

## 銅薄膜を用いた腐食評価のための試験装置の立上げ

### START-UP OF A TEST EQUIPMENT FOR CORROSION EVALUATION USING COPPER THIN FILM

菅沼和明<sup>#,A)</sup>, 関山喜雄<sup>B)</sup>, 本田智幸<sup>C)</sup>, 出井竜美<sup>A)</sup>, 鈴木勝夫<sup>A)</sup>, 藤来洗裕<sup>A)</sup>, 鈴木博<sup>D)</sup>, 仲田守浩<sup>D)</sup>,  
細川英洗<sup>D)</sup>, 渡辺泰広<sup>A)</sup>, 山崎良雄<sup>A)</sup>

Kazuaki Suganuma<sup>#,A)</sup>, Yoshio Sekiyama<sup>B)</sup>, Tomoaki Honda<sup>C)</sup>, Tatsumi Dei<sup>A)</sup>, Katsuo Suzuki<sup>A)</sup>, Kosuke Fujirai<sup>A)</sup>,  
Hiroshi Suzuki<sup>D)</sup>, Morihiro Nakata<sup>D)</sup>, Hosokawa Hideaki<sup>D)</sup>, Watanabe Yasuhiro<sup>A)</sup>, Yoshio Yamazaki<sup>A)</sup>

<sup>A)</sup> Japan Atomic Energy Agency, <sup>B)</sup> Nihon Axis Co., Ltd., <sup>C)</sup> Nuclear engineering Co., Ltd., <sup>D)</sup> NAT Corporation

#### Abstract

In the J-PARC accelerator, the inner surface of the copper tubes that make up most of the coolant pipes is corroded. Generally, additives are added to the coolant to prevent corrosion, but the accelerator is in a radiation environment and additives cannot be used in the coolant to avoid impurities in the coolant become polluted by radiation. On the other hand, Copper has been necessary to human life for a long time and is used as a material for various tools. It is recognized as a corrosion-resistant metal. Refer to the field of corrosion studies. For example, in materials research in the nuclear field, there is a lot of research on strong acidic or strong alkaline solutions and corrosion resistant materials, but there is little literature on corrosion protection studies of purified water and copper materials. In general, we believe this is because the use of purified water and copper together in a radiation environment is limited. Corrosion testing of purified water and copper materials is unique to accelerators. The use of a thin copper film was considered as a possible method. In this case, we report on the current status of a new initiative, testing with copper thin films.

#### 1. はじめに

J-PARC 加速器[1]の冷却水に不純物として含まれる銅の発生原因、抑制のための試験方法、試験結果の評価および対策立案についての初期報告である。J-PARC 加速器の冷却水、特に J-PARC リニアックの冷却水における銅粒子の混入に起因する流量低下による運転停止は、2009 年の夏頃から始まった[2-4]。筆者らは流量低下の原因を探るため多くの時間を費やし調査を続け、対処療法的ではあるが 2017 年までに幾つかの対策を施し、2017 年夏からは、J-PARC 全体の目標の稼働率である 90 %以上を維持した安定運転を続けている。しかしながら、対処療法では冷却水中の銅粒子の発生を防いでおらず根本的な対策は未だ実施されていない。J-PARC 加速器の冷却水への銅粒子の混入による循環ポンプの回転変動によると思われる流量低下、および冷却水末端配管に銅粒子が沈殿することによる目詰まりによる流量低下は、世界中の無酸素銅を多用する多くの加速器にも当てはまると考えられる。精製水を用いる冷却水に加速器の配管材料等で使用されている銅管の内表面は冷却水に触れ、その界面には酸化膜がある。pH および冷却水の溶存酸素濃度などの水質の違いによって酸化膜が管内表面から剥がれやすくなると考えられる。剥がれた酸化膜は冷却水中に 10 ミクロン程度の粒径となって浮遊し冷却水配管内を循環する。流速の早い場所の管内壁では銅粒子が水中に漂う研磨剤の役割となり銅管内壁の酸化膜を削り除去し、新たな酸化膜が再生され、また脱離と再生が繰り返して起こる。一方、銅は昔から錆び難い金属として人間の生活に必要な不可欠な材料または道具として使われている。我々は一般的に銅の錆(酸

化膜)が装置に、特に加速器に悪影響を与えるとは想像すらしなかったのか、または着目せずに放置していたのではないだろうか。いざ、筆者らが銅の防食腐食の評価のための試験を立ち上げようとしたが、上手く評価に結びつくような試験および結果が得られなかった。これは、銅は一般的な認識は錆び難いのであって、精製水を用いた銅の腐食の試験には長い期間が必要であり、評価には試験に費やす以上の時間が必要となる。筆者らは過去の経験から薄膜を用いた腐食試験を試みた。短期間で明確なシグナルが出たので初期の結果を報告する。

#### 2. 銅配管の酸化と酸化膜除去の取り組み

##### 2.1 トラブル発生当時の取り組み

2006 年 9 月に運転を開始した J-PARC リニアックの冷却水設備の設備名称 RI4 において、2009 年の夏頃から冷却水循環経路にある電磁石の冷却水流量が徐々に減少していることに気づいた。2016 年 6 月に一部の電磁石の冷却水配管の両端を開放し、配管内に圧縮空気を送ったところ、黒く汚れた冷却水が出てきた。流量低下が起きるのは、最も流量が絞られている特定の電磁石のみである。この汚れを発見以降、夏のメンテナンス時に定期的に圧縮空気を送る作業を実施し配管内の清掃をおこなっている。Figure 1 に 2016 年 6 月当時撮影した作業写真を示す。作業場所付近の床は黒く汚れており、圧縮空気によって配管内から排出された冷却水の汚濁の状況が確認できる。筆者らは配管清掃後の排出された汚濁水をバケツに集めて保管したところ比重の違いによると思われる沈殿物が現れたため、沈殿物を乾燥させ分析を試みた。

<sup>#</sup> suganuma.kazuaki@jaca.go.jp



Figure 1: Inquiry into contamination of water cooling system.

乾燥させた沈殿物を HORIBA 製エネルギー分散型微小蛍光 X 線分析装置、型式 XGT-5000WR にかけたところ、そのほとんどの元素として銅を検出している。同様に粒度測定を実施した。HORIBA 製レーザー回折散乱方式、粒度分布測定装置を用いたところ、メジアン径が約 11  $\mu\text{m}$ 、10%粒子径が 3.36  $\mu\text{m}$  であった。

## 2.2 銅の腐食の予備調査

銅の腐食が冷却水で本当に起こるのか確認するため、リアック冷却水設備に使用している精製水(イオン交換水)を用いて、銅の腐食の予備調査を実施した。

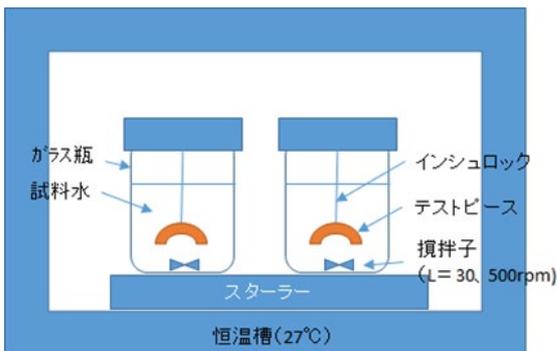


Figure 2: Schematic view of corrosion test system.

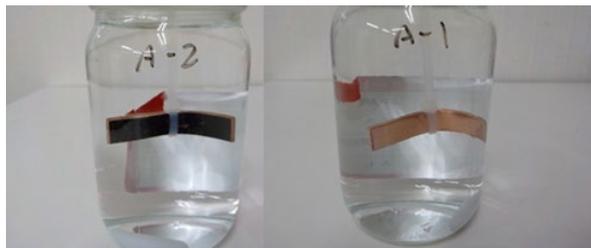


Figure 3: Corroded copper plate.

設備名称 RI4 の運転水温である 27  $^{\circ}\text{C}$  に設定した恒温槽内で、銅のテストピースを冷却水に浸漬し、攪拌しながら 1 ヶ月間保持した。Figure 2 に試験装置の概略図を、Fig. 3 に 1 ヶ月後の銅のテストピースを示す。ほんの 1 ヶ月間使用している冷却水に浸しただけで銅のテストピースの表面は変色し酸化膜に覆われている。

## 2.3 汚濁の捕捉と状況観察と水質改善

2017 年 4 月から汚濁状況を調べるために、RI4 系の循環系路内に低流量ラインを増設し、糸巻きフィルターを新設し、フィルターに汚濁を捕捉の後、定量分析をおこなっている。前項の粒度測定の結果から、汚濁の捕捉に使用するフィルターは 3M 製の D-PPPY 糸巻きフィルターとし、フィルターは積算流量を記録し 1 ヶ月に 1 度交換している。取り外した使用済みのフィルターは酸洗い、その溶液で ICP 発光分光分析をおこなっている。現在は、冷却水循環経路にある銅の配管表面に析出する酸化銅の発生量と捕捉される量が同じであることが考えられる。析出した酸化膜は、冷却水中に浮遊しており、銅粒子が研磨剤となって、酸化膜をはぎ取り、一定量冷却水中を浮遊しているのではないだろうか。夏などの冷却水の長期停止は、銅配管の腐食を進行させる。長期停止しない運転維持か、長期停止中は冷却水を抜く作業が必要であろう。

## 3. 銅薄膜を用いた腐食評価装置の立上げ

### 3.1 銅薄膜を用いた腐食評価装置の立上げ

前述の予備調査で冷却水配管の汚れの原因や流量低下を引き起こす管路の詰まりが明らかとなった。銅のテストピースを精製水に浸すだけでテストピースの表面が変色し、その変色が酸化銅であることは再現できたが、酸化膜の酸化の進行を定量化することは困難であった。数値化できなければ腐食の変化を他者に示すことができない。そこで筆者らは数値化するには銅のプレートを極力薄くすることを考えた。酸化は金属の表面のみで起こっており、テストピースの厚みは酸化の評価にはなんの役割も持たないと考えたのである。シリコンウエハ上に銅を蒸着させて酸化の状態を観察できるのではと考えたのと、冷却水設備の配管のように酸化膜が剥離するように、薄膜であれば酸化や剥離の観察が出来るのではないかと考えた。無酸素銅と酸化銅の電気抵抗の違いや変化を観察できないかと薄膜の準備に取り掛かった。Figure 4 にシリコンウエハ上に蒸着させた銅の試験片の寸法を示す。シリコンウエハに蒸着させた銅のストリップラインの両端に電極を装着し一定の電流が流れ続けるように電圧を調整できる測定装置を組み立てた。Figure 5 に銅薄膜を用いた腐食評価装置を示す。銅のストリップラインの両端の電極間に 1 mA となるように電圧を印可し、印可電圧が 2 V を超えた時点で計測が終了するロジックを組んだ制御となっている。

### 3.2 試験結果

水道水および精製水を用いた初期の試験では、およそ 100 時間以内に銅のストリップラインに酸化膜が形成される。薄膜が酸化することにより銅の薄膜を流れる電流に電気抵抗が増加し印可電圧が 400 mV 程度まで上昇

している。Figure 6 に経過時間と銅のストリップラインに印加した電圧の関係を示す。今回、評価装置を立上げてみて、シリコンウエハ上の銅のストリップラインを 7 本にしてみた。しかしながら、スターラーで水槽を均等にかき混ぜることが困難であることが試験を通して分かり、このあたりの改良が今後の課題であると考え。Figure 7 にシリコンウエハ上の銅のストリップラインの酸化の進行のばらつきを示す。

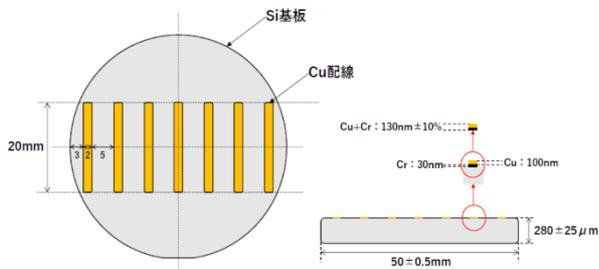


Figure 4: Thin copper metal deposited on silicon plate.

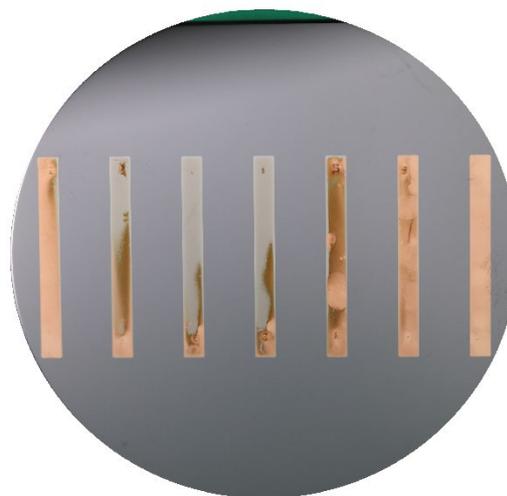


Figure 7: Corrosion of copper thin film.

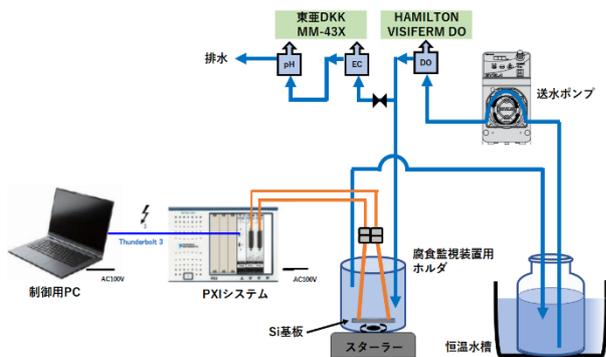


Figure 5: Copper stripline resistance measurement system.

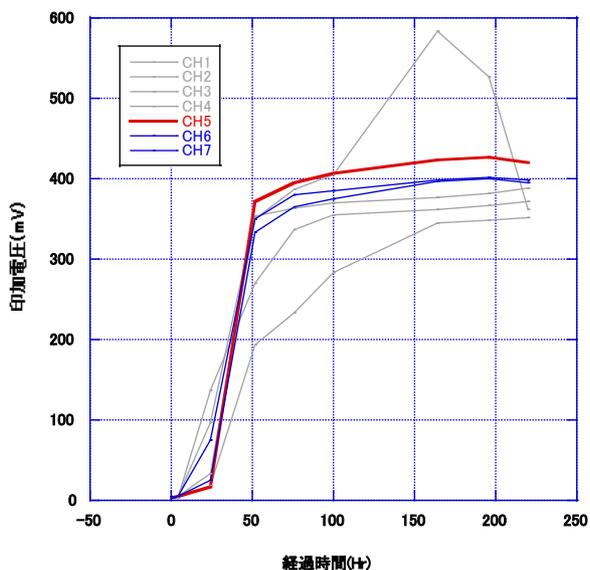


Figure 6: Relationship between applied voltage and elapsed time for corrosion of copper thin film.

#### 4. まとめ

加速器の冷却水配管の材料に使用される銅配管の腐食を定量的に測定するために、銅薄膜を用いることを考えた。銅薄膜を用いた腐食評価試験装置を立上げた。改良の余地は多々あるものの、本腐食試験装置を用いれば、定量的に無酸素銅の酸化被膜の成長を観察できるであろう。特に冷却水に含まれる溶存酸素濃度および pH の違いによって、無酸素銅の腐食のスピードに違いが明確になり、銅の酸化の進行を遅らせることが可能になると考える。加速器の安定運転のためには冷却水の水質の維持も重要となることが経験的に理解しており、本腐食試験装置が水質の違いによって腐食速度の定量的な測定と評価につながるものと考え。

#### 謝辞

腐食試験装置の立ち上げには、株式会社環境測定サービスの大家幹仁様にご協力を頂きました。計測システムの構築には、協立電機株式会社の伊藤篤央様にご協力を頂きました。Si 基板を固定する電極の製作には、長尾産業株式会社の助川竜馬様にご協力を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 山崎良成, “Accelerator technical design report for J-PARC”, KEK-report 2002-13(2002).
- [2] K. Suganuma *et al.*, “J-PARC リニアック加速空洞用冷却水設備の現状 2018”, Proceedings of the 15th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Nagaoka, Japan, Aug. 7-10, 2018, pp. 309-311.
- [3] K. Suganuma *et al.*, “Present Status of Water Cooling System at J-PARC LINAC”, Proceedings of the 13th Annual Meeting in Japan, Chiba, Aug. 8-10, 2016.
- [4] T. Ito *et al.*, “Decrease in flow rate of cooling water for DTQ and its measures”, Proceedings of the 7th Annual Meeting in Japan, Himeji, Aug. 4-6, 2010.