シンクロトロン放射光による「光化学反応」腐蝕 (その2)

百瀬 丘*・石丸 肇*

(受付1988年4月18日, 掲載決定1989年1月7日)

Corrosion by Photochemical Reaction due to
Synchrotron Radiation in TRISTAN Vacuum System

Takashi MOMOSE and Hajime ISHIMARU

(National Laboratory for High Energy Physics, 1-1 Oho Tsukuba-shi, Ibaraki-ken)

(Received April 4, 1988, Accepted January 7, 1989)

1. はじめに

高エネルギー物理学研究所の電子陽電子衝突リング (TMR) ではビームエネルギーが30 GeVの運転が行なわれている。このエネルギーに対応するシンクロトロン放射光の臨界エネルギー (ϵ_c) は243 KeVで世界最高である。このため、この放射光による種々の物質の放射線損傷が問題となってきたが、TMRが世界初の全アルミニウム (Al) 合金製真空系であるという観点からAl合金に固有な問題を中心に関連する材料の損傷の問題と対策を述べる。

2. 放射光の特性, 線量, および放射線損傷

2.1 光のエネルギーと減衰長

Fig. 1に示すようにトリスタン入射蓄積リング (TAR) ではビームエネルギーが2.5 GeVで ϵ_c は1.5 KeV, 7.5 GeVで40 KeV, TMRでは7.5 GeVで3.8 KeV, 27.5 GeVで187 KeVである。一方, Fig. 2に示すようにAlに対する光の減衰長¹⁾は ϵ_c が1.5, 40, 3.8, 187 (KeV)でそれぞれ0.010 mm, 7.4 mm, 0.010 mm, 31 mmである。また鉛 (Pb) に対しては前記の ϵ_c に対応してそれぞれ $\sim 0.36 \mu\text{m}$, $\sim 62 \mu\text{m}$, $\sim 0.70 \mu\text{m}$, 0.77 mm である。

さてAl合金製ビームチャンバーの厚さはTARで3

mm, TMRで4 mmである。放射光の入射角はTARではチャンバー壁面より 3.57° , TMRでは 1.21° で直進すればTARでは48 mm, TMRでは190 mmで外部にでる。Alでの減衰長を考慮すると放射光が直接外部にでることはベローズ部 (0.3 mm厚) を除けば無い。Al中での吸収 (減衰) は光のエネルギーが30 keV程度以下では光電効果によるもの、30 keVから数 MeVまではコンプトン散乱によるものが主となる²⁾。前者の場合、電子が放射光と同じエネルギーを持ち等方的に発生するとして減衰長はAlの場合1 mmより充分小さい³⁾からベローズ部を除けば外部へでるものは少ない。しかし後者のコンプトン散乱による光は放射光と同じエネルギーを持ち等方的に発生するとして減衰長は数 mmから100 mm近くまでなるのでチャンバーの外へでるものが多

Fig. 1 Critical energy (KeV) of synchrotron radiation for TAR and TMR as a function of beam energy (GeV).

* 高エネルギー物理学研究所 (〒305 茨城県つくば市大穂1-1)

Fig. 2 Attenuation length (mm) of aluminum, copper, and lead as a function of energy (KeV) of synchrotron radiation.

くなる。TAR ではビームのエネルギーが6.8 GeV, TMR では15 GeV で放射光のエネルギーが30 keV (Al の減衰長 ~ 3.8 mm) をこえるのでこの付近のビームエネルギー及びそれ以上のビームエネルギーでは光 (X 線) がビームチェンバーの外 (大気中) に出るようになる。つまりトンネル内において放射光による光化学反応, ひいては放射線損傷がこのビームエネルギー近傍およびそれ以上で顕著になることを意味する。(但しペローズは0.3 mm 厚なので, 前記以下のビームエネルギーから問題になる)。

これを防ぐために TAR では1 mm 厚の, また TMR では10 mm 厚の Pb 板が Al ビームチェンバーの外側にあって Al チェンバーを通過した放射線をシールドしている。Fig. 3 に TMR の場合の Pb 板と Al チェンバーの断面を示す。この10 mm 厚の Pb は計算上30 GeV のビームによって生ずる放射線のシールドを十分保障する筈であった⁴⁾。しかし Fig. 3 でも示した Pb 板間の隙間, 長さ方向に断面が異なるチェンバー間での Pb の接ぎ目, 水冷管用継手溶接部などの凹凸の多い部分の Pb 板の無い部分, 四極および六極電磁石の磁極がビームチェンバーに近接しているため Pb を置いていない部分, さらにあらゆる種類の Pb 板の隙間で放射線漏れがあるこ

Fig. 3 Cross sections of lead shields for a bending (a), a quadrupole (b), and a sextupole (c) magnet chambers in TMR.

とが分った。

2.2 放射線量

TMR トンネル内における放射線量の測定⁵⁾には熱蛍光線量計 (TLD) を用いた。TLD を一つの場所について2ヶずつ設置して27.5 GeV の電子 (e^-), または27.5 GeV の e^- および陽電子 (e^+) ビームに対し, それぞれ0.33 mA で118秒, 0.5 mA で120秒エネルギーを保持した。2ヶの TLD の示した値の平均をとって得られ

Table 1 Distance from beam axis and radiation dose at 27.5 GeV beam energy for components in TMR

Components	Distance (cm) from beam axis [+; above +; outside -; below -; inside]	Dose (rad/A·h)
Feed through of a distributed ion pump	(0, -10)	2×10^7
Surface of a gate valve	(0, +10)	6×10^6
Flange of a cooling water pipe for a steering magnet	(+ 3, + 8)	$\geq 5 \times 10^8$
Turbomolecular pump	(-10, -30)	2×10^5
Cross pipe for a 30 l/s ion pump	(0, -25)	5×10^5
Rotary vane pump	(-80, -25)	2×10^4
Roughing pump controller under a bending magnet	(-80, 0)	1×10^4
Feed through of a position monitor	(± 4 , ± 3)	$1.8 \sim 17 \times 10^6$
Window for X ray extraction	(0, + 6)	$\geq 3 \times 10^9$
Upper surface of a quadrupole magnet chamber	(+ 3, 0)	2×10^8
Upper surface of a bending magnet coil	(+10, 0)	9×10^6
On the wall of the tunnel	(0, -270) (0, +230)	on the order of $10^4, 10^3 \sim 10^5$

た結果を Table 1 にまとめた。ただし単位は rad/A·h で、空気の吸収線量を用いて表わしており、それぞれが置かれた場所はリング偏向部である。より詳細な場所を示すため括弧内にビームレベルより上(+)か下(-)か、次にビーム軸よりリングの外側(+)か内側(-)かを cm で示している。

2.3 TMR のビーム電流時間積

1986年11月から1987年2月まで物理(衝突)実験も行なっていたが TMR の調整期であった。物理実験の行なわれるまでの過程は、(1)線型加速器でまず e^+ ビームが 2.5 GeV で加速され、TAR に入射される。(2) TAR で規定の電流まで入射し、MR の入射エネルギー(6.5 GeV~8 GeV)までさらに加速し MR へ入射蓄積する。(3)、(1)と(2)の過程を 5~6 回繰返し TMR の e^+ ビーム電流を増やす。(4)次に e^- ビームが(1)、(2)と同様に

TAR に入射され、(5)ついで加速された後 MR へ入射される。(6)、(4)と(5)の過程を 5~6 回繰返し e^- 電流を増やす。(7)MR に入射されて蓄積された e^- ビーム、 e^+ ビームは同時に衝突エネルギー(25~28.5 GeV)まで加速され、後はそのエネルギーで維持し衝突実験が行なわれる(平均 10 mA、~2 時間)。電流時間積とはこの時のビーム電流と時間の積を言う。平均的な 1 A·h は 1988 年初期の物理実験運転時で約 10 日に相当した。さて TMR の調整期間に TAR から TMR へのビーム入射エネルギーは 6.0, 6.5, 7.0 (GeV) と上昇し、衝突ビームエネルギーは 25 GeV であった。電流時間積は入射、衝突合せて 1.3 A·h (入射と衝突の時間積の割合 ~1:1) であった。1987年5月から本格的な物理実験が始まり、7.5 GeV 入射、26 GeV (後に 26.5 GeV) 衝突で、7 月末までに電流時間積は 4.4 A·h (入射と衝突の時間積の割合 ~1:3) となった。1987年10月から12月まで、7.5 GeV 入射は変らなかったものの 27.5 GeV 衝突となり電流時間積は 2.7 A·h (入射と衝突の時間積の割合 ~1:2) であった。この時点まで電流時間積の合計は 8.4 A·h (入射は 2.7 A·h、衝突は 5.7 A·h) である。なお 1988年1月から3月まで 28 GeV 衝突が行なわれた。この期間に入射電流の大幅な上昇が実現し、3月中旬の運転終了までの約 2 ヶ月間に 5.8 A·h (入射は 1.6 A·h、衝突は 4.2 A·h) の電流時間積となった。

2.4 放射線損傷

2.4.1 フロンガスと大気 (TAR)

TAR の e^- ビームからでた放射光の取出用ベリリウム (Be, 0.3 mm 厚) 窓の下流に、ポリエチレン製の洗浄瓶 (500 cc) に水道水を 150 cc 程入れ残りの空間にジェットクリーナー (フロン, R12) を空気と置換して栓をしたものを置いた⁶⁾。置き方は、放射光が瓶の端 1 cm 程度かすめるようにした。TAR の運転 (e^+ と e^- がそれぞれ 20 mA で 7.5 GeV 入射を 66 回 ~165 mA·h、6.5 GeV の e^- 放射光実験が ~850 mA·h) の後、この水を分析したところ Cl^- が 2.1 g/l、 F^- が 1.6 g/l、 NO_3^- が 0.4 g/l、さらに SO_4^{2-} が 0.027 g/l 含まれその pH は 1 以下であった。

2.4.2 大気 (TMR)

TMR トンネル内種々の場所に洗浄したポリエチレンシート (30×60 mm) を両端を接着テープで固定しておいた。7.5 GeV で 0.56 A·h、27.5 GeV で 1.0 A·h の運転 (10/16~11/18/1987) の後、汚れのない中心部 3 cm×4 cm の部分の堆積(付着)物を水で洗い落して分析した。結果を 2.2 から求めた線量と併せて Fig. 4 に示す。ただし最下段の数字に対応する試料設置場所は、1: トンネル内で内側の壁、2, 3: 補正電磁石脇、4, 5: 粗排

Fig. 4 Top: Radiation dose at 27.5 GeV beam energy in TMR. Bottom: Deposit ($\mu\text{g}/12\text{ cm}^2$) of NO_3^- and SO_4^{2-} in TMR, 1: on the wall at the arc section of tunnel, 2, 3: near a steering magnet, 4, 5: on the cross tube for a roughing pump, 6, 7: on the coil of a bending magnet, 8: on the ICF 070 flange between a sextupole and a bending magnets. 9, 10: on the RF damper chamber, 11, 12: on the shelf near RF cavities, 13: on a quadrupole magnet between RF cavities, 14: at a corner in Fuji experimental hall, 15: in the office at chemistry department (on the ground).

気系用十字管上, 6, 7: 偏向電磁石コイル上, 8: 偏向および六極電磁石の間にある ICF070 フランジ上, 9, 10: 高周波ダンパーチェンバー (e^- の流れで上流側(9), 同下流側(10)), 11: 高周波加速空洞外側にある棚, 12: 同内側にある棚の上, 13: 同四極電磁石の上, 14: 富士実験室隅, 15: 地上の化学実験棟内, である。主な結果を次に示す。

- ① 地上の通常の区域(15)でも SO_4^{2-} , NO_3^- 両者共に $0.2\text{ }\mu\text{g}/12\text{ cm}^2$ 程度である。
- ② トンネル内の線量の低い所(1)と偏向部から離れた直線部(11)~(14)は 10^4 rad のオーダーの線量で $0.2\text{ }\mu\text{g}/12\text{ cm}^2$ 程度である。
- ③ $7\sim 10\times 10^6\text{ rad}$ の線量の所では②に比べ線量で2桁以上高いが付着量は $1.2\sim 1.4\text{ }\mu\text{g}/12\text{ cm}^2$ で7倍程

度である。

- ④ ②と③とでみられるように付着量の比は線量比を直接反映していない。
- ⑤ ④の理由として、トンネル内は空調による大気移動があるために、ある点の付着量はその点を含めある範囲にわたる放射線の影響を受けることなどが考えられる。
- ⑥ SO_4^{2-} , NO_3^- の量の多少の原因は不明である。

2.4.3 インタナルターゲットの γ 線取出し窓用ベリリウム (Be) 板とその保護用 Al 膜 (TAR)

TAR にはインタナルターゲットと呼ばれる、モリブデン (Mo) 棒に 5 GeV の電子ビームをあてて得られる γ 線を取り出すビームラインがある。この窓は X 線の透過率の良い Be 板でできている。この窓とその近傍の Al フランジなどは他のビームチェンバーやフランジ部に比べ腐蝕が著しかった。この窓やその近傍に付着していた不揮発性の液体 ($<1\text{ cc}$) を調べたところ、 NO_3^- が 6.1 mg , SO_4^{2-} が 0.4 mg 検出された。

この Be 板の腐蝕による真空漏れの事故を極力抑えるため Be 板表面にヘリウムガスが流れるように Al 箔 ($80\text{ }\mu\text{m}$ 厚) で覆ってナイロン管を連結してあった。この Al 箔の大気側表面では当然腐蝕を受けた。5 GeV におけるインタナルターゲットの運転 (5/29~7/27/1984, 184時間) の後 Al 箔の大気側表面 ($\sim 5\text{ cm}^2$) から 1 mg のオーダの腐蝕物を採取しそれを 4 cc の脱イオン水に溶解し分析した。 NO_3^- が $201\text{ }\mu\text{g}$, SO_4^{2-} が $1.5\text{ }\mu\text{g}$, 含まれていた。またあるとき、前述したヘリウムガスの供給がうまくゆかず Be 窓が腐蝕して真空漏れを起したことがあった。 γ 線の通過部と考えられる部分は白色の粉がふいた。この粉 (1.66 mg) を分析したところ $237\text{ }\mu\text{g}$ の NO_3^- と $0.9\text{ }\mu\text{g}$ の SO_4^{2-} が検出された。

2.4.4 Al ベローズ, Al チェンバー, および Pb 製放射線シールド (TMR)

TMR の Al ベローズ (A3004, 0.4 mm 厚) にはクロム酸と硫酸の混合液によるアルマイト処理 (MIL8625C, $4\text{ }\mu\text{m}$ 厚) が放射線による腐蝕対策として施されていた。しかし1987年12月末 (ここまで入射, 衝突の電流時間積の合計は $8.4\text{ A}\cdot\text{h}$) 時に表面に腐蝕生成物があることに気がついた。その生成物には NO_3^- が生成物重量の20%, Al が同重量の28.2%含まれていた。またベローズを覆う Pb 製放射線シールド (10 mm 厚) 内側のベローズに対向する表面で採取した2種類の腐蝕生成物には NO_3^- が生成物重量の6.4%と7.1%, NO_2^- が0.14%と0.21% (同), Pb が生成物重量の56%と69%, Al は2種類の生成物いずれにおいても検出限界以下であった。

一方 TMR の偏向および四極電磁石用 Al チェンバー

(A6063, 4 mm 厚) はその厚さゆえにアルマイト処理は施していないが Fig. 3 で示したように Pb 製シールドで覆われている。これらの Al チェンバー表面にも Al ベローズと同様な腐蝕が観測された。腐蝕生成物には NO_3^- が生成物重量の 22.6%, Al が 21.9% (同), Pb が 0.7% (同) 含まれていた。

さて 1988 年春のシャットダウン中の TMR の作業において真空漏れを起した位置モニターを取替えるため、モニターを含む四極電磁石用チェンバーも取替えたが、その際腐蝕を受けていたベローズを試料として切除した。このベローズの腐蝕生成物の在る部分 (2.12 mm) は最大深さで 50 μm 程クレーター状に腐蝕を受けているがその下地は異常ない部分と同じであることが分った。腐蝕部分のイオンマイクロアナリシスによる元素分析結果では N と硫黄 (S) が健全部に比べ 4~6 倍多く存在することも認められた。

2.4.5 大気中の Al 製ビームライン (TAR)

TAR にある 3 本の放射光取出し用ビームラインの中に、医学用として 6.5 GeV の e^- ビームによる光 ($E_c = 26 \text{ KeV}$, 減衰長 Al, 2.5 mm) のためのビームラインがある。TAR からは 2 mm 厚の Al 板を介して一度大気中に出て医学用実験室に入るようになっている。この TAR と実験室の間には光の散乱を抑え、強度を維持するため Al 合金製ビームラインが設置されている。このラインは本来、前記の目的のために真空中に排気されて使用されるが予備実験中のため大気中にあり、ラインの両端は Al 箔 (15 μm) で覆われていた。この状態で 1 年半程維持された後 Al 合金製ビームラインの内部をチェックしたところ (12/23/1987), ライン内 Al 表面には結晶粒状物が堆積し、両端においた Al 箔面には小さな腐蝕穴が多くあいていた。前記粒状物を脱イオン水に溶かし分析したところ NO_3^- が 27.7%, Al^{++} が 14.4% 含まれていた。

2.4.6 両面に Al 膜を蒸着させた断熱用カプトンフィルム (TMR)

Al チェンバーを覆う Pb 製放射線シールドの外側は断熱フィルムで 3 重に巻いている。そのフィルムはベースが 2.5 μm のポリイミドフィルムで、両面に 0.05 μm の Al 膜が蒸着されている。さらにその断熱効果を高めるため、膜には凹凸がつけてある。この両面の Al 皮膜は 2.1 で記した様な放射線漏れのある部分、すなわち Pb シールド板の接ぎ目などでは消滅していた。このためその様な部分では断熱フィルムは本来 Al 膜の銀白色であるのに対しベースのカプトンの色 (茶褐色) になってしまった。加えてベースのカプトン自身ももろくなって指で押すと細かく碎けるようになった。この変色状態が多く

発生しているのに気がついたのは 1987 年夏で、そのときまでの衝突エネルギーでの電流時間積は 3.95 A·h である。2.2 で記した補正電磁石脇の線量からカプトン膜上の線量は $2 \times 10^9 \text{ rad}$ 以上と推定された。

2.4.7 組込型イオンポンプ用のケーブル側コネクタの絶縁体、テフロンとポリスチレン (TMR)

当初コネクタの絶縁体としてポリエチレンを用いていたが湿気による絶縁不良が起きた。そこで高湿度中で高電圧印加を継続する促進試験を行なった。その結果、テフロンが良好な特性を示したので全てのコネクタをこれに取替えた (1987 年 3 月)。その後再びコネクタの異常が発生した (1987 年 11 月, 衝突ビームエネルギー (27.5 GeV) での電流時間積 3.6 A·h)。すなわちコネクタ内部のテフロン本体がもろくなり少し力を加えると細かく碎ける様になり、殆んど表面が黒化、絶縁不良を起した。黒化部より採取した試料 38.4 mg 中に F^- は 5.1 μg 検出され、金属元素では Cu が 11.2%, Fe が 0.6%, Ni が 0.4%, Mg が 0.1% 検出された。なお、異常に気づくまでの線量は 2.2 の組込型イオンポンプ部の線量の値から $7.2 \times 10^7 \text{ rad}$ と推定される。

前記の異常の発生に気がついた 1987 年 11 月, 組込型イオンポンプ用のコネクタは絶縁体としてポリスチレンを使用したものに取替えた。取替えたものについては衝突ビームエネルギーでの電流時間積 6.84 A·h ($1.4 \times 10^8 \text{ rad}$, 27.5 GeV) に相当する運転の後、僅か色合の変化はみられたが絶縁異常などは認められていない。

2.4.8 位置モニター中のステンレス鋼と位置モニター用のケーブルおよびコネクタ中のテフロン (TMR) およびテフロンを負荷した Al セラミック型高圧端子

TMR の位置モニター (非円型チェンバー用の四電極型) は偏向部で 280 ヶある。信号はビームチェンバー内に対向して置かれている 4 ヶの円板からセラミックス (ロー付け) を用いた 4 ヶのステンレス鋼製の導入端子を経てセミリジットケーブルへ、さらに減衰器、再びセミリジットケーブル、リレー、そして大口径ケーブルを通して制御室へ向う。この内、セミリジットケーブルにテフロンが用いられていたため、2.4.7 の組込型イオンポンプの場合と同様の腐蝕を起した。この腐蝕生成付着物 (試料重量は 1 mg 以下) は F が 183 μg , Cu が 180 μg , Fe が 14 μg 含まれていた。導入端子側の腐蝕生成付着物は F が 48.5%, Cu が 26.5%, 残りは Fe と Cr と Ni であった。この三成分の割合は前記の順で 71%, 17%, 12% で、導入端子のステンレス鋼部分が腐蝕をしたものと考えられる。

さらにセミリジットケーブル間に使用されていた減衰

器の中には減衰器のシャント抵抗体が腐蝕を受け「開」状態となっているものが現われた⁷⁾。定期的検査により1986年12月から1987年5月まではシャント抵抗はほぼ一定であることが分っていた。ところが後の検査で運転再開後の6月から増加し、7月の運転中も増加、運転の休止した8月、9月、10月には一定値を維持していることが分った。この6月、7月は衝突ビームエネルギーで電流時間積は3.3 A・hであるので減衰器部分の線量は $3.6 \times 10^6 \sim 1.32 \times 10^7$ radと推定できる。この他テフロン収縮がケーブル端部のコネクタで起っていた。測定によってケーブル途中でも収縮（又は空孔）があることが示されており⁷⁾、またケーブルの外導体ををはがしてみるとテフロンは細かく砕けていた。なお直線部の減衰器には以上のような腐蝕は見られていない。Al-セラミック高圧端子にテフロン絶縁のコネクタをつなぎ、偏向チェンバー内側およびICF070ポート上に各1ヶおいた。照射線量は各々 5.6×10^7 rad、 2.8×10^7 radである。テフロンに対向する側のろう付け部を調べたが異常は認められなかった。

2.4.9 ゲートバルブ中のOリング、パイトン、ニトリルゴムとAlベローズ (TMR)

TMRの直線部に挟まれる1/4偏向部はレストラック型鏡面シールAl合金製ゲートバルブ8台によって7区間に区切られている。このゲートバルブはAlダイヤフラムが鏡面のAl仕切板を空気圧で押し付けてシールする型である。そのためゲートバルブ本体には空気圧をシールするOリングが取り付けられていた。このOリングはダイヤフラム面を仕切板に近づけすぎないように引張るスプリングを装填する穴をシールするためのものである。パイトン製のOリングは衝突ビームエネルギーの電流時間積0.65 A・h (25 GeV) で劣化した。(この電流時間積は2.2ゲートバルブ表面での値をそのまま使えば27.5 GeVで $\sim 4 \times 10^6$ radに対応する。)そこで全数をそのままニトリルゴム製に取替えた。しかしこれも3.3 A・h (26 GeV) で同様に劣化し、半数以上が程度の差はあるが空気漏れを起した。(同様に線量は 2×10^7 radと推定される。)これらは、Pb線またはインジウム(In)線のシールに取替えた。

前記ゲートバルブから取外したニトリルゴム製Oリングの放射線による硬化の度合を弾性度、すなわち1 kgの荷重を加えた時と同荷重を除去した時の変移量の差として表示すると未使用のもの0.65 mm/kg、ゲートバルブの中心（～ビーム軸）からみて偏向部内側のもの0.3～0.6 mm/kg、同外側のもの0～0.25 mm/kgである。またOリングのビームチェンバーの周囲の分布に対するシール不良の数を棒グラフで表示すると Fig. 5

Fig. 5 Histogram of sealing failure distribution of nitrile O-rings in race track type gate valves; O-rings face to a sextupole magnet (SX) and to a bending magnet (B).

となる。Fig. 5の左側はリング外側、右側はリング内側でシール不良は外側に多く、放射光が劣化の原因であることが明らかである。但しFig. 5中のSX、Bはゲートバルブが6極電磁石、偏向電磁石に向いている面にあるOリングを示しており、各電磁石の鉛シールドの隙間の大小の影響がでている様である。

ところでこのゲートバルブは加圧空気によりダイヤフラムを仕切板へ密着させるためAlベローズを用いている。従って仕切板を上下する時は密着させないのでベローズ内は大気圧に下がるだけで常に空気がある。つまり2.4.4と同様なAlベローズの腐蝕の恐れがある。これまではこのような腐蝕によるトラブルの事例はないが事故防止のため加圧空気を供給するコンプレッサーは冷凍機を具備し空気の露点を下げている。露点測定の結果は4系統で-25、-20、-8、-1(°C)であった。電流時間積のこれまでの総計8.4 A・h時の光ファイバースコープによるベローズ内面の検査では2.4.4で記したような腐蝕は認められなかった。また1988年春のシャットダウン時3台のゲートバルブを分解してみたがベローズ内面の腐蝕は認められなかった。

2.4.10 ポリ塩化ビニル (TMR)

偏向電磁石と四極電磁石あるいは6極電磁石との間の空間はトンネル内での位置が分るように番地が表示されている。番地の書かれた紙は組込型イオンポンプやイオンポンプの位置を示すためにポリ塩化ビニルの小袋に入れて各々のコネクタ(またはケーブル)に結んであった。これらの袋の多くはビームレベルにあるため各電磁石の鉛シールドの隙間からの漏洩放射線にさらされることに

なった。その結果ポリ塩化ビニル製のこれらの袋は元来赤紫色のものが一部分または全部が無色となったり黄色化し、また白色折出物付着を起したり黒化（炭化）を起したりしたものもみられた。この白色折出物はClが99%以上であった。なおこの変色は1987年3月のシャットダウン時にあらわれ始めていた。次の1987年8月のシャットダウン時にかなりの数の袋に黒化、黄色化、白色折出物付着がみられた。1987年3月の時点で衝突ビームエネルギーでの電流時間積0.65 A・h (25 GeV)、7月末までで3.95 A・h (内3.3 A・hは26 GeV)である。2.2の値で最も近いICF070フランジ上の値 10^7 radを仮定すると線量は各々 6.5×10^6 rad, 3.95×10^7 radとなる。

2.4.11 真空系で用いられる材料

真空系周辺に用いられる、または用いられる可能性のある材料のなかで、放射線により分解してAl真空系に影響を与える恐れがあるものは何かを調べる予備テストを行なった。水道水または蒸留水に試片を浸漬したポリエチレン製の容器をX線窓の近傍に置き、照射後その水に含まれるイオンを分析した。結果を4本の棒グラフ、左からF⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄⁻の順でFig. 6に示す。ただし1〜3は入射電流時間積（入射エネルギーでの電流値とその保持時間との積）0.045 A・h（推定 10^7 rad以上）、4〜8は入射電流時間積0.048 A・h、衝突電流時間積（衝突エネルギー＝衝突実験時の電流値と衝突時間の積）0.019 A・h（換算値 5.7×10^7 rad）、9、10は入射電流時間積0.017 A・h、衝突電流時間積0.04 A・h（同 1.2×10^8 rad）である。また試料は、1：都市ガス用ゴム

Fig. 6 Dissolved ions of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄⁻ in the tap water exposed by high energy photons together with the materials, 1 rubber cap for a city gas valve, 2 tap water, 3 Teflon, 4 Belometal, 5 Vacseal, 6 Araldite, 7 aircap (polyethylene), 8 a black nylon cap, 9 foaming polystyrene, 10 Torrseal. Black bars show the values after subtracting the values for the tap water from the original values.

栓, 2: 水道水のみ, 3: テフロン, 4: ペロメタル, 5: バックシール, 6: アラルダイト, 7: エアキャップ, 8: 黒色ナイロンキャップ, 9: 発泡ポリスチレン, 10: トールシールである。なお、水道水の中には塩素が含まれており、また空気中から入るNO₃⁻、SO₄⁻の影響が水道水単独の試料に現われていると考えられる。従ってFig. 6では2の水道水の値をバックグラウンドとしてそれぞれの値から差引いた値を黒色の棒で示してみた。この結果によればアラルダイトの場合、Cl⁻以外の3成分の影響が大きいことを示す。蒸留水を用いて行なった別のテスト（0.62 A・h, 27.5 GeV, $\geq 2 \times 10^9$ rad）でも類似の結果を得た。バックシールについても蒸留水を用いた前記のテストでCl⁻が17.9 mg/cc検出された。さらに、トールシールについては蒸留水を用いた同じテストでSO₄⁻とNO₃⁻は低くF⁻が36 ppm, Cl⁻が52 ppmであった。これらの結果からAl合金真空系に影響が少ないと考えられるものはエアキャップ（ポリエチレン）、ペロメタル、ナイロン製の黒色キャップ、発泡ポリスチレンである。

ところでビーム位置モニターのセラミックシール部が機械的損傷を受け真空リークを起したことが2例あり、応急処置としてトールシールを塗布しているが、1988年4月末までリークは起きなかった。この衝突電流時間積は11.1 A・hで2.2のビーム位置モニターの電極での値から換算すると $1.8 \times 10^8 \sim 2.2 \times 10^7$ radとなる。

TMP用のオイル（フォンブリン）とRPオイル（パラフィン系及びナフテン系炭化水素の混合物）をセラミックス皮覆したAl容器（冷却水管付き）に入れX線取出窓脇に置いた。照射線量は入射エネルギー0.2 A・h、衝突エネルギー（28 GeV）0.7 A・hで推定値 $\geq 2.1 \times 10^9$ radである。赤外吸収スペクトルによる分析で照射フォンブリンはCF₂=CF₂中の炭素間の不飽和結合をもち（未照射のものには無い、Fig. 7）、一方、pH試験紙やアンモニア水によるテストではFが遊離して空中のH₂Oと結合してHFを生じていることが示された。

一方RP用オイルは、赤外吸収スペクトルとガスクロマトグラフにより、照射したものは未照射のものに比べ低沸点物質が大量に生成する（Fig. 8、図中elusion time小が揮発性大）と共に、分解物の一部が重合して高分子化合物の生成を起していることが示された。この重合には空気中のO₂の寄与があるといわれるが実際の使用状態でも起りうるものと推定する。

3. 考 察

2.4.1, 2.4.2で述べた事例で明らかな様にTMRで見られた損傷（腐蝕）の基本は大気中のN₂がO₂と共

Fig. 7 Infrared spectra of Fomblin, not exposed and exposed for a dose, $\geq 2.1 \times 10^9$ rad.

Fig. 8 Gas chromatograph of RP oil, not exposed and exposed for a dose, $\geq 2 \times 10^9$ rad.

に活性化され過程は不明であるが NO_2 が生成され、さらに H_2O と反応して HNO_3 ができることにある。生成された HNO_3 は金属、とりわけ Al 真空系に重大な影響を及ぼすことは明きからで 2.2.3, 4, 5, 6 に示した Be 窓, Al チェンバー, Al ペローズ表面, Al ビームライン, Pb シールドで見つけた腐蝕生成物には必ず NO_3 が検出されている。このような腐蝕を防止するためには空気を除去するというのが第一の考え方で、我々が試みたのは Be 窓に対しては不活性ガス (He) を流す、またはロータリーポンプで排気する方法である。この方法で大切なことはガス中またはその真空中での H_2O または O_2 分圧の程度であるようだ。ただし損傷の事例と各々の数値を対応させ検討するというよりはより分圧を低くするための方法を検討してきた。ポンプ充填 N_2 ガスを液体 N_2 タンクからのガスに替える。コンプレッサーの除湿機 1 段を 2 段にする。または RP による排気を TMP 併用にする、などである。

第一の考え方を発展させて第二の腐蝕防止の考え方は、 N_2 は許容するが O_2 と H_2O とを特に除去するというものである。つまり両者がなければ N_2 が活性化状態になったとしても NO_2 は、従って NO_2 と H_2O とが結合した HNO_3 も生成が抑制されるという考えである。この典型例は TMR の Al ペローズ (A3004) に対する腐蝕防止策で O_2 が寄りつかない程度に N_2 ガスを吹きつけるようにした。具体的には 4 ケ所の偏向部の地上部分に液体 N_2 タンクを設置し、そこから地下のリングの一ヶ所一ヶ所のペローズにガス供給管を配管し液体 N_2 タンクから蒸発する N_2 ガス (~ 30 cc/min) を流すようにした。これによって 7.58 A·h (28 GeV と 28.5 GeV, 2/9～7/30/88) の間、腐蝕の進行は目視によっては認められていない。この考えが腐蝕防止上意味のあることは別の

放射光に照射される場所に設置したガス循環系を用いた予備テストでもほぼ確認された。すなわち空気を流した場合と N_2 ガスのみを流した場合、得られる NO_2 , HNO_3 の量は N_2 ガスを流した場合は空気を流した場合の 5 分の 1、またはオゾン量は N_2 ガスを流した場合空気を流した場合の 25 分の 1 と明らかに減少している。このガス循環系に流したガス量は 10 l/min で実際の N_2 ガス配管系の流量 30 cc/min と比べ一桁以上大きいという違いはあるがこの N_2 ガスを流す方法は腐蝕の要因を減らすという点で有効であると考えられる。勿論他の不活性ガス使用も可能であるが経済性と安全性を考慮したものである。一般に Al 合金は希硝酸には弱い、濃硝酸には不動態膜を作り強いといわれている。この点は水分が減ると生成硝酸の濃度が上り腐蝕の進行が減る方向に働いていることを示唆している。一方ステンレス鋼は濃、希硝酸に対する浸漬テストでは Al に比べ安定であることが分った。しかし Al と同様な放射光の下でのテストは未だなのでより厳密な比較はそれを行った上で行いたい。

前記流量の問題に関連して対象物を取巻く空気が流動していることが腐蝕を進行させない一要因のように思われる。TAR のセラミックチェンバーは長く続く直線部 (放射光強度は偏向電磁石から遠いため偏向電磁石チェンバー内の最強部の 1/5 の所) にばかりでなく偏向電磁石に挟まれる短い直線部 (放射光強度は偏向電磁石チェンバー内の最強部の 1/2 の所) にも多い。セラミックチェンバーはロー付けされた一端厚肉ペローズを介して Al ビームチェンバーに溶接されている。このセラミックチェンバーのペローズには通常重みなど負荷をかけない様 Al 板 (1 mm 厚) を折り曲げた簡単な覆いをしてあるだけである。従って周辺の空気は流動し易いと考え

られる。セラミックチェンバーのペローズは全て無処理であるが肉眼でみえる腐蝕は認められなかった。さらに TMR のセラミックチェンバーのペローズ（無処理）にも腐蝕は認められなかった。一方 TAR 偏向電磁石チェンバーに隣接する通常の両端厚肉のペローズは電蝕を防ぐため Al 箔で覆った上 1 mm の Pb 板で囲ってある。偏向電磁石チェンバーのこのようなペローズには腐蝕が認められたのである。セラミックチェンバーのペローズと偏向電磁石チェンバーのペローズの腐蝕の程度の差は Al 箔や Pb 板で囲っているか否かに起因し、とりまなおさずそれは空気の流動であると考えられる。

さて TMR では可視光取出窓の脇に 1 ケ、B チェンバー脇にあるものと同じペローズがある。これは Al 箔で巻かれ、Pb 板で覆われているが腐蝕は認められない。この部分は実は放射光が強くあたる所で、覆っている Pb 板の一部がとけてボロボロになる位温度が上昇する様な所である。そしてこの温度上昇が露点の問題と関連して腐蝕要因をへらす方向に作用していると考えられる。この考えを応用すればチェンバーの冷却水用冷凍機の温度設定を現行の 27°C から若干上げることが腐蝕防止に更に有効であると期待される。

第三の腐蝕対策は対象物を耐放射線材料で覆うことである。TMR ペローズの腐蝕の原因は 2 μm 程度施されていたアルマイト皮膜がピンホール、クラックなどを有していたためと考えられる。この皮膜自身が欠陥なく形成されておれば実際の腐蝕はより少なかったものと推定する。このことは、新規に処理したセラミック (SiO_2) 皮膜 (10~11 μm)、MIL-A-8625C 皮膜 (2~3 μm)、硫酸アルマイト皮膜のペローズの伸縮テスト (10回、伸縮+2 mm, -8 mm, 全長~50 mm, このペローズは温度変化によるチェンバーの伸縮吸収、工事用の伸縮を目的としたものでいわゆるダイナミックペローズではない。従ってこのペローズの疲労寿命は通常のものに比べ大幅に少ない仕様となっている) の後、硝酸噴霧テスト (テスト後三日まで) では目視による表面の異常はみられなかった。しかしこれらの皮膜の走査型電子顕微鏡による観察によると MIL 皮膜にはクラック及びピンホール、硫酸アルマイト皮膜にはピンホールがみられた。この三種の皮膜のテスト結果はセラミック皮膜が耐蝕対策でアルマイト皮膜より有効であることを示唆している。確認のためセラミック皮膜を施した前記と同構造のペローズの伸縮テスト (10²回、伸縮+2 mm, -8 mm) の後、硫酸、弗酸、塩酸 (いずれも Vol 20%) の噴霧テスト (48時間) のペローズ表面を染色探傷試験と SEM 像でしらべたがピンホール、クラックは認められなかった。従ってこの種のペローズのスペアは TAR, TMR 用

共にセラミック皮膜処理を施したものとし逐次必要な場合取替えることにしている。なお類似のセラミック皮膜処理 (1~10 μm) を油などの液体試料の放射線照射用 Al 容器に応用し X 線窓近傍において 1.47 A·h (28 GeV $> 4 \times 10^9$ rad, 3/3~14/1988) 照射した。その結果、ロータリーポンプに使用する油テスト容器には異常がなかったもののターボ分子ポンプに使用するフロン油テスト容器は油自体が分解して HF を生じそれによってセラミック皮膜の一部が腐蝕を受けてしまった。従って F 系の成分を含むものには使用してはならないことがわかる。

2.4.8, 9, 10, 11 で述べた事例から耐放射線の問題を考慮するとき重要なことは先ず使用材料の構成元素が何かということである。確かに放射線損傷については CERN⁹⁾ その他^{9), 10)} のデータがある。しかし我々は主に機械的特性などに目を向けていたために材料の選定に失敗した。その典型例がテフロンで類似の物質の中でも最も低い線量で劣化することは知られていたものの、機械的強度が劣化しても力を加えたりしなければ良いという楽観的見方になっていた。2 節で述べた事例は分解した F が水分と結合して HF となって腐蝕を起していることを示している。HF に耐えうる材料は非常に少ない。従ってこうした元素を含む材料を用いないことを先ず第一に心懸けるべきである。ポリエチレンは機械的特性などに目をつむれば危険な元素は含まれていないが添加剤を含む場合が多いので一般にはこういった有機物は使用しないという原則にたつべきである。つまり、金属に替えるものはすべてかえた方が良い。GV 用のニトリル O リングのシールは Pb 線や In 線を用いたシールに取替えた。KF25 フランジ用の金属シールも市販されているが形状変更なしに In 線でシールすることが可能であることが分かったので現在トンネル内の 1/8 の偏向部粗排気系について実施中である。

金属に替え得ないけれども耐放射線性の良い例としてはセラミックスを用いた高圧端子がある。コネクター、ケーブル類も有機物を使わずにセラミックスを用いたものは現在製作中である。

この他 TMP のオイル、RP のオイルも変質劣化は確実であるから TMP の場合は磁気浮上型に変えるほか方法はない。RP の場合はシールド設置や定期的なオイル交換などで対処するしか無さそうである。

4. 結 言

トリスタンリングの数 10 KeV から 200 KeV に亘る臨界エネルギーの放射光による放射線損傷の例を Al 真空系維持強化の観点から述べた。損傷は大気の分解と水分

の結合による HNO_3 による腐蝕，材料の構成元素に含まれるハロゲン元素の分解と水分の結合による強酸による腐蝕，さらに材料の分解による変質や劣化に大別される．従って損傷の防止策は大気を絶つ， O_2 や H_2O を除去する，有機物（特にハロゲン元素を含む）の不使用と金属の代替使用，および新材料の採用に大別される．具体的には不活性ガスや非活性ガスによる大気の置換，粗排気系による減圧，金属シールの採用，セラミックスの採用によりそれぞれ Be 窓，ベローズを保護しゲートバルブの圧縮空気用シール，セラミックス皮覆ベローズ，セラミックスを用いたコネクタで耐放射線性を強化した．

謝 辞

イオンクロマトグラフィなどによる化学分析は高エネルギー物理学研究所，神田征夫助教授，平雅文氏にお願ひした．また種々の御助言を戴いた．ここに深謝します．さらに国立公害資源研究所，大気環境部，畠山史郎研究員にはベローズに対する窒素ガス置換についての御助言を受けた．ここに感謝の意を表します．多くの試料分析に富士精工(株)，日本真空技術(株)超材料研究所（筑

波），日立マテリアルズエンジニアリング(株)，幡磨化成(株)，の御協力を戴いた．深く感謝します．

文 献

- 1) E. Storn and H. Israel: Nuclear Data Tables, A7, 1970, 565; J. H. Hubbell: International Journal of Applied Radiation and Isotope, 33, 1982, 1269.
- 2) 三浦 功, 菅 浩一, 俣野恒夫: “放射線計測学”, 裳華房, 1960.
- 3) H. Kanter and E. J. Sternglass: Phys. Rev., 126, 1962, 620.
- 4) 水野 元: TN-82-022, KEK.
- 5) TRISTAN memo, No. 029, 1987, Dec, 21, KEK.
- 6) 百瀬 丘, 石丸 肇: 真空, 31, No. 1, (1988) 18.
- 7) 家入孝夫, 手島昌己, 水町芳彦: TRISTAN memo, No. 19, 1987, KEK.
- 8) 例えば, P. Beynel, P. Maiey, and H. Schonbacher: Compilation of Radiation Damage Test Data, Part III, CERN 82-10, Geneva, 1982.
- 9) J. F. Kircher and R. E. Bowman: “Effects of Radiation on Materials and Components”, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.
- 10) S. C. Lind, C. J. Hochanadel and J. A. Ghormley: “Radiation Chemistry of Gases”, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961.