

2000-057



## 低温プラズマ励起表面反応の 評価試験装置の開発

2000年10月

この報告書は、低温プラズマ励起表面反応の評価試験装置の開発に関する研究報告書である。本研究は、低温プラズマによる表面改質技術の開発とその応用を目的として実施された。本報告書では、装置の構造、操作方法、評価結果等について述べる。

低温プラズマ励起表面反応の評価試験装置は、主に以下の機能を有する。  
1. 装置構成：装置は、ガス供給系、電源供給系、測定系、制御系等から構成される。  
2. 橋接部：橋接部は、ガス供給部と測定部を接続する部品である。  
3. 測定部：測定部は、試料台、センサ、データ処理装置等から構成される。  
4. 制御系：制御系は、装置の運転状況を監視し、各部の動作を制御する。

佐分利 穎・小河 浩晃・上田 哲志・木内 清

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

REPORT

REPORT

REPORT



# 日本原子力研究所の研究報告書

## 研究の意義と目的

Report No. 1

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2000

編集兼発行 日本原子力研究所

## 低温プラズマ励起表面反応の 評価試験装置の開発

日本原子力研究所東海研究所エネルギー・システム研究部  
佐分利 穎<sup>\*</sup>・小河 浩晃・上田 哲志<sup>\*\*</sup>・木内 清

(2000年8月18日受理)

原子力プラントの発電炉被覆管や再処理硝酸機器等の強放射線場の腐食性溶液中で沸騰伝熱条件下に置かれた材料の腐食や材質変化は、浸漬条件のそれらと比較して一桁以上大きく、従来の溶液化学的・電気化学的知見に基づいた解析や材料対策が適用出来ないことが明らかとなっている。著者らは、この腐食機構として、材料と沸騰状態にある気/液相界面において放射線分解や熱分解で生成した活性な酸素や水素による低温プラズマ励起型の動的平衡反応を想定した新モデルを提起している。本報告は、低温プラズマ励起による表面反応素過程を解析して実用環境の腐食機構を解明するために必要な基礎試験装置の開発に関するものである。開発・製作した装置は、誘導結合型のRFプラズマ方式による酸素や水素の励起系、励起種の濃度等を定量的に評価する測定・制御系と、その励起種による腐食と材料中への透過の双方の各反応素過程の定量的評価用の腐食セル系等から構成される。試験片表面では、バイアス電圧制御等により入射イオン種や電子の制御及び表面状態のその場観察が可能であり、重量変化や透過速度を測定して低温プラズマ相当の励起条件下の表面反応機構を詳細に解析することができる。併せて、実環境との模擬性評価の観点から、表面反応の支配因子の解析条件や表面分析等による解析手法を評価・選定した。

---

東海研究所: 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

\* 特別研究生: 東京工業大学

\*\* 外来研究員: (株)化研

## Development of Testing Device for Analyzing Low Temperature Plasma Surface Reaction

Tei SABURI\*, Hiroaki OGAWA, Satoshi UEDA \*\*<sup>2</sup> and Kiyoshi KIUCHI

Department of Nuclear Energy System  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

( Received August 18,2000 )

It has been clear that we cannot apply the analysis and countermeasure based on the usual chemical and electro-chemical understanding to corrosion and property change at heat transfer surfaces in the corrosive solution such as cladding tubes of power plants and evaporator tubes of spent fuel reprocessing equipments because the corrosion rate and the change of the material property under such conditions are accelerated one order higher than those under the simple immersion condition. Authors have been pointed out the new corrosion mechanism for interpreting the phenomena, namely, the direct surface reactions with the activated oxygen and hydrogen species formed at specimen surfaces by the low temperature plasma excitation. This report deals with the development of corrosion test devices under the low temperature plasma excitation for clarifying the detail corrosion mechanism. The developed device is composed of the inductively coupled RF plasma source system for generating the activated particles, measurement and control systems for estimating the condition of the excited species, and corrosion cell system for the quantitative evaluation of the elementary process of reaction for corrosion and permeation into materials. The incident flux of ions and electrons is controlled by bias potential, gas pressure and so on. In-situ measurement of the surface morphology is possible. The measurement of the weight change or permeation rate is also possible for detail analysis of the surface reaction mechanism under the low temperature plasma condition. From the standpoint of the simulation assessment of actual environment, the analysis condition of the dominant factor of the surface reaction and the surface analysis method of the specimen were estimated and selected.

Keywords: Low Temperature Plasma, Surface Reaction, Heat Transfer Surface, Corrosive Solution, Corrosion Rate, RF Plasma, Weight Change, Permeation Rate, Surface Analysis

---

\* Student Research Fellow: Tokyo Institute of Technology

\*\* On leave from KAKEN

# 目 次

1.	はじめに . . . . .	1
2.	実験装置の概要 . . . . .	2
2.1	プラズマ源の基本設計 . . . . .	2
2.2	試験セルの基本設計 . . . . .	2
2.3	腐食速度や透過量の測定系 . . . . .	3
3.	実験装置の製作 . . . . .	3
3.1	低温プラズマ試験装置の構成 . . . . .	3
3.2	RF放電プラズマ発生系 . . . . .	4
3.3	ガス導入・排気系 . . . . .	4
3.4	プラズマ状態測定系 . . . . .	4
3.5	曝露腐食試験セル部 . . . . .	5
3.6	水晶膜発振子測定用腐食試験セル部 . . . . .	5
3.7	微量電子天秤測定用腐食試験セル部 . . . . .	6
3.8	透過試験セル部 . . . . .	6
4.	実験装置の特性評価 . . . . .	6
4.1	プラズマ励起腐食試験条件の予備評価 . . . . .	6
4.2	プラズマ曝露腐食試験の基礎検討 . . . . .	7
5.	総括 . . . . .	7
	謝辞 . . . . .	9
	参考文献 . . . . .	9

## Contents

<b>1. Introduction</b> . . . . .	1
<b>2. Outline of Experimental Devices</b> . . . . .	2
2.1 Design of Plasma Device . . . . .	2
2.2 Design of Experimental Cell . . . . .	2
2.3 Measurement System of Corrosion Rate and Permeation Volume . . . . .	3
<b>3. Development of Experimental Devices</b> . . . . .	3
3.1 Setup of Low Temperature Plasma Testing Device . . . . .	3
3.2 RF Plasma Generation System . . . . .	4
3.3 Gas Induction and Evacuation System . . . . .	4
3.4 Plasma Condition Measurement System . . . . .	4
3.5 Exposure Corrosion Test Cell . . . . .	5
3.6 Corrosion Test Cell for Quartz Oscillator Measurement . . . . .	5
3.7 Corrosion Test Cell for Electro Microbalance Measurement . . . . .	6
3.8 Permeation Test Cell . . . . .	6
<b>4. Evaluation of Experimental Device Characteristics</b> . . . . .	6
4.1 Pre Evaluation of Plasma Induced Corrosion Test Condition . . . . .	6
4.2 Fundamental Study of Plasma Exposure Corrosion Test . . . . .	7
<b>5. Summary</b> . . . . .	7
<b>Acknowledgment</b> . . . . .	9
<b>References</b> . . . . .	9

## 1. はじめに

原子力プラント材料の高性能化では、発電炉の燃料被覆管や再処理の硝酸プロセスの蒸発缶材料のように、強放射線場・腐食性環境中の沸騰伝熱条件下で長期供用される構造材料の耐久性の向上が重要な研究課題の一つとなっている。これらの沸騰伝熱条件に置かれた材料表面で生じる腐食反応は、気相と液相の二つが介在し、蒸発反応と共に熱分解や放射線分解等の複雑な素過程から構成された動的平衡反応に支配されている。このために、腐食の機構や支配因子の解明には、どのような素過程に律速されているかを明確にすることが不可欠である。従来は、溶液化学的反応を想定した電気化学的平衡の観点から上記の腐食を検討していた。この場合の腐食は、放射線分解の起こる被覆管表面の高温水中では水和電子と水素の生成に、硝酸の熱分解が起こる再処理蒸発缶の伝熱管表面では硝酸/亜硝酸の平衡反応のうち低い方の化学ポテンシャル支配となる。また、浸漬と伝熱面の熱流動上の腐食条件の違いは、表面温度だけとなる。

しかし、再処理施設新材料耐食安全性実証試験における再処理硝酸機器の寿命評価試験結果(1)や、電力業界が実施してきたジルカロイ等のZr系合金の開発・評価研究等の一連の実機相当の被覆管や伝熱管レベルの腐食挙動結果(2)から、上述の考え方では、伝熱面腐食の加速機構を解明出来ないことが、明らかになってきた。

両方の環境における伝熱面腐食速度のアレニウス依存性は、保守的に表面温度に対してプロットした場合にも、低沸点側の腐食速度が表面温度相当の沸点の値よりも一桁以上も大きい。沸騰伝熱面の腐食速度は、浸漬の場合の約1/3程度の低い活性化エネルギーを持っており、別の腐食反応機構を考えないと説明できない。また、高温水中のジルカロイ被覆管では、酸化反応と同時に酸化增量の約20%に相当する水素が材料中に拡散浸透する。従来の熱力学的平衡反応の考え方では、酸素、水素双方の化学ポテンシャルが高く、酸化反応と同時に多量の水素が拡散浸透する機構が解明出来ない。また、高酸素ポテンシャルの $\text{NO}_x$ ガスを生成する硝酸環境中の沸騰伝熱面では、 $\text{RuO}_4$ 、 $\text{TiO}_3$ 等の高級酸化物が生成して気相へ逃散する。それらの放射線分解や熱分解が介在した沸騰伝熱面における特異的な腐食反応は、熱流動解析結果との比較から、表面温度と蒸発速度(熱流束)に依存した動的平衡反応支配であることが見出されており、これに対応した基礎知見を実験的・理論的に明らかにすることが必要である。

一方で、核融合炉試験炉の研究では、いわゆるスクレイプオフ相におけるプラズマ-表面相互作用の機構解明のために、低温プラズマによる表面反応の研究が行われてきた。この結果、金属膜中の水素透過速度は、プラズマ励起された水素や電子の入射量に依存することが分かった(3)。低温プラズマ励起型の表面反応では、通常のガス反応と異なり、水素や酸素等の分子の解離反応に要する活性化エネルギーが不要となるほか、化学反応的に非常に活性な励起種による高化学ポテンシャル条件が生成される。このために、系内の不純物ガス、吸着物、酸化皮膜等が存在する中低温表面でも、非常に高い水素透過能を持つ低活性化エネルギー支配(PDP; Plasma Driven Permeation)を示すことが見出された。この透過速度は、解離反応を伴う同じ水素分圧のガス駆動の透過速度(Gas Driven Permeation:GDP)と比べて一桁程度高い(4)。さらに、低温プラズマ励起表面反応は、化学反応性の高い励起種による直接反応支配であるため、励起種と反応種の相対的濃度に依存した動的平衡反応と反応生成物が形成されるので(5)、従来の電気化学的平衡反応とは化学反応機構が基本的に異なる(6)。

材料表面近傍が臨界蒸気となる重照射場高温水中の燃料被覆管や、硝酸の蒸発/熱分解が同時に起こる再処理硝酸機器材料等で生じる表面反応や材質変化は、上述の低温プラズマ励起型表面反応(3)と照射誘起拡散(7)が重要な支配因子となる可能性が高い。このような金属材料の酸化速度は励起酸素の生成速度に依存していると考えられ、コンプトン散乱や光励起された電子による反応ガスの励起や熱分解反

応等により生成した酸素・水素の入射フラックスに制御された動力学的反応支配と予想される。

本研究では、このような観点から、蒸発/熱分解や放射線分解が同時に生じる材料表面における腐食や材質変化に対する支配機構の基礎的解明を目的として、低温プラズマ励起型表面反応の素過程解明に必要な腐食試験装置を製作した。併せて、実環境条件における励起反応を計算科学的に評価して、最適な実験条件を選定した。酸素や水素の励起種による金属材料の表面反応の加速機構を、材料表面反応の素過程や酸化皮膜の半導体的性質等に注目して定量的に解明する。それを基にして、低温プラズマ励起型表面反応の観点から、放射線分解や蒸発/熱分解が起こる材料表面の腐食や材質変化の加速機構を解明・評価して、実用材料の材質変化の機構解明や防食対策等の技術開発に反映させる。

## 2. 実験装置の概要

本研究では、前章に述べたように、実環境中の沸騰伝熱面における腐食や酸素や水素の透過による材質変化機構を、低温プラズマ励起反応の観点から解明することを目的としている。このために、励起種による表面反応素過程の詳細解析に必要な基礎評価用腐食試験装置を製作した。本装置には、酸化や透過反応の評価解析のために、電子、イオン、ラジカルの種類及び入射量の定量的測定・制御とバイアス電圧印加が行える高収率の低温プラズマ励起源と、腐食速度や透過速度の温度依存性を連続測定するための腐食試験装置の開発が必要である。

### 2.1 プラズマ源の基本設計

目的とする試験条件下で低温プラズマ励起を行うにあたっては、本試験装置の基本的条件として、ガス流量及び圧力を試験条件下で動的に制御でき、長時間安定して最大 500W の出力範囲のプラズマを発生させることができること、などが必要である。高密度の低温プラズマ発生源の候補としては、主に表 1 に示すようなものが考えられるが、本設計では、それらの得失を考慮した結果、誘導結合型 RF 高周波によるプラズマ加熱源を採用した。この手法は、石英ガラス内で無極放電させることができ、電極材料自身からプラズマ中へ放出される不純物による汚染がない、比較的均一なプラズマ状態を得ることができる、プラズマ発生条件の選定が容易でかつ安価であるなどの長所が多く、広範囲の試験条件設定が必要となる実験室試験に適している。生成するプラズマ状態は、装置の構造の幾何学的形状に大きく依存することから、計算科学的プラズマの基礎評価を実施した。プラズマ発生部位は、プラズマ発生条件が単純化できる円筒型チャンバーの構造を選定した。なお、本装置には、磁場を附加してプラズマ閉じ込めを行うことにより、より強いプラズマが生成できる拡張性を持たせた。

### 2.2 試験セルの基本設計

試験セルでは、低温プラズマ励起種による腐食加速機構の温度依存性を評価するため、試験温度を最大 800 °C まで加熱制御でき、さらに表面反応素過程の基礎解析を行うために、試料表面に入射する電子やイオン種を電気的に制御して、試験材料に対して ±200V までのバイアス電圧がかけられる。このために、試験片の保持架台と反応容器を電気的に絶縁させてバイアス電圧が印加できるようにしたほか、高温域まで加熱保持可能なように架台の形状、材料や冷却方式を選定した。これにより、試料温度、印

表 1 プラズマ励起源候補

発生方式	周波数	ガス圧	磁場	結合方式
容量結合型 RF プラズマ	13.56MHz	1–1000Pa		平行平板
誘導結合型 RF プラズマ	13.56MHz	1–1000Pa		コイル
ヘリコン波プラズマ	13.56MHz	1–1000Pa	0.01T	コイル
ECR プラズマ	2.45GHz	0.01–10Pa	0.1T	導波管

加電圧などの各種パラメータが制御、取得でき、長時間安定して動作可能な低エネルギー plasma 腐食試験セルを製作した。

### 2.3 腐食速度や透過量の測定系

RF プラズマ源により励起された plasma 環境における腐食挙動の評価には重量変化のモニタリング法として、CAHN 社製の電子天秤と水晶発振子膜厚計の二つの測定系を整備した。前者は、高温側における腐食量の時間変化を連続的に測定することができる。後者は、低温でも高精度の膜厚測定が可能である。いずれも減圧ガス中の試験のために、ガス流動の影響を受けにくく、高精度の測定が期待できる。但し、前者では plasma 発生条件や発生・停止の過渡時のノイズ対策が重要であり、連続測定は非 plasma 条件でのみ実施し、評価基準となる基本的データを取得することにした。plasma 条件では連続測定ではなく間欠測定とした。また、前述のように試験片にシースポテンシャルを印加することにより、イオンや電子などの励起種の電荷の違いによる表面反応の差異を評価出来るようにした。RF 励起条件を調整して、酸素や水素等の各励起ガスに対応した最適な plasma 発生条件を評価した。

## 3. 実験装置の製作

### 3.1 低温 plasma 試験装置の構成

試験装置の開発では、試験片の極微量な重量変化を測定することが要求されることから、そのために ULVAC 社製水晶発振子膜厚計、及び CAHN 社製微量電子天秤 D-200 を用いた。本試験装置は通常の金属試験片の他、水晶発振子膜厚計により微小な重量変化を測定するための試験もを行うことを考慮しており、反応容器、plasma 発生系、ガス導入・排気系、測定系から構成されている。

### 3.2 RF 放電プラズマ発生系

プラズマ発生のための放電管は内径32mm、外径35mmの石英製ガラス管を使用し、ガス導入側の一端は34ICFフランジ、他端は70ICFフランジに接続している。酸素ガスを本放電管に導入し、RFによって励起させる。RF発生装置はRF電源、マッチング回路およびヘリカルアンテナ(図1)から構成される。RF電源、マッチング回路は精電舎工業製で発振周波数13.56MHz、出力最大500Wのラジオ波を発振し、誘導結合によりグロー放電プラズマを発生する。本装置は、反射波に対する耐性が高いのが特徴である。ヘリカルアンテナは銅製中空負荷コイル(外径8mm、8巻)であり、本試験環境下では自然空冷で十分であるが、安全のため冷却水によりコイルを冷却する構造になっている。プラズマ加熱におけるアンテナインピーダンスは、RF電源の出力インピーダンスより小さくなるため、そのままだと反射電力が大きく装置への負担が大きくなる。このために、RF電源とアンテナの間にインピーダンス整合器を設置して、アンテナからの電力反射を小さくしている。整合器は、広範囲な条件で対応できるようにバリコンと並列に接続するコンデンサが交換できるようにしてある。外部へのノイズの漏れを防ぐためプラズマ発生部は遮蔽ボックスで全体を覆った。

### 3.3 ガス導入・排気系

ガス導入系および排気系と放電管・真空チャンバーとに関する配置についての模式図を図2に示した。本装置においてプラズマ放電可能なガス圧は10-100Paの範囲であり、この範囲でのガス圧力制御用のガス導入・排気設備を備えている。ガス導入系は、酸素ガスをガスボンベからレギュレータにより一次圧、二次圧を調節して流し、MKSマスフローコントローラで0.1-50Paの範囲で一定流量を制御しながらガスを放電管に導入することができる。ガス排気系は、メインポンプとしてターボ分子ポンプを用い、チャンバー内のガス圧をMKS圧力コントローラを用いて0.1-50Paの範囲で制御した。高真空側での圧力測定は電離真空計により測定し、ガス導入しない状態での到達真空度は $10^{-6}$ Pa以下であった。試料交換時はチャンバーが大気圧となるので、大気圧からの真空排気にはターボ分子ポンプとは別系統のロータリーポンプを設置し、このロータリーポンプでターボポンプが動作可能な圧力まで粗引きを行う。

### 3.4 プラズマ状態測定系

本試験においては様々なパラメータを制御・測定する必要がある。特に試料部温度、印加バイアス電圧値および電流値はPCに記録できるようにした。RFプラズマ発生中は各種測定用信号線にノイズが混入しやすいため、ノイズ除去のためのシールド対策を適所に施した。圧力は、排気系において、隔壁型キャパシタンスマノメータ、電離真空計により測定した。圧力はガス導入・排気系において制御されており、試験中は設定した圧力において一定に制御される。測温・印加バイアス測定系は、試料部、チャンバー、実験室それぞれの温度、試料部に印加したバイアス電圧およびその時に流れるバイアス電流値をデジタルマルチメータで計測し、RS232Cインターフェースで接続されたPCに記録した。PCではデジタルマルチメータにおけるデータ測定の制御を行うと同時に測定によって得られた情報をPC画面上でモニタリングできるようにプログラムを開発した。開発したプラズマ試験装置におけるプラズマ特性を評価するためプラズマ診断測定を行った。診断には低温プラズマの温度・密度の計測ができる静電探針法を用いた(8)。本研究においてはラングミュアが提案したsingle probeにより測定を行った。

図3に測定回路図を示した。約-70V～70VのDC電圧を連続的に変化させながらプローブに印加し、このときプラズマからプローブに流れ込むプローブ電流値を10オームの抵抗の両端電圧として測定した。電圧、電流値はPCで制御されたデジタルマルチメータで計測し、測定データはPCに取り込んでI-V特性(プローブ特性)を得た(図4)。プローブは、直径0.6mmの白金線の先端を融解し、先端は丸い球状に整え、直径1.8mmの球型プローブとした(図5)。微小電極部までは絶縁管を支持棒としてその中を通した。電極からの信号は上下機構に設置された電流導入端子からチャンバー外に取り出される。プローブは上下機構により、チャンバーの中心軸から径方向に5cm移動可能であり径方向のプラズマ特性の変化を測定できる。

### 3.5 曝露腐食試験セル部

試験片をプラズマ環境に曝すためのステンレス鋼製反応容器を図6に示した。試験片は専用のサンプルホルダーに取り付け(図7)、円筒チャンバーの中心に設置した。反応容器はプラズマ導入および排気用、試料固定、各種リード線導入用のフランジを備えており、さらに必要に応じてプラズマ中のイオン・ラジカル等を分析するために四重極質量分析器および分光器を設置できるよう予備ポートが準備されている。プラズマの状態は容器壁の表面状態に大きく影響を受ける。特に試料部の加熱等による反応容器の温度変化の影響が予想される。そのため容器全体に冷却ジャケットをつけ、恒温クーラーと接続して一定の温度を保つようにした。試料部は、サンプルホルダーは試験片を固定したうえ、電気抵抗により試料を加熱するため直径0.5mmのタングステン線、及び温度測定用の非接地型K熱電対が設置されている。伝熱面となる試料台はシェイパルM(窒化アルミニウム系セラミックス)製の板で作られている。この材料は加工しやすい上に、電気絶縁性及び機械的強度が優れ、伝熱性能が100W/m<sup>2</sup>、酸化性雰囲気中での使用温度も1000°Cであり絶縁性伝熱板としての必要な条件を満たしている。試料部は反応容器から電気的に絶縁し、試料部に±200Vまでの任意のバイアス電圧を印加できるようにした。

### 3.6 水晶膜発振子測定用腐食試験セル部

水晶膜発振子を用いた測定では、プラズマ酸化による試料の重量変化測定のために、水晶膜発振子の表面に評価用の金属等を約100μmのオーダで真空蒸着した試験片を使用する。ULVAC社製ATカット水晶発振子は直径約12mmの円形板であり、電気信号を与えると5MHzの定常的振動を始める。その表面上に付着物がつくと、その振動数は質量変化に比例して変化する。この振動数の変化を周波数計測器で測定することで、試験片の重量変化として評価できる。水晶発振子の発振周波数の温度依存性が強いことや、周波数測定用のセンサーへッドの動作可能温度域が150°C以下であることから、それ以上の温度では、試験の前後における発振周波数の変化を常温において測定した。試験の工程を以下に述べる。図8に示すように、水晶発振子に蒸着装置を用いて金属膜を形成させる。この発振子に対してプラズマを照射して発振子上の金属膜の酸化膜形成による重量変化を測定する。プラズマプロセスにおいてはスパッタの効果も無視できないため、四重極分析装置を導入して試料に対するスパッタ効果を探り、計測データとまた酸化物生成物との比較を行う。また、試験前後の電子天秤による試料の重量測定、SEM表面観察による健全性の評価等を行う。

### 3.7 微量電子天秤測定用腐食試験セル部

試験片の重量変化を連続的に測定するために、微量電子天秤を用いた重量測定用の試験セル部(図9)を作製した。非プラズマ試験では、連続的に腐食量の時間変化が追跡できるので腐食量一時間曲線を作成すれば、基準となる非プラズマ条件下での腐食挙動を詳細に評価することができる。本装置ではバイアス電圧の印加試験は行えないため、前述の試験装置を補完的に使用する。反応容器はプラズマ発生用石英放電管である。試験片の重量変化測定用メインチャンバーを図10に示した。試料加熱には楕円面反射集光式の管状加熱炉である赤外イメージ炉(ULVAC社製赤外線ランプRHL-E42)を使用した。昇温コントロールにはULVAC社製TPC1000を用いた。試験片は専用の石英製サンプルホルダーに取り付け、プラズマ発生部の上方、赤外イメージ炉の中心に設置する。電子天秤部はノイズ防止のために、試料の吊り糸に石英ガラス線を使用した。これにより前節に示した同様なパラメータを測定する。試料部の温度は試料近傍に設置した熱電対により間接的に測定した。試料の重量変化はCAHN社製D-200天秤のアンプを通して制御部に記録される。天秤部の照合も制御部で操作することができる。

### 3.8 透過試験セル部

実用材料では定常状態における腐食速度が酸化皮膜中のイオンの拡散により支配されるだけではなく、材質変化が水素や酸素の透過量に依存する。このために、前述の腐食試験セル部のほかに、定常状態における水素や酸素の透過量を定量的に測定するために透過試験セル部を作製した(図11)。このセルはRF放電プラズマ系と同様の誘導結合型RFプラズマ源をイオン源として使用し、試験片の片面をプラズマの入口側とし、反対面を真空側として、試料を透過した水素や酸素の濃度を四重極質量分析計で測定するシステムである。試験片には対象金属材料自体とその表面に形成される酸化膜を模擬するために酸化物の薄片を使用する。また、試験片にバイアス電圧をかけるために、真空シールには絶縁性のセラミックスを使用した。温度制御のために専用のヒータを附加した。水素透過試験ではできるだけ定常状態における透過速度の定量的評価ができるように、試験に用いる金属材料の試験片は厚さ数百 $\mu\text{m}$ の薄膜試料とした。また、酸素透過試験の目的は酸素膜成長機構の解析評価であるので、実環境で生成する酸化膜にできるだけ近い薄板を使用する予定である。本装置では、現在のところ真空引抜き方式で質量分析装置を使用しているが、将来的にはホット試験も考慮して、固体電解質を用いて透過量を電位差や電流値で評価する方法を開発して測定手法の簡便化を計る計画である。

## 4. 実験装置の特性評価

### 4.1 プラズマ励起腐食試験条件の予備評価

プラズマ試験装置で発生するプラズマの特性評価のために、まずプラズマ診断を行った。診断には静電探針法を用い、プラズマ状態測定系のところで作成したI-V特性曲線をもとに解析を行い(9),(10)、電子温度、電子密度などを評価した。それらの評価結果を図12,13,14に示した。 $T_e, N_e$ はそれぞれ電子温度、電子密度である。金属材料の表面に吸着している酸素のタイプは $O_2, O_2^-, O^-, O^{2-}$ など多種類であるが、温度が高くなるにつれて酸素が持つ電子受容性から後者の吸着種が増加し、格子酸素としての組み合わせが多く起こるようになる。プラズマ環境下では、低温においても酸素イオンが発生し、

腐食速度の加速因子としてこれらの励起種の効果も含めて考える必要がある。計算機シミュレーションにより、表面への各励起種のフラックスを前述のプラズマ診断の結果とともに評価する。試験片の試験温度は、サイリスタの温度制御方式を用い、タングステン線による加熱抵抗体と非接地K熱電対で制御した。高温試験では、試験開始までの昇温中に生ずる酸化の影響を考慮して、試料温度が試験温度に到達するまで酸素ガスは導入せず  $10^{-5}$  Pa 以上の真空下で行う。目標温度に達した後、ガス導入、排気系にて酸素ガスを一定量導入した。その後プラズマを点火して試験開始とした。加熱開始から試験終了までの間、種々の情報は温度、印加バイアス測定系で監視した。

#### 4.2 プラズマ曝露腐食試験の基礎検討

酸化条件に敏感なチタンを用いて、前述の手法によりプラズマ励起反応の基礎検討を行った。チタン表面に酸化生成する TiO<sub>2</sub> 皮膜は、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの 3 種類の結晶構造をもち、それぞれ酸化性溶液中の腐食・析出、気相中の急速な酸化反応、高温高圧下の緩慢な反応などの酸化条件に対応して最適な結晶構造をとる。したがって、この酸化膜の結晶構造を定量的に評価することにより、実環境とプラズマ模擬試験環境との酸化膜生成機構の違いが比較できる。試験片には金属チタン薄板から切り出した小片 (11x11x0.5mm) を用いた。試験前予備処理として、耐水エメリペーパ#4000、ダイアモンド粒子 3 μm およびアルミナ粒子 1 μm を用いて試験片の表面を機械研磨後、アセトン洗浄し、前述の酸素プラズマ条件で酸化させた。図 15 にプラズマ照射試験前後の試料表面の SEM 観察結果を示した。また、レーザラマン、ESCA、SIMS を用いた表面分析により、低温プラズマ腐食試験で得られた結果は、再処理硝酸溶液環境下での伝熱面腐食試験の結果と一致した。チタン表面では硝酸溶液中の伝熱面と同様にアナターゼが生成する傾向が見られ、他のプラズマ励起条件下でのチタン皮膜の生成傾向と一致した。また、プラズマ励起条件下では、すでに報告したように水素透過の加速効果が見られており(3)、酸化の反応速度論的にも両者が同様な腐食傾向を示すことが予想される。今後酸化反応に関しては、酸化量の温度時間依存性を評価して、動力学的機構を解明する。同時に、低温プラズマ励起条件下での酸化皮膜の成長機構は、生成する皮膜の半導体的性質、すなわち P 型、N 型や P/N 二重層などの違いにより大きく異なる可能性があり、これらを考慮した解析評価試験を本装置を用いて行う計画である。

### 5. 総括

原子力プラントの高度化では、軽水炉の燃料被覆管や再処理施設における蒸発缶の伝熱管のように、重照射場・温度傾斜場の腐食性溶液環境において長期間供用される材料に対する伝熱面特有の腐食加速現象と、これを抑制するための高性能材料技術の開発が重要な課題になっている。ステンレス鋼や他の合金に対して、沸騰伝熱面の方が非沸騰伝熱面（浸漬面）に比べて腐食速度が一桁以上大きくなる加速現象は、これまでの溶液化学的・電気化学的な知見による説明が困難であり、これをもとにした防食材料対策も有効でないことから、本質的な機構の解明が不可欠となっている。本研究では、上述の腐食溶液中の沸騰伝熱面特有の表面反応を解明する観点から、これまでに提案されていない低温プラズマ励起作用に着目した。沸騰伝熱面のように気相/液相が共存する条件下では、放射線分解や熱分解により化学的に活性な励起種が多量に生成し、腐食や材質変化がこれらの直接反応による動的反応平衡に支配されることを想定した。この機構に基づいた反応素過程の基礎的解明のために、低温プラズマ励起起源とし

て RF プラズマを用いた減圧ガス中の腐食試験装置を開発した。

(1) 酸素や水素の励起種を用いた腐食試験装置用の RF プラズマの発生装置を設計し、試験条件として最適なプラズマ制御条件を選定した。電子、イオンなどの励起種と表面反応の関係を明確にするために、プラズマパラメータの測定法やバイアス効果などの解析手法を開発した。

(2) 低温プラズマ励起表面反応に伴う腐食及び材質変化の測定手法として、電子天秤による重量測定系、水晶発振子膜厚系の変化量に対応した測定、及び金属や酸化膜における水素・酸素の透過挙動を解明するための透過試験に必要な試験装置を製作した。

(3) 実環境中の腐食現象と低温プラズマ励起表面反応の相関性を解析する観点から、実環境における励起種の生成量と本試験によるプラズマ励起条件の相関性の評価、沸騰伝熱面特有の表面酸化物の生成挙動を評価用の試料選定及び SIMS、ESCA やレーザーラマン分光等の解析手法を整備した。

上述の試験手法により、低温プラズマ励起反応による高酸素・高水素ポテンシャル場の表面反応の素過程を解析して、実環境における腐食挙動の機構解明に必要な基礎知見を得るほか、将来のホット試験による実環境模擬試験に必要な基礎情報を整備する。

## 謝辞

本装置の開発・評価にあたり技術的な指導を頂きました深谷 清氏に深く謝意を表します。

## 参考文献

- (1) M.Takizawa K.Kiuchi, M.Yano and S.Shibata: The life prediction study of rokkasho reprocessing plant materials. In *Proc. Of Int. Symp. On RECOD'98*, page 859, 1998.
- (2) M.Takizawa K.Kiuchi, I.Ioka and S.Wada: Development of advanced materials for burn-up extension. In *Report on IAEA Technical Committee Meeting on Technical and Economical Limit to Fuel Burnup Extension*, 1999.
- (3) M.Takizawa, K.Kiuchi, H.Ishizuka, Y.Sougawa, and T.Endo Y.Fujii: Hydrogen permeation through metal enhanced by low temperature plasma. *Journal of Plasma and Fusion Research*, 75(4):432–443, 1999.
- (4) M. Takizawa, K. Kiuchi, M. Okamoto, and Y.Fujii: Surface condition effects on plasma driven permeation. *Jounal of Nuclear Materials*, 248:15–18, 1997.
- (5) H.Motoooka K.Kiuchi, T.Kato and S.Hamada: Technological problems and counter-measures on equipment materials for reprocessing of high burnup fuels. In *Report on IAEA Technical Committee Meeting on Technical and Economical Limit to Fuel Burnup Extension*, 1999.
- (6) T.Ishiyama K.Kiuchi and A.Hishinuma: Degradation mechanism of austenitic stainless steels under low temperature irradiation aging and alternative alloy development. In *Proc. Of Water Chemistry '91*, page 327, 1991.
- (7) E.A.Kenik T.Inazumi, G.E.C.Bell and K.Kiuchi: Detection of radiation-induced changes in electrochemical properties of austenitic stainless steels using miniaturized specimens and the single-loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. Technical Report ORNL/TM 12094, OAK RIDGE NATIONAL LAB., TN (UNITED STATES), 1992.
- (8) 雨宮 宏 ,坂本雄一: プローブ法による低温プラズマの診断. 真空, 28(4):29–44, 1985.
- (9) 堤井 信力: プラズマ基礎工学. 内田老鶴園, 1986.
- (10) プラズマ・核融合学会 編: プラズマ診断の基礎. 名古屋大学出版会, 1990.

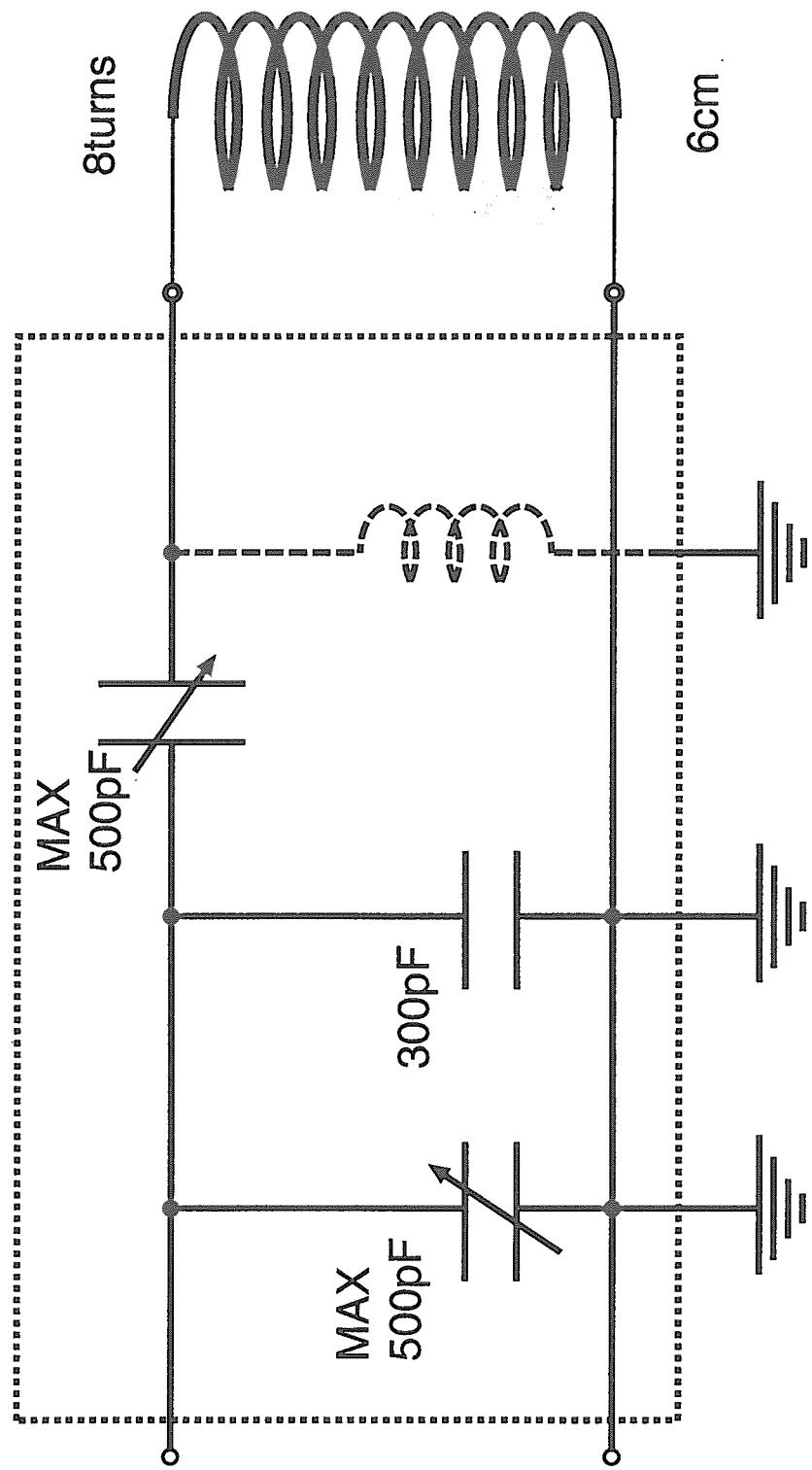


図 1 RF 電源マッチング回路とヘリカルアンテナ

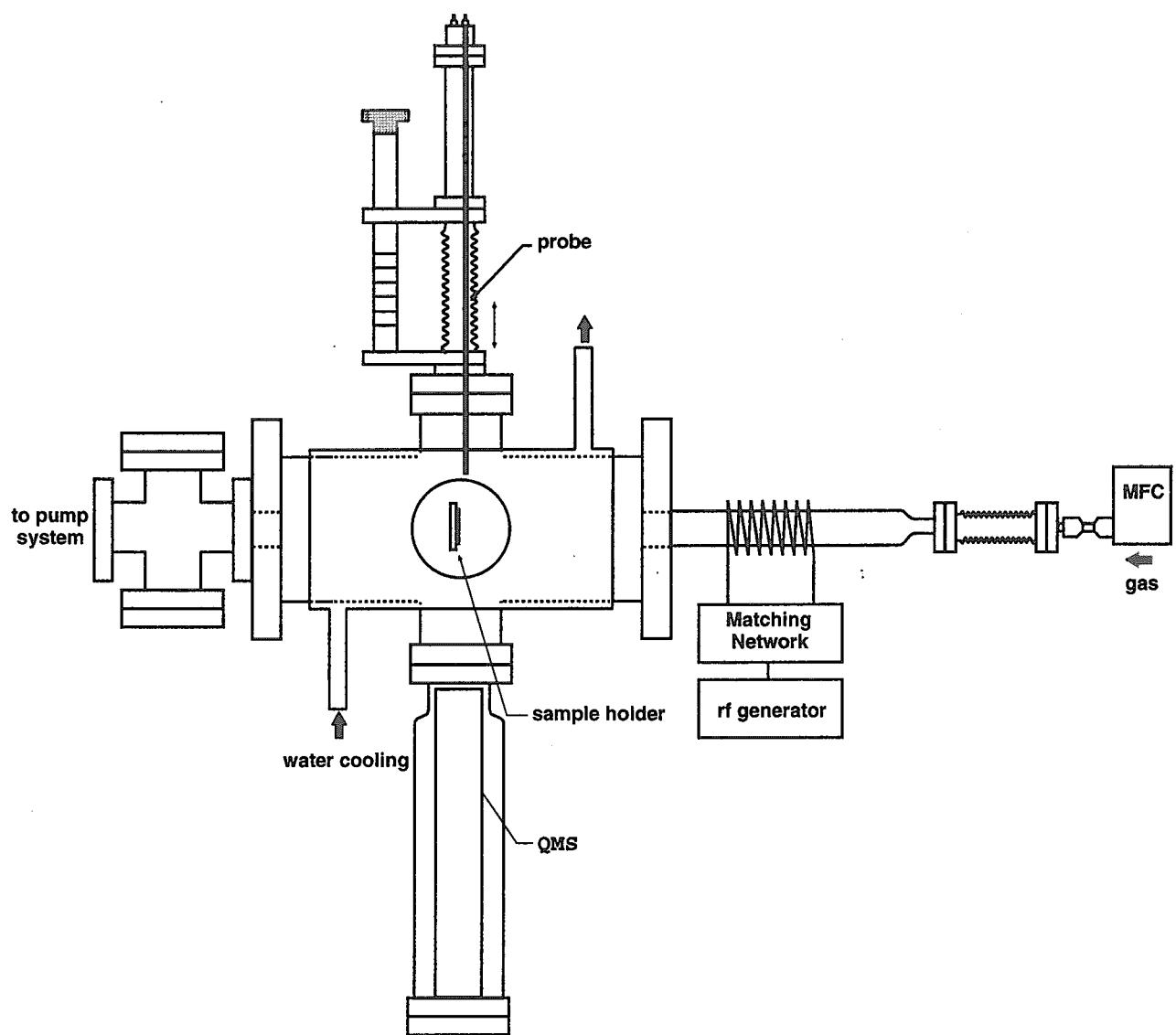


図 2 メインチャンバー概略図

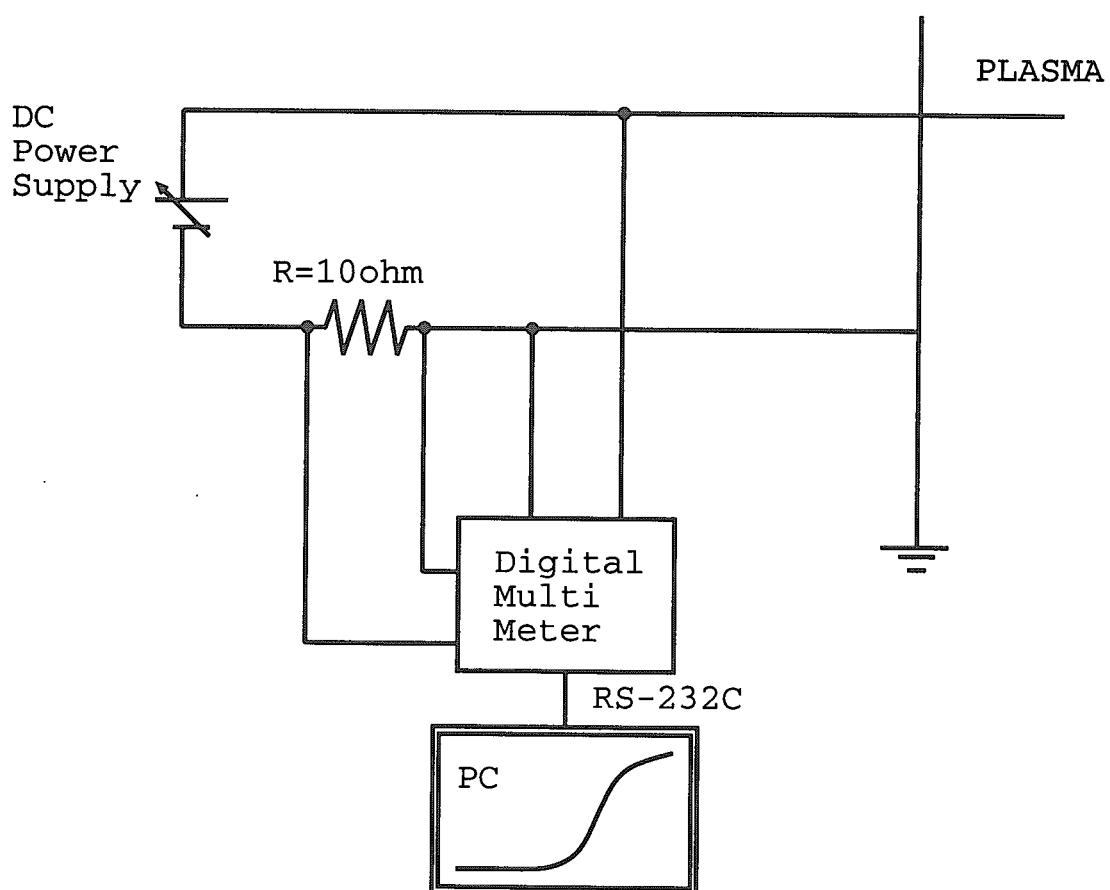


図 3 プローブ測定回路

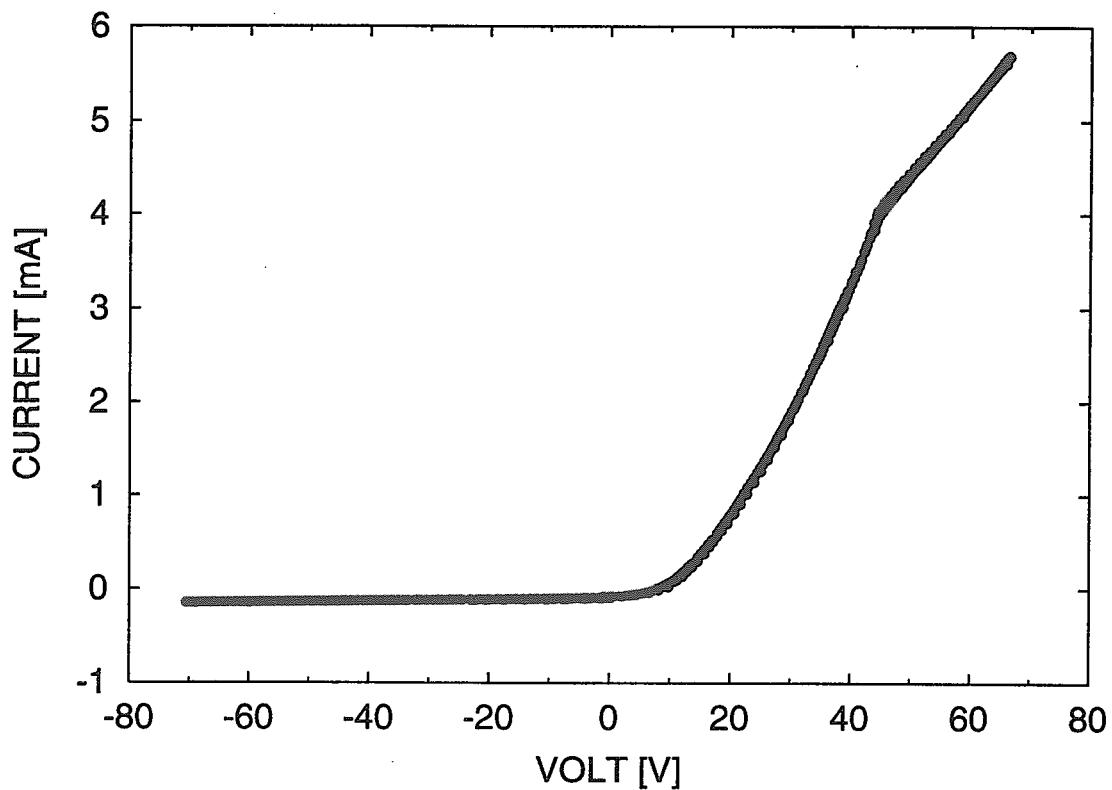


図 4 I-V 特性曲線の例

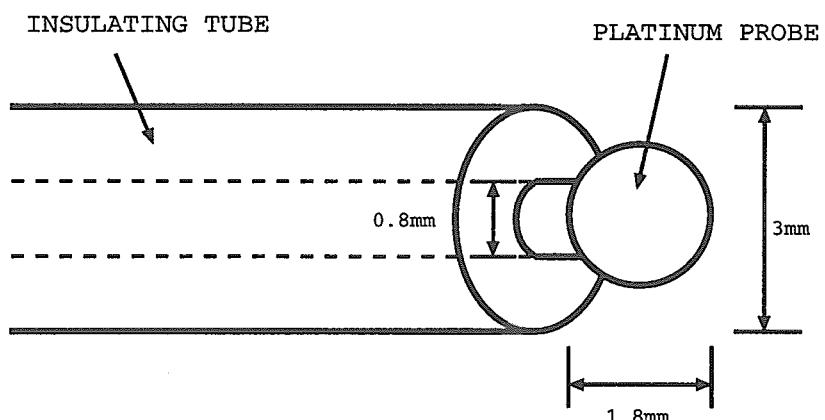


図 5 プローブ探子先端部

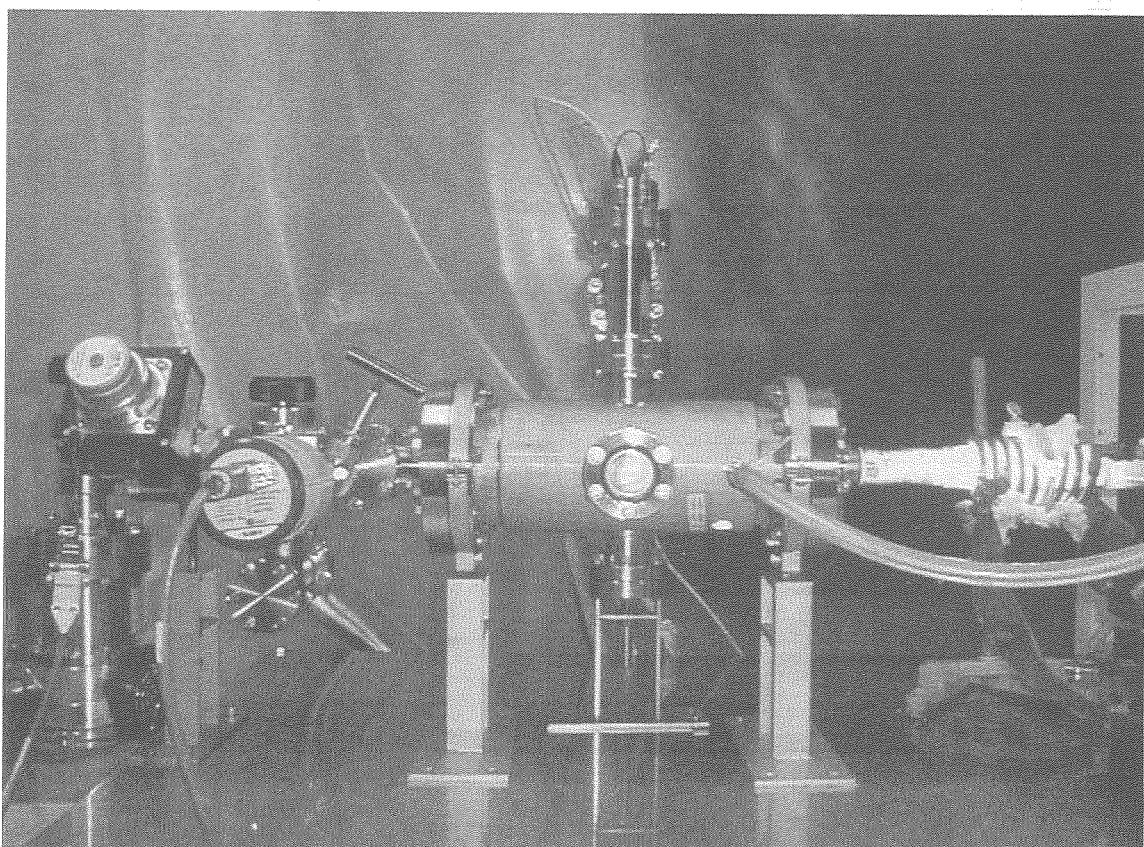


図 6 ステンレス鋼製反応容器

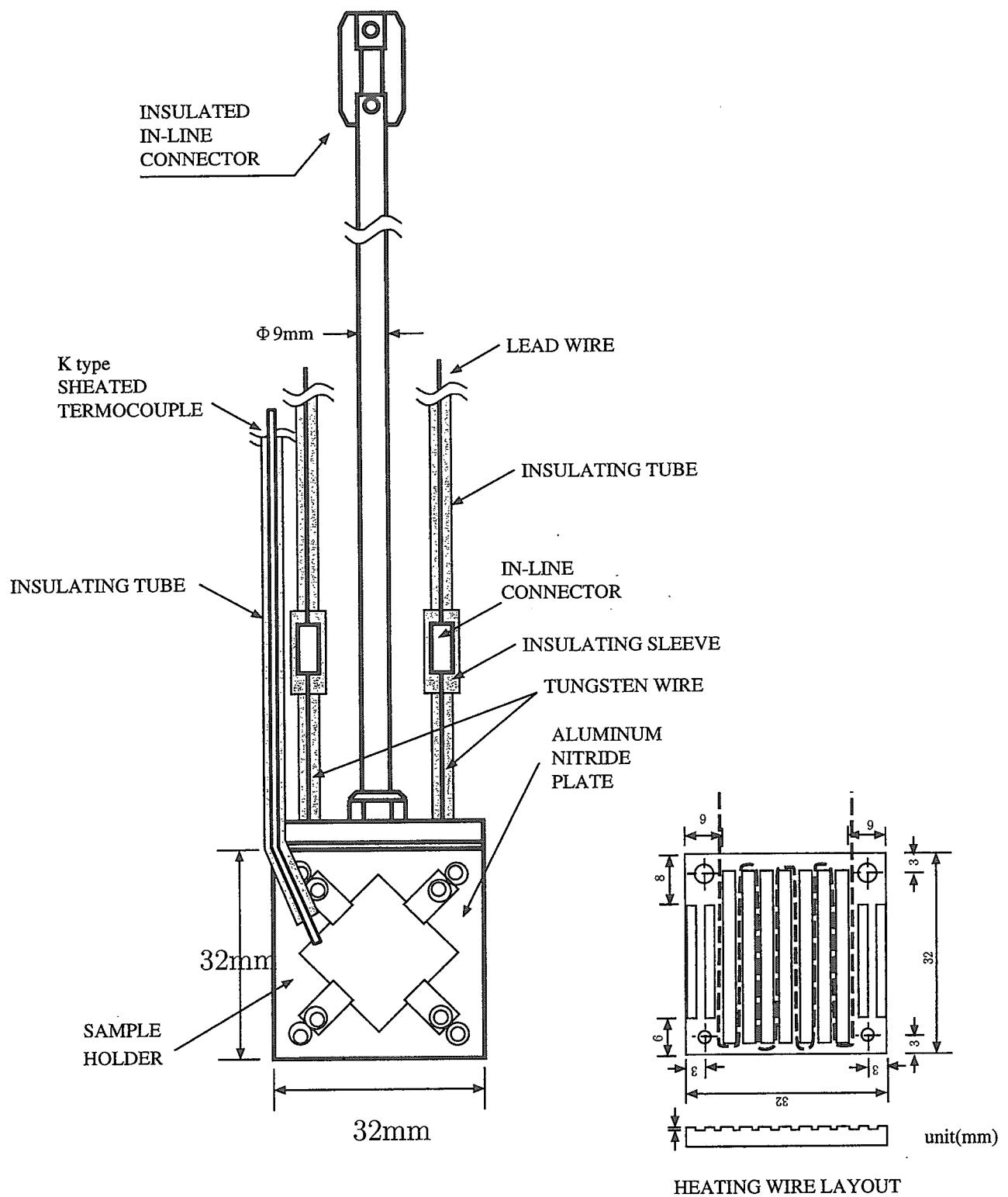


図 7 試料ホルダ一部概略図

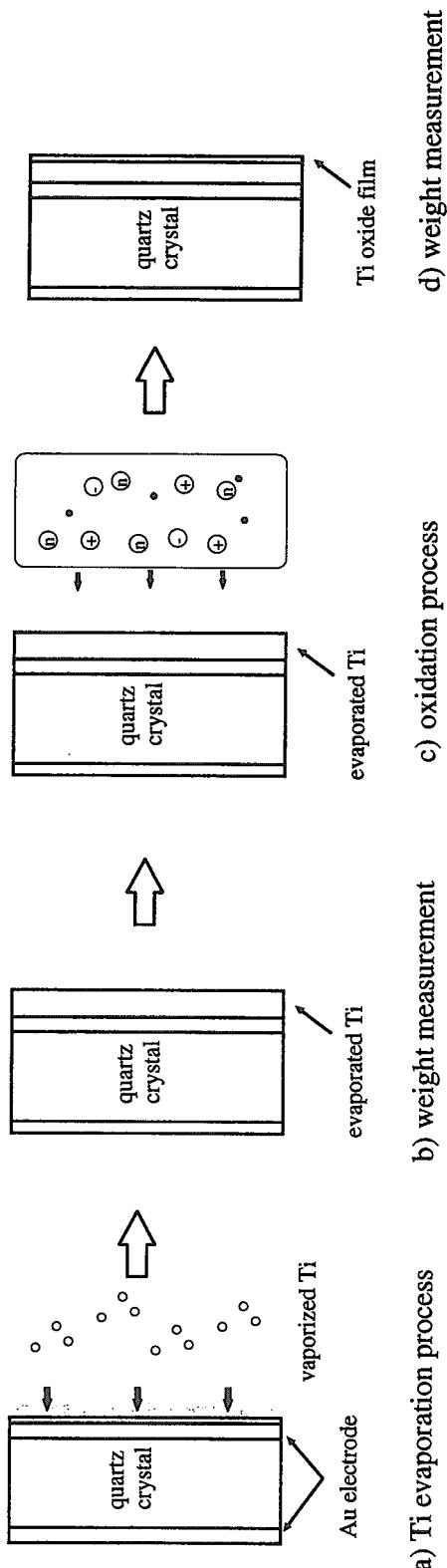


図 8 水晶膜発振子への金属蒸着とプラズマ酸化過程

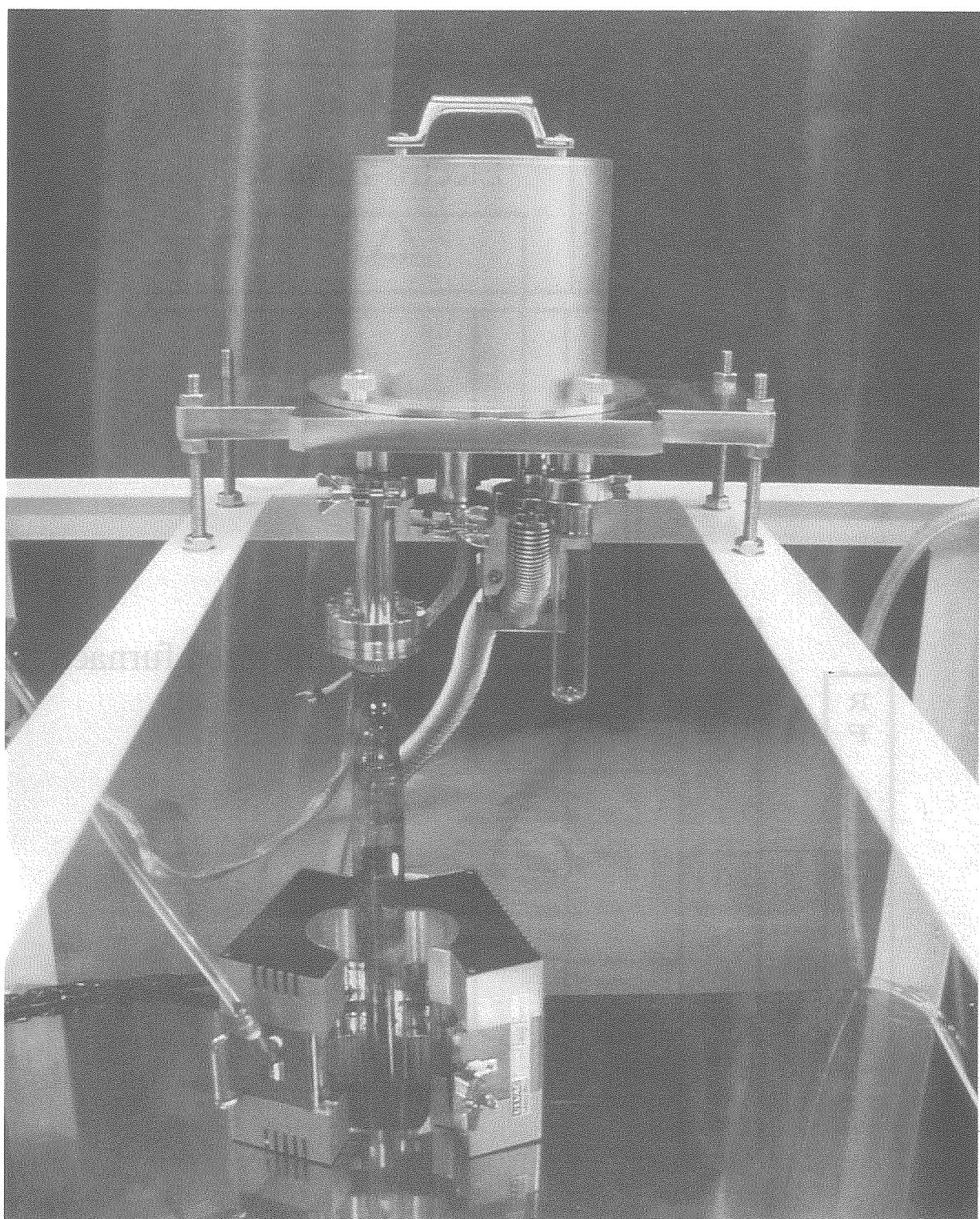


図 9 微量電子天秤反応容器

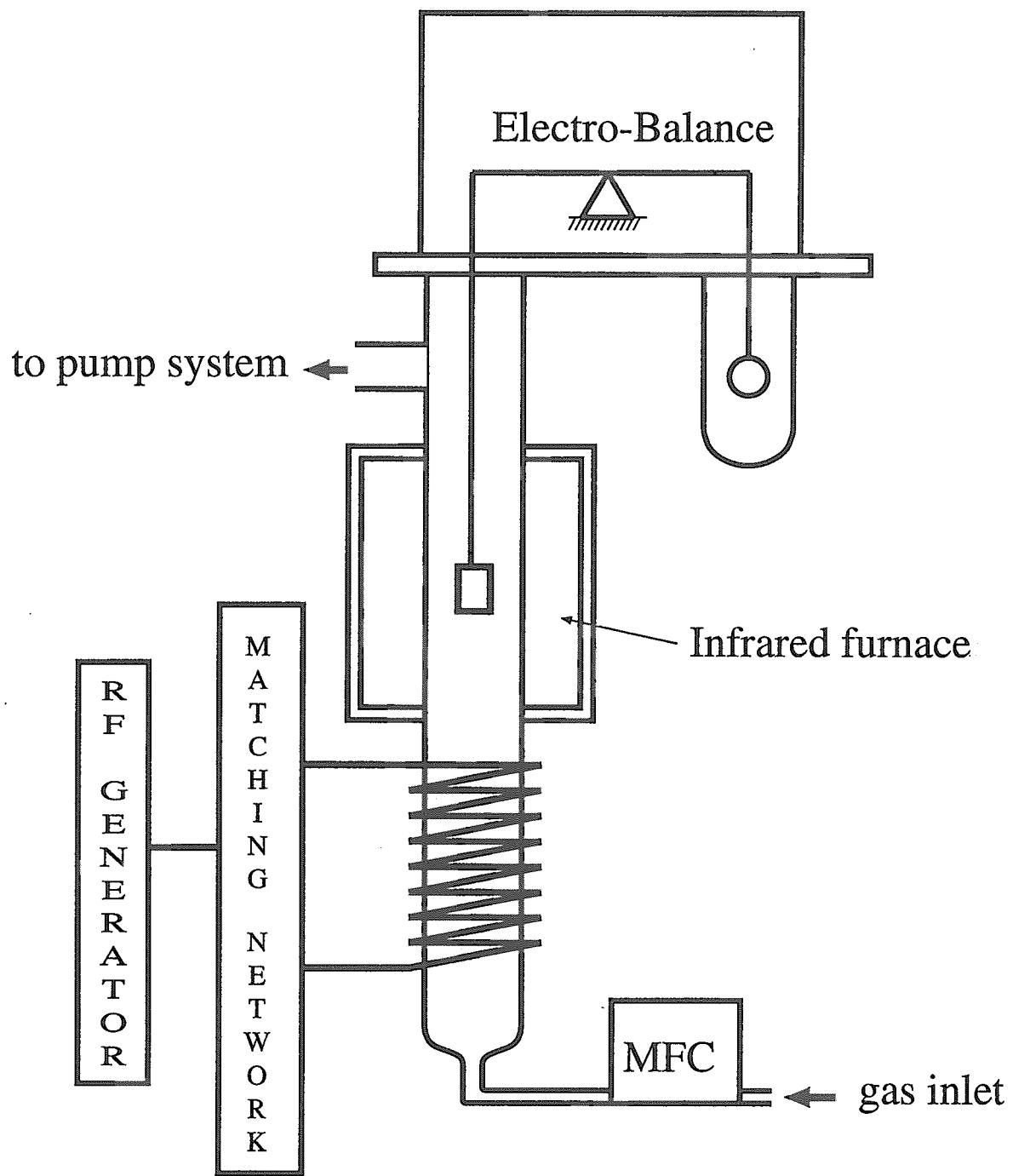


図 10 微量電気天秤用プラズマチャンバー概略図

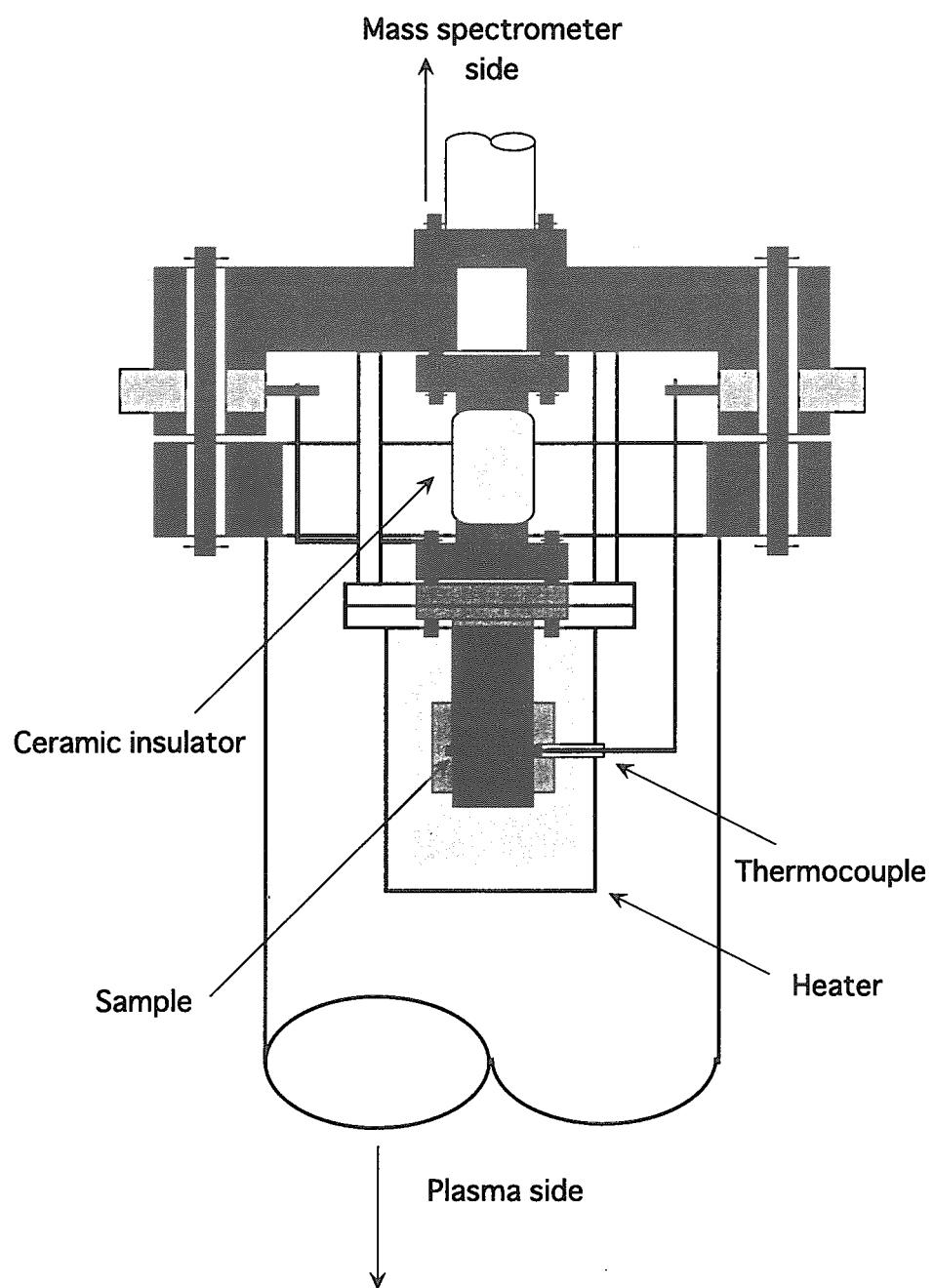
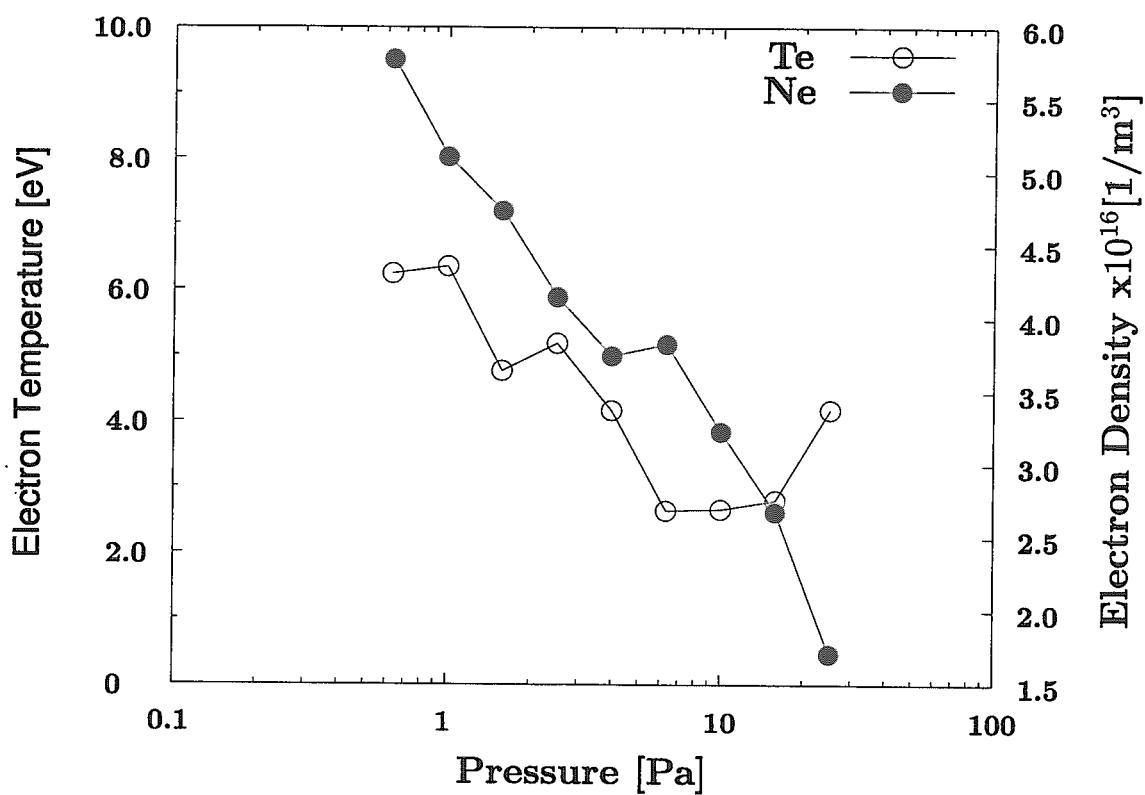
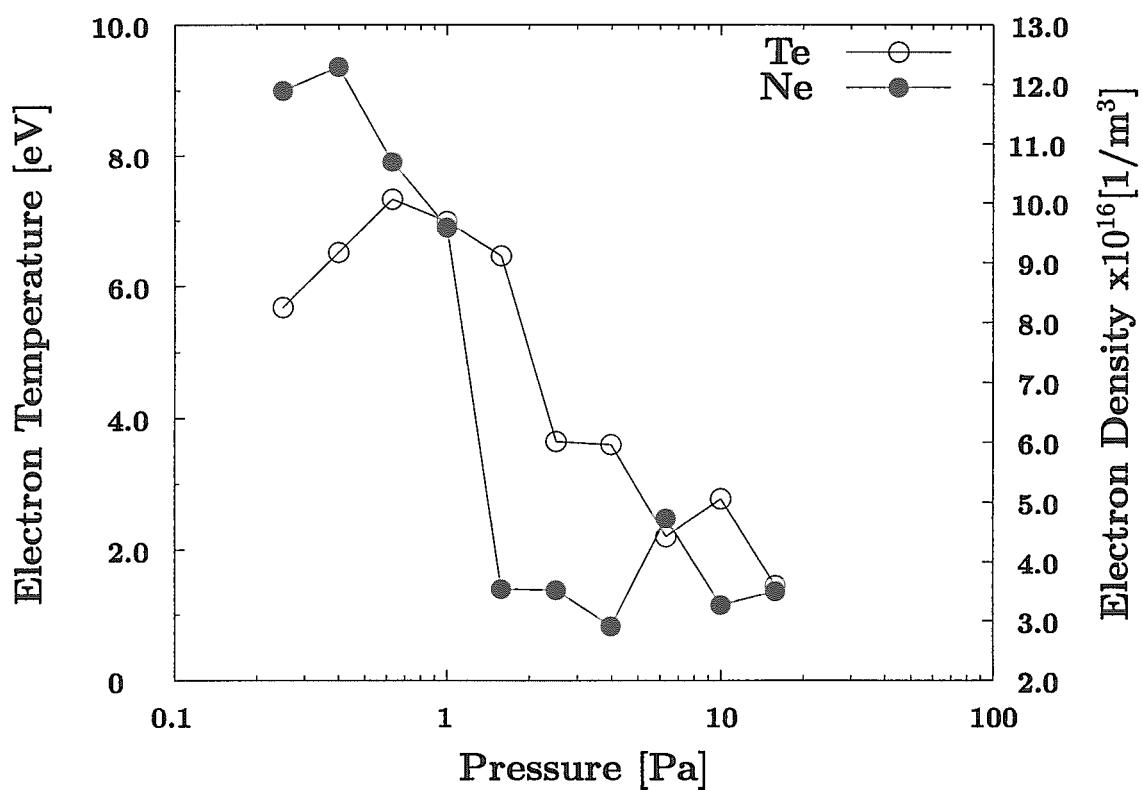
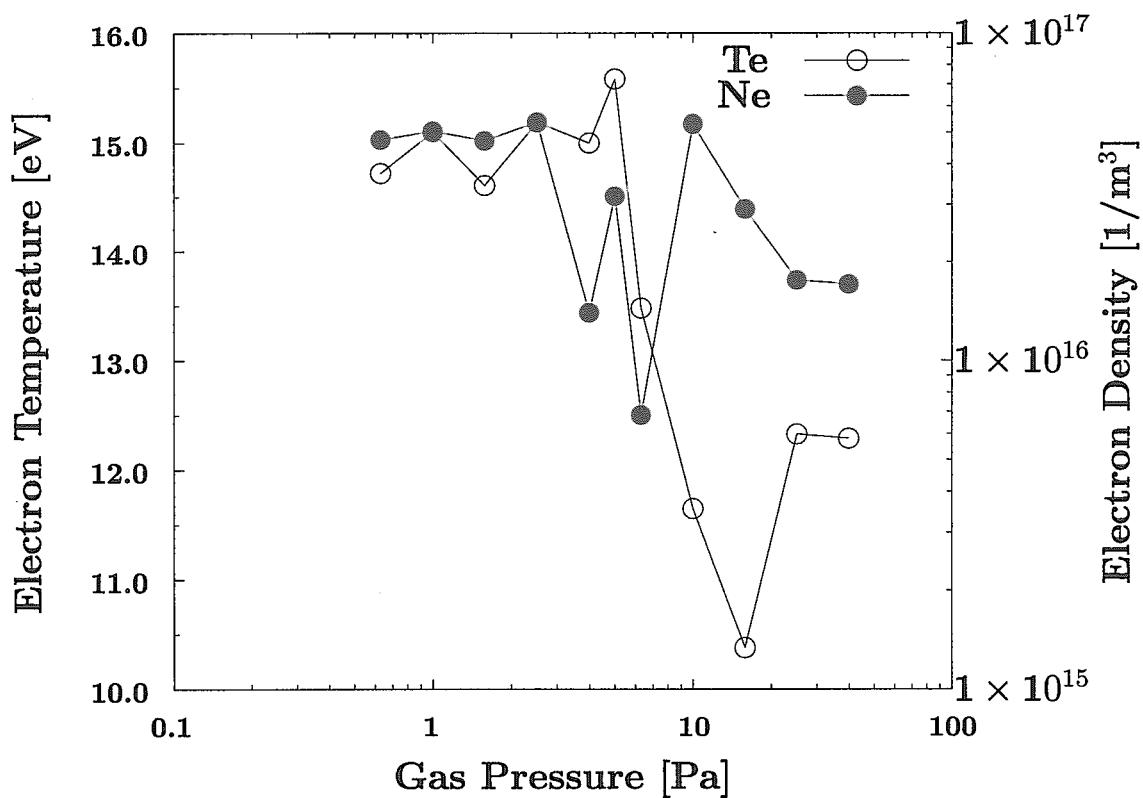
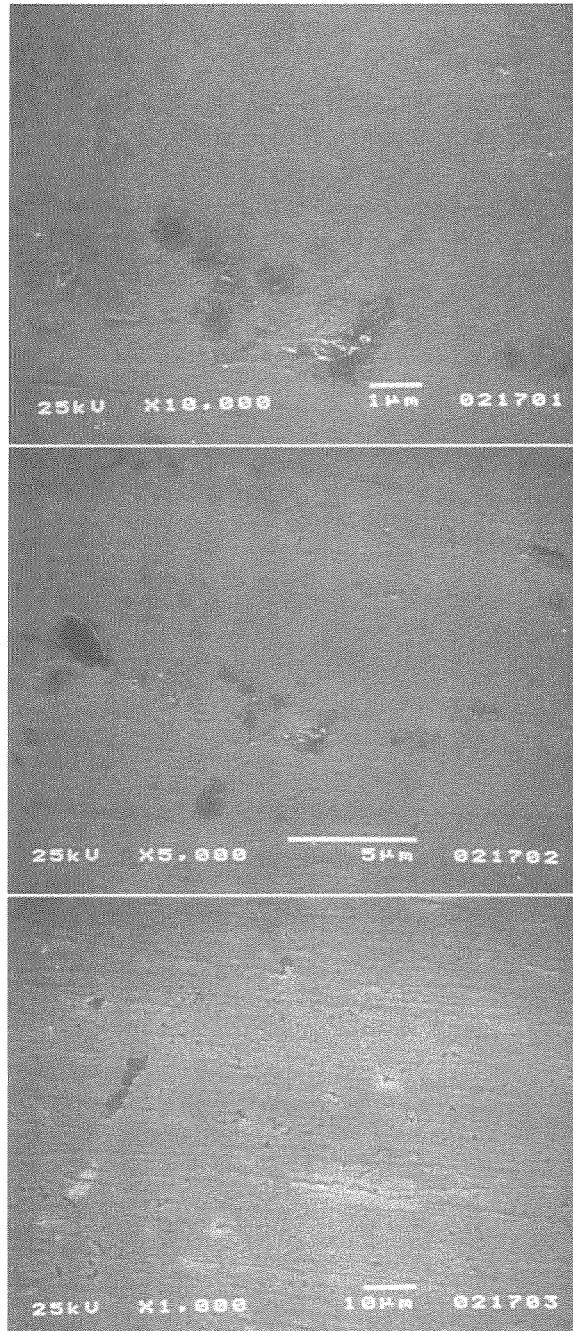


図 11 透過試験セル

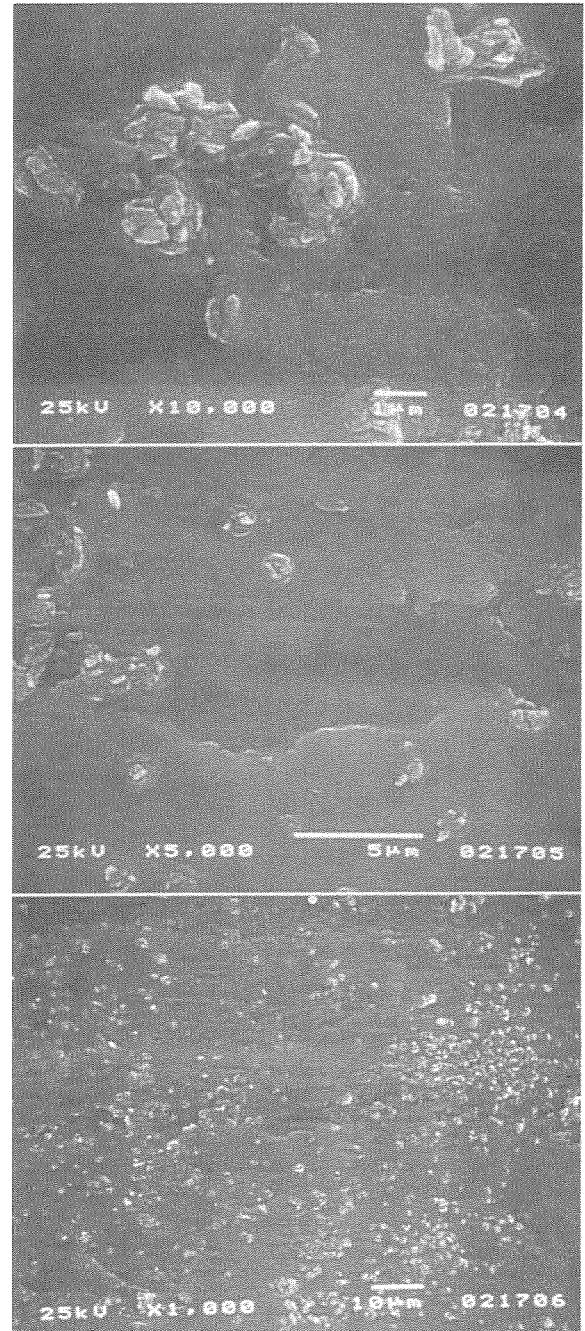
図 12 曝露腐食試験セル反応部における  $O_2$  プラズマの電子温度 ( $T_e$ ) と電子密度 ( $N_e$ )

図 13 曝露腐食試験セル反応部における Ar プラズマの電子温度 ( $T_e$ ) と電子密度 ( $N_e$ )

図 14 微量電子天秤セル反応部におけるプラズマの電子温度 ( $T_e$ ) と電子密度 ( $N_e$ )



(試験前)



(試験後)

図 15 Ti の表面観察像の例

This is a blank page.

# 国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
圧力、応力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
エネルギー、仕事、熱量	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
工率、放射束	ジュール	J	N·m
電気量、電荷	ワット	W	J/s
電位、電圧、起電力	クロン	C	A·s
静電容量	ボルト	V	W/A
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光照度	ルーメン	lm	cd·sr
放射能	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
吸収線量	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸線量当量	グレイ	Gy	J/kg
	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	L, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
$10^{18}$	エクサ	E
$10^{15}$	ペタ	P
$10^{12}$	テラ	T
$10^9$	ギガ	G
$10^6$	メガ	M
$10^3$	キロ	k
$10^2$	ヘクト	h
$10^1$	デカ	da
$10^{-1}$	デシ	d
$10^{-2}$	センチ	c
$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{-6}$	マイクロ	μ
$10^{-9}$	ナノ	n
$10^{-12}$	ピコ	p
$10^{-15}$	フェムト	f
$10^{-18}$	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際量衡局1985年刊行による。ただし、1および1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクアルも含まれているが日常の単位なのでこでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表す場合に限り表2のカテゴリーに分類される。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barn及び「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N(=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s/m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>	= 4.1855 J(15 °C)
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>26</sup>	= 4.1868 J(国際蒸気)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>	= 735.499 W
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1	

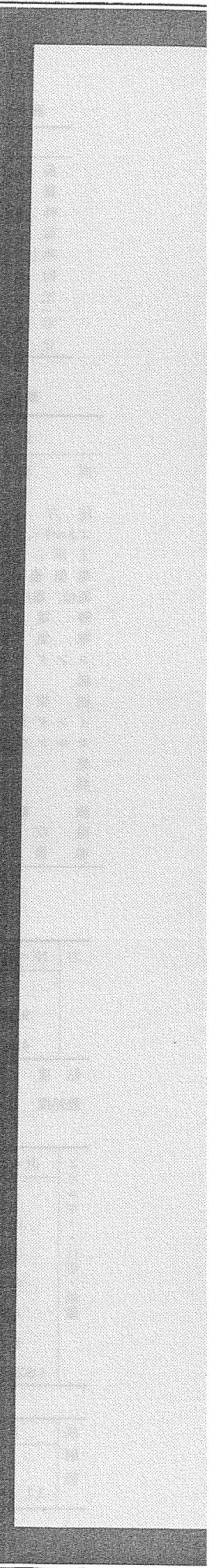
放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)



the Japanese language, and the Japanese government's interest in Chinese culture and literature. This led to the establishment of the Chinese Language Department at the University of Tokyo in 1877, which was later renamed the Chinese Language and Literature Department.

The department was established to train Japanese scholars in Chinese language and literature, and to promote the study of Chinese culture and history. It was also intended to provide a platform for the exchange of ideas between Japanese and Chinese scholars.

The department has since become one of the most prestigious in Japan, and has produced many notable scholars in the field of Chinese studies. It continues to play a significant role in the promotion of Chinese language and literature in Japan.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is located in the Faculty of Letters, and is headed by a professor of Chinese literature. The department offers undergraduate and graduate programs in Chinese language and literature, and also provides research facilities for scholars in the field.

The department has a rich tradition of research and teaching, and has made significant contributions to the study of Chinese language and literature in Japan. It continues to be a leading center for Chinese studies in Japan, and is highly regarded both nationally and internationally.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is a valuable resource for anyone interested in Chinese language and literature, and is a testament to the enduring influence of Chinese culture and literature on Japanese society.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is a valuable resource for anyone interested in Chinese language and literature, and is a testament to the enduring influence of Chinese culture and literature on Japanese society.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is a valuable resource for anyone interested in Chinese language and literature, and is a testament to the enduring influence of Chinese culture and literature on Japanese society.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is a valuable resource for anyone interested in Chinese language and literature, and is a testament to the enduring influence of Chinese culture and literature on Japanese society.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is a valuable resource for anyone interested in Chinese language and literature, and is a testament to the enduring influence of Chinese culture and literature on Japanese society.

The Chinese Language and Literature Department at the University of Tokyo is a valuable resource for anyone interested in Chinese language and literature, and is a testament to the enduring influence of Chinese culture and literature on Japanese society.