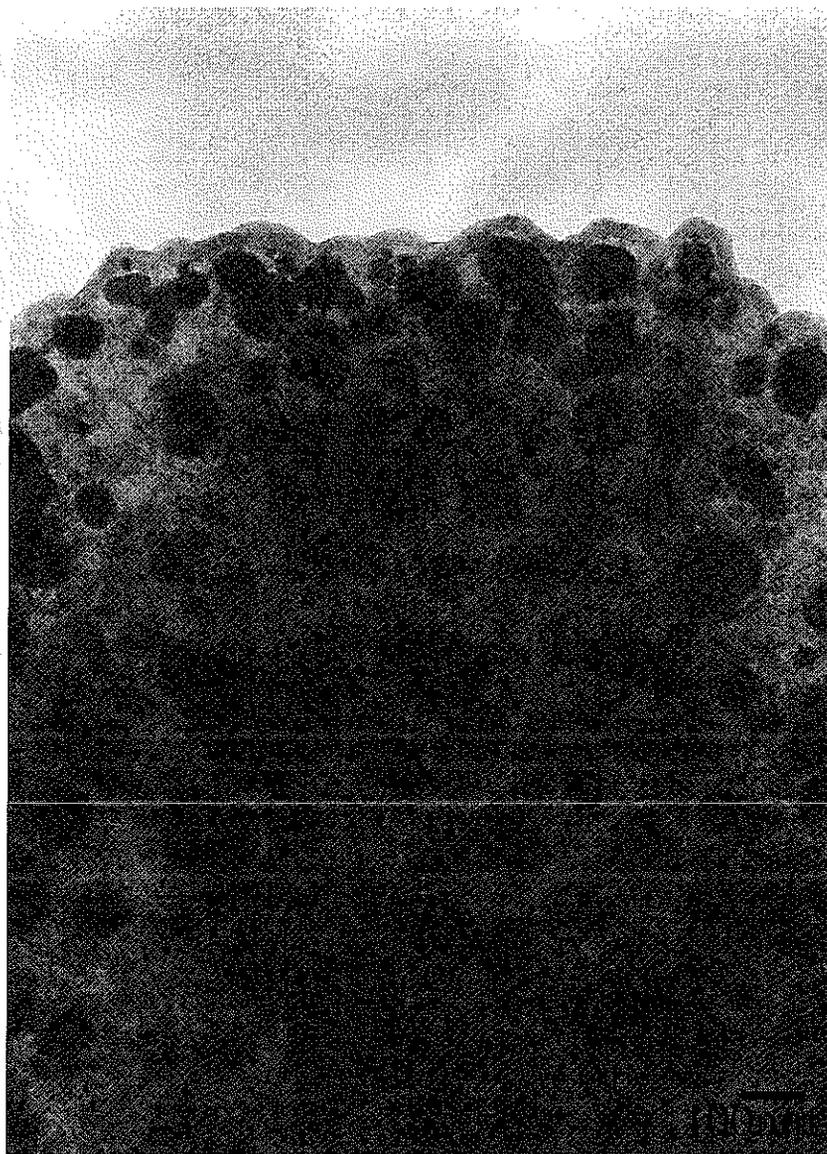


図3-53  $1 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

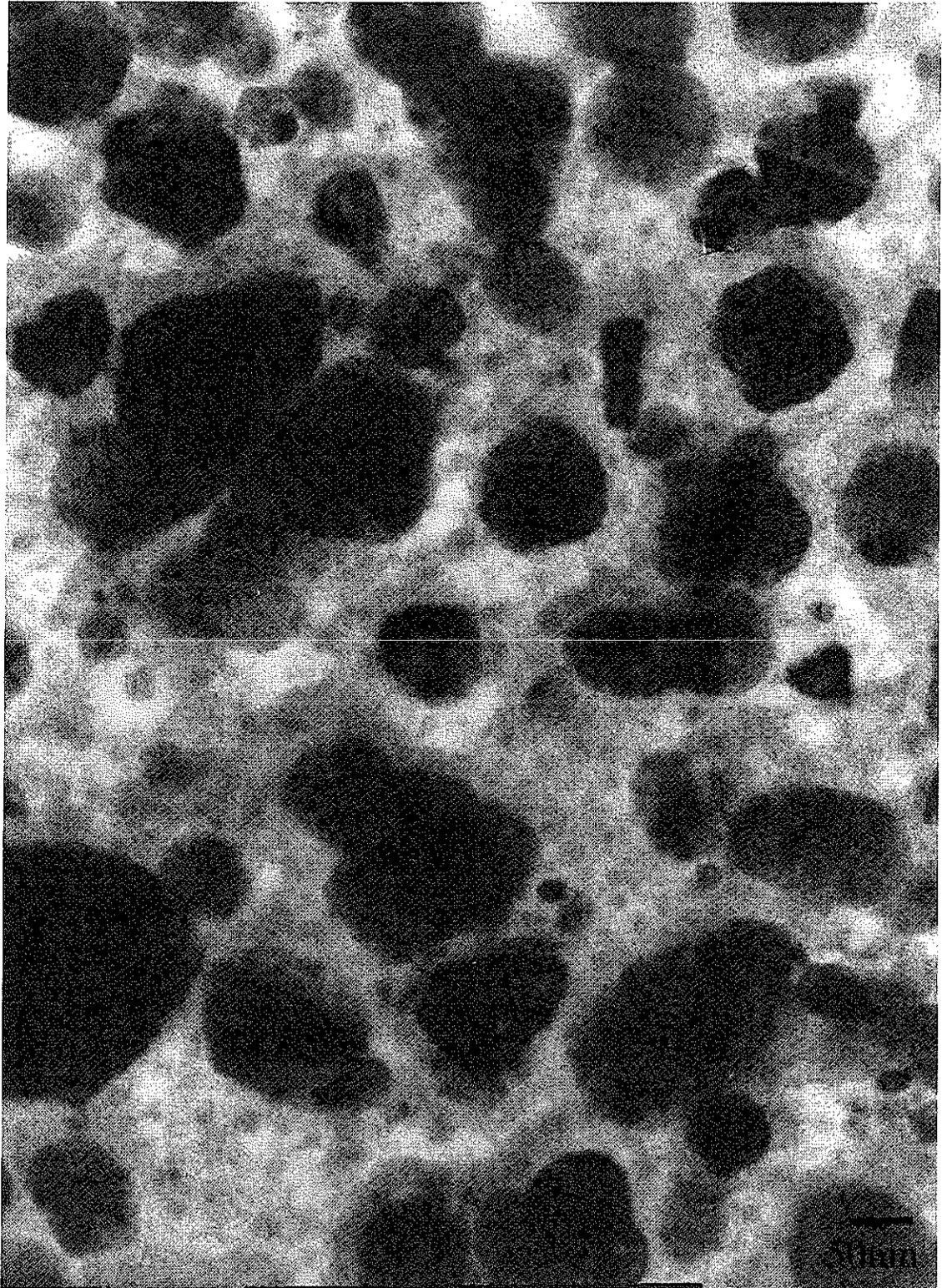


図3-54  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察



図3-55  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

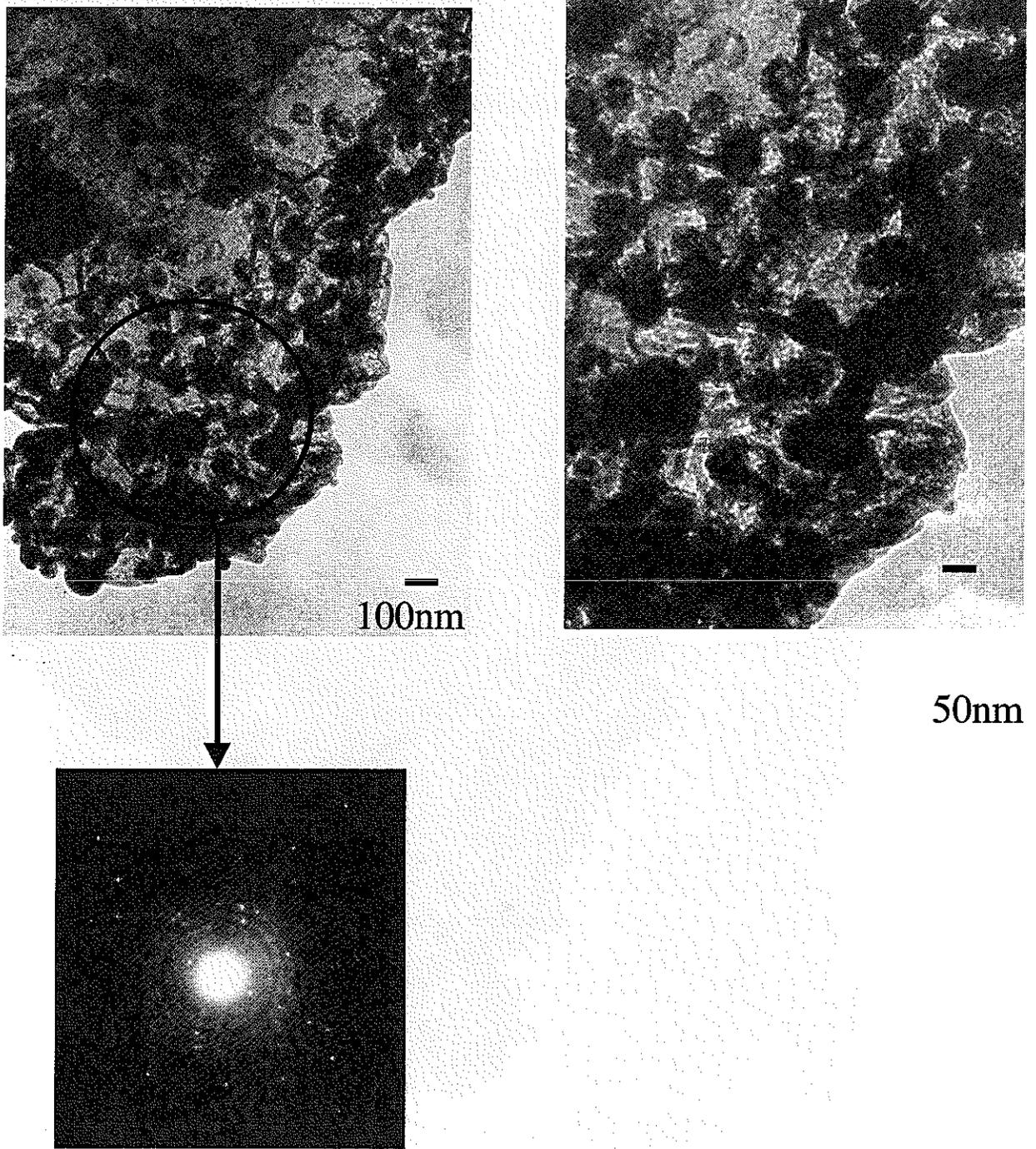


図3-56  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察

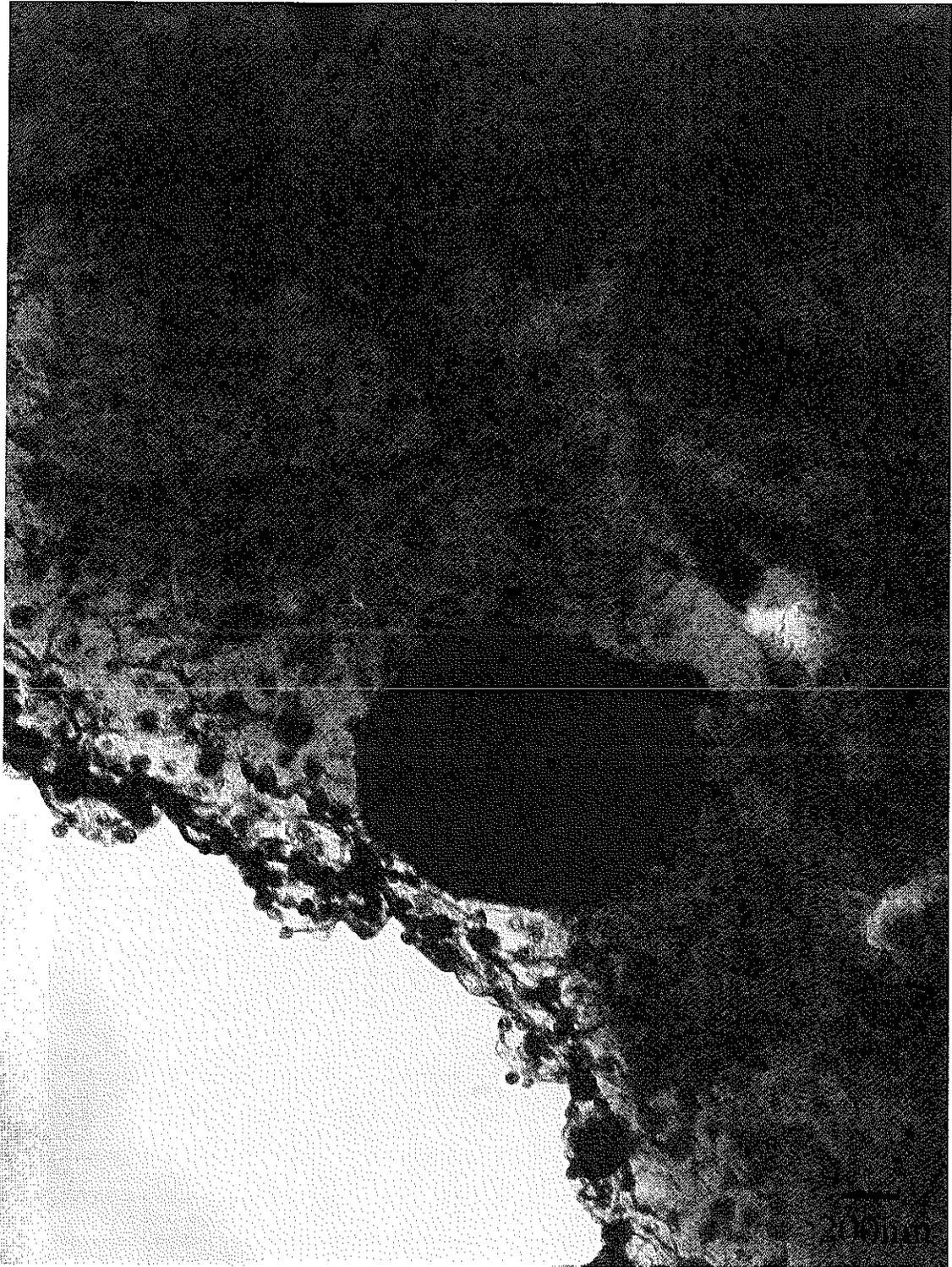


図3-57  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料観察



図3-58 室温結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

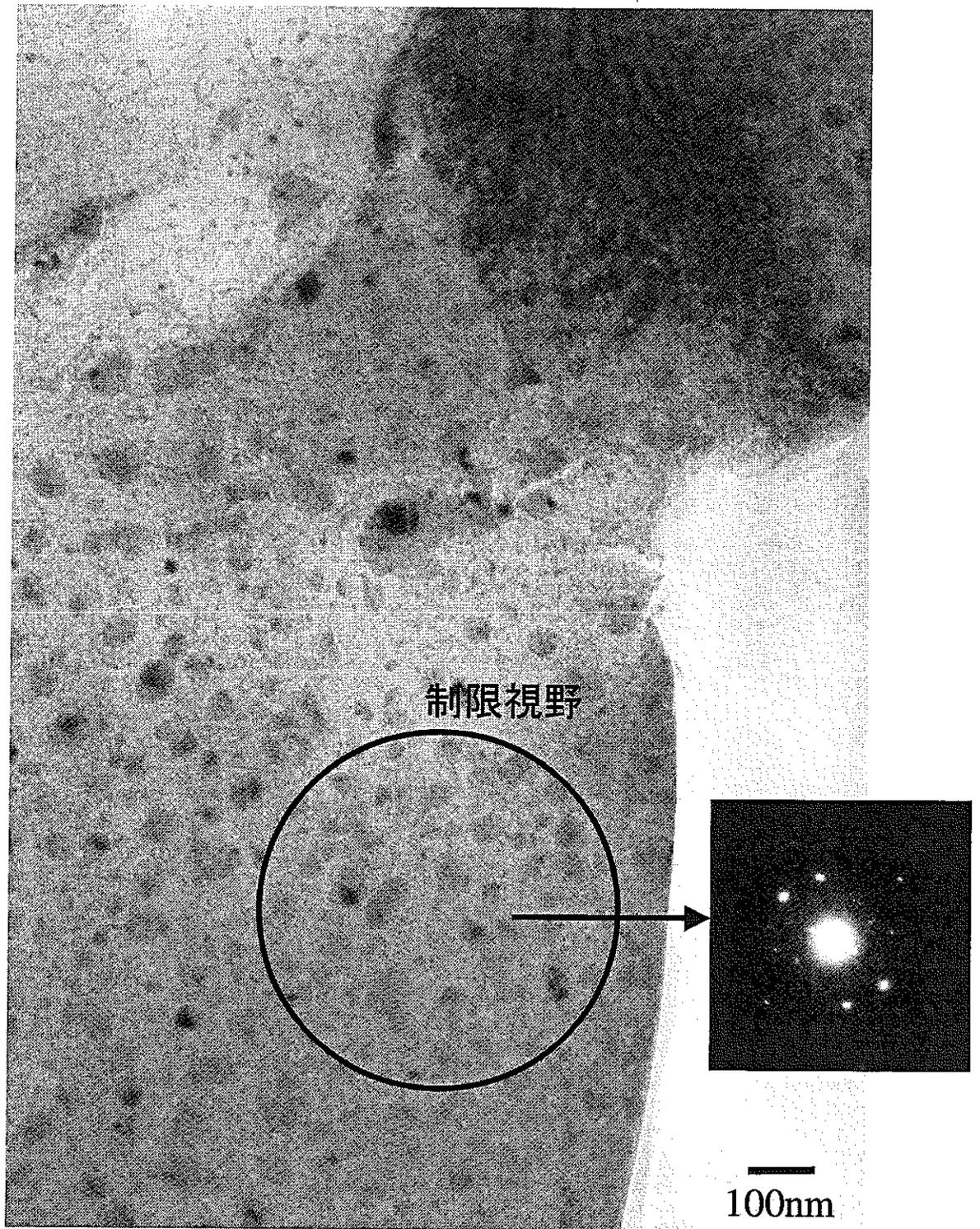


図3-59 室温結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

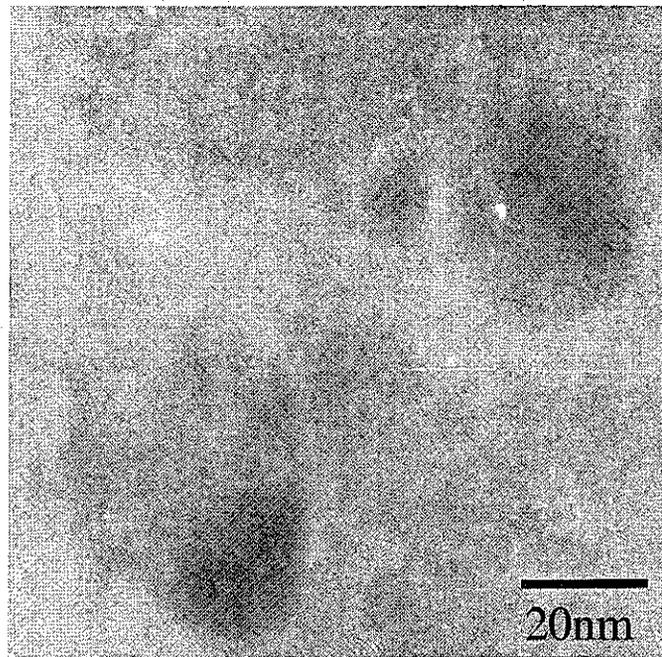
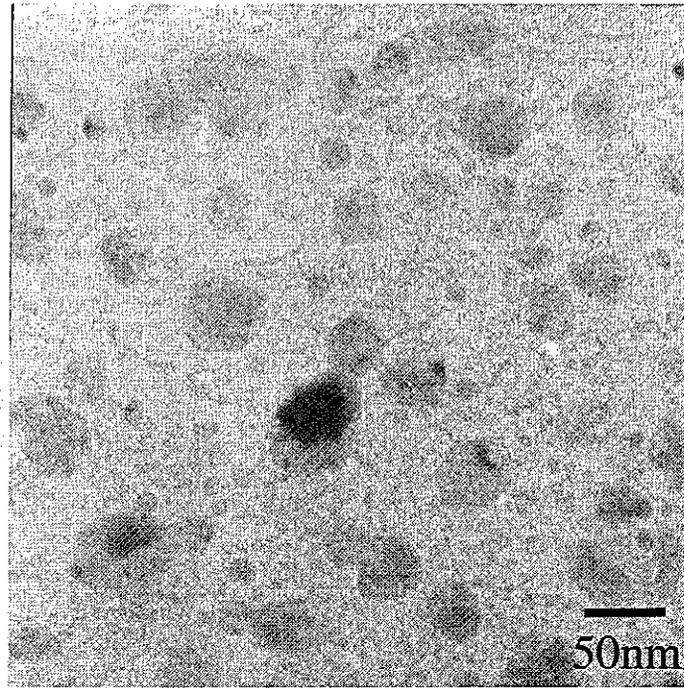


図3-60 室温結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

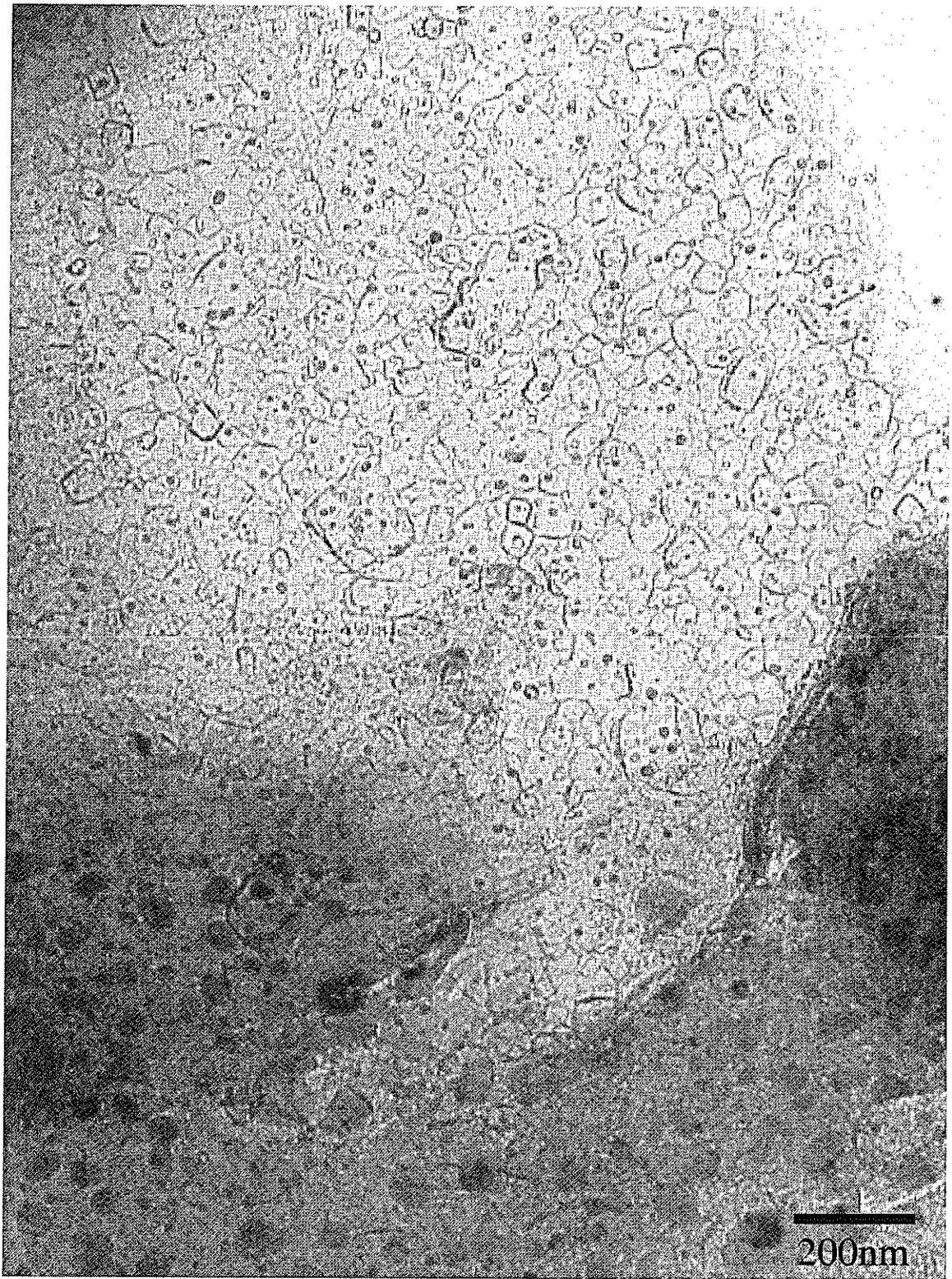


图3-61 室温結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

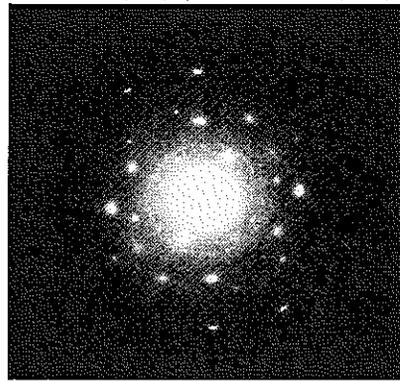
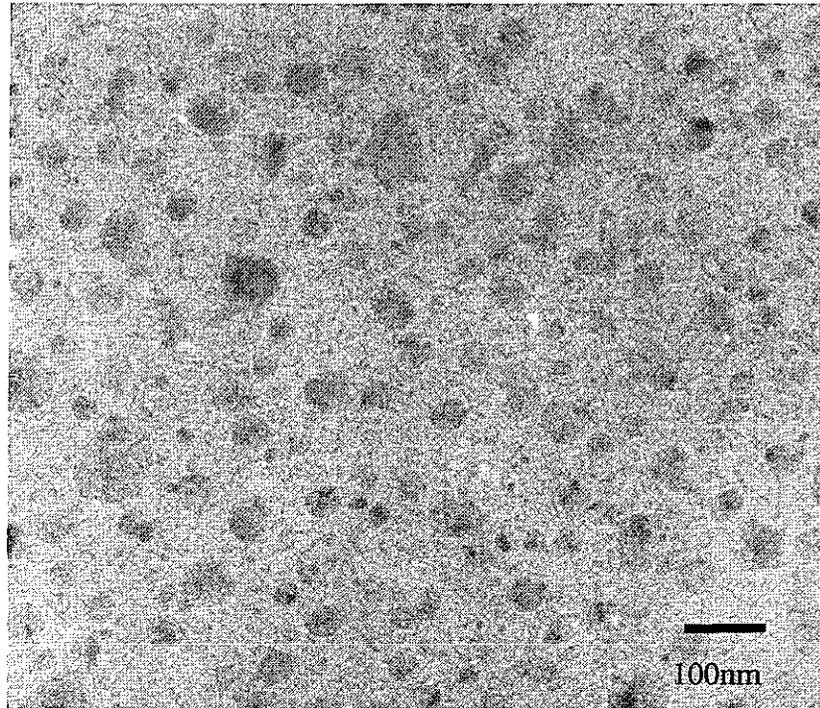


図3-62 室温結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域2)

暗視野像

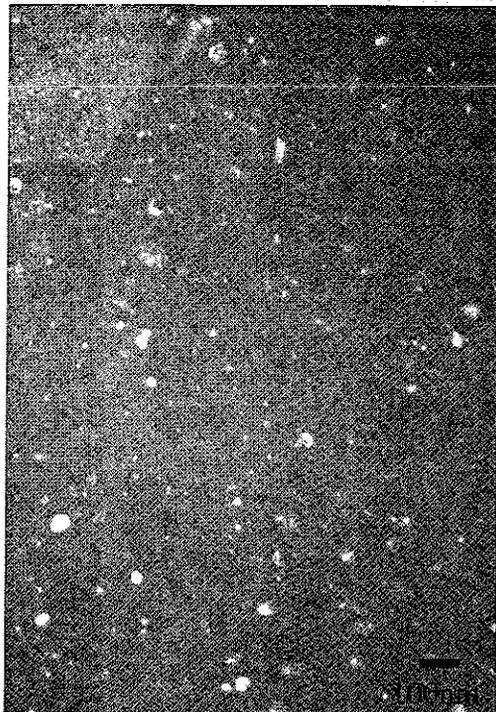
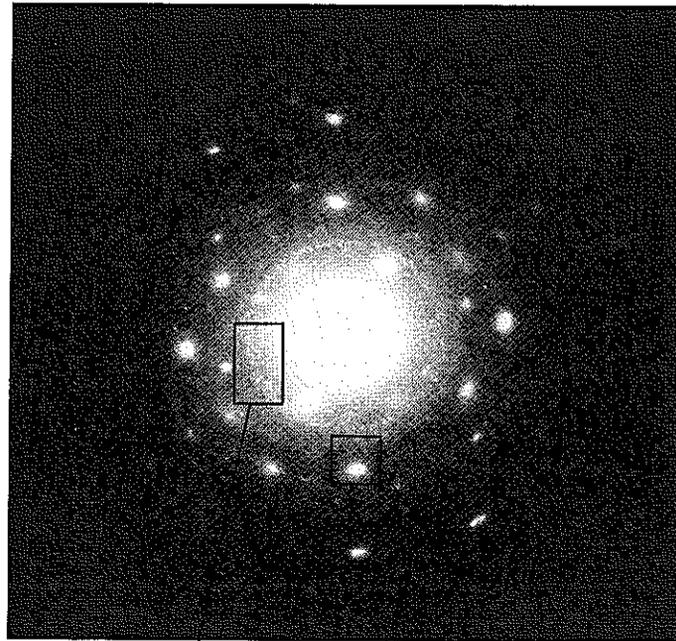


図3-63 室温結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域2)

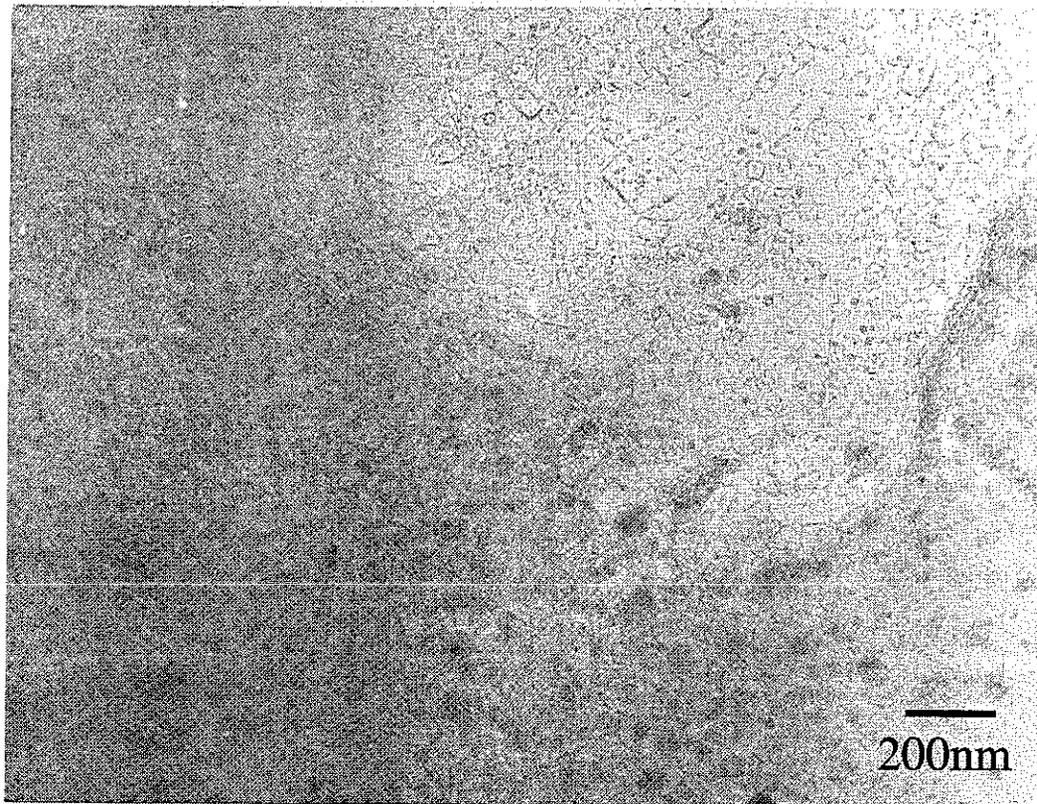


図3-64 400°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

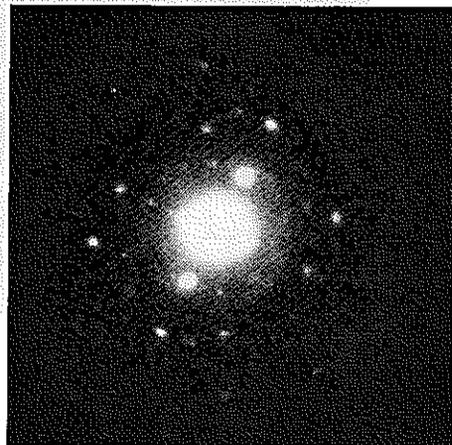
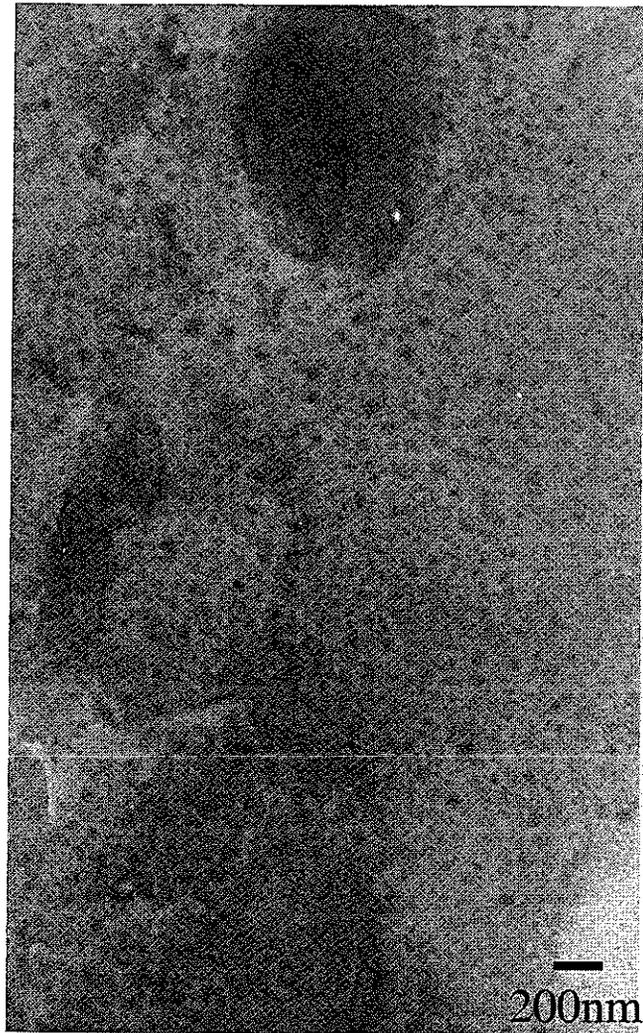


图3-65 400°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

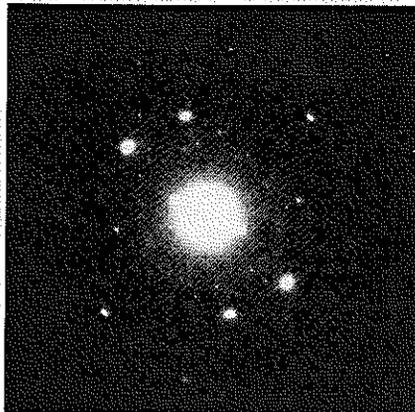
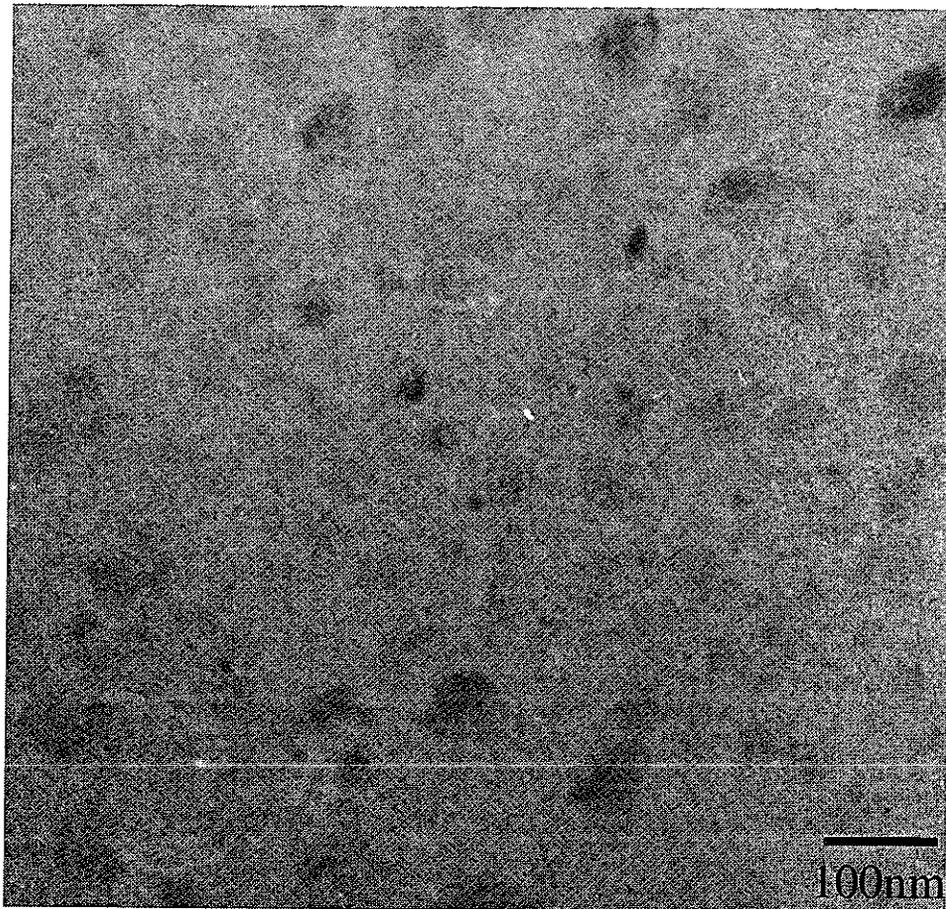


図3-66 400°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域2)



図3-67 500°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

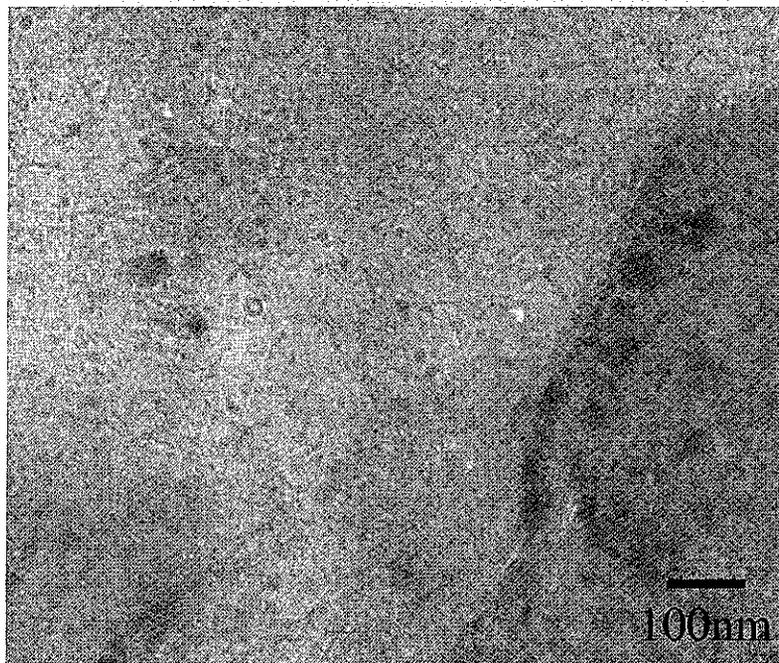


図3-68 500°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)



図3-69 500°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

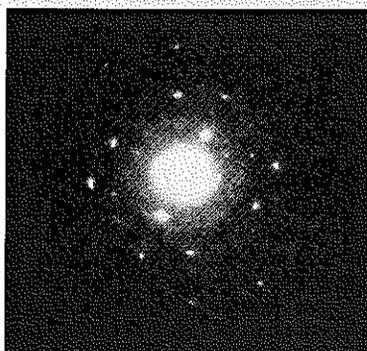
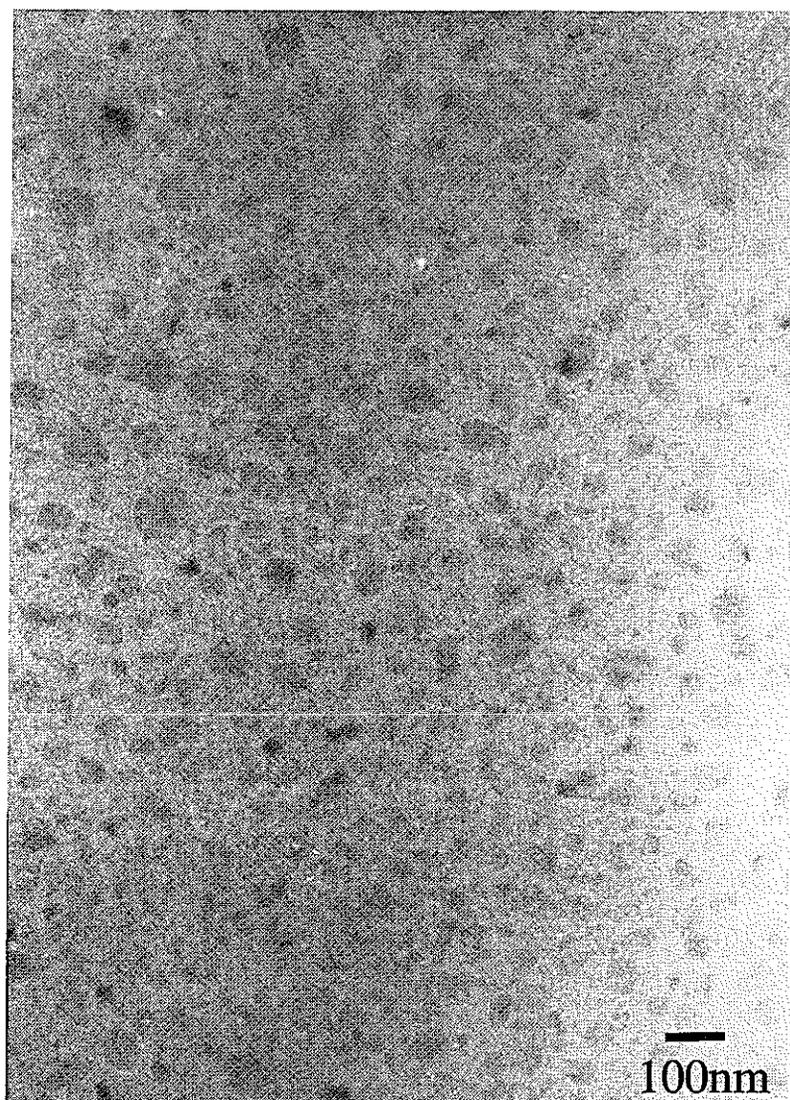


图3-70 500°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域2)

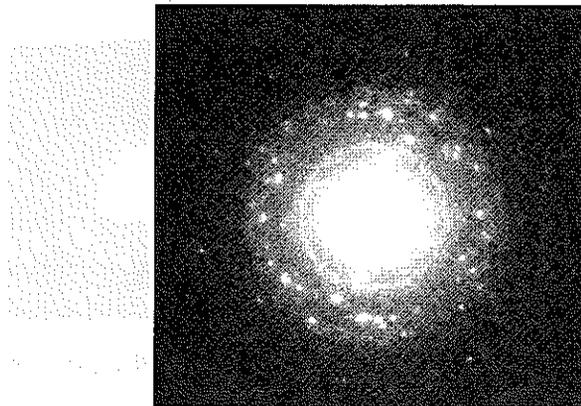
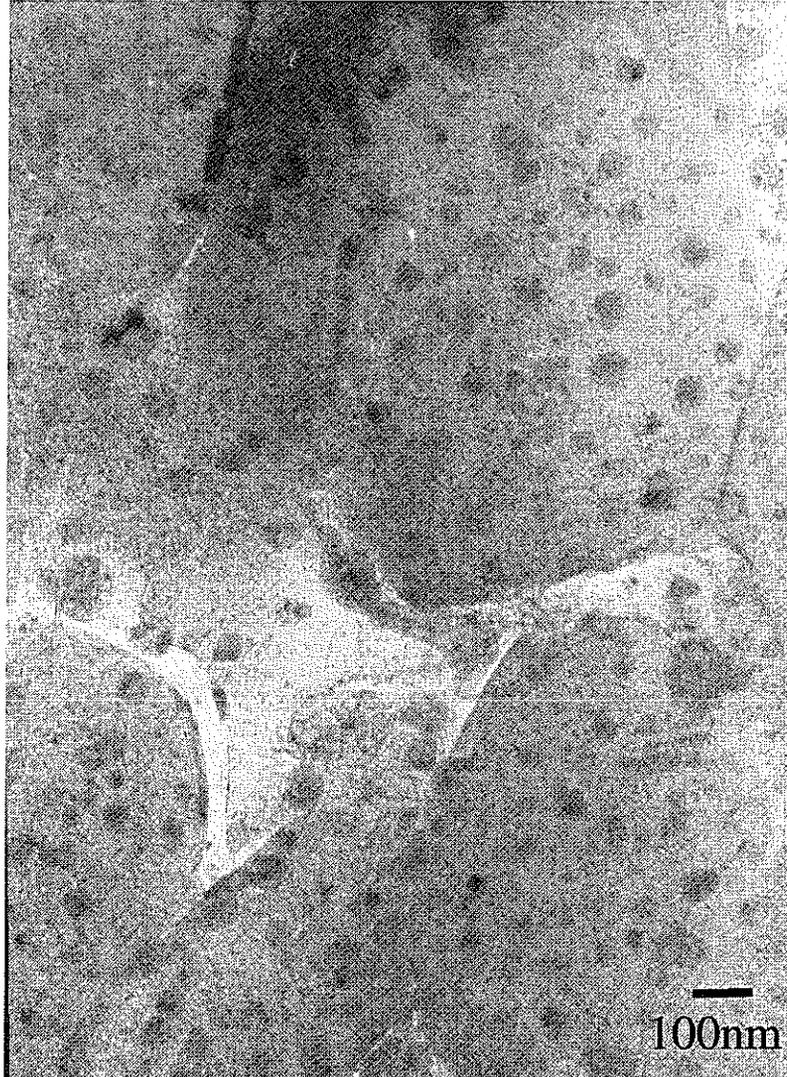


図3-71 500°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(局部的に薄くなっている領域)

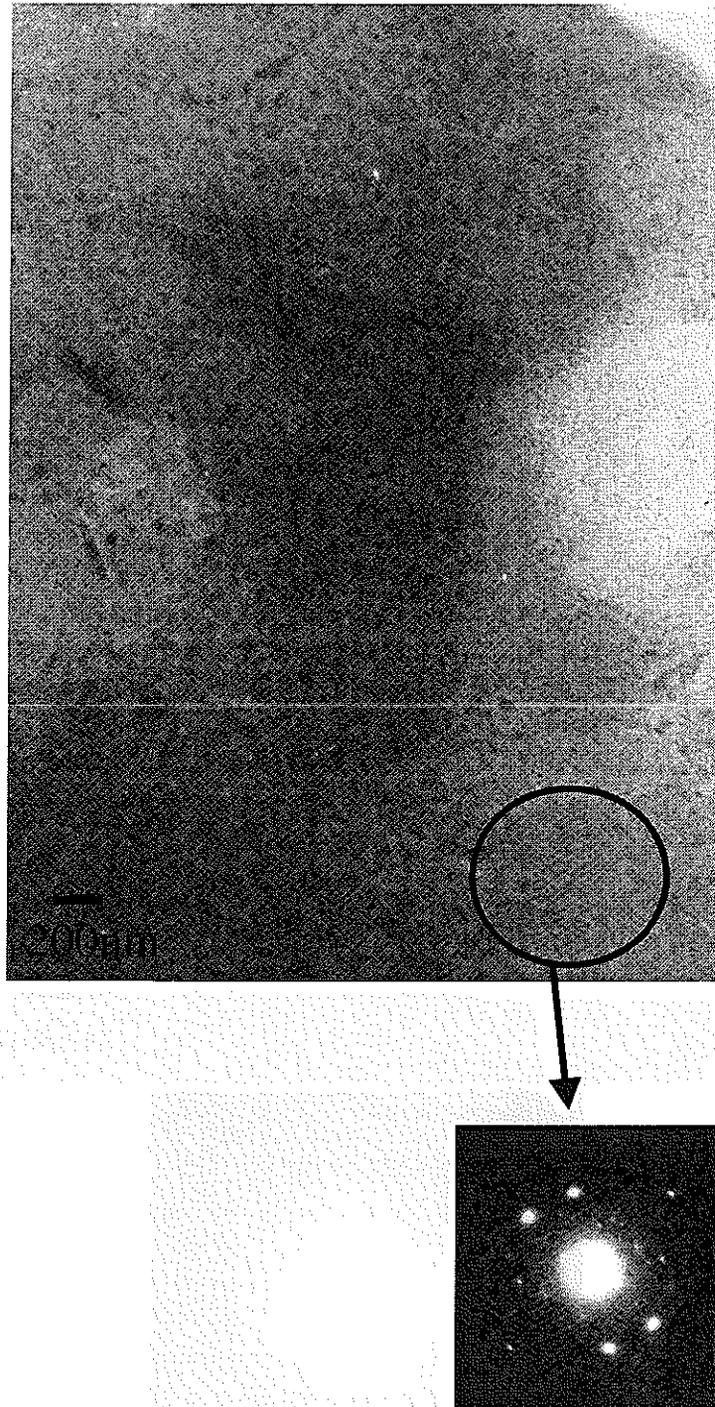


図3-72 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

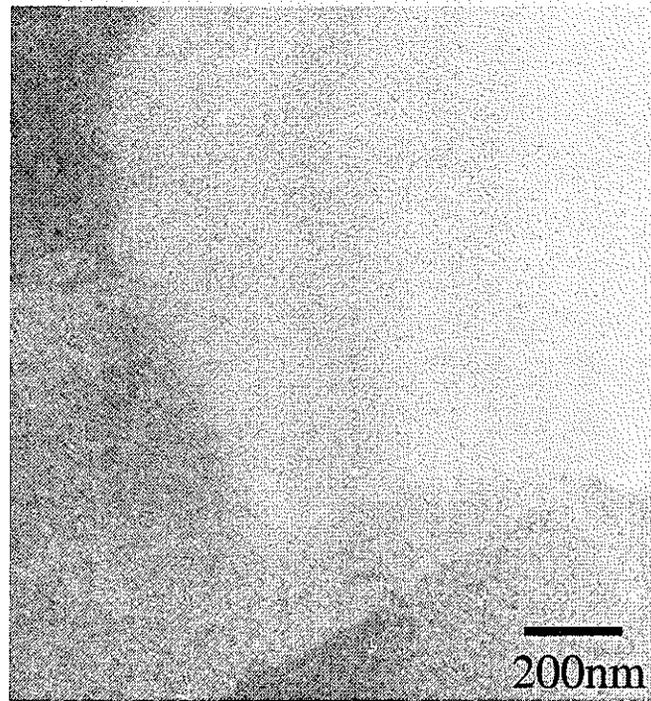
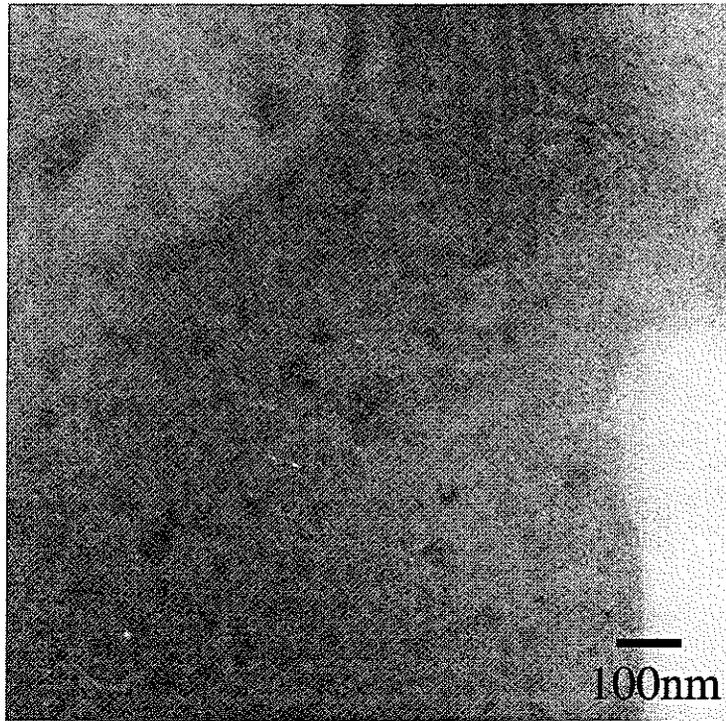


図3-73 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

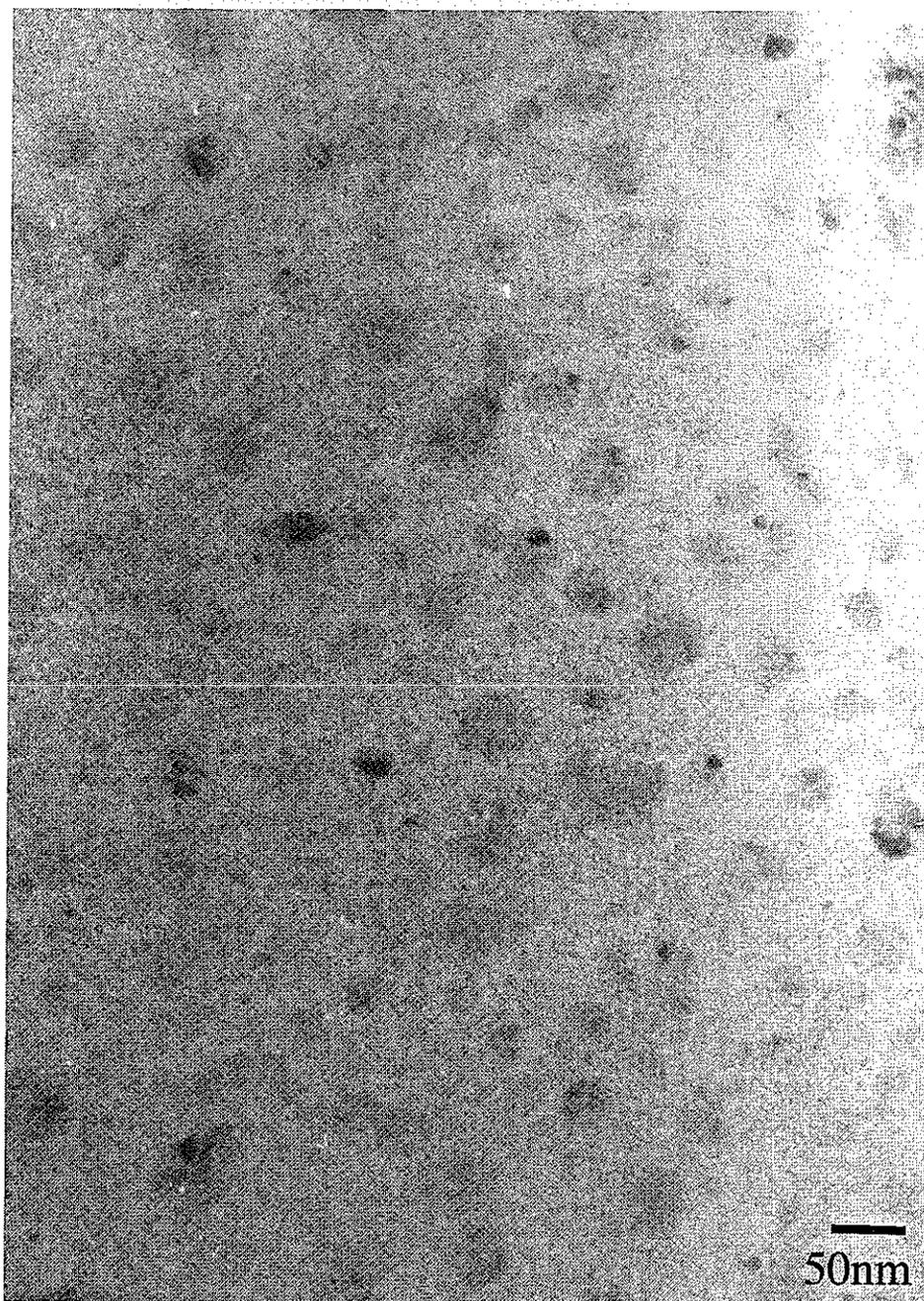


図3-74 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

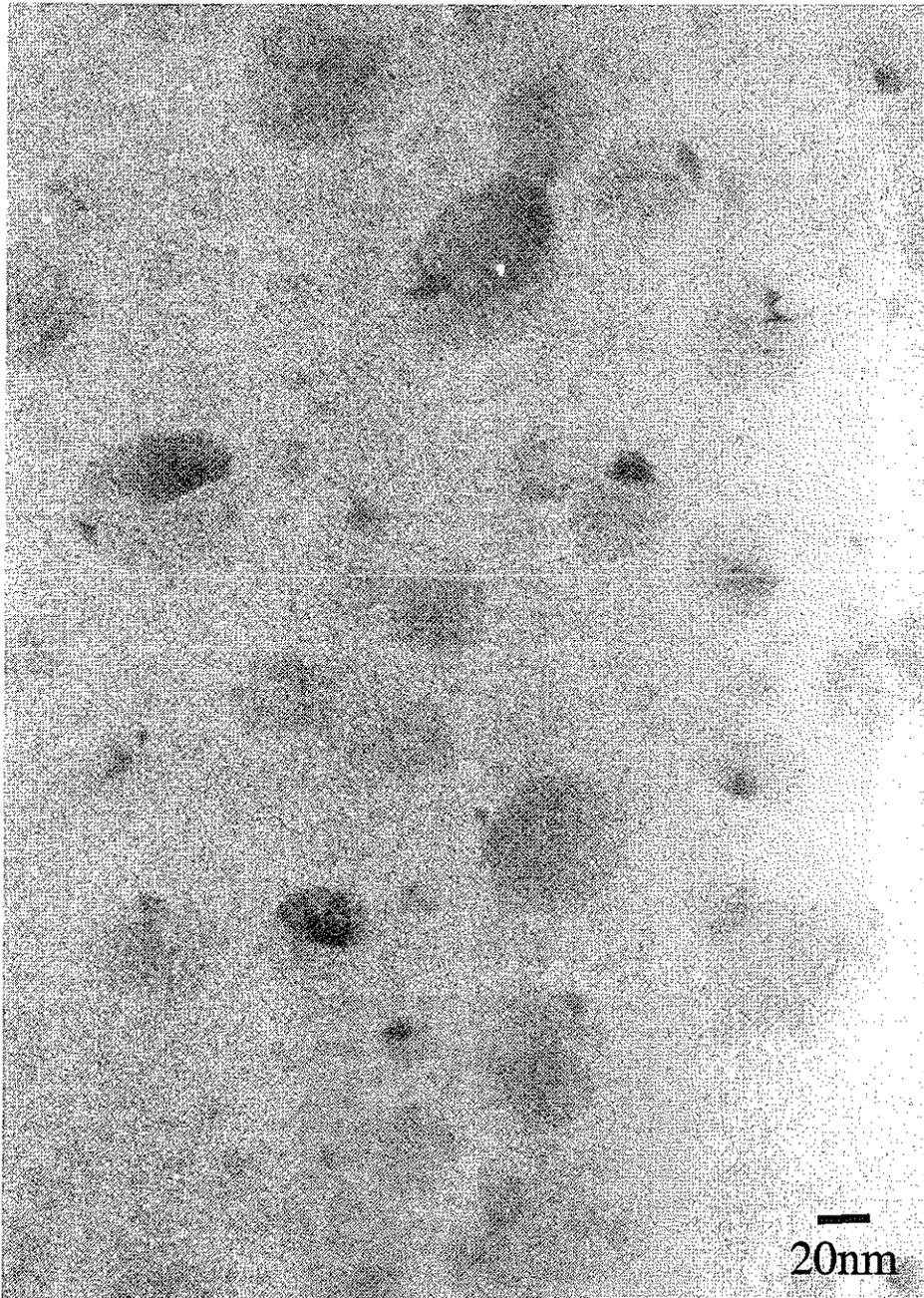


図3-75 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域1)

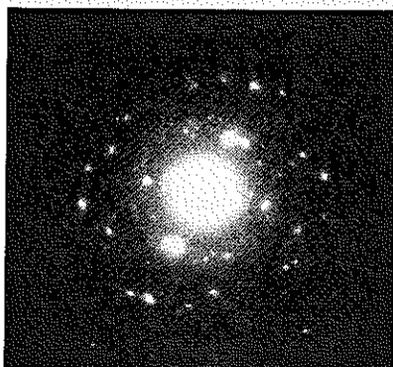
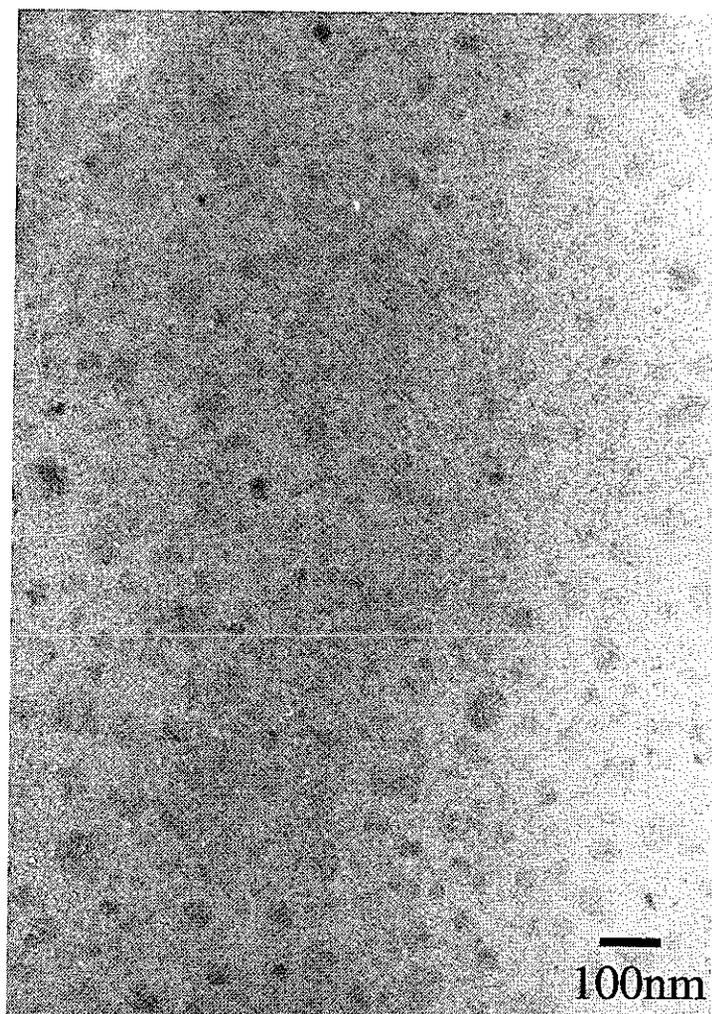


图3-76 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(領域2)

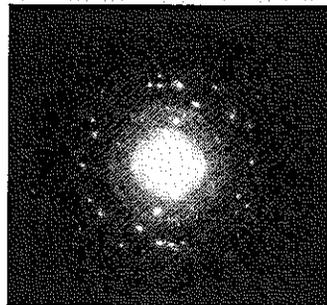
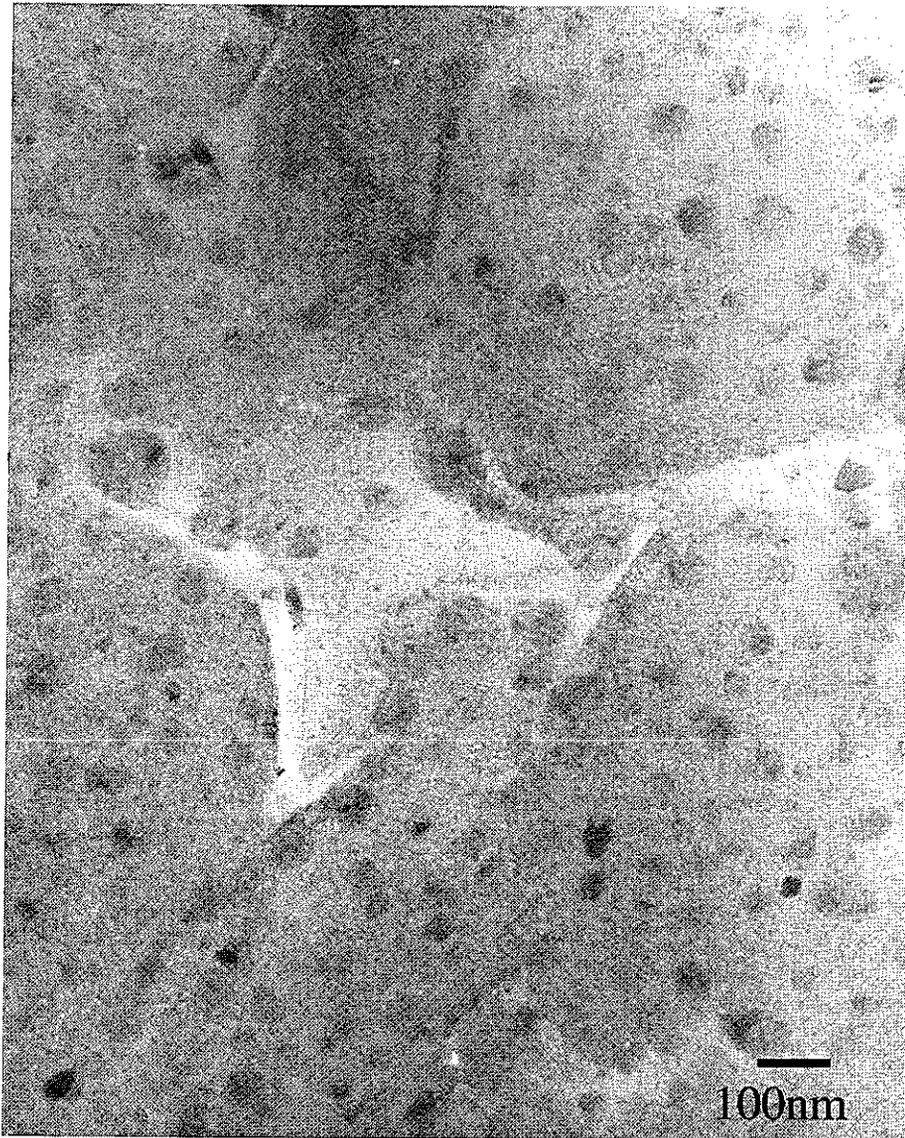


図3-77 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(局部的に薄くなっている領域)

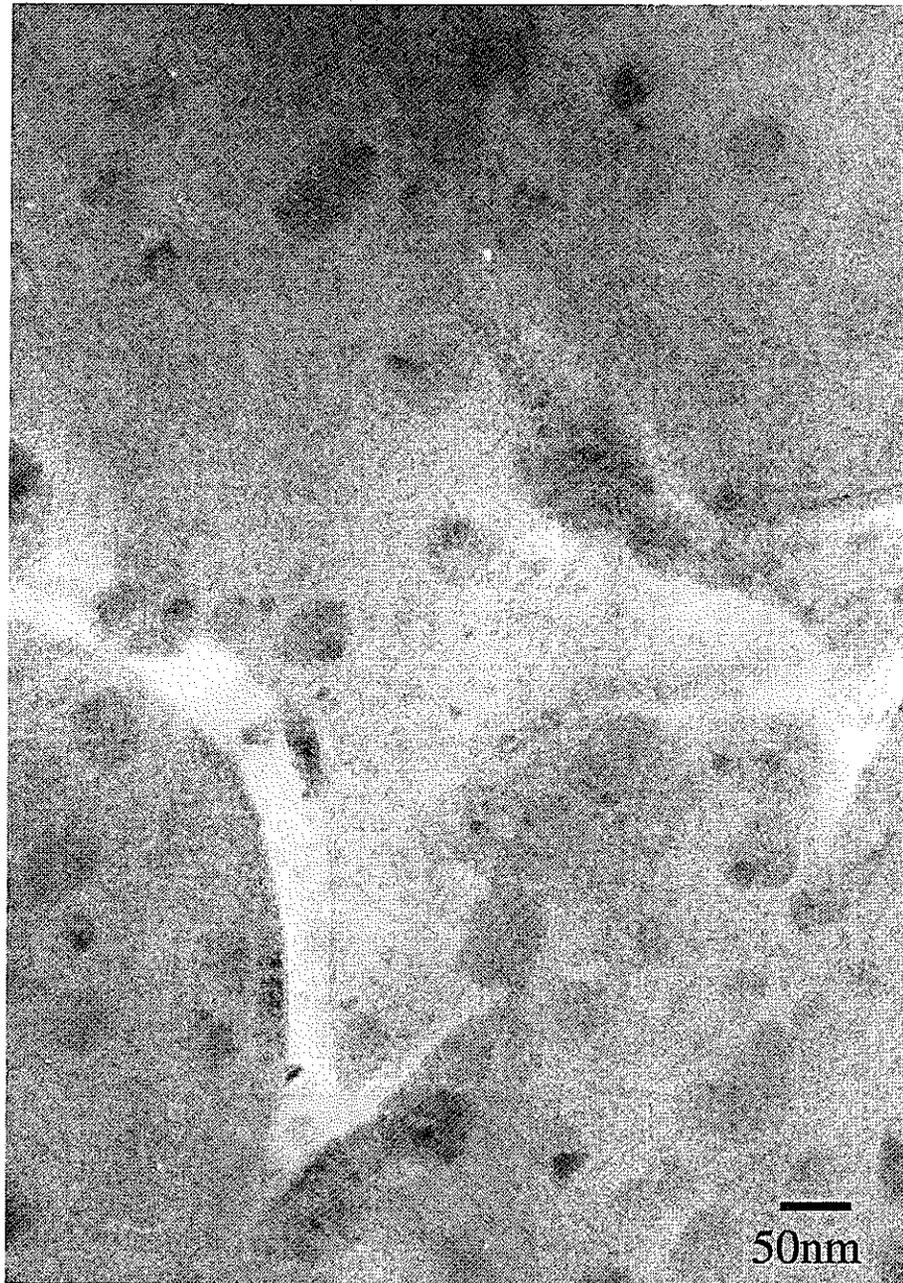


図3-78 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(局部的に薄くなっている領域)

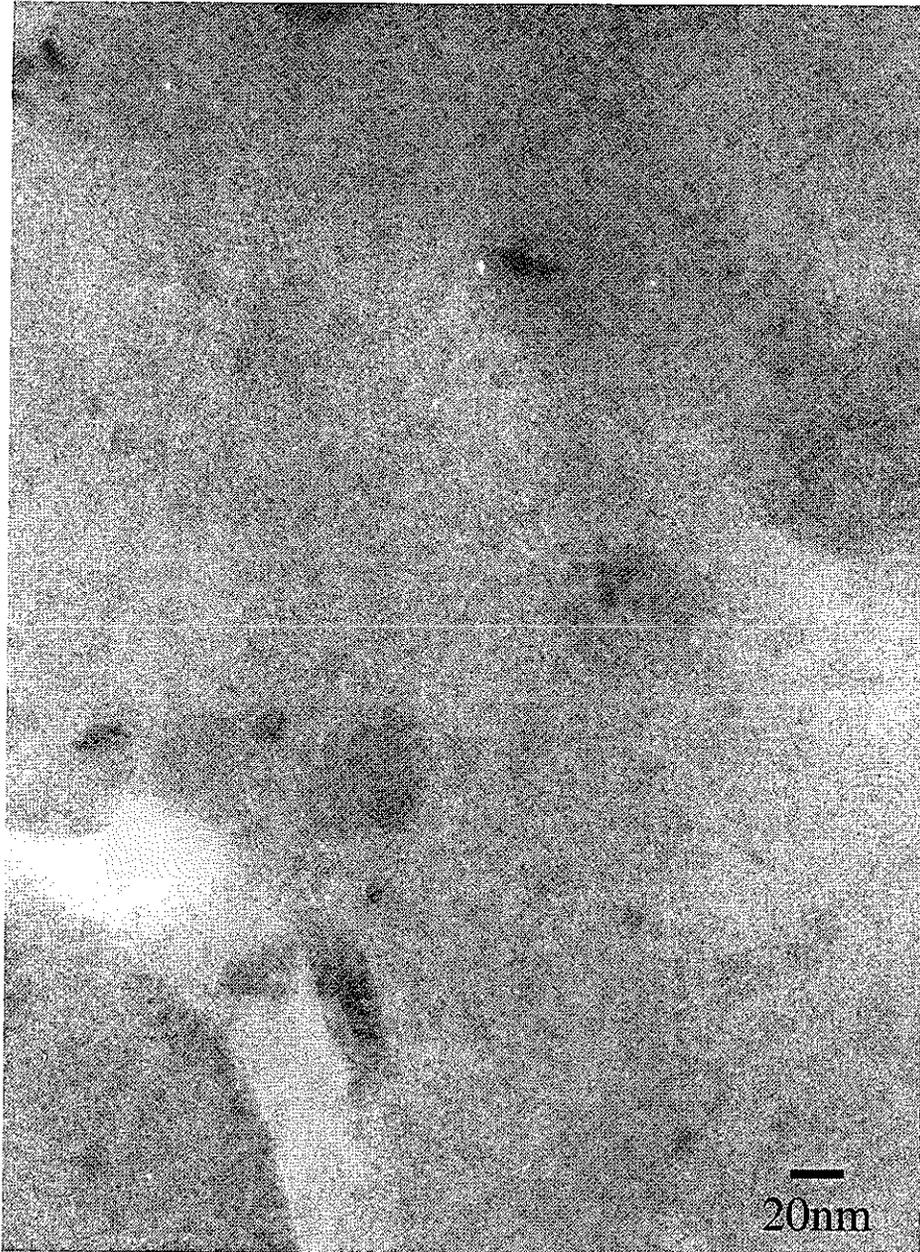


図3-79 600°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料(局部的に薄くなっている領域)

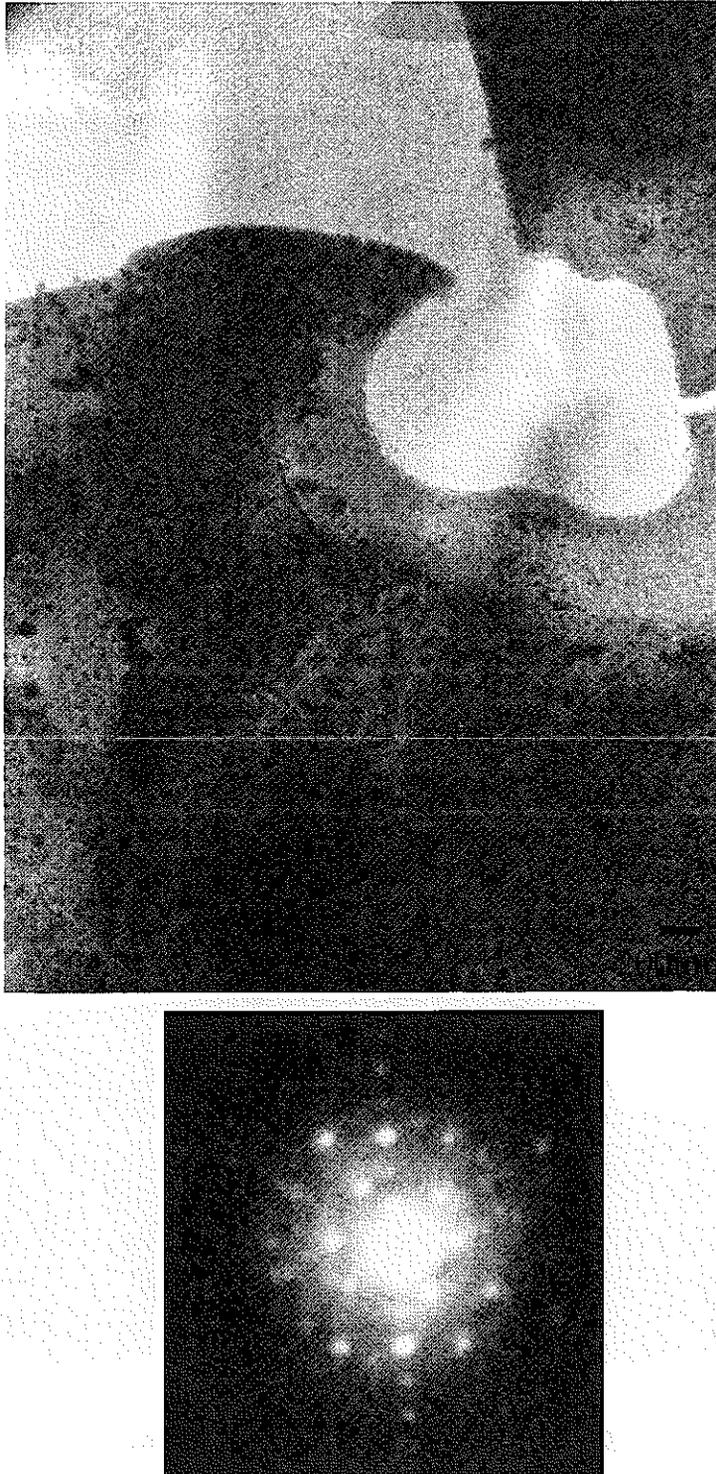


図3-80 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

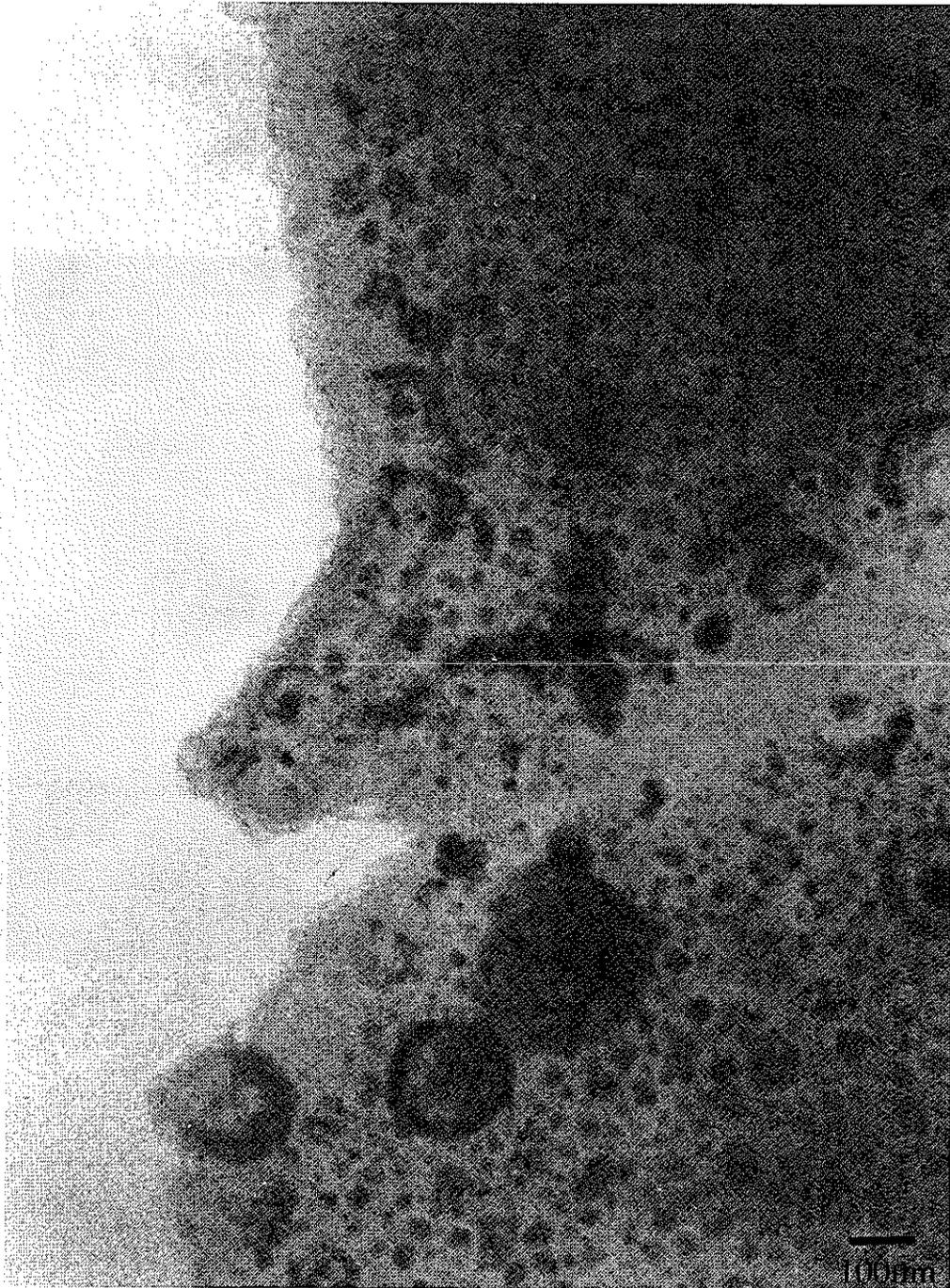


図3-81 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

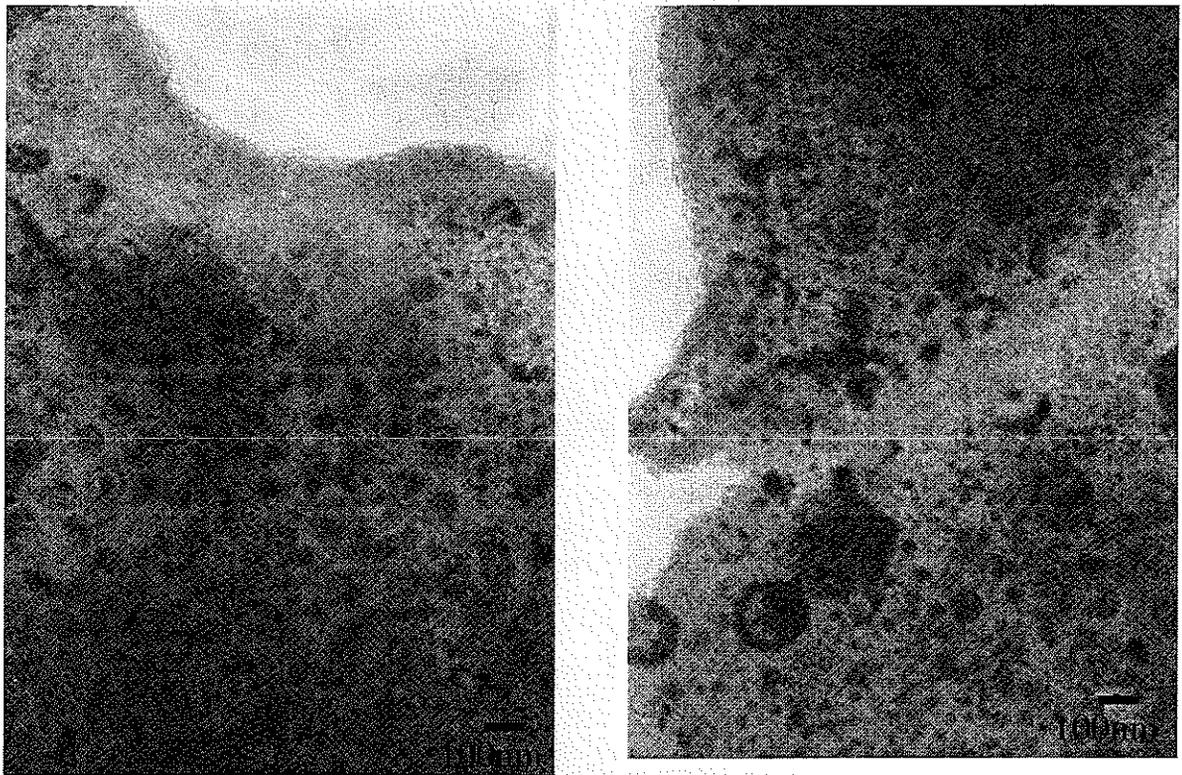


図3-82 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

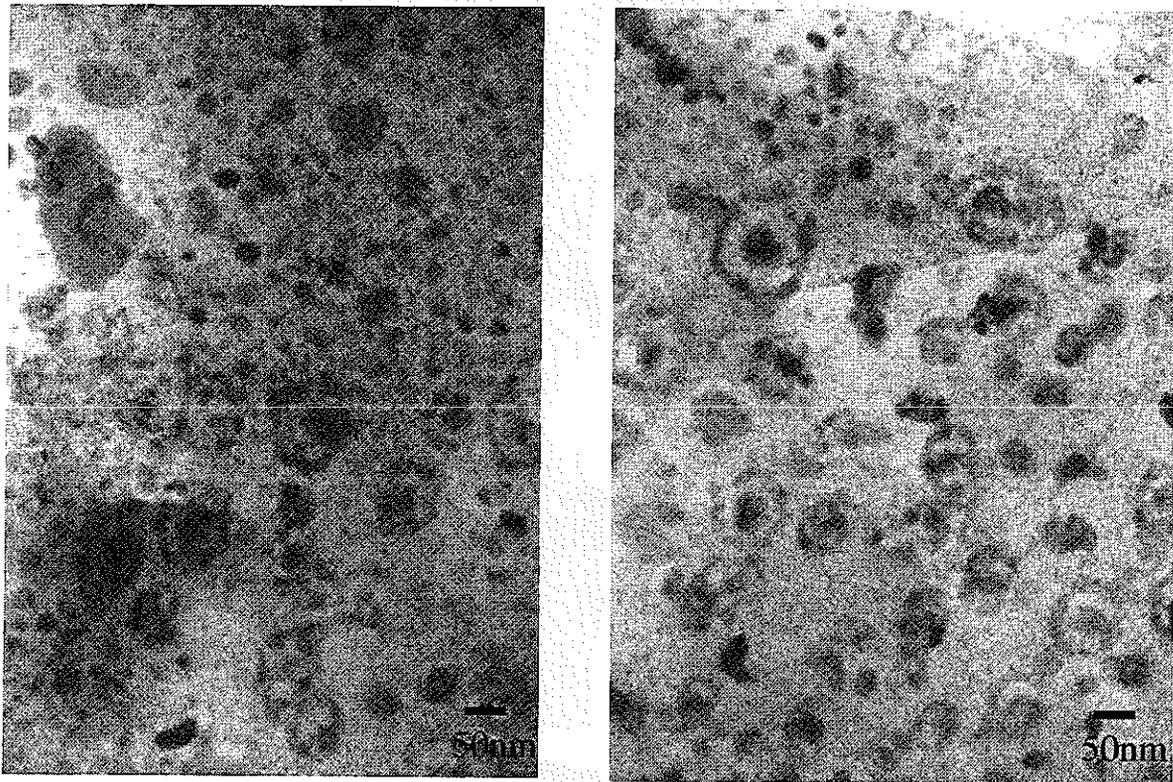


図3-83 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

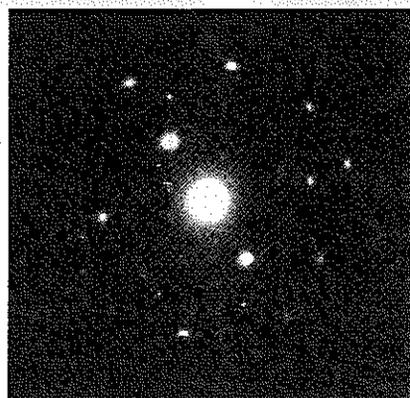
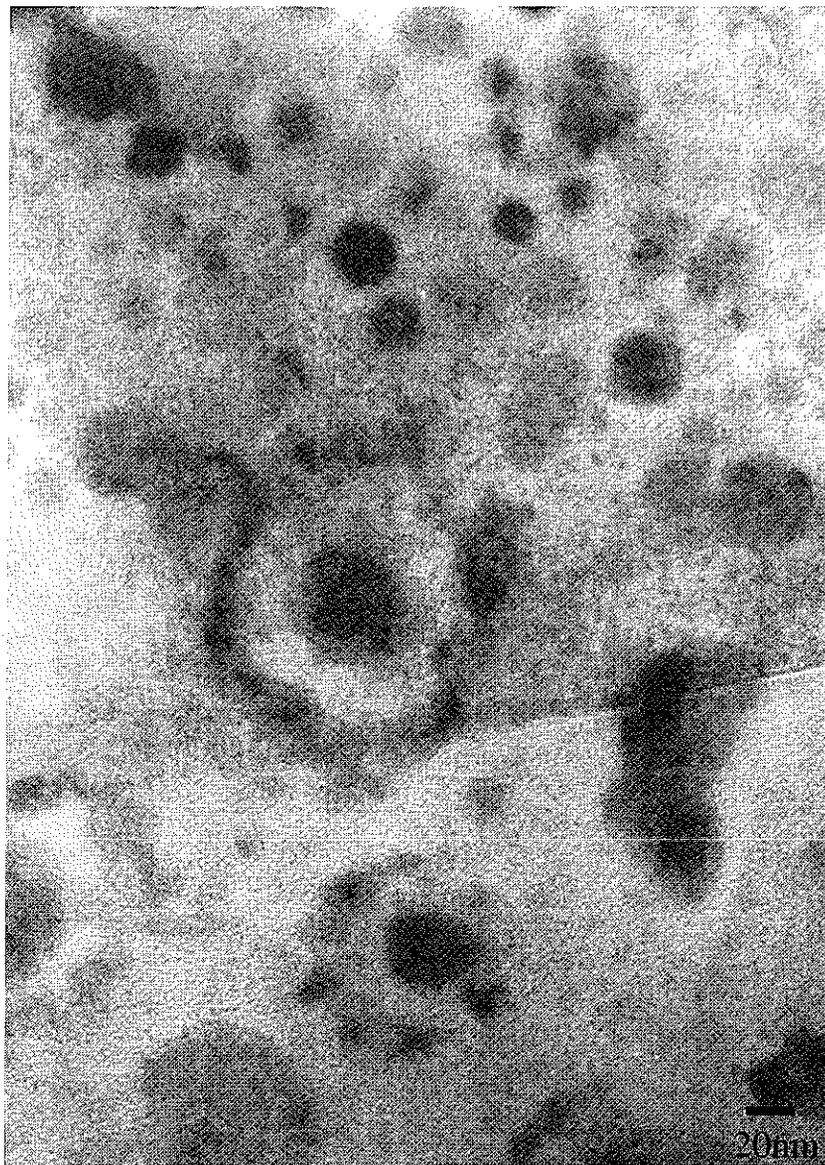


図3-84 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

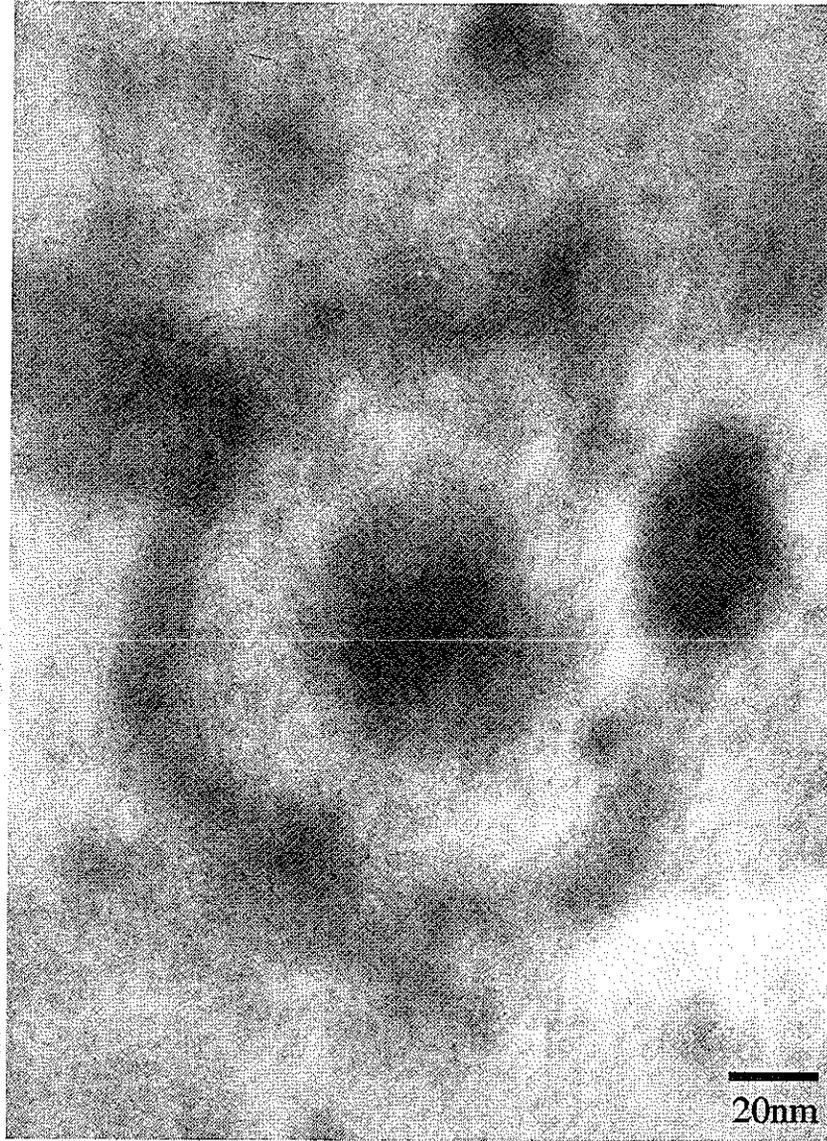


図3-85 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

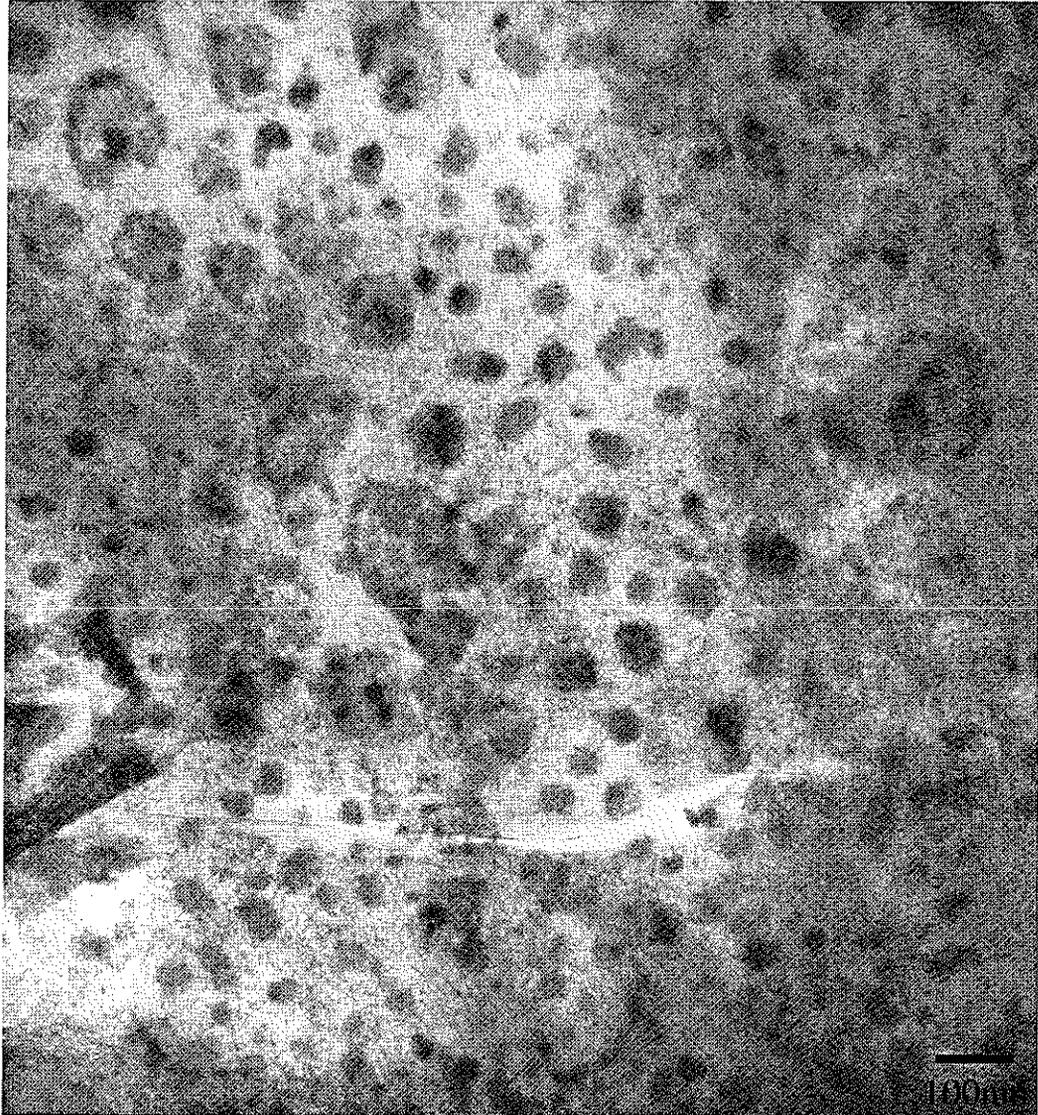


図3-86 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料(厚い領域)



図3-87 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

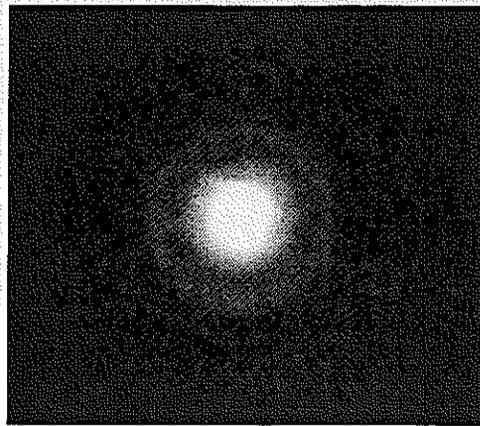
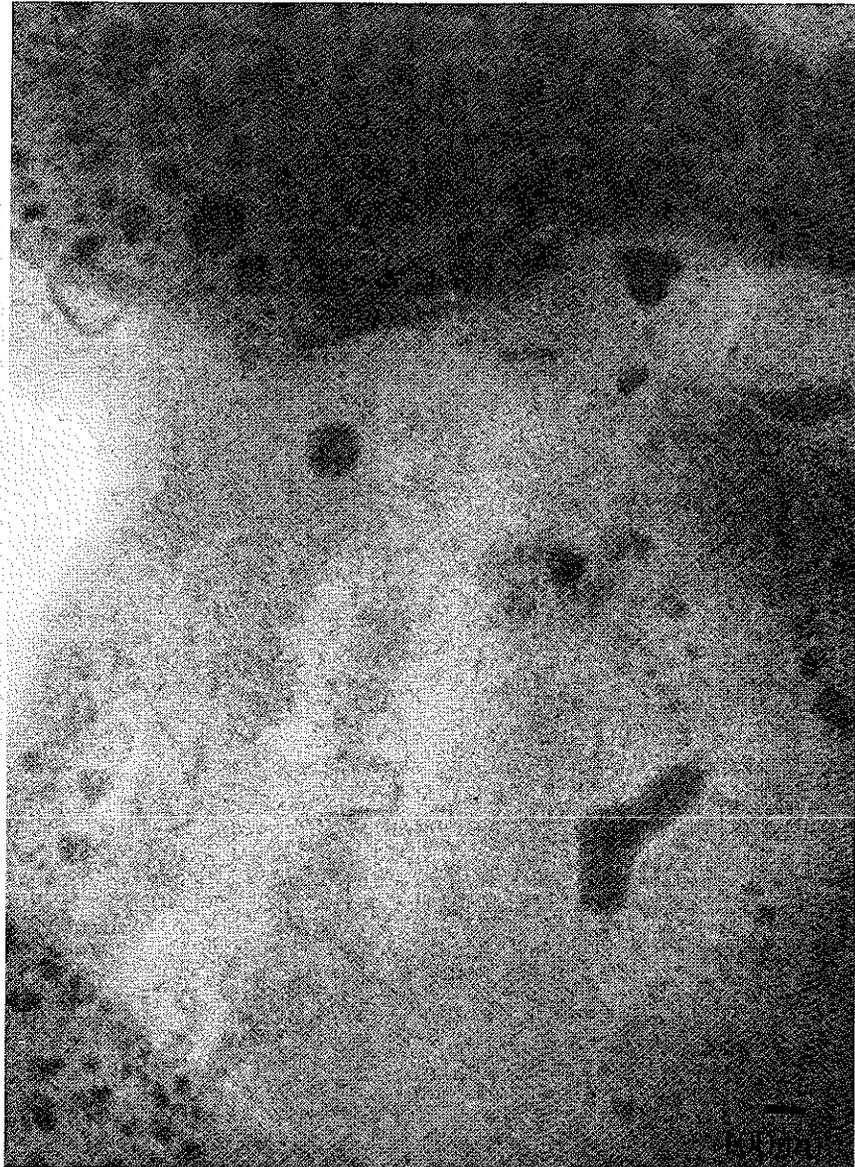


図3-88 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

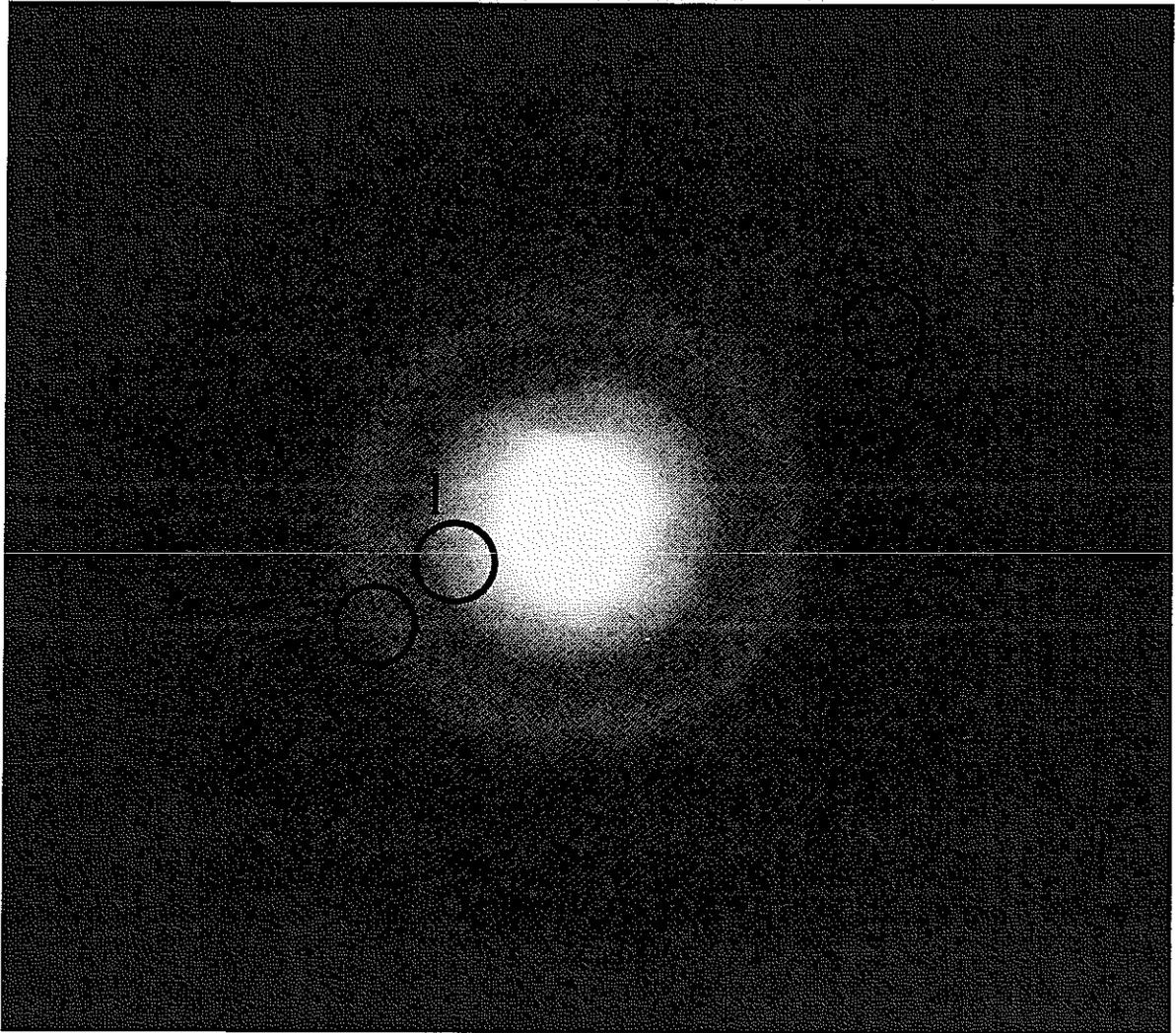


図3-89 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

1

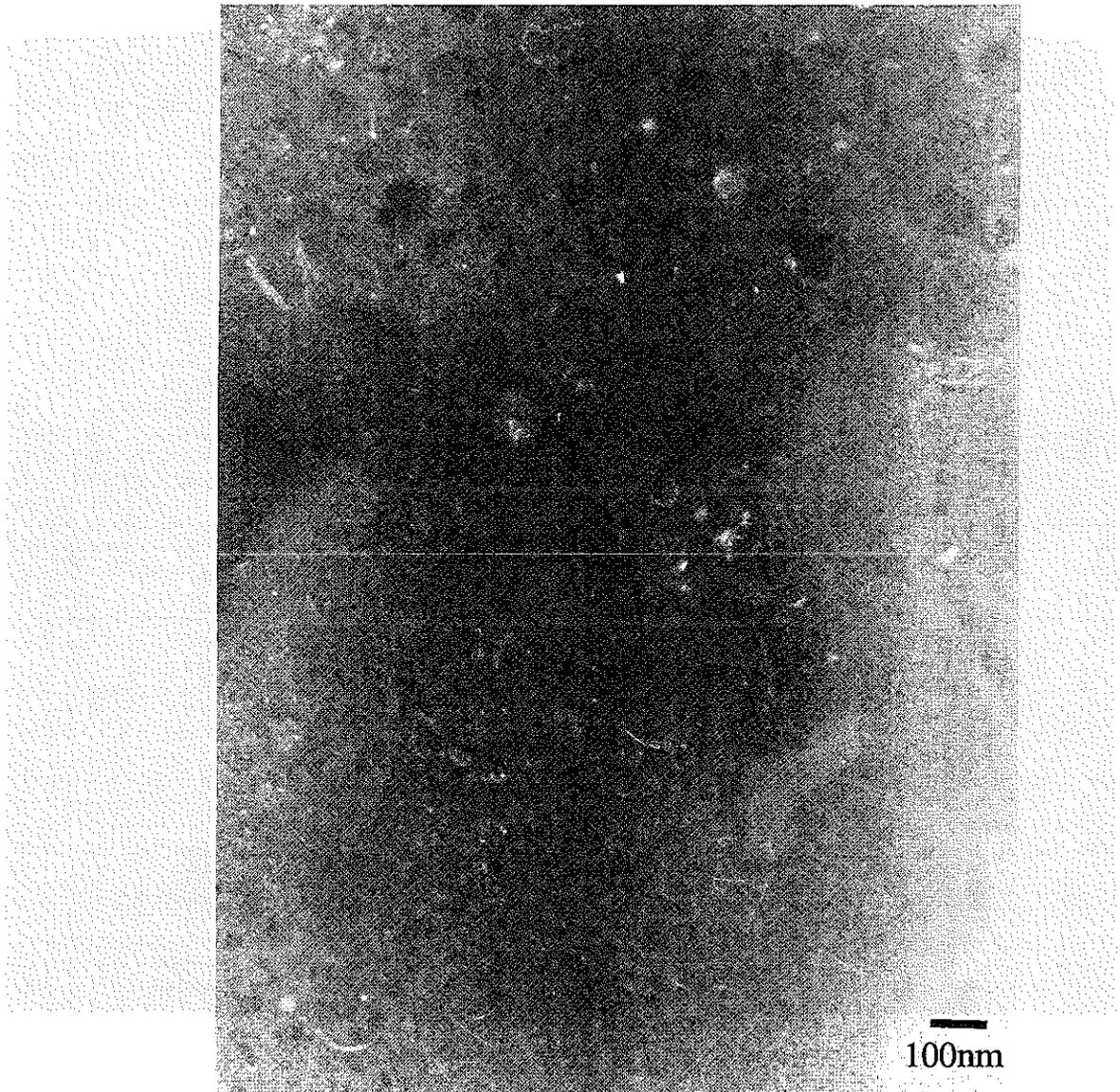


図3-90 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

2



図3-91 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

3

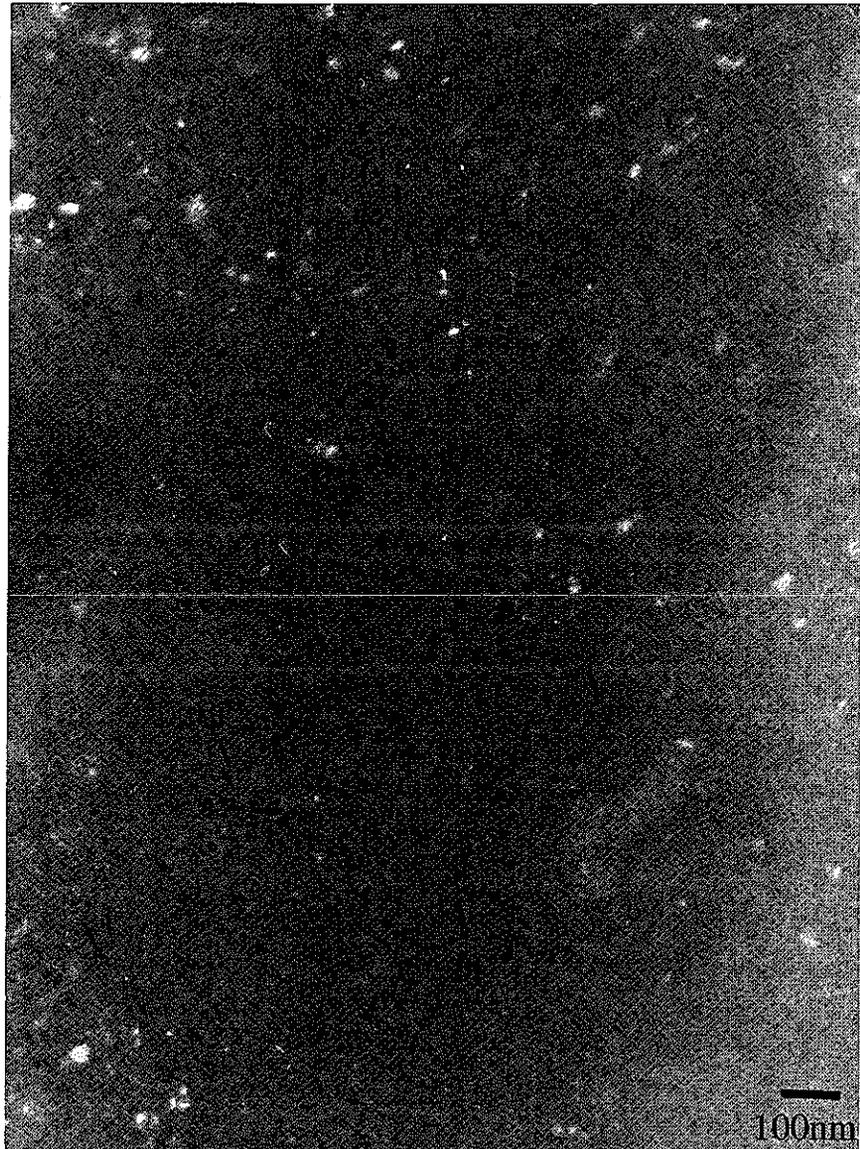


図3-92 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

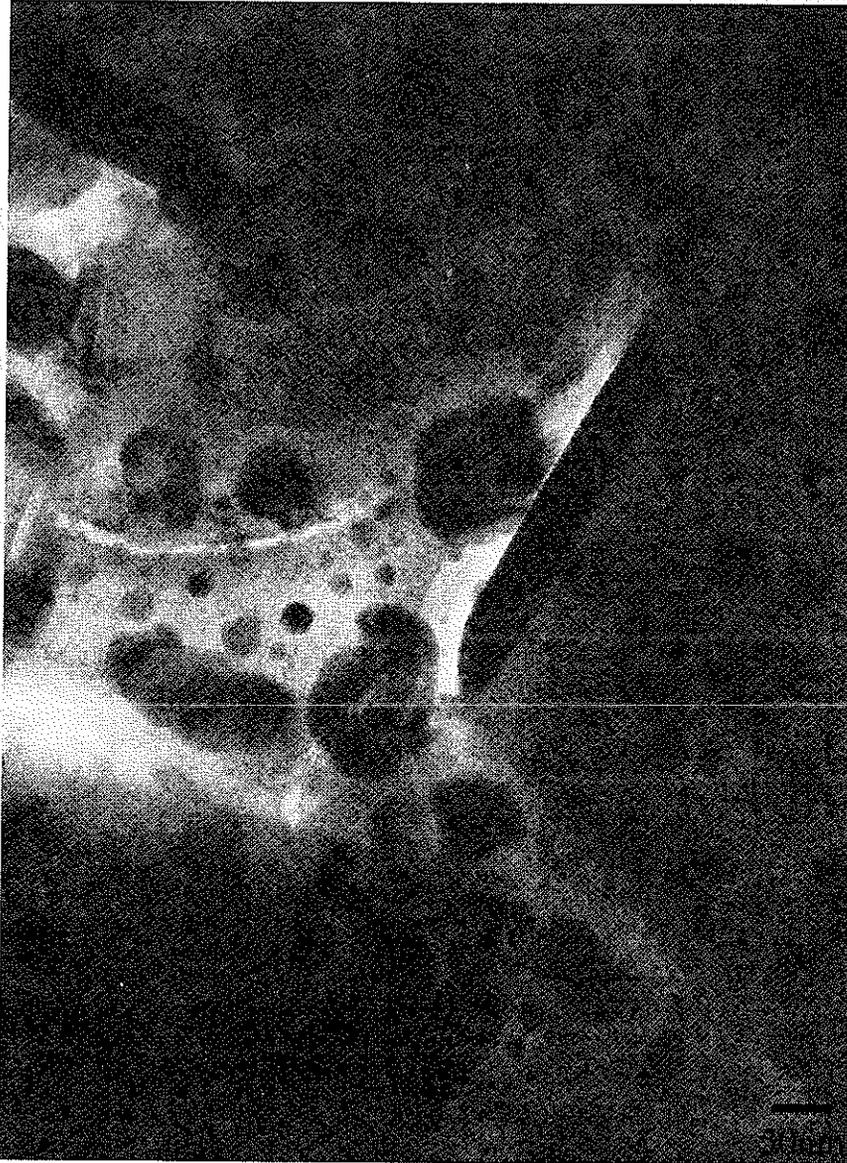


図3-93 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

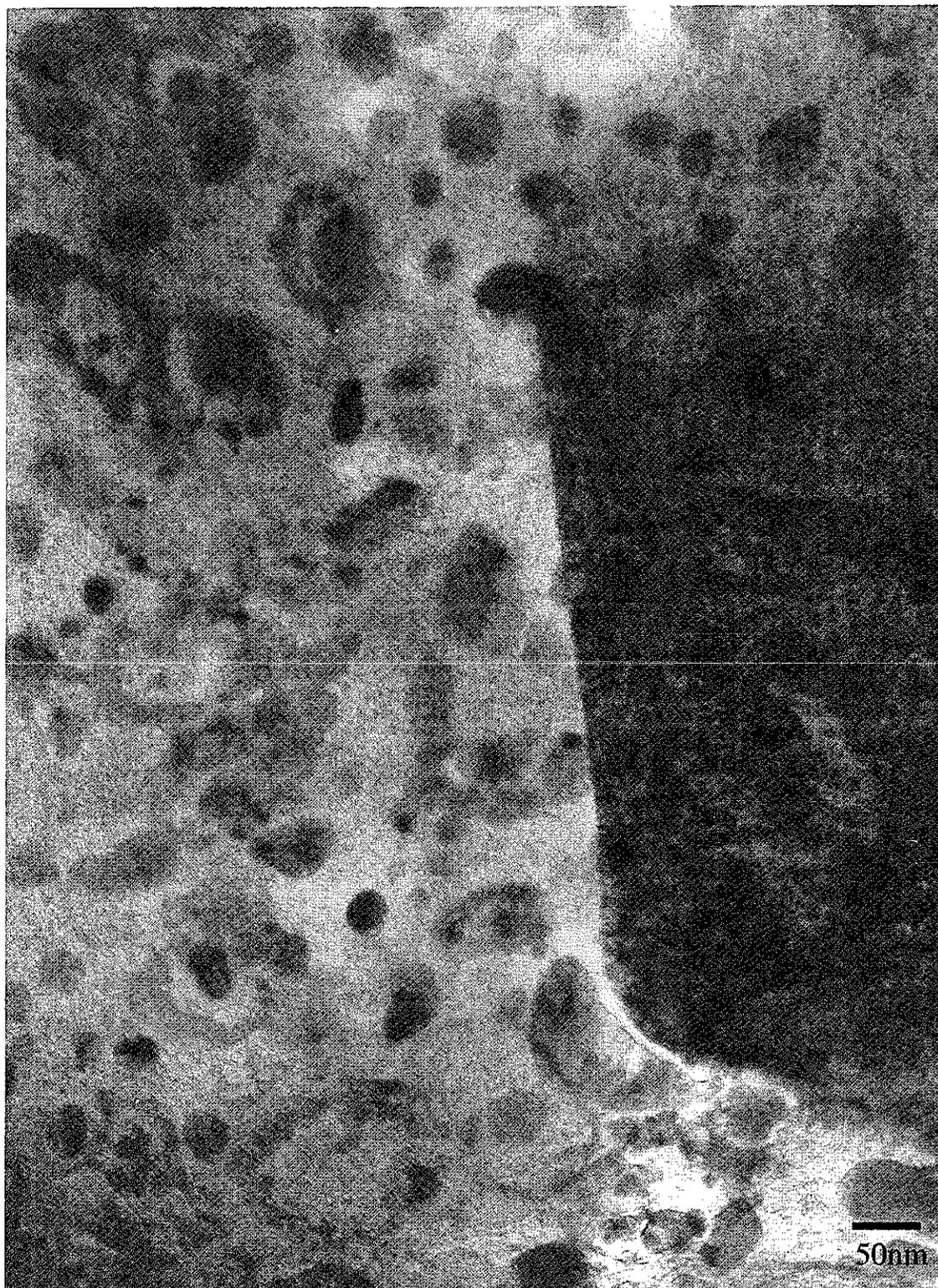


図3-94 800°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料



図3-95 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

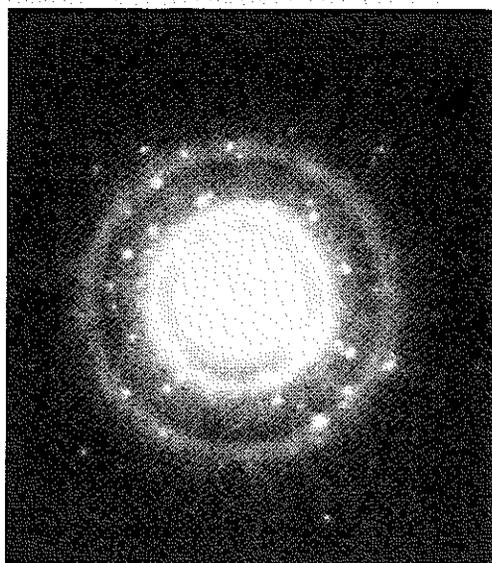
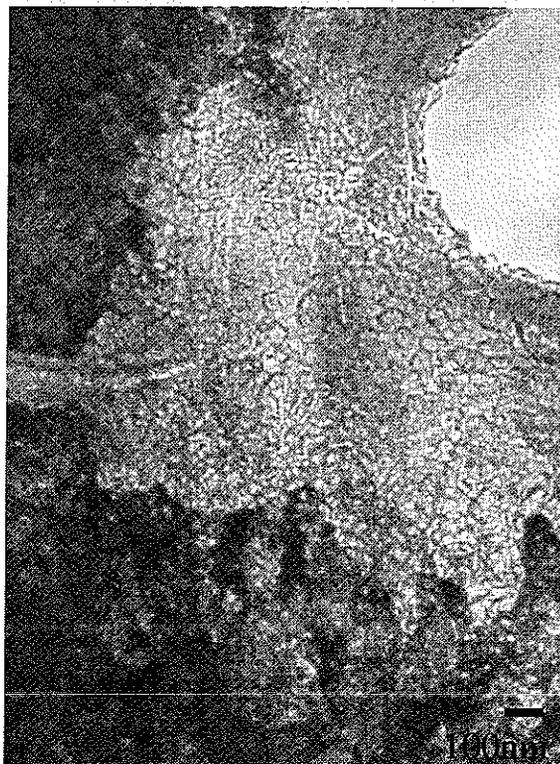


図3-96 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

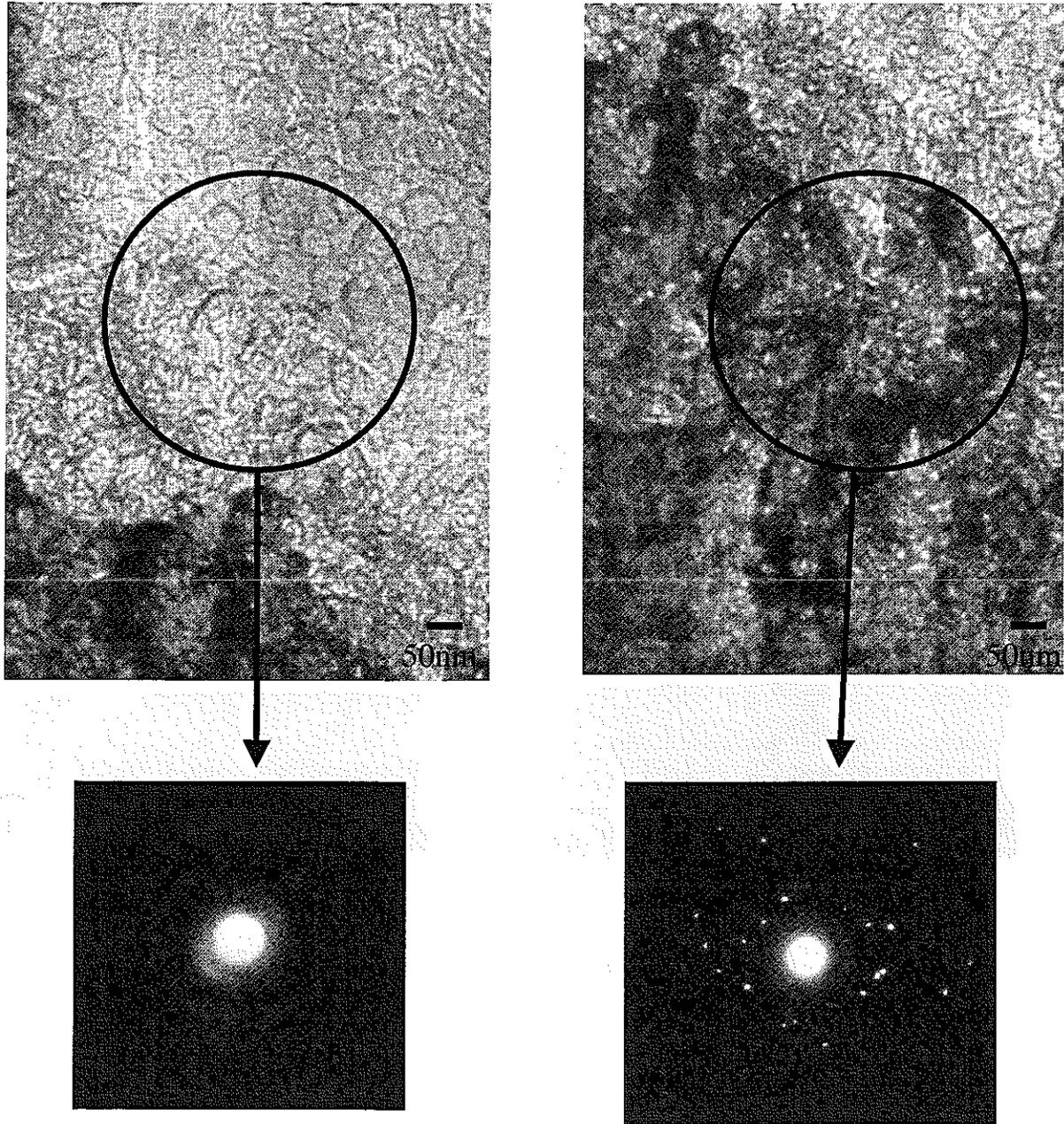


図3-97 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

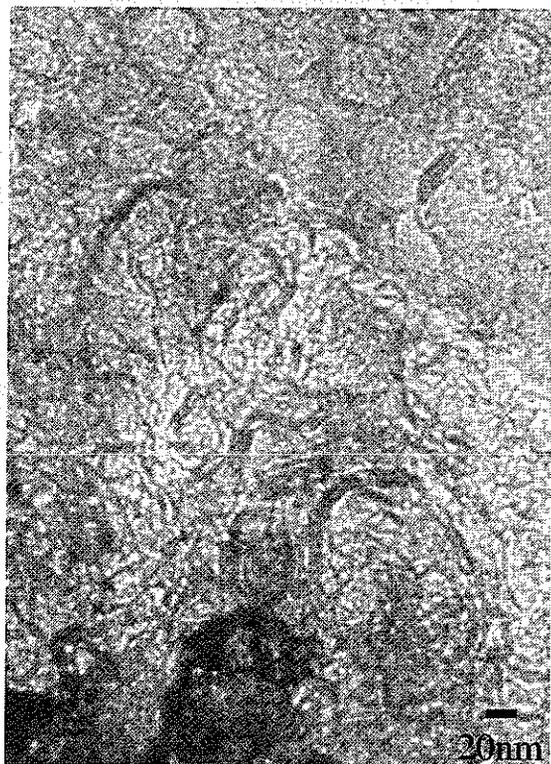


図3-98 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

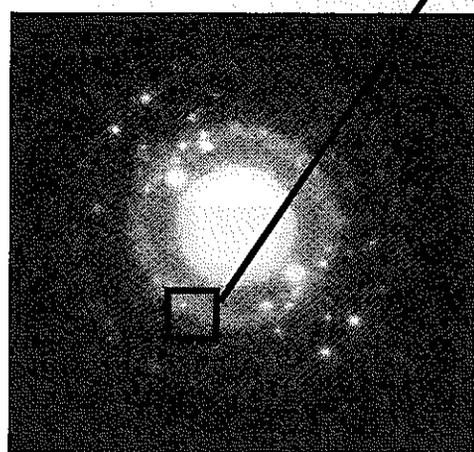
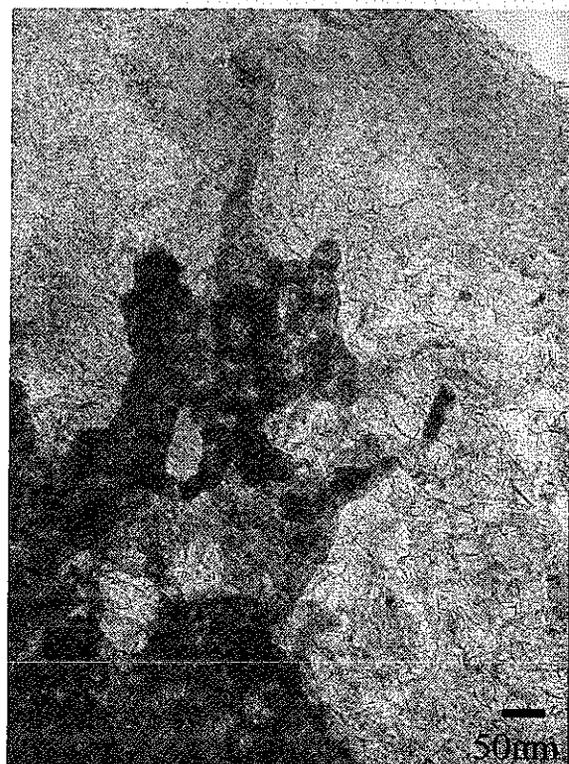


図3-99 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

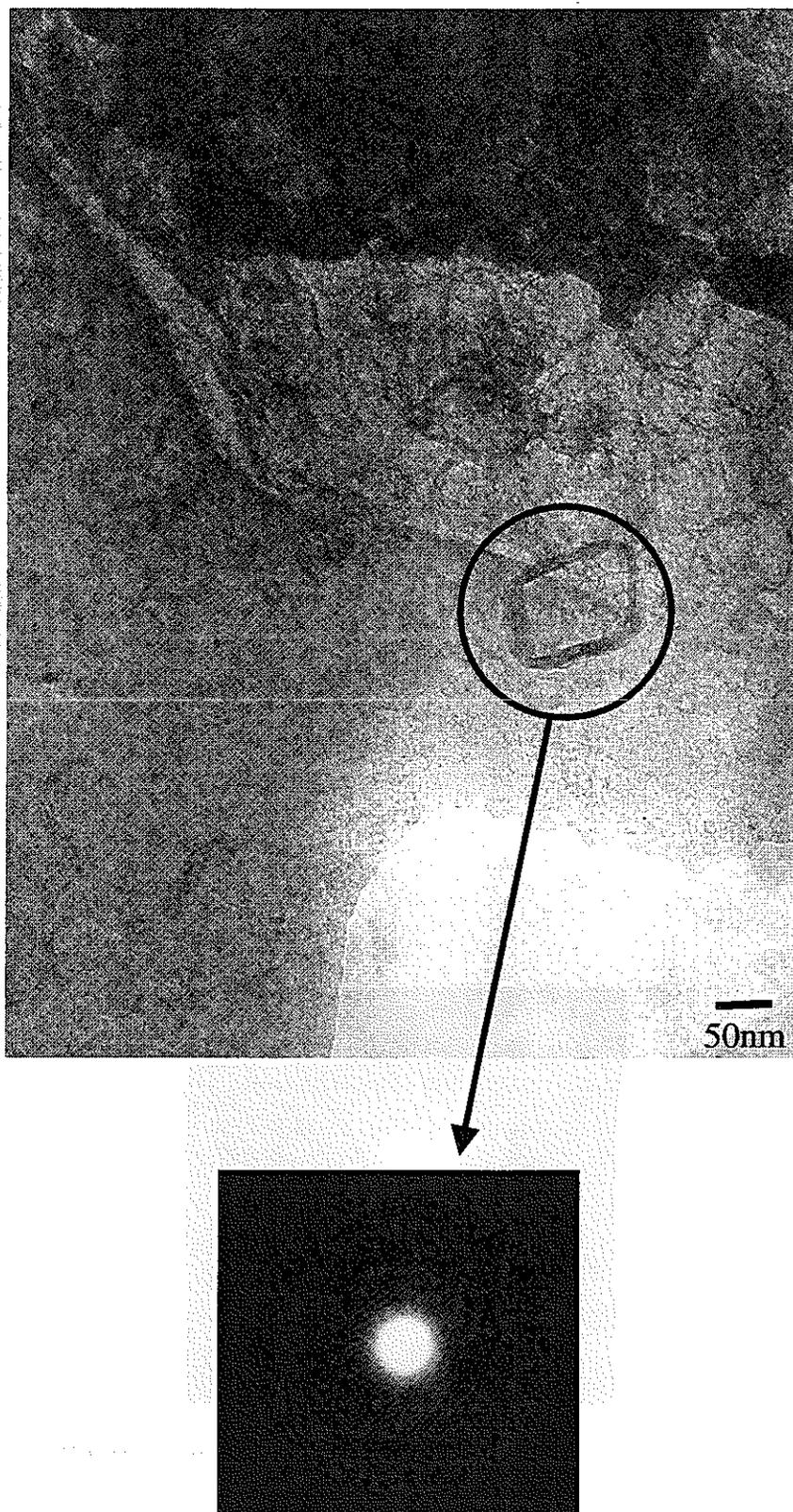


図3-100 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

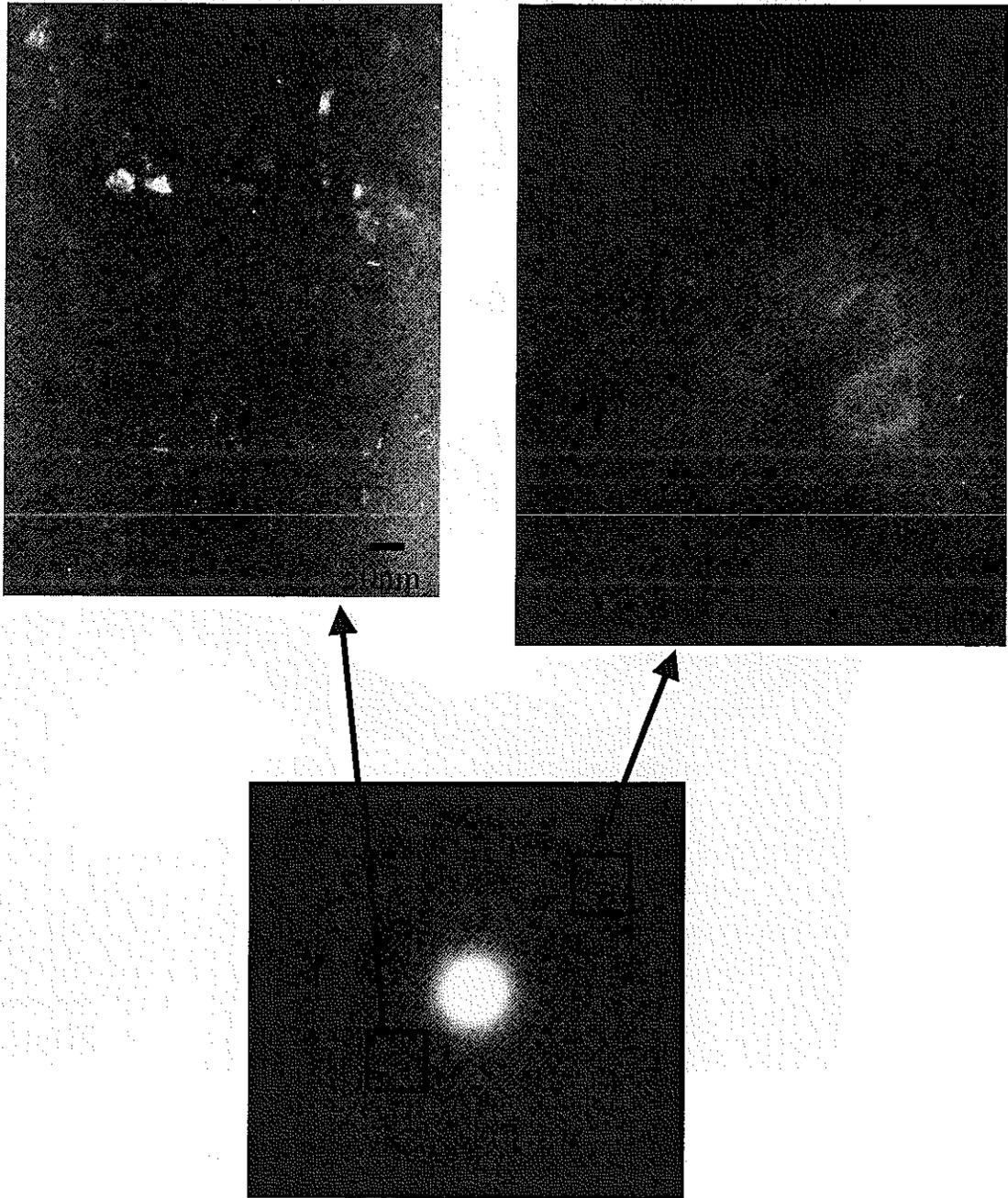


図3-101 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料



図3-102 1000°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

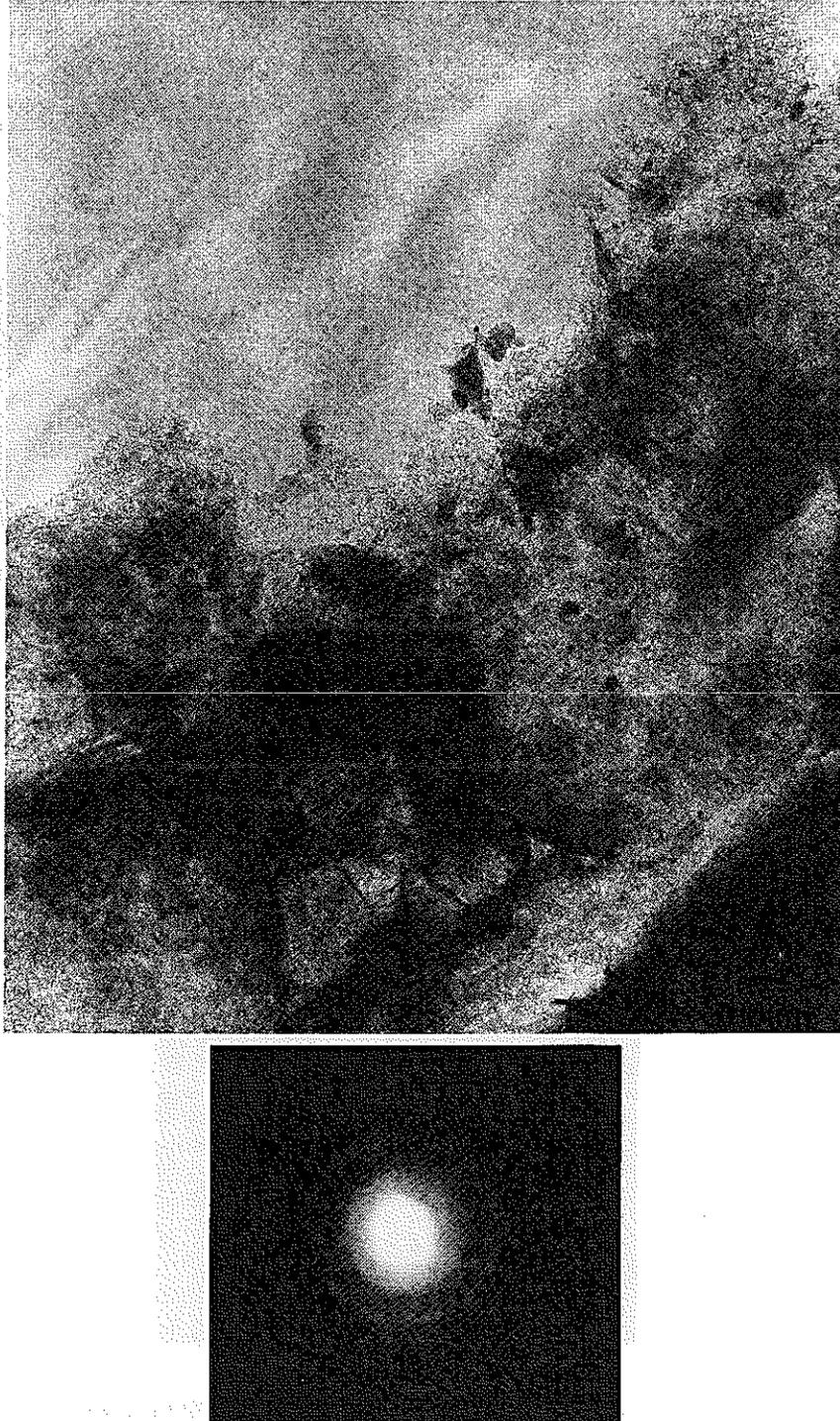


図3-103 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

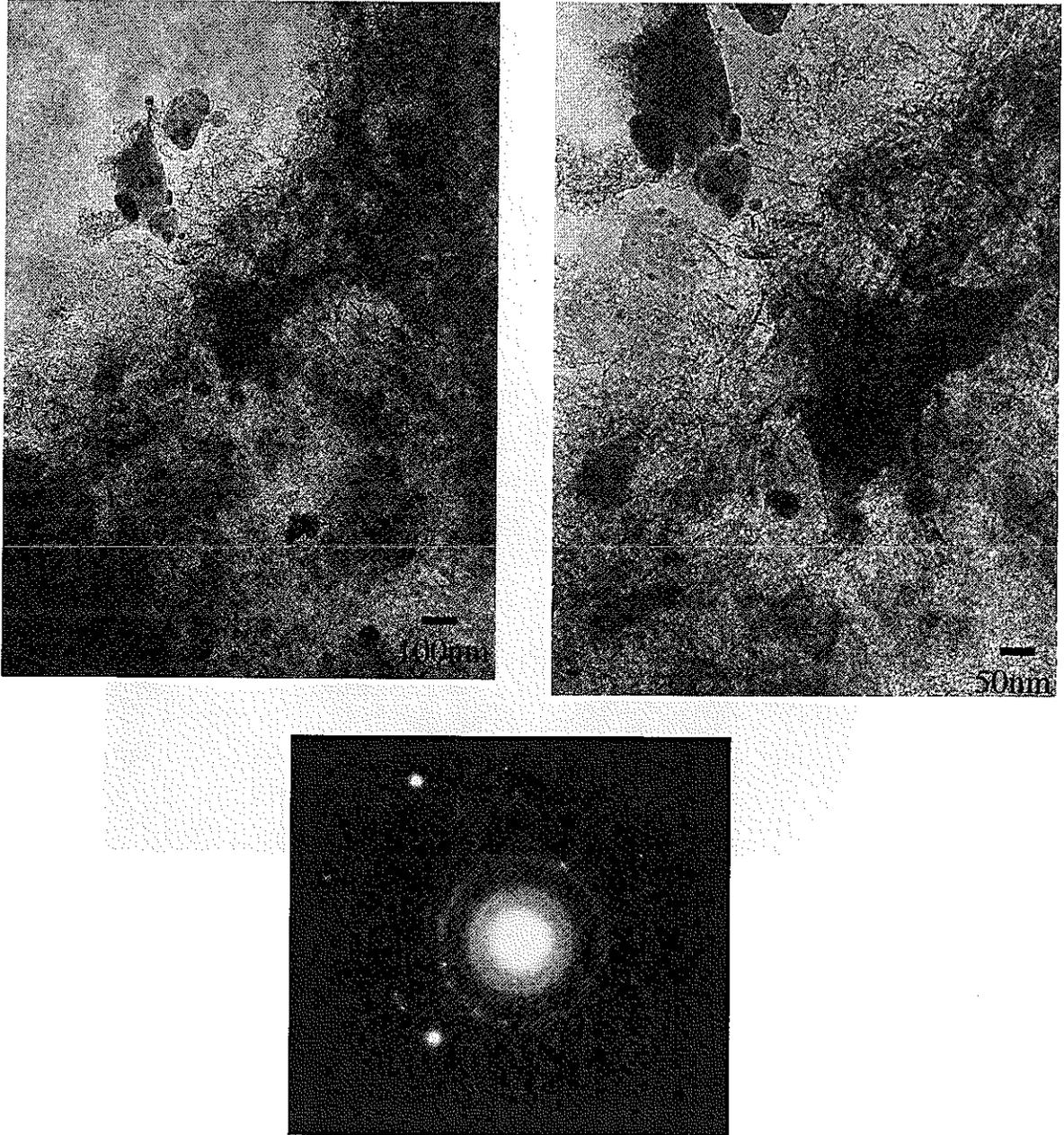


図3-104 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

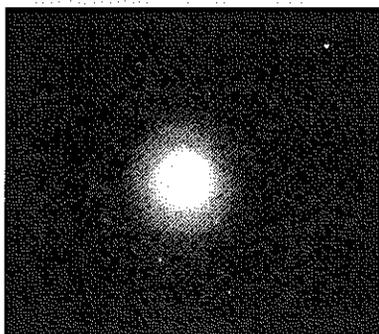


図3-105 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

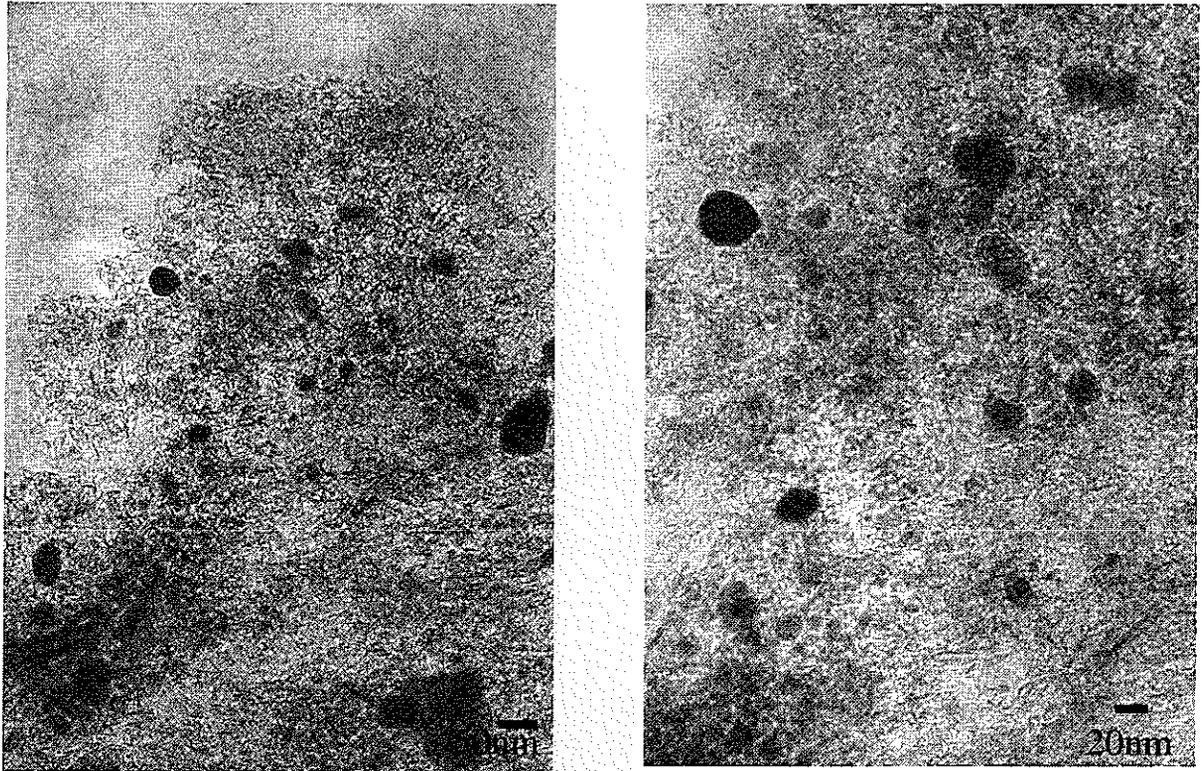


図3-106 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

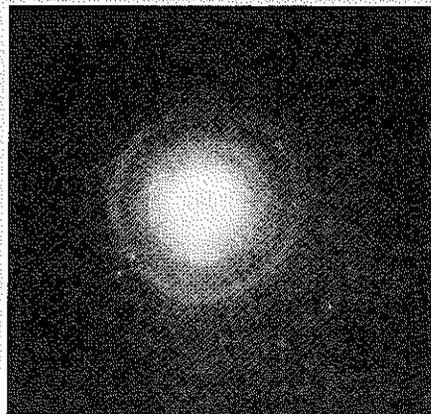


図3-107 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料



図3-108 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>照射試料

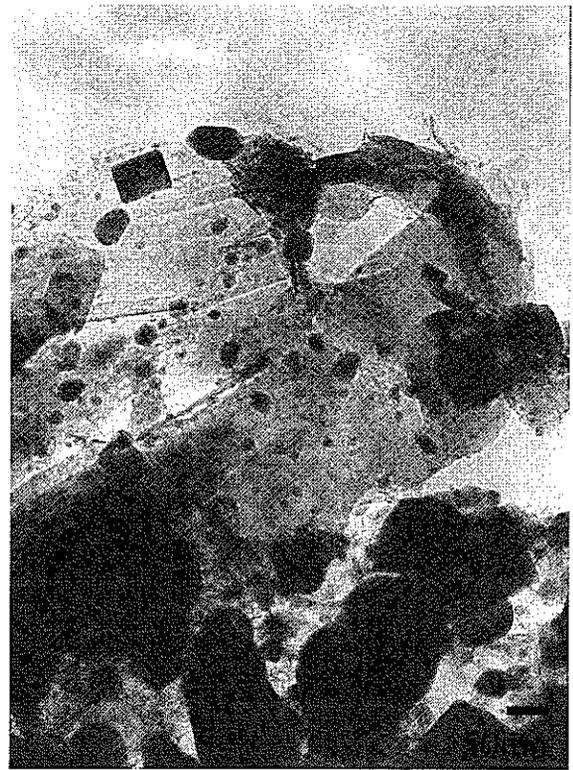
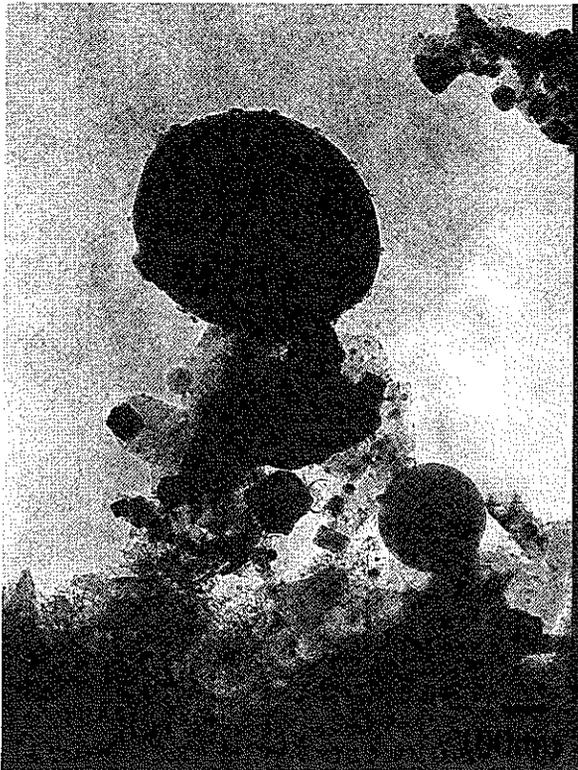
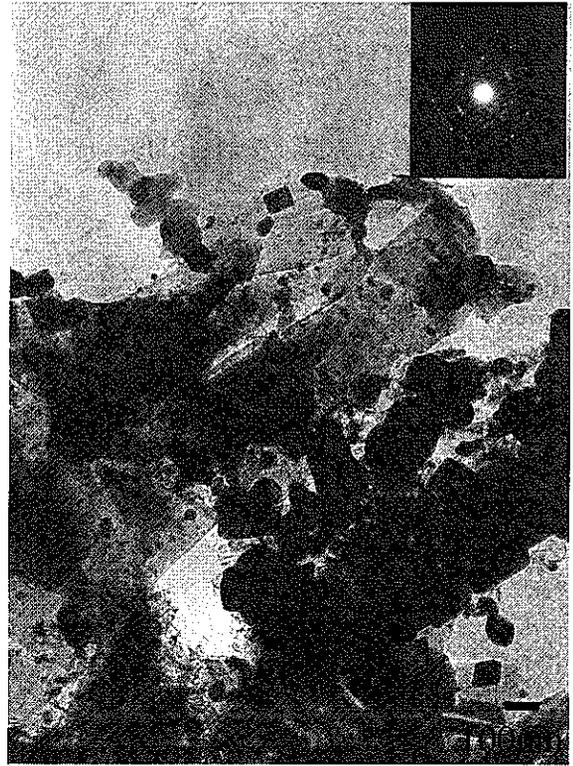


図3-109 1200°C結果、 $2 \times 10^{17}$ ion/cm<sup>2</sup>照射試料

## 第4章 低エネルギー注入による組織変化の要約と考察

### 4-1 照射促進析出の照射量依存

要約 1 に示すごとく 100keV の He イオンを注入した際の析出粒子の形成過程は照射量に依存した。すなわち、低照射量 ( $1 \times 10^{13}$  ion/cm<sup>2</sup>、 $1 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>) では微細結晶はほとんど現れないのに対して、中照射量 ( $1 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>) では多くの領域で微細結晶が観察された。さらに高照射量 ( $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>) では 40nm ~ 数百 nm まで粗大化した。すなわち、この照射促進析出は、この照射量の範囲では飽和せずに数とサイズが増加することが示された。しかし、昨年度の高エネルギー照射の結果と大きく異なるのは母相が非晶質化せず結晶質のままであった点である。

### 4-2 照射誘起非晶質化の要因

先の結果から高エネルギーイオン照射と低エネルギーイオン照射で誘起される非晶質化に大きな差が認められた。要約 2 は TRIM 計算による B<sub>4</sub>C 中の点欠陥の分布について、高エネルギーイオン照射と低エネルギーの照射を比較したものである。15MeVHe イオンの場合、イオンの飛程は長く、約 110 μm で鋭いピークとなる。いっぽう、100 keVHe イオンの場合はその飛程ははるかに短い。なお、この実験では TEM による薄膜観察を容易にするために、250nm の Ni 膜をディグレーダーとして使用しているため、B<sub>4</sub>C では実質 200nm までに分布することとなる。

このような欠陥の分布の差を考慮したうえで、点欠陥濃度が小さい方で非晶質化することは、非晶質化の原因は核的相互作用（弾性散乱）よりも電子的相互作用（非弾性散乱）の効果が重要であることを意味する。高エネルギー照射の場合、B<sub>4</sub>C 表面から約 100 μm までは電子励起により入射イオンのエネルギーは連続的に減少して行き、核的相互作用の断面積が大きくなるエネルギーまで減少した深さで点欠陥が形成されることとなる。したがって、電子的相互作用が要因ならば非晶質化は表面から約 100 μm まで生ずるはずであり、本研究の高エネルギーイオン照射で広範に非晶質化が観察できた結果と一致する。

#### 4-3 照射誘起微結晶のアニールによる変化

要約 3 は低エネルギー照射した場合の微結晶のアニールによる変化（室温～600℃）を示す。室温から 600℃までのアニールによって明確な構造変化は見られず、照射組織は安定であった。すなわち、母相は結晶質のままであり、微結晶のサイズに変化は無く、電子線回折パターンにも変化は現れなかった。ここで、制限視野の領域は視野すべてを含む領域であり、図 3-58、3-72 と図 3-65、3-67 はそれぞれ同一の場所である。

要約 4 は、低エネルギー照射した場合の微結晶のアニールによる変化（800～1200℃）を示す。800℃以上で微細構造は大きく変化した。すなわち、800℃では微結晶の周りにリング状組織が観察された。これは微結晶の成長過程で発生したと推定される。1000 と 1200℃では、この微結晶は消滅した。1200℃で観察される微結晶は形態的に異なるため、後の EDS の結果を考慮すると酸化などによるものと推定した。なお、母相は結晶質のままであった。

#### 4-4 ヘリウムの挙動

要約 5 は低エネルギー照射した試料の 800℃以上のアニールによるヘリウムバブルの形成を示す。800℃のアニールによりヘリウムバブルと見られる組織がまばらに観察された。1000℃のアニールにより、組織は複雑になったが、白く抜けたネットワーク状の部分がヘリウムバブルに相当すると推測された。1200℃のアニールによると、白いネットワーク状組織がより明確に観察された。高温までのアニールにより薄膜試料の表面状態も影響を受ける可能性もあり、継続した今後の検討が望まれるところである。

要約 6 は低エネルギー照射した場合のヘリウムバブル形成の過程をモデル的に示したものである。照射によって点欠陥とともに母相に分散していた He は、800℃で移動し始め、それ以上の温度でネットワーク化して行くことと推定される。

#### 4-5 微粒子結晶の組成

要約 7 は照射誘起析出の EDS 分析 ( 100keVHe  $1 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> ) の結果である。微結晶部分に酸素が多く含まれる結果となった。要約 8 は 100keVHe で  $1 \times 10^{15}$ ion/cm<sup>2</sup> の場合の結果である。微結晶部分に酸素が多く含まれる結果となった。この低エネルギー照射で形成する結晶粒子は、高エネルギーイオンの場合の Fe-rich 析出とは異なる可能性もあり、今後の詳細な検討が必要である。

## 要約1 照射促進析出の照射量依存(低エネルギーHe照射)

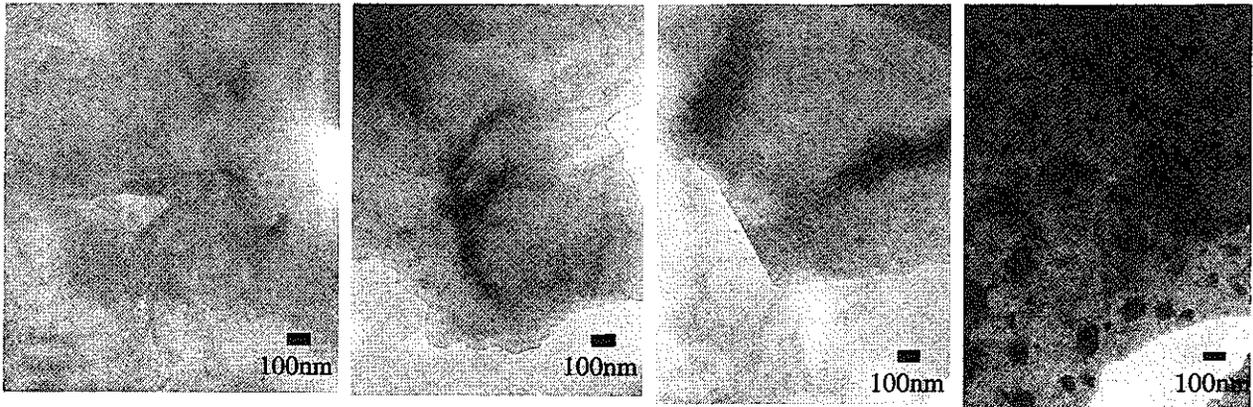


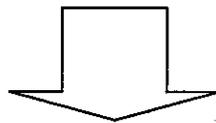
図3-26  
 $1 \times 10^{13} \text{ion/cm}^2$

図3-41  
 $1 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$

図3-47  
 $1 \times 10^{16} \text{ion/cm}^2$

図3-51  
 $1 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$

- ・低照射量では微細結晶はほとんどない
- ・中照射量 ( $1 \times 10^{16} \text{ion/cm}^2$ ) ではわずかに微細結晶が現れる
- ・高照射量 ( $1 \times 10^{17} \text{ion/cm}^2$ ) では40nm～数百nm にまで粗大化した

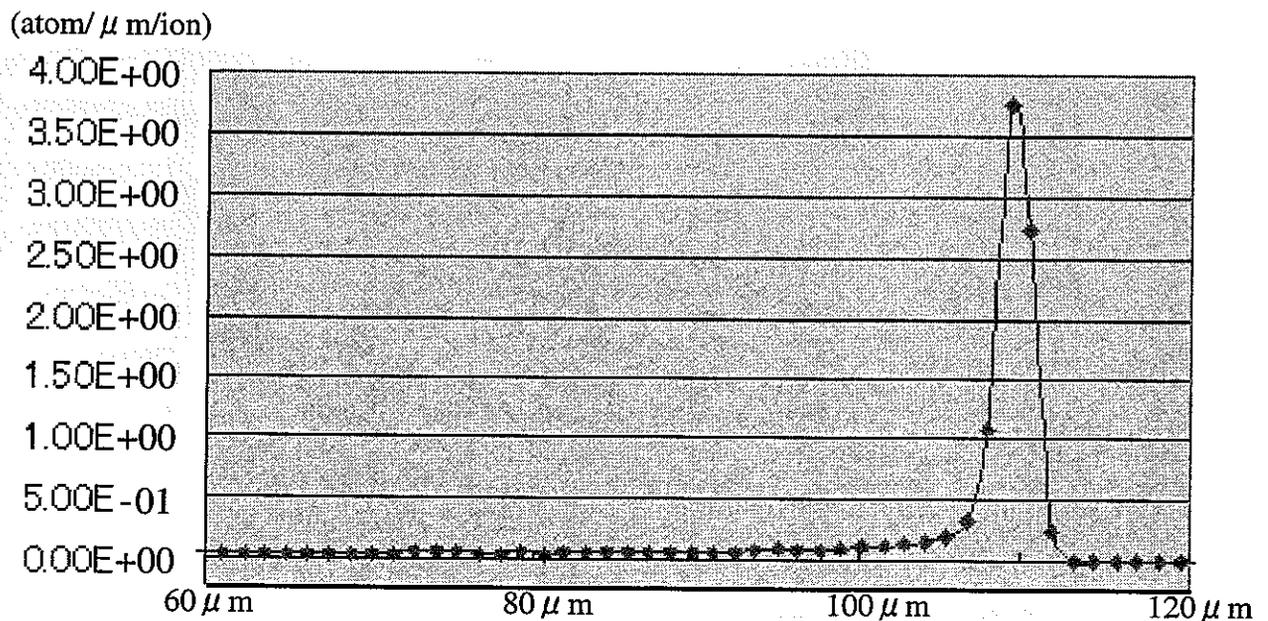


昨年度の高エネルギー照射と同様に、照射促進析出は照射量に依存して、数と大きさが増加する。

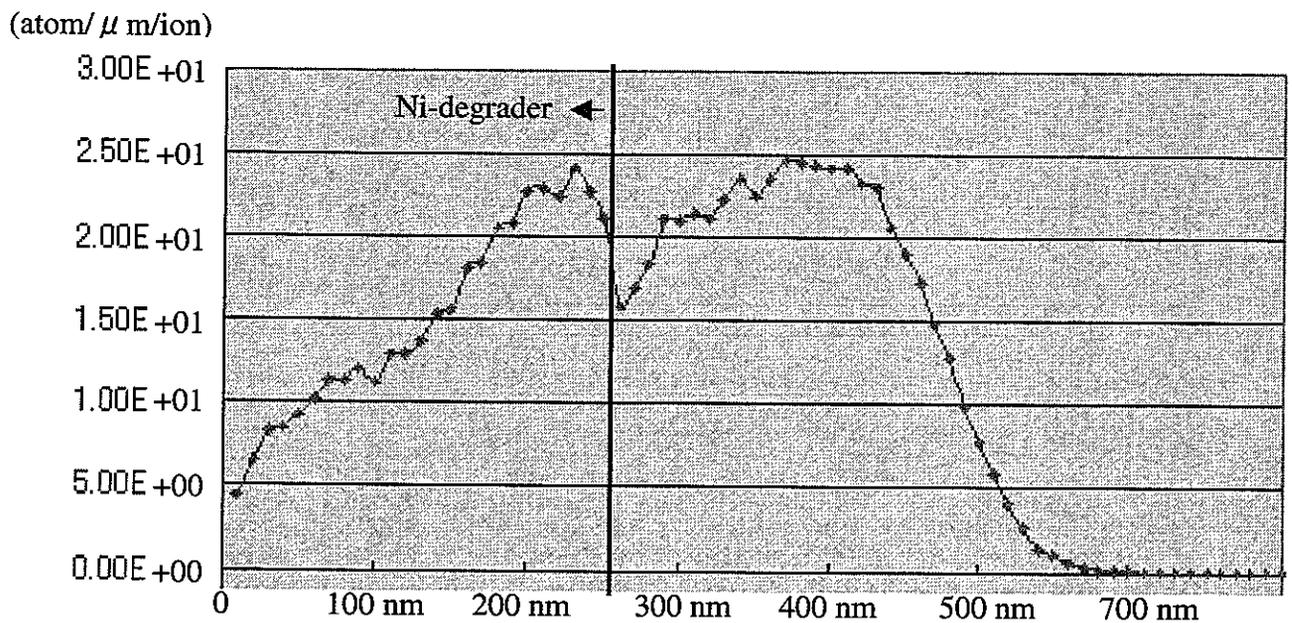
ただし、母相はアモルファス化せず結晶質のままであった。

要約2 非晶質化の可能な要因(高エネルギーイオン照射と低エネルギーの比較)

15MeVHeイオンを照射した $B_4C$ 中の点欠陥の分布(TRIM計算)



100keVHeイオンを照射した $B_4C$ 中の点欠陥の分布(TRIM計算)

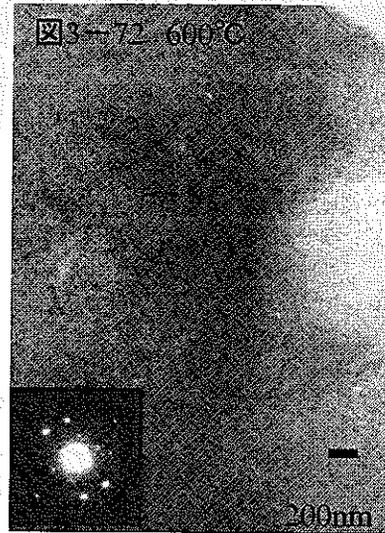
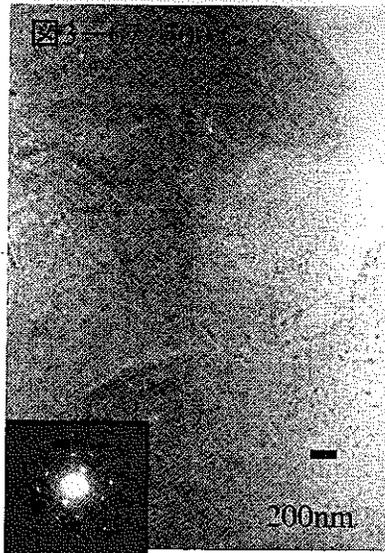


TRIMの計算からは100 keV照射のほうが局所的な点欠陥濃度が大きい結果となった。



点欠陥濃度が小さい方で非晶質化することは、非晶質化の原因は核的相互作用(弾性散乱)よりも電子的相互作用(非弾性散乱)の効果が重要であることを意味する。

要約3 微結晶のアニールによる変化(低エネルギー照射、室温~600°C)



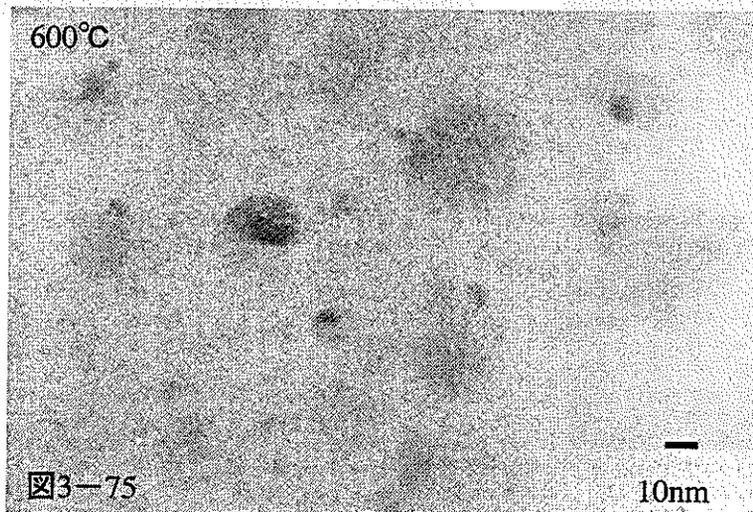
室温から600°Cまでのアニールによって明確な構造変化は見られなかった。

- ・母相は結晶質のまま
- ・サイズに変化無し

・回折パターンに変化無し  
ただし、全ての回折パターンは制限視野を入れたもので図3-58、3-72と図3-65、3-67はそれぞれ同じ場所に制限視野を入れている。



照射組織は安定である



600°Cでもヘリウムのバブルは確認されなかった。

要約4 微結晶のアニールによる変化(低エネルギー照射、800°C~1200°C)

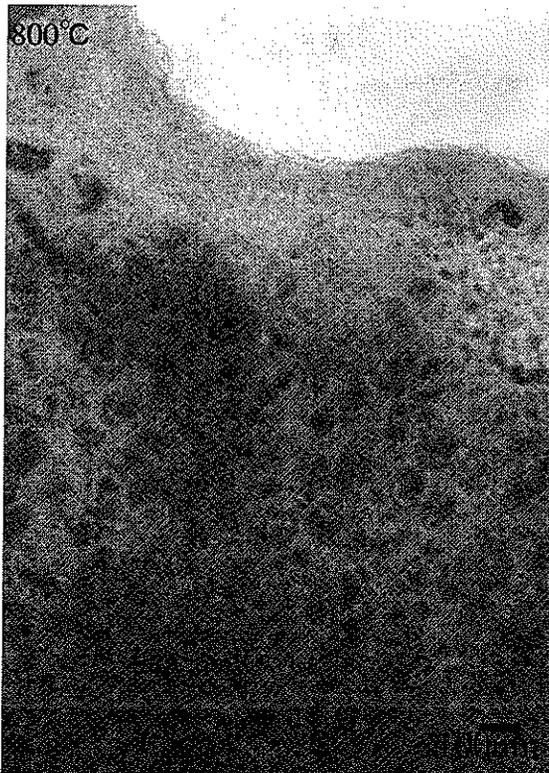


図3-82左

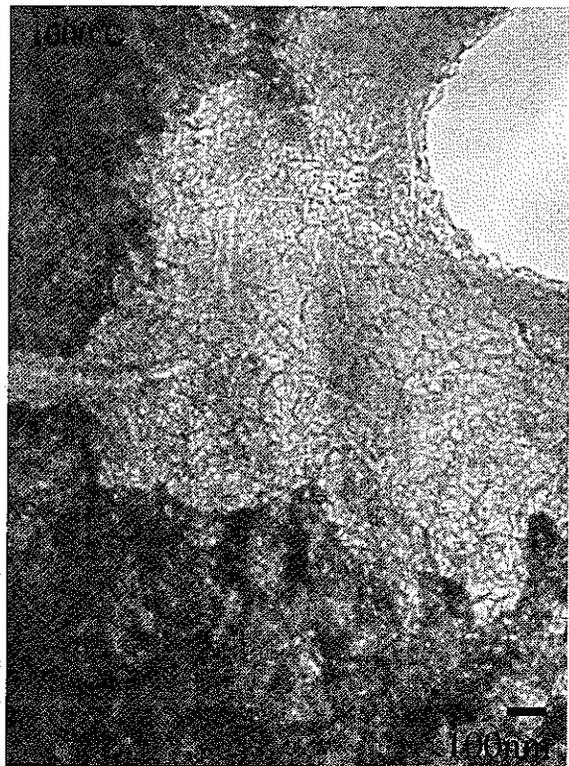


図3-96



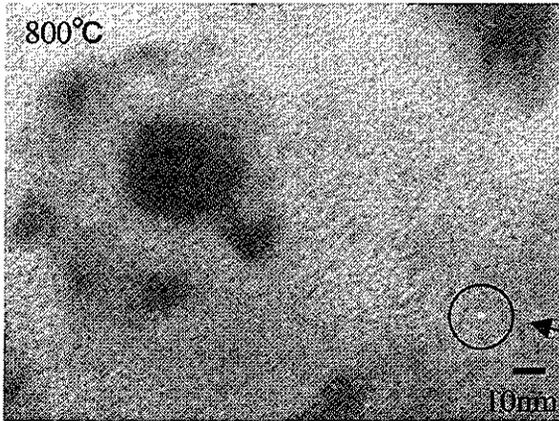
図3-104左

800°Cから1200°Cのアニールにより微細構造は大きくに変化した。

微結晶析出物: 800°Cでは微結晶の周りにリング状組織が観察された。これは微結晶の成長過程で発生したと推定される。1000と1200°Cでは、微結晶は消滅した。1200°Cで観察される微結晶は酸化などによるものと推定した。

母相: 結晶質のままであった。

要約5 アニールによるヘリウムバブルの形成(低エネルギー照射、800°C~1200°C)



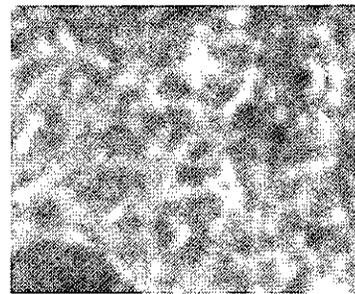
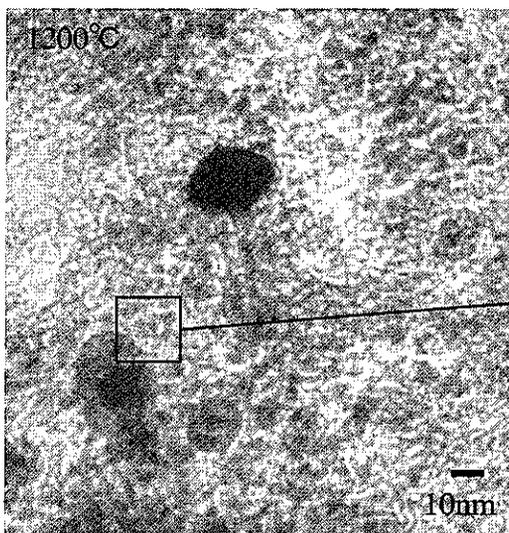
ヘリウムバブルと見られる組織がまばらに観察された

図3-84



組織は複雑になったが、組織中の白く抜けたネットワーク状の部分がヘリウムバブルに関連すると推定した。

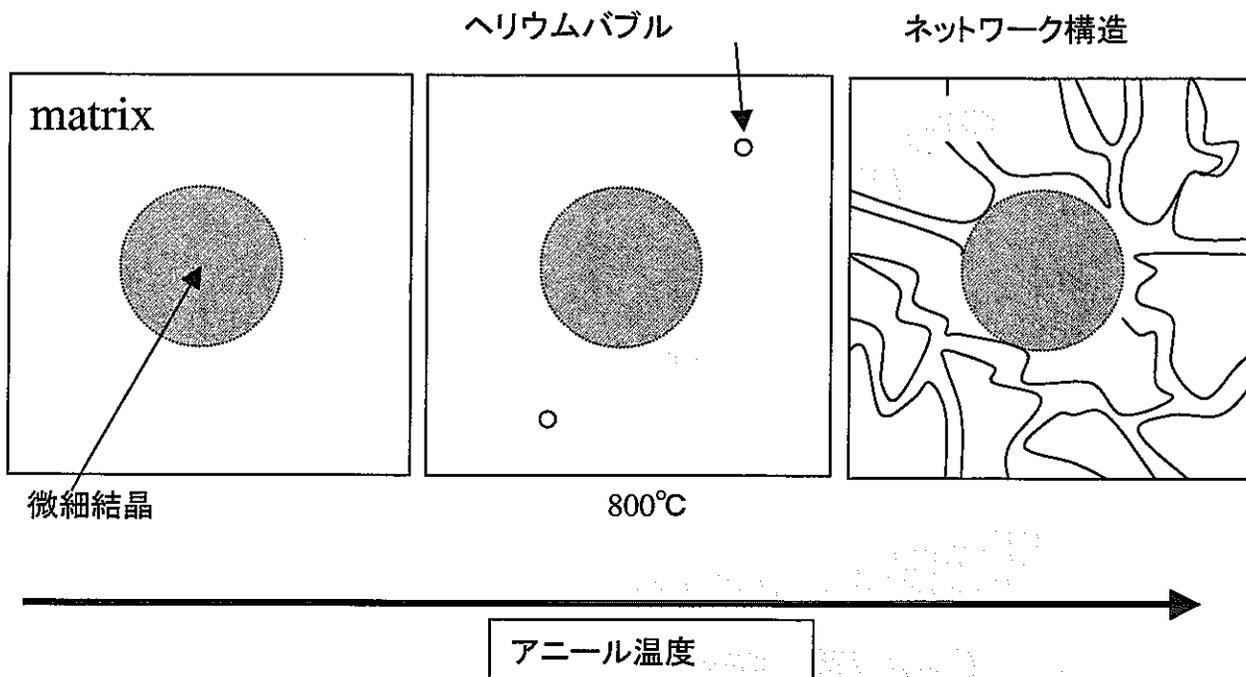
図3-98左



白いネットワーク状組織がより明確に観察された。

図3-106右

要約6 ヘリウムバブル形成モデル(低エネルギー照射)



母相がアモルファスか結晶質かは照射エネルギーによる。

要約7 照射誘起析出のEDS分析(100keVHe  $1 \times 10^{15}$ ion/cm)



EDS時のコン  
タミ

微結晶  
析出

EDS分析の結果、微結晶部分には酸素が多く含まれていた。高エネルギーイオンの場合に出現したFe-rich析出は異なる可能性もあり、今後の検討が必要である。

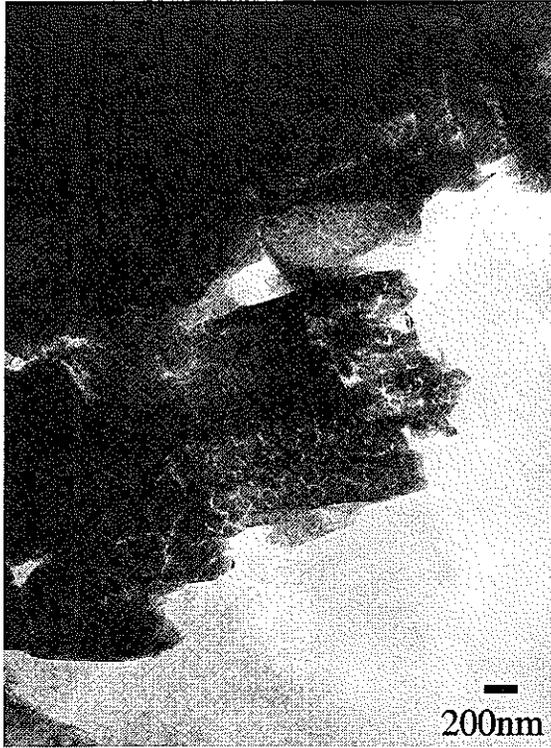
マトリックス

元素	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%平均	at%平均
B	55.6	67.1	54.15	64.6	52.39	63.46	54.05	65.05
C	27.09	29.42	29.52	31.69	30.24	32.96	28.95	31.36
Si	0.49	0.23	0.49	0.23	0.53	0.25	0.50	0.24
Fe	0.56	0.13	0.58	0.13	0.3	0.07	0.48	0.11
Ni	0.06	0.01	0.08	0.02	0.04	0.01	0.06	0.01
O	1.33	1.08	1.91	1.54	1.47	1.2	1.57	1.27
Mo	14.87	2.02	13.27	1.78	15.04	2.05	14.39	1.95
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-

微結晶析出

元素	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%平均	at%平均
B	61.51	72.01	58.42	68.28	43.61	54.57	54.51	64.95
C	19.19	20.22	22.88	24.06	28.57	32.18	23.55	25.49
Si	4.12	1.86	4.16	1.87	6.26	3.02	4.85	2.25
Fe	0.22	0.05	0.36	0.08	0.51	0.12	0.36	0.08
Ni	0.04	0.01	0.07	0.01	0.09	0.02	0.07	0.01
O	5.9	4.67	5.83	4.6	10.12	8.56	7.28	5.94
Mo	9.02	1.19	8.28	1.09	10.84	1.53	9.38	1.27
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-

要約8 照射誘起析出のEDS分析( 100keVHe  $1 \times 10^{16}$ ion/cm )



マトリックス

元素	wt%	at%	wt%	at%	wt%平均	at%平均
B	76.03	78.77	72.08	76.27	74.06	77.52
C	22.41	20.89	23.52	22.4	22.97	21.65
Si	0.11	0.04	0.18	0.07	0.15	0.06
Fe	0.93	0.19	1.7	0.35	1.32	0.27
Ni	0.08	0.01	0.13	0.02	0.11	0.02
O	0.02	0.01	0.89	0.64	0.46	0.33
Mo	0.11	0.01	0.86	0.1	0.49	0.06
Cr	0.29	0.06	0.59	0.13	0.44	0.10
Cu	0.03	0.01	0.06	0.01	0.05	0.01

EDS分析の結果、微結晶には酸素が多く含まれていた。高エネルギーイオンの場合に出現したFe-rich析出は異なる可能性もあり、今後の検討が必要である。

微結晶析出(網目状)

元素	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%平均	at%平均
B	26.8	41.18	37.58	53.22	49.63	61.41	38.00	51.94
C	25.82	35.71	24.18	30.82	27.91	31.08	25.97	32.54
Si	2.58	1.53	1.89	1.03	1.27	0.61	1.91	1.06
Fe	23.71	7.05	20.55	5.63	12.74	3.05	19.00	5.24
Ni	3.03	0.86	2.91	0.76	1.8	0.41	2.58	0.68
O	11.09	11.52	7.2	6.89	3.02	2.53	7.10	6.98
Mo	0.43	0.07	0.17	0.03	0.1	0.01	0.23	0.04
Cr	6.25	2	5.42	1.6	3.31	0.85	4.99	1.48
Cu	0.28	0.07	0.11	0.03	0.21	0.04	0.20	0.05

## 第5章 結 論

昨年度の高エネルギーヘリウムイオン照射の検討に引き続き、100keVの低エネルギーヘリウムイオン照射を行い、 $B_4C$ の照射による特徴的な微細構造変化とヘリウムの挙動について検討した。

### (1) 照射促進析出の照射量依存

100keVのHeイオンを注入した場合の析出の形成は照射量に依存した。すなわち、高照射量では40nm～数百nmまで粗大化した。この照射促進析出は、本研究の範囲では飽和せずに数とサイズが増加する。

### (2) 照射誘起非晶質化

昨年度の高エネルギー照射の結果と今回の低エネルギー照射の結果が大きく異なるのは、後者では母相が非晶質化せず結晶質のままであった点である。TRIM計算によって $B_4C$ 中の点欠陥の分布について高エネルギーイオン照射と低エネルギーの照射を比較検討した結果、15MeVHeイオンの場合、イオンの飛程は長く、点欠陥濃度は相対的に低くなるのに対して、100keVHeイオンの場合は飛程がはるかに短い、局部的欠陥濃度は高くなる。この結果より、非晶質化の原因は核的相互作用（弾性散乱）よりも電子的相互作用（非弾性散乱）の効果が重要であることが示唆された。これは本研究の高エネルギーイオン照射で広範に非晶質化が現れた結果と一致する。

### (3) 照射促進微結晶のアニールによる変化

室温から600℃までのアニールでは明確な構造変化は見られず、照射組織は安定であった。しかし、800℃以上で微細構造は大きく変化した。すなわち、800℃では微結晶の周りにリング状組織が観察された。1000℃から1200℃では、この微結晶は消滅した。なお、母相は結晶質のままであった。

### (4) ヘリウムの挙動

800℃のアニールによりヘリウムバブルと見られる組織がまばらに観察された。1000℃以上のアニールにより、組織は複雑になり、白く抜けたネットワーク状組織はヘリウムバブルに相当すると推測された。すなわち、イオン照射により導入したヘリウムは約800℃以上で可動

となり、それ以上の温度でネットワーク化して行くと推定される。ただし、組織は明確ではないので、今後のいっそうの検討が望まれる。

(5) 微粒子結晶の組成

照射促進析出の EDS 分析の結果、酸素が多く含まれていることがわかった。したがって、この低エネルギー照射で形成する結晶粒子は、高エネルギーイオンの場合の析出粒子とは異なる可能性もあり、今後の詳細な検討が必要である。

以上、上記に指摘した課題を明らかにするためにも、今後さらに高温、たとえば 1000℃ 以上でのヘリウムイオン照射を実施して、照射試料についての組織解析、ならびに高エネルギーヘリウムイオン照射試料に対する高温でのアニール実験などを行い、母相の非晶質化やヘリウムバブル形成メカニズムを明らかにする必要があると思われる。

## 第2編 ホウ素の同位体比測定

## 第1章 緒言

一般に同位体比の測定には、質量分析装置を用いる質量分析法を用いる。質量分析装置とは原子、分子等をイオン化した後、質量によって各々分離してその量を個々に測定する装置である。したがって質量分析装置は原子、分子をイオン化して取り出すイオン源部、このイオンを質量分離する分析部、およびこれらを検出する検出部の3部より成り立っている。イオン化および質量分離にはいろいろな方法があり、たとえばイオン化の方法によって分類すると電子衝撃型、化学イオン化型、表面電離型、高周波放電型、イオン衝撃型、電界電離型、光電離型、高周波誘導プラズマ型などがある。また質量分離の方法によって分類すると磁場型、四重極型、飛行時間型、イオンサイクロトロン型があり、このうち磁場型と四重極型が現在広く用いられている。イオンの捕集器としてはファラデーカップまたは二次電子増倍管が用いられている。これらの後段に負帰還直流増幅器を接続して微小電流を検出する。イオン電流  $10^{-14}$ A 以上の微小電流であればイオンの捕集器としてファラデーカップのみでイオン電流を精度よく測定できるが、 $10^{-14}$ A 以下の極微小電流のときは二次電子増倍管を使用しなければならない。

同位体比の測定は前述したように試料をイオン化してそのイオン量を計測することによっておこなわれるが、この場合分析試料の絶対値（真値）と観測される測定値の間を較正しておかなければならない。それはたとえば、用いる測定装置の違いによって異なる測定値を与えることがあるからである。そこで同位体比の測定には一般に標準物質の同位体比と試料の同位体比を比較する相対比法が用いられている。また同じ装置であっても検出器の違いによって異なることがあり、これらは標準試料あるいは同じ試料を用いてあらかじめ補正係数を定めておく必要がある。

同位体地球化学分野では、しばしば試料の同位体比を標準物質の同位体比からの偏差として千分率（単位は‰、パーミル）で表す。偏差（ $\delta$ ）は次の式で定義される。

$$\delta = \left( \frac{R_{\text{Sample}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1-1)$$

ここで、 $R_{\text{Sample}}$  は試料の同位体比、 $R_{\text{Standard}}$  は標準物質の同位体比であり、ホウ素同

位体比の場合にはRは $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ を示し、 $\delta$ は $\delta^{11}\text{B}$ を示す。標準物質としては、アメリカのNational Institute of Standards and Technology (旧NBS)のホウ酸 (SRM951)を用いている。試料のホウ素同位体比が標準試料のホウ素同位体比に一致したとき $\delta^{11}\text{B}=0$ である。このように同位体比を表すときはこの $\delta$ 値、あるいはNISTの標準ホウ酸のホウ素同位体比に規格化した絶対値を示すことになる。

1960年以前まで、ホウ素同位体比の測定には三フッ化ホウ素を用いたガス用の質量分析計で行なっていた。しかし、この方法は、 $\text{BF}_3$ の製法が複雑であり、微量試料等には適さない。また、メモリー効果、再現性などに問題があり、信頼性に欠けていた。しかしながら、Palmer<sup>1)</sup>、Haas等によって固体の試料による測定法が開発されて、信頼度の高い測定が得られるようになった。固体試料を用いる表面電離法によるホウ素の同位体比の測定は、気体試料( $\text{BF}_3$ )を用いる電子衝撃法と比べて、その試料調製の容易なこと、試料量が少なくすむことなどの利点により、多く採用されている<sup>2-28)</sup>。

試料が固体である金属元素の同位体存在比の測定においては、なんといっても正確度、精密度の点で、表面電離型質量分析装置を用いる質量分析に優る方法はないものと思われる。表面電離法とは、前述したように試料を塩または酸化物としてレニウム等のフィラメントに付着し、フィラメントに電流を流して加熱することによってイオン化する方法である。

次に同位体比の測定に主に用いられている質量分析装置を、イオン化の方法による区分のほか、荷電粒子の質量分離による分類も合わせて簡単にその特徴を述べる。

### 1-1 表面電離型質量分析計 (TIMS)

この装置はおもに金属元素の同位体比を測定する目的で開発されたものである。試料を塩の形にしてフィラメントに付着し、そのフィラメントあるいはもう一つの別のフィラメントに電流を流して加熱することにより、試料を高温のフィラメントの表面でイオン化する。このときフィラメントの金属表面において次の式が成り立つ<sup>29)</sup>

$$\frac{n^+}{n^0} = \exp \left( \frac{e(W - I)}{kT} \right) \quad (2-2)$$

ここで $n^+$ と $n^0$ はそれぞれ表面で生成される正イオンと中性原子の数、 $e$ は電子の電荷、 $W$ はフィラメントの仕事関数、

$I$  は試料の原子のイオン化電圧、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。  $I < W$  の試料ではフィラメントが比較的低温で多くのイオンを発生させることができるが、低温では  $n^{\circ}$  が小さくなる。また、 $I > W$  の試料では必要なイオン量を得るためには高温にしなくてはならない。しかし、いずれの場合も温度を上げることにより  $n^{\circ}$  が大きくなり、 $n^{+}$  が増大する。

### 1-2 電子衝撃型質量分析計

気体状の試料をイオン源に導入して、フィラメントから発生した電子と衝突させてイオン化する質量分析計である。主として水素、窒素、酸素（二酸化炭素として測定）、および希ガスなどの気体試料の同位体比測定に用いられている。また表面電離型イオン源ではイオン化することのできない高いイオン化電圧を持つ金属元素の同位体比測定をする場合にも使用されている。ただしこの場合、イオン源の近くに小形炉を設けて蒸気を生成させ、その蒸気を一定エネルギーの電子で衝撃してイオン化するなど工夫が必要である。

### 1-3 二次イオン質量分析計 (SIMS)

固体試料に数千ボルトに加速したイオン ( $\text{Ar}^{+}$ ,  $\text{O}_2^{+}$ ,  $\text{Cs}^{+}$ 等) を衝撃すると、試料表面から試料原子イオンが発生する。この方法で発生したイオンを質量分析するのが、二次イオン質量分析計である。SIMS による同位体比の測定は、よい条件の場合には  $\pm 1\%$  以下の精度で行なうことが出来る。しかし、SIMS 特有の同位体分別効果があるので、精密な測定は常に標準試料との比較の形で行なわれる。また、SIMS による同位体比の測定で問題になるのは、妨害イオン種の重なりと、試料から二次イオンが放出される過程での質量分別作用である。前者はイオン強度、あるいは分解能を上げることにより、ある程度避けることが可能であるが、後者についてはまだ十分解明されていない。

### 1-4 高周波誘導プラズマ質量分析計 (ICP-MASS)

溶液試料をネブライザで噴霧状にし、これを大気圧の高周波誘導プラズマのトーチに導入し、プラズマ状態にしてイオン化する質量分析計である。イオンは直径 1.0mm 程度のピンホールを通して、プラズマの中心から質量分析部に導入される。

ICP-MASS による同位体分析では、主としてイオン源のふらつきの影響を受けて、得られる同位体分析精度は 0.2% 程度であったが、検出器を多数用いることや、外部補正法で測定することによってその精度が格段に向上している。

## 1-5 磁場型質量分析計

### 1-5-1 原理

図 1-1 のごとく、質量  $M$ 、電荷  $e$  のイオンが電位差  $V$  で加速され、磁場  $B$  の場方向に垂直な面内で運動するとき、次式

$$\frac{M}{e} = 4.82 \times 10^{-5} \times \frac{(r^2 \cdot B^2)}{V}$$

を満足する半径  $r$  の円軌道を描く。

ここで、加速電圧  $V$  を一定にして磁場を走査させると、半径  $r$  の円軌道を飛ぶイオンはそれぞれ上式を満足する様になる。このとき定位置にイオンコレクターを置いて、レコーダーでそのイオン電流を記録すれば質量スペクトルが得られる。

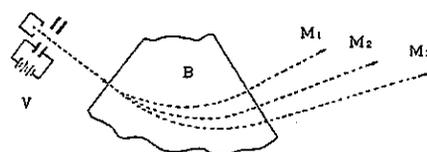


図 1-1 一様磁場内でのイオンの運動

### 1-5-2 特性

磁場型質量分析計で分析できる最大質量数は前式から決められる。分子量の大きいイオンまで分析するには  $r^2 \cdot B^2$  の値を大きくしなければならない。鉄を用いた電磁石では最大磁束密度は 16000 ガウスであるが、通常 10000 ガウスのものが用いられる。したがって、 $B=10000$  ガウスとしたとき、最大質量数  $M$  を計算すると表 1 のようになる。

表 1-1  $B=10000$  ガウスのときの分析できる最大質量数

$V$ \ $r$	10 cm	20 cm	30 cm
3 kV	160	640	1440
10 kV	48	190	430

通常、質量分析計の加速電圧は 3 kV 以上である。この電圧より低いと、一般にイ

オン源からイオンを引き出すイオン量が少なく、イオンの収束性も悪い。最大質量数を大きくするにはイオンの軌道半径  $r$  を大きくするか加速電圧を下げる。

磁場型質量分析計の分解能  $R$  は

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{r}{s_1 + \Delta + s_2}$$

で与えられる。ここで、 $s_1$  と  $s_2$  はイオン源およびコレクターのスリット幅である。 $\Delta$  は収差による像の広がりである。

#### 1-6 四重極型質量分析計

四重極質量分析計の原理は、1953年ドイツのボン大学の Paul 教授等によって発表され、1960年代の始めに商品化されて、急速な発展を遂げている。四重極型質量分析計は、電磁石や扇型電場などの大型の部品を必要としないので、非常に小型で軽量の装置を作ることが出来る。イオン加速電圧は約 10V と低く、イオン源部の設計や扱いが簡単であり、原理的にスリットなどを必要としないので、高いイオン透過率が得られる。また、比較的低真空度 ( $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Torr) でも測定できるので、大気圧イオン化法などのイオン源も簡単に装着できる。さらに、正負イオンの測定を一掃引毎に高速に切り替えて測定することもできる。しかし、高分解能および高質量領域での質量分離が難しいなどの欠点がある。

##### 動作原理

質量分析計は図 1-2 に示すようにイオン源と四重極マスフィルタ部と検出部とに分けられる。四重極マスフィルタ部は 4本の円柱金属ロッドを相対峙させ、平行に配置して、その対向するロッドを結線し、その各々に  $U + V \cos \omega t$ 、 $-U - V \cos \omega t$  なる直流と高周波電圧の重畳したものが印加されている。これらの電圧配置により四重極マスフィルタ内の電界は双曲線電界が形成される。したがって四重極マスフィルタは双曲線

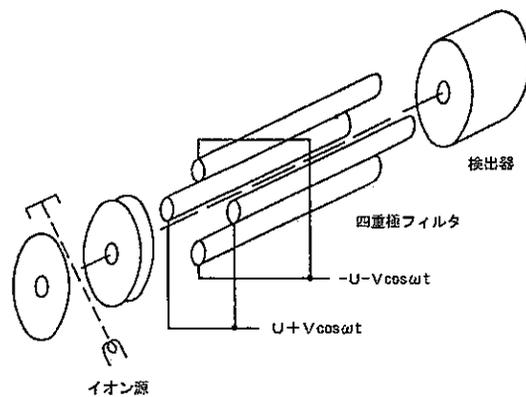


図 1-2 四重極質量分析計の概略図

型（楕円型）のロッドで組み立てると理想的である。電極工作の組み立ての関係上円柱ロッドで近似されることがあり、このとき円柱ロッドで双曲線電界を形成するための近似として  $R=1148r_0$  の関係を用いる。ここで  $R$  はロッド半径、 $r_0$  は中心軸からロッドまでの最小半径である。

イオン源において電離されたイオンは、四重極マスフィルタの中を振動しながら進行し、安定に振動したイオンのみ、この四重極電界の中を通過できる。その他のイオンは振幅が大きくなって発散し、ロッドの隙間から飛び出したり、衝突して電荷を失う。ロッドの長さ方向の軸を  $Z$  軸とし、これに直交する二つの軸を  $x, y$  として三次元直交座標を規定する。このとき  $Z$  軸に沿って進入したイオンのロッド内での挙動を表す運動方程式は次のようになる。

$$\frac{d^2x}{d(\omega t/2)^2} + (a + 2q \cos(\omega t))x = 0$$

$$\frac{d^2y}{d(\omega t/2)^2} + (a + 2q \cos(\omega t))y = 0$$

ここで、 $x, y$  はロッドの中心軸  $Z$  からの  $x, y$  軸方向への距離、 $\omega$  は高周波電圧の角周波数、 $t$  は時間である。 $a$  および  $q$  のパラメータは次の様に表される。

$$a = 8eU / (mr^2\omega^2)$$

$$q = 4eV / (mr^2\omega^2)$$

ここで、 $U$  は直流電圧 (V)、 $V$  は高周波電圧の振幅 (V)、 $m$  はイオンの質量 (kg)、 $e$  は電荷 (C)、 $r$  は四重極マスフィルタの空間半径 (m) である。

この方程式の解であるイオンの安定領域において、 $U/V$  比を一定の条件で  $V$  の値を直線的に掃引すると、次の式にしたがって質量スペクトルが得られる。

$$M/Z = 1.38 \times 10^{11} \times V/r^2 f^2$$

また、質量分解能は、

$$RP \propto (L/r)^2$$

で表され、ここで、 $L$  はロッドの長さである。したがって、ロッドを長くすれば質量分解能は良くなるが、四重極電場の不均一性によって限界があり、20~30cm の長さまでのものが多く用いられている。その他、 $r$  の加工精度、直流電圧と高周波電

圧の安定度、及び分析部内でのイオンの振動を支配する周波数  $f$  の 2 乗に依存する。

マスフィルタに入射したイオンのうちコレクターに達するイオンの量 ( $I$ ) は次のような関係がある。

$$I \propto r^2 \omega / (M / \Delta M)$$

したがって、通過するイオン量は  $r$  と周波数に比例し、分解能に反比例する。ここで、マスフィルタは  $\Delta M$  = 一定で動作しているので、通過イオン量は質量数が高くなるにつれて低下することになる。この特性を質量差別効果と呼ぶ。

## 第2章 測定方法および測定条件

### 2-1 試料の抽出および調整

天然試料である水溶液中のホウ素を分離抽出するには、その $3\text{ cm}^2$ 以下の試料量を用いて、ホウ酸メチル蒸留法でホウ素を分離抽出する。試料が固体の場合には、酸分解あるいはアルカリ溶融等により試料を分解して、ホウ酸メチル蒸留法でホウ素を分離抽出する。

基本的なメタノール蒸留の手順は以下の通りである<sup>30</sup>。まず、図 2-1 に示した装置を用い、フラスコA中にメタノール  $150\text{ cm}^3$ 、マンニット  $2\text{ g}$ 、水酸化カリウムペレット1粒を加え、フラスコB中に濃硫酸  $12\text{ cm}^3$ 、メタノール  $50\text{ cm}^3$  を加えて両フラスコをマントルヒーターで加熱、メタノール蒸気蒸留により試薬中に不純物として含まれているホウ素を除去する（留出液量 約  $20\text{ cm}^3$ ）。このときフラスコB（加熱温度  $95\sim 100^\circ\text{C}$ ）へのメタノール蒸気の流入と留出量がほぼ同じになるようにフラスコAの加熱温度を調整する（留出速度 約  $0.8\text{ g/min}$ ）。次に室温まで冷却後、蒸留用試料  $2\sim 3\text{ cm}^3$  をフラスコBに加え約1時間放置後再び蒸留を行い  $40\text{ cm}^3$  の留出液を  $0.1\text{ mol/dm}^3$  水酸化ナトリウム溶液  $10\text{ cm}^3$  を入れた受器D中に捕集する。次に捕集液をテフロンピーカーに移しホットプレート上で加熱して溶液中のメタノールを追い出し蒸発乾固する。

次にこの蒸発乾固した試料を水に溶かし、この溶液をシリカガラス製の陽イオン交換小カラム（ $1\text{ cm}\phi\times 10\text{ cm}$ ）に通してナトリウムを捕集、次に水でカラムを洗浄し、得られた留出液を所定のホウ素濃度に調整する。このとき、留出液を濃縮する必要があるときは、蒸発乾固させないように気をつける。

炭化ホウ素ペレットからのホウ素の抽出は、まず炭化ホウ素を分解しなければならない。その手順を次に示す。

- (A) メノウ乳鉢を用いて、炭化ホウ素ペレットを粉砕する。
- (B) 白金坩堝に粉砕した炭化ホウ素ペレット  $0.2\text{ g}$  に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを各々  $10\text{ g}$  ずつ添加し、良く混合する。ルツボに蓋をして  $1000^\circ\text{C}$  で約1時間加熱し、途中硝酸ナトリウムを追加して、更に  $1000^\circ\text{C}$  で1時間加熱して炭化ホウ素を溶融する。
- (C) 溶融した塩を取りだしメノウ乳鉢でその溶融塩を粉砕し、粉末状にする。
- (D) 枝つきフラスコに濃硫酸  $30\text{ ml}$  とメタノール  $200\text{ ml}$  を入れ、先ず空蒸留をする。

試料を入れ1時間放置後本蒸留を行なう。捕集容器に1M水酸化ナトリウム溶液20mlを入れ、留出液が200mlになるまで蒸留を続ける。

- (E) 留出液をホットプレート上で赤外線ランプを用いて濃縮する。原子炉から取り出された炭化ホウ素試料中にはトリチウムが混入しているため、そのトリチウム除去をおこなう。10mlほどに濃縮した試料に新たに純水を加え、もう1度濃縮する。これを10回繰り返してトリチウムの濃度を下げる。
- (F) 過剰に含まれているナトリウムを除くため、陽イオン交換樹脂を詰めたカラムに試料を流す。つまり、ナトリウムを樹脂に吸着させてホウ素のみを通過させる。得られたホウ酸溶液を濃縮して所定の濃度にする。

炭化ホウ素試料を以下の表に示す。

リグ名	キャプセル No.	放射能量			備考
		核種	濃度 (Bq/ml)	数量 (Bq)	
CRT401	G701BU	$^3\text{H}$	24.3	$4.86 \times 10^2$	最大燃焼度 (MAGI 計算値) $57.2 \times 10^{26} \text{cap/m}^3$ 照射量 $3.1 \times 10^{26} \text{n/m}^3$
	G703BU	$^3\text{H}$	5.6	$1.12 \times 10^2$	
CRT402	H301BU	$^3\text{H}$	28.9	$5.78 \times 10^2$	最大燃焼度 (MAGI 計算値) $74.8 \times 10^{26} \text{cap/m}^3$ 照射量 $4.09 \times 10^{26} \text{n/m}^3$
	H303BU	$^3\text{H}$	5.5	$1.10 \times 10^2$	
非照射	非照射材	-	-	-	CRT40, 402 使用
	ペレット	-	-	-	
	原料粉	-	-	-	

今回のホウ素回収率の収率は約12%である。

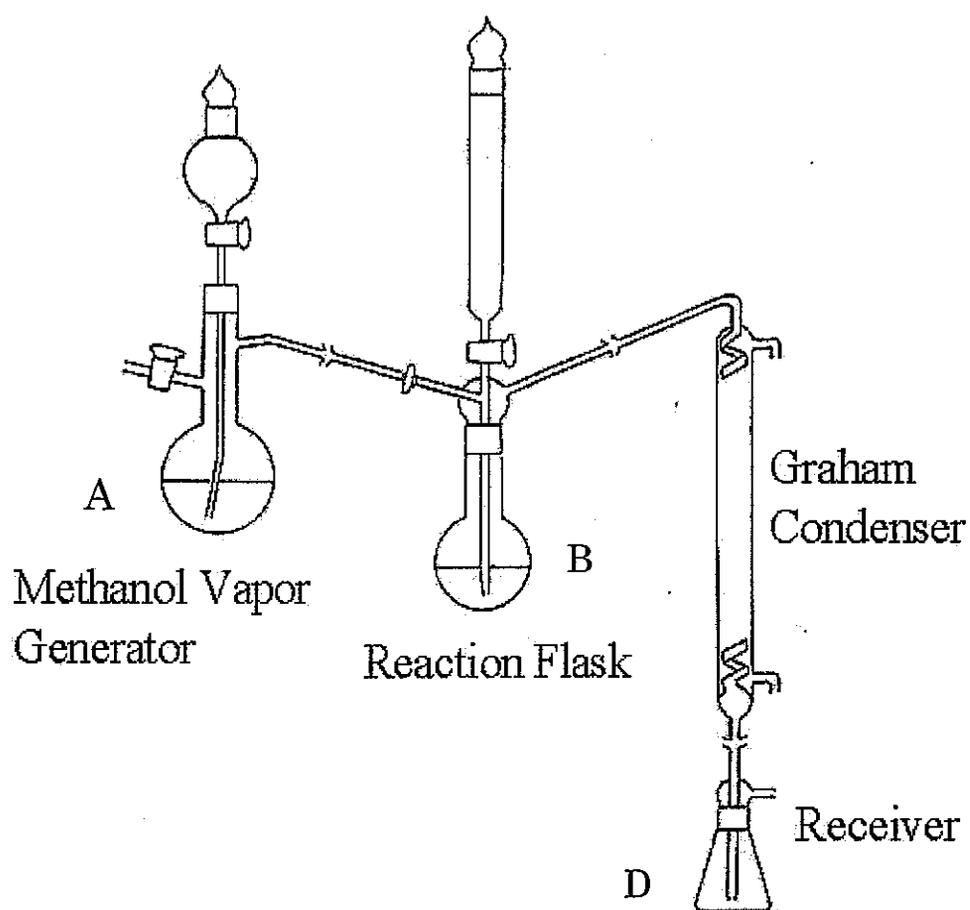


図 2-1 ホウ酸メチル蒸留装置

## 2-2 質量分析計

ホウ素同位体比の測定は Varian MAT 社製 CH5 質量分析計で行った。その一般的な仕様および性能は、以下の通りである。

型式	単一収束型 (二重収束も可)
電磁石	90° 偏向、 半径 21.4 cm
分解能	通常 300 (10%谷) (最大 >10000)
質量範囲	1 ~ 1200 (3 kV)
加速電圧	3 kV (1 kV、2 kV 切り替え可)
検出器	ファラディカップと二次電子増倍管 (切り替え) シングルコレクター方式 (ダブルコレクターも可)
イオンソース	表面電離 (電子衝撃、炉加熱も可)
フィラメント	シングル、ダブル、トリプルいずれも可
記録	ペンレコーダーで記録 (コンピューター接続も可)
感度	$U^{238+}$ に対して質量数 237 で、 $5 \times 10^{-6}$

主要部の概略図を図 2-2 に示す。またイオンソースおよびフィラメント交換ユニットを図 2-3 に示す。

## 2-3 電離フィラメントへの試料の付着

用いた試料の形態は、ホウ酸またはホウ酸ナトリウムである。幅 1.2 mm、長さ 10 mm、厚さ 0.03 mm のレニウムの薄板を長さ方向に二つに折り、中央部 3 mm をポート形に開き試料付着部としたものをフィラメントとして使用した。その概要を図 2-4 に示す。このフィラメントにホウ酸試料を付着するには、まずフィラメントに電流約 1 A を流しておき、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の水酸化ナトリウム溶液をマイクロピペットでポート内に、水分を徐々に取り除きながら約  $2 \text{ mm}^3$  注入する。次に約  $5 \text{ } \mu\text{gB/dm}^3$  のホウ酸溶液を前記と同様に水分を除きながら約  $4 \text{ mm}^3$  注入する。またあらかじめ Na と B とのモル比を 1.5 対 1 に調整されたホウ酸ナトリウム試料のときは、ホウ素量  $20 \text{ } \mu\text{g}$  のホウ酸ナトリウム溶液のみを前記と同様に水分を除きながらポート内に注入する。フィラメントに試料を注入し終わったら、電流値をゆっくり上げて水酸化ナトリウムとホウ酸を溶融させる。

#### 2-4 電離フィラメントの昇温

試料を付着したフィラメントをフィラメント交換ユニットに装着し、それを固体試料挿入装置によって真空を破ることなくイオンソースに入れる。このときイオンソース部の真空は  $10^{-5}$  Pa 領域であり、加速電圧 3 kV を印加する。そしてフィラメント電流を 0.6 A にする。この後、0.2 A/1~3 分の速度でフィラメント電流を約 2 A まで上げる。2 A 付近からは覗き窓よりフィラメントをみながら注意深く 2.2~2.4 A (暗赤色に輝く温度) まで上げる。このとき記録計上で、 $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  イオンの発生が見られる (0.01 V レンジ)。

質量分析計によって同位体比を誤差  $\pm 0.1\%$  以内の精度で測定するには、まず注目する同位体のイオンピークを誤差  $\pm 0.1\%$  以内の精度で測定しなければならない。このためにはイオンピークの高さに直接影響するフィラメント電流を相当高精度で安定にしなければならない。すなわち、イオンピークは記録紙上で  $\pm 0.1$  mm の変動幅に抑えられなければならない。そこで、本研究で用いた質量分析計電離フィラメント用の定電流装置の安定性を次のようにして測定した。まずイオンビームを記録紙上 (1 V range) で約 10 cm の高さになるようにフィラメント電流 (約 2 A) を調整し、定電流装置のポテンシオメーターを 2 目盛り回転させて電流を少しだけ上げた。これにより、イオンピークの高さは記録紙上で 10.6 cm に増加した。このとき定電流装置のポテンシオメーターの 1 目盛りは 0.0129 A である。したがってイオンピークの変動を、記録紙上で  $\pm 0.1$  mm の変動幅に抑えるためには、電離フィラメント電流は  $2 \pm 0.00002$  A すなわち誤差  $\pm 0.001\%$  に抑えられなければならない。実際、 $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  イオンの測定において  $\pm 0.1\%$  以下の変動で測定されることから、定電流装置の安定性は誤差  $\pm 0.001\%$  以内の高精度であることがわかる。

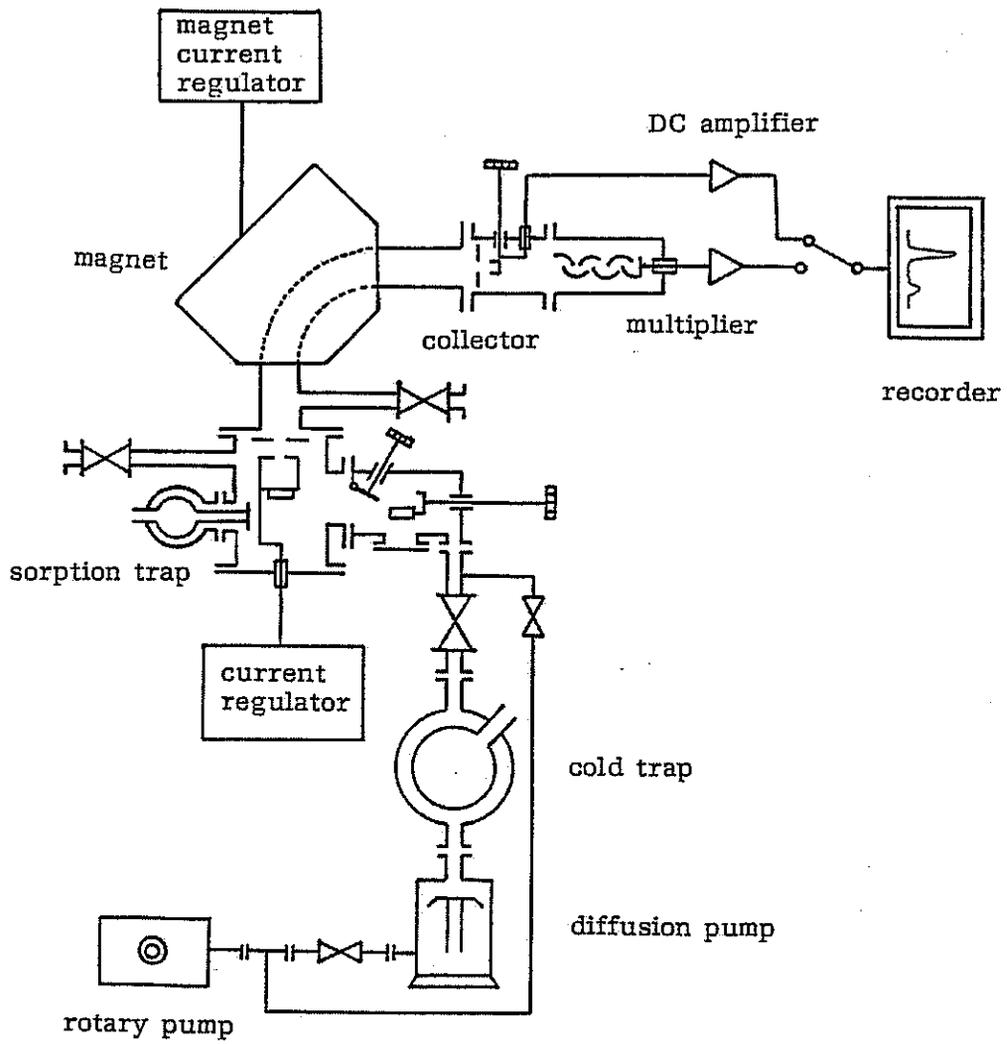


図 2-2 CH5 質量分析計の概略

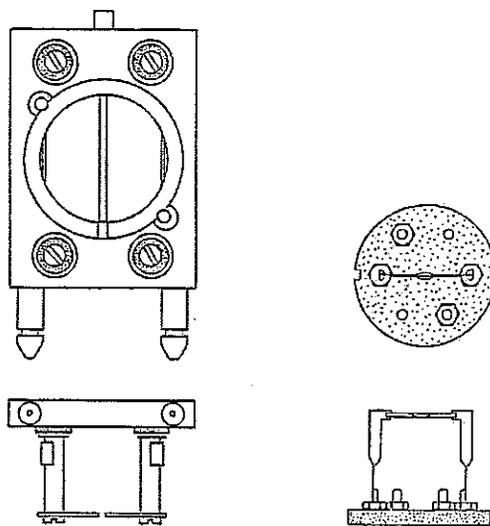
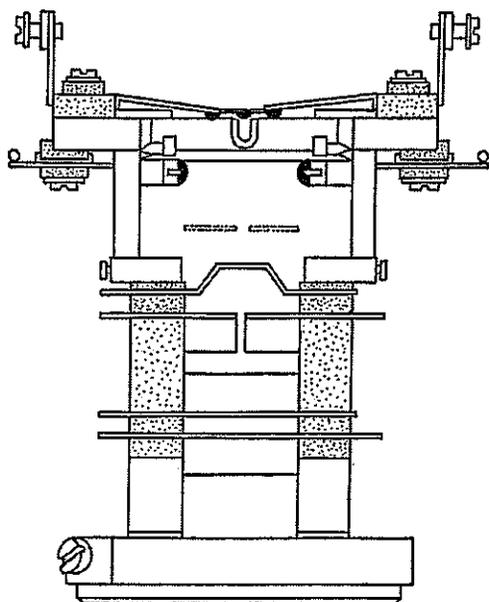
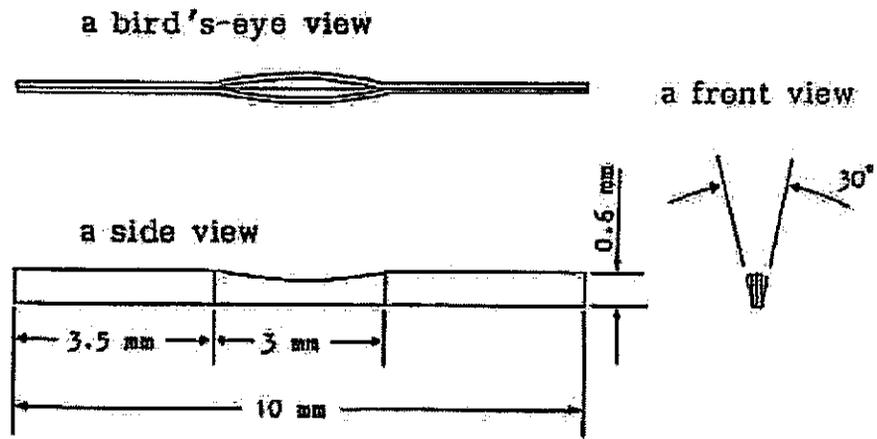
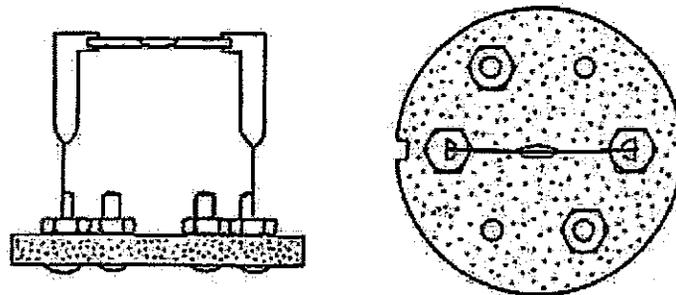


図 2-3 イオン源およびフィラメント交換ユニット



RHENIUM FILAMENT



SINGLE FILAMENT UNIT

図 2-4 レニウムフィラメントおよびフィラメントユニット

## 2-5 同位体比測定

ホウ素の同位体比測定には、 $\text{Na}_2^{10}\text{B}_2^+$  イオン（質量数 88）と  $\text{Na}_2^{11}\text{B}_2^+$  イオン（質量数 89）を用いた。スペクトル解析は記録計上のピーク高をノギスで計測することにより行う。天然同位体比の場合、測定レンジはそれぞれ、0.3-1V または 1-3V であるが、90%濃縮ホウ酸の場合には、3-0.3V で測定する。イオンピークの測定は、まず始めに質量 88, 89, 88, 89 の様に繰り返し磁場走査して 5~6 対測定する。それが終わったら次にフォーカス、フィラメント温度等を再調整して前記と同様に 5~6 対測定する。そしてこれを 5~6 回繰り返す。フォーカス、フィラメント温度等の一定条件でのイオンピーク群をブロック (Block) と呼ぶことにする。したがって 1 回の測定で 5~6 ブロックの測定を行い、そのホウ素の同位体比の読み取りは 1 ブロックの平均値を 1 つのデータとする。したがって 1 回の測定で 5~6 個のデータが得られる。この 5~6 個のデータを平均し、その実験の分析値とする。なお、1 回の測定に要する時間は昇温時間を含めて約 60~120 分である。また試料交換は 2~3 分で行うことができる。

### 第3章 結果および考察

#### 3-1 繰り返し測定

##### (a) 繰り返し再現性

図 3-1 に本測定法で得られた  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  の質量スペクトルの一例を示す。表 3-1 には 2-5 で述べたブロック別の測定値並びにそれぞれの平均値をあげた。これらの値は天然存在比をもつ同一試料を、約 3 ヶ月の間の比較的短い期間内で測定したものであり、全部で 12 回の測定について示してある。この測定値について、標準偏差による再現性の検討を行う。標本標準偏差 ( $S$ ) は、母集団標準偏差 ( $\sigma$ ) としてどの程度の信頼性を示すかについて検討するために  $\chi^2$  分布を用いることとした。すなわち、

$$A = \frac{(n-1) S^2}{\sigma^2} \quad (3-1)$$

の  $A$  は自由度  $\phi = n-1$  の  $\chi^2$  分布となる。これから信頼度 95% と自由度 59 ( $12 \times 5 - 1$ ) および標本標準偏差 ( $S$ ) を 0.0039 とすると、 $0.0033 < \sigma < 0.0048$  が得られる。ここで確率 0.95、自由度 4 のとき、つまり 1 回の測定における  $\chi^2$  の値は、 $\chi^2$  分布の数値表より  $0.48 < \chi^2 < 11.15$  の不等式を満足せねばならないことになる。そこで  $\sigma = 0.004$  として各測定における  $\chi^2$  の値を求めると Table 2-2 の第 6 欄の値になる。この値はすべて前記の不等式を満足しており、母集団標準偏差を約 0.1% (ブロックのバラツキ) としてまちがいないことを示している。したがって 1 回の測定 (各測定のバラツキ) における標準偏差は  $\pm 0.05\%$  になる。

##### (b) 反覆再現性

NBS SRM951 標準試料<sup>12)</sup>を長期にわたって測定した結果を Table 2-3 に示す。この結果から標準偏差 ( $\sigma$ ) を求めると  $\pm 0.07\%$  である。この場合の繰り返し測定の再現性は反覆再現性とよばれる。NIST で測定された保証値と本研究の測定値の間には、装置の違い、測定方法、フィラメントの相違等があるが、測定された測定値は誤差範囲で一致している。

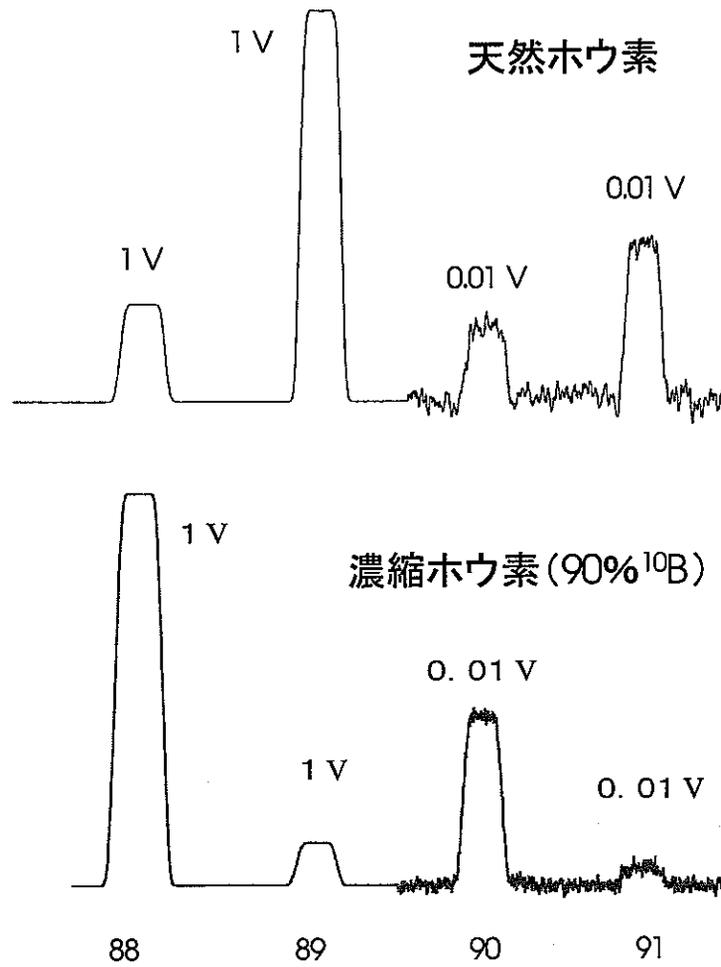


図 3-1 ホウ素の質量スペクトル

表 3-1 天然ホウ酸のホウ素同位体比 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ )

Run	ブロックの平均値 (A)					各測定の平均値 (B)	$\chi^2$
1	4.038	4.042	4.033	4.030	4.041	4.0368 $\pm$ 0.0052	6.76
2	4.039	4.041	4.042	4.047	4.038	4.0414 $\pm$ 0.0036	3.24
3	4.041	4.035	4.033	4.044	4.038	4.0382 $\pm$ 0.0045	5.06
4	4.039	4.044	4.034	4.035	4.045	4.0394 $\pm$ 0.0051	6.50
5	4.037	4.039	4.032	4.037	4.043	4.0376 $\pm$ 0.0040	4.00
6	4.045	4.045	4.041	4.037	4.039	4.0414 $\pm$ 0.0036	3.24
7	4.037	4.036	4.045	4.043	4.039	4.0400 $\pm$ 0.0039	3.80
8	4.043	4.038	4.037	4.042	4.034	4.0388 $\pm$ 0.0037	3.42
9	4.047	4.037	4.030	4.038	4.037	4.0378 $\pm$ 0.0061	9.30
10	4.037	4.035	4.038	4.032	4.038	4.0360 $\pm$ 0.0026	1.69
11	4.036	4.040	4.036	4.040	4.040	4.0384 $\pm$ 0.0023	1.32
12	4.038	4.039	4.037	4.034	4.042	4.0380 $\pm$ 0.0030	2.25

平均 (A) = 4.0387  $\pm$ 0.0039 (標準偏差)  
 $\pm$ 0.0005 (標準誤差)  
 $\pm$ 0.0010 (95% C. L.)

平均 (B) = 4.0387  $\pm$ 0.0016 (標準偏差)  
 $\pm$ 0.0005 (標準誤差)  
 $\pm$ 0.0011 (95% C. L.)

表 3-2 NIST SRM951 のホウ素同位体比

No.	11B/10B	ブロックの数
1	4.0447±0.0029	5
2	4.0404±0.0034	5
3	4.0482±0.0020	4
4	4.0417±0.0025	6
5	4.0462±0.0040	5
6	4.0428±0.0008	2
7	4.0440±0.0040	2
8	4.0413±0.0041	2
9	4.0388±0.0068	6
10	4.0444±0.0068	1
11	4.0448±0.0036	4
12	4.0432±0.0040	6
13	4.0466±0.0023	4
14	4.0404±0.0033	6
15	4.0473±0.0015	3
16	4.0488±0.0058	8
17	4.0390±0.0029	6
18	4.0470±0.0020	3
19	4.0380±0.0027	6

平均 = 4.0436±0.0033 (標準偏差)  
±0.0008 (標準誤差)  
±0.0016 (95% C. L.)

### 3-2 質量差別効果

イオンの検出はファラデーカップまたは二次電子増倍管をコレクターとして用い、後段にイオン電流の増幅器として直流増幅器を用いる。ファラデーカップを使用した場合のプリアンプの入力抵抗は  $10^{11} \Omega$  であるが、二次電子増倍管を使用した場合は  $10^7 \Omega$  である。しかし二次電子増倍管のゲイン（利得）は  $10^6$  以上あるので、全体として  $10^{13}$  以上のゲインが得られる。そこで  $10^{-14} \text{A}$  以上のイオン電流があればファラデーカップのみで同位体比を精度よく測定することができるが、 $10^{-14} \text{A}$  以下の極微量電流のときは二次電子増倍管を用いて測定しなければならない。

二次電子増倍管の長所は、時定数が小さくかつ雑音が小さいことであるが、主な欠点はゲインがイオンの種類によって異なることである。同位体イオンのゲインは同位体イオンの質量の平方根に逆比例するといわれているが<sup>31)</sup>、イオンとゲインとの関係（質量差別効果）についてはまだ正確には解明されていない。したがって二次電子増倍管を使用する場合は、ファラデーカップを用いて補正係数を決定しておかなければならない。そこで同位体比の異なっているホウ酸試料（11 試料）を用いて、ファラデーカップと二次電子増倍管でその同位体比をそれぞれ測定して比較した。用いた 10 種類のホウ酸（A~J の 10 試料）は陰イオン交換クロマトグラフィ法<sup>32)</sup>によってホウ素の同位体を分離濃縮して製造された試料である。また 11 番目の試料としては、NIST の標準ホウ酸を用いた。結果を表 3-3 に示す。二次電子増倍管で測定された同位体比は、ファラデーカップで測定された同位体比の  $1/1.0054$  倍である。つまり二次電子増倍管を用いたときの補正係数は、 $1.0054 \pm 0.0019$  (95% C.L.) となり、イオンの質量の平方根である  $(89/88)^{1/2} = 1.00566$  の値とよい一致を示す。このように、イオンのゲインは質量の平方根に逆比例することが  $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  イオンにおいて確認された。

表 3-3 ファラデーカップと二次電子増倍管 (SEM) 検出器との比較

試料	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ファラデーカップ (F)	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ SEM 検出器 (S)	F/S
A	0.2550	0.2547	1.0012
B	0.2895	0.2870	1.0087
C	0.3145	0.3120	1.0080
D	0.4629	0.4612	1.0037
E	0.7754	0.7700	1.0070
F	0.9795	0.9757	1.0039
G	1.826	1.807	1.0105
H	3.097	3.093	1.0013
I	3.171	3.147	1.0076
J	3.815	3.793	1.0058
SRM951	4.047	4.031	1.0040
SRM951	4.040	4.027	1.0032

平均値 (F/S) = 1.0054  $\pm$  0.0030 (標準偏差)  
 $\pm$  0.0009 (標準誤差)  
 $\pm$  0.0019 (95% C. L.)

### 3-3 質量分別効果

表面電離形イオン源ではフィラメントから試料の蒸発の際に同位体分別が起こることが知られている。この蒸発速度は蒸発分子の分子量の平方根に逆比例すると考えられている。しかしイオン源内で起こる強制蒸発について、まだ正確には解明されていない。従って同位体比測定に際しては、如何にして同位体分別効果が起こらないように測定し、再現性のよい測定を行うかということに注意が払われている。最近では、K. L. Ramakumar et al.<sup>19)</sup> および A. J. Spivac & J. M. Edmond<sup>20)</sup>が、 $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  イオンの代わりに  $\text{Cs}_2\text{BO}_2^+$  イオンを用いている。これはナトリウムをセシウムに代えることによって、フィラメントからの蒸発分子の分子量を大きくし、イオン源内で起こる同位体分別の効果を小さくしてホウ素同位体比の測定精度を向上させるためである。図 3-2 に K. L. Ramakumar et al.<sup>19)</sup> の報告しているホウ素の同位体分別の例を示す。 $\text{Na}_2\text{BO}_2^+$  の例では測定時間と共に同位体比 ( $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ) が小さくなっていることが認められる。つまり  $^{10}\text{B}$  が測定の開始のときに多く蒸発して、終わりになるほど  $^{11}\text{B}$  が多くなることを示している。しかし本研究ではこのような同位体分別効果は希にしか見いだされていない。勿論、蒸発過程における同位体効果を測定するためには、測定試料の試料量を少なくする、或は Na と B の混合比を代えるなどの操作をすることが必要であろう。しかし、本測定の目的は正確な同位体比を再現性よく求めることにあり、如何にして同位体分別がない条件下で測定するかに主眼をおいている。もちろん再現性のある同位体分別効果が観測されてその効果の機構が解明され、かつその分別効果を制御できるならば、正確な同位体比を求めることが容易になる。しかし現段階ではこの効果についてまだよく分からない点があり、その解明は今後の課題である。

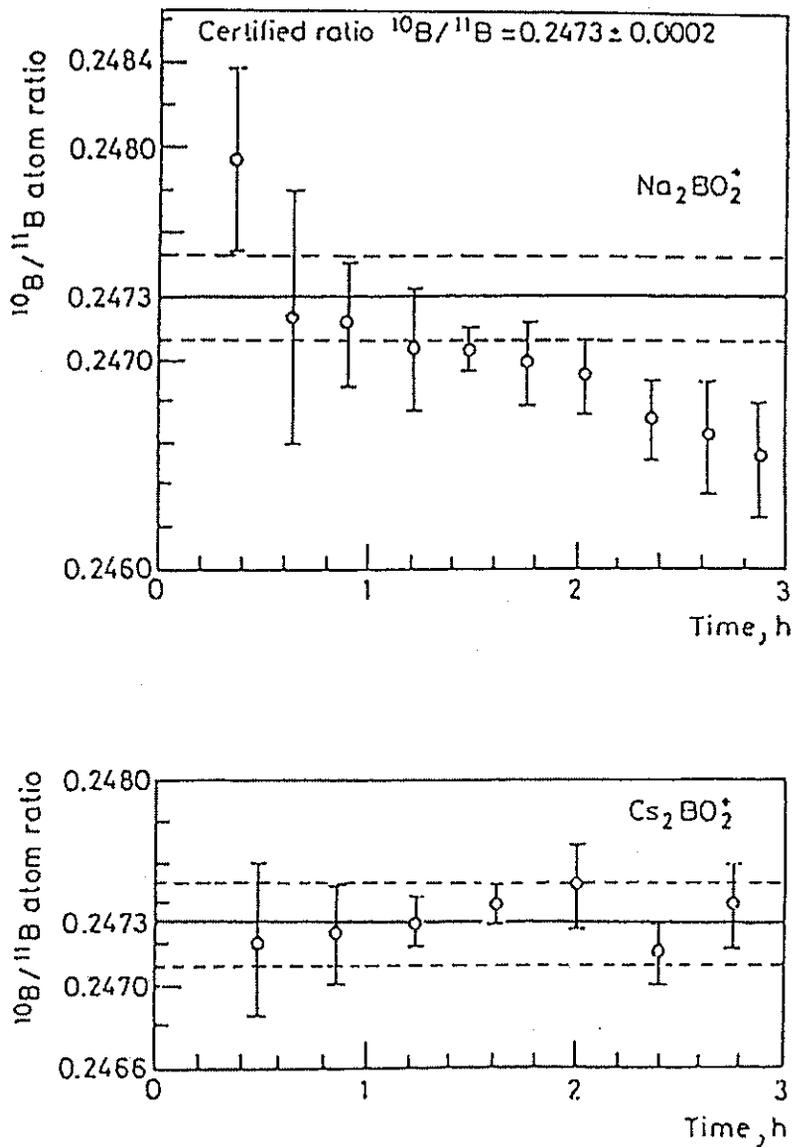


図 3-2 ホウ素同位体比の時間による変動 (質量分別効果)

(K. L. Ramakumar et al. 1985)

## 3-4 炭化ホウ素中のホウ素同位体比の測定結果

原子炉で照射試料の炭化ホウ素のホウ素同位体比測定結果を下記の表に示す。

その結果、放射線を多量に照射された試料ほど、 $^{10}\text{B}$  が少なくなっていることが確認された。

リグ名	キャプセルNo.	ホウ素同位体比 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ )	平均値 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ) ( $^{10}\text{B}$ 原子百分率)
CRT401	G701BU	0. 10672 0. 10667	0. 10670±0. 00020 (90. 359%)
	G703BU	0. 10456 0. 10432	0. 10444±0. 00020 (90. 543%)
CRT402	H301BU	0. 10745 0. 10726	0. 10736±0. 00020 (90. 305%)
	H303BU	0. 10871 0. 10888	0. 10880±0. 00020 (90. 186%)
非照射	非照射材	1. 78	-
	ペレット	0. 10061	0. 10061±0. 00030 (90. 859%)
	原料粉	0. 10060	0. 10060±0. 00030 (90. 860%)

$^{17}\text{O}$  補正值：-0. 00076

非照射の非照射材試料 1 点はそのホウ素同位体比 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ) は 1. 78 であり、 $^{10}\text{B}$  が約 36%であった。本来 90%であるべきところ、同位体汚染があったものと思われるが、その原因については分からなかった。再度試料を調整することで解決した。

照射試料について 2 回ずつ測定をして、再現性も十分良いことが確認された。

#### 4. まとめ

実試料の炭化ホウ素からのホウ素抽出において、その回収率が12%（コールド試験）であった。回収率の向上については今後の課題であるが、照射前の試料と照射後の試料を同じ蒸留操作でホウ素の抽出を行なうことにより、その回収率は同じになる。そのホウ素同位体比を比較することにより、同位体分別効果が存在しても補正項はキャンセルされて、燃焼度測定に影響は無いものと思われる。

炭化ホウ素試料のホウ素同位体比の測定において、十分精度良く測定できることが確認された。

炭化ホウ素の抽出過程において予期せぬ同位体的汚染があり、この原因について今後検討すべき課題である。

## 参考文献

- 1) G. H. Palmer, J. Nucl. Energy, 7, 1 (1958)
- 2) C. C. McMullen, C. B. Cragg and H. G. Thode, Geochim. Cosmochim. Acta, 23, 147 (1961)
- 3) H. O. Finley, A. R. Eberle and C. J. Rodden, Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 911 (1962)
- 4) M. Shima, J. Geophys. Res., 67, 4521 (1962)
- 5) Yu. P. Shergina and A. B. Kaminskaya, Geokhimiya, No. 8, 725 (1963) ; Geochemistry, No. 8, 756 (1963)
- 6) M. Shima, Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 911 (1963)
- 7) 島誠, 理化学研究所報告, 39, 207 (1963)
- 8) Yu. P. Shergina and A. B. Kaminskaya, Geokhimiya, No. 10, 1111 (1967) ; Geochemistry International, 4, 991 (1967)
- 9) E. K. Agyei and C. C. McMullen, Can. J. Earth Sci. 5, 921 (1968)
- 10) P. J. De Bievre and G. H. Debus, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 2, 15 (1969)
- 11) H. P. Schwarcz, E. K. Agyei and C. C. McMullen, Earth Planet. Sci. Lett., 6, 1 (1969)
- 12) E. J. Catanzaro, C. E. Champion, E. L. Garner, G. Marinenko, K. M. Sappenfield and W. R. Shields, "Boric Acid ; Isotopic, and Assay Standard Reference Materials" Nat. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ. 260-17, (1970)
- 13) 源生礼亮, 本田雅健, 質量分析, 19, 134 (1971)
- 14) 野村雅夫, 岡本真実, 垣花秀武, 質量分析, 21, 277 (1973)
- 15) T. Kanzaki, M. Yoshida, M. Nomura, H. Kakihana and T. Ozawa, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1859 (1979)
- 16) M. Nomura, T. Kanzaki, T. Ozawa, M. Okamoto and H. Kakihana, Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2403 (1982)
- 17) H. Zeininger and K. G. Heumann, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 48, 377 (1983)
- 18) 野村雅夫, 岡本真実, 垣花秀武, 海水誌, 38, 28 (1984)
- 19) K. L. Ramakumar, A. R. Parab, P. S. Khodade, A. I. Almaula, S. A. Chitambar and

- H. C. Jain, J. Radioanal. Nucl. Chem., 94, 53 (1985)
- 20) A. J. Spivack and J.M. Edmond, Anal. Chem., 58, 31 (1986)
- 21) G.H. Swihart, P.B. Moore and E.L. Callis, Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1297 (1986)
- 22) A. J. Spivack and J.M. Edmond, Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1033 (1987)
- 23) A. J. Spivack, M.R. Palmer and J.M. Edmond, Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1939 (1987)
- 24) M.R. Palmer, A. J. Spivack and J.M. Edmond, Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2319 (1987)
- 25) H. Kakihana, T. Oosaka, T. Oi, M. Musashi, M. Okamoto and M. Nomura, Geochem. J., 21, 133 (1987)
- 26) M. Musashi, M. Nomura, M. Okamoto, T. Oosaka, T. Oi and H. Kakihana, Geochem. J., 22, 205 (1988)
- 27) G.H. Swihart and P.B. Moore, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 911 (1989)
- 28) T. Oi, M. Nomura, M. Musashi, T. Oosaka, M. Okamoto and H. Kakihana, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 3189 (1989)
- 29) I. Langmuir and K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc., A107, 61 (1925)
- 30) 神崎忠雄, 野村雅夫, 小沢竹二郎, 垣花秀武, 分析化学, 27, 481 (1978)
- 31) M. J. Higatsberger, H. L. Demorest and A. O. Nier, J. Appl. Phys., 25, 883 (1954)
- 32) Y. Sakuma, M. Aida, M. Okamoto and H. Kakihana, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1860 (1980) <sub>メ</sub>