

金属表面における放射線分解反応と腐食
(共同研究報告書)

2000年3月

東京工業大学 原子炉工学研究所
核燃料サイクル開発機構

本資料は、東京工業大学と核燃料サイクル開発機構との共同研究の成果として作成されたものです。

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大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries 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)
東京工業大学 (Tokyo Institute of Technology)
2000

金属表面における放射線分解反応と腐食

(共同研究報告書)

藤井靖彦[†]、赤塚洋[†]、野村雅夫[†]
鈴木達也[†]、佐分利禎[†]、徳浪理恵[†]
田中拓*

要旨

再処理プロセスにおける構造材のように、 β 線照射下にある金属材料は電子に起因する化学作用が想定される。特に、硝酸溶液などの種々の分解生成物が生じ、金属材料に作用するおそれがある。このような分野の研究の手段として核燃料サイクル開発機構の大電流電子線加速器を用いた β 線環境下における材料腐食機構の解明および材料評価システムの構築を目指して研究を行う。

本報告書では、その予備実験として東京工業大学のプラズマ実験装置を用いて金属材料の酸化現象について研究を行い、電子の影響について議論した。

*東京工業大学

*核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター

システム技術開発部 ビーム利用技術開発グループ

March, 2000

Radiation Induced Reaction on Metal Surface and Its Corrosion

Y. Fujii[†], H. Akatsuka[†], M. Nomura[†],
T. Suzuki[†], T. Saburi[†], R. Tokunami[†],
H. Tanaka*

Abstract

Many electron induced chemical reactions are occurred under the β -ray irradiation environment. The decomposition products which are generated by the electron induced reactions interact the metal surface such as structural materials at the fuel reprocessing. We are proposing the application of the electron accelerator at the JNC for the research on the corrosion mechanism of the structural material under the β -ray environment.

In the present work, the oxidization phenomena of the metal material were studied using the plasma experimental apparatus at Tokyo Institute of Technology as the preliminary experiment, and the contribution of the electron for the oxidization phenomena was discussed.

[†] Tokyo Institute of Technology

* Beam Technology Development Group, System Engineering Development Division, O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC)

金属表面における放射線分解反応と腐食

目次

1. 緒言	1
a) 放射線分解	2
b) 放射線腐食	4
2. 水素透過現象	9
3. プラズマ腐食模擬試験装置	15
3. 1 実験装置概要	15
3. 2 プラズマ診断	21
4. プラズマ腐食模擬試験	33
4. 1 プラズマ照射試験	33
4. 2 S I M Sによる表面解析と結果	33
5. 研究のまとめおよび今後の実験計画	39
5. 1 本研究のまとめ	39
5. 2 今後の実験計画	39
参考文献	41

金属表面における放射線分解反応と腐食

表・図目次

図 1	放射線腐食の模式図	6
図 2	プラズマ腐食試験装置による予備実験	7
図 3	電子線加速器による実験	7
図 4	液体中での腐食実験	8
図 5	核融合炉の炉壁のトリウム透過	10
図 6	Plasma Wall Interaction の水素挙動に関する概念図	13
図 7	加速電圧と透過流量の関係	14
図 8	R F 放電プラズマ発生装置の構成	15
図 9-1	R F 放電プラズマ発生装置の放電管・真空チャンバーの概略（側面図）	24
図 9-2	R F 放電プラズマ発生装置の放電管・真空チャンバーの概略（上面図）	25
図 10	プラズマ生成系（R F 系）	26
図 11	ガス導入・排気系	27
図 12	試料取り付けフランジ	28
図 13	プローブの形状と測定回路	29
図 14	ダブルプローブの特性曲線	30
図 15	電子密度の圧力依存性	31
図 16	電子温度の圧力依存性	32
図 17	SIMS 装置の構成例	37
図 18	SIMS による Depth Profile 分析例	38

1. 緒言

昨今原子力に関わる多くのトラブルにより、原子力に対する批判が高まっている。しかしながら、依然として原子力はエネルギー源として重要な位置を占めており、将来ともその役割を担い続けるとみられている。ところで、原子炉中および燃料再処理に用いる構造材は高温水、強放射線と言う過酷な条件下にあり、この過酷な極限環境下での材料の振る舞いを把握し、この環境下で促進される腐食の機構を明らかにすることは、耐食材料の開発や構造材の評価にとって重要である。厳しい条件下で使用される材料については、その使用環境を把握し、そこで起こる現象をよく理解することが大切である。原子力材料が通常の工業材料の使用条件と異なる点は、原子力材料が放射線(中性子線、電子線および γ 線等)照射下で使用されるということである。材料の受ける条件は炉の種類、条件の複雑な組み合わせにより極めて厳しくなる。例えば、軽水炉では炉心材料は 575~623K の温度範囲で水および水蒸気中で強い γ 線および中性子線照射を受けることになり、機械的特性および腐食特性等の劣化、低下がみられる⁽¹⁾。すなわち、化学環境、温度条件および放射線環境等で各炉型により、同じ材料でも異なった問題がある。化学環境における問題は一般的工業材料にみられる現象も多いが、放射線照射下という特異な環境を考えると、それによって生じる現象をよく知ることが必要であり、そのための基礎研究が求められる。

原子炉材料の使用環境を考えると、(i)水(含水蒸気、水溶液)、(ii) UO_2 などの固体燃料との接触などがあげられる。また、再処理容器の使用環境としては、(i)硝酸溶液、(ii)ウラン、プルトニウムまたは核分裂生成物が放出する高レベルの放射線場であることなどが考えられる。そして、それぞれについて、(a)放射線分解、(b)核変換、(c)電子励起、(d)熱的効果などを考える必要がある。

材料因子としては、(i)はじき出し効果、(ii)酸化膜等、反応層内の拡散、(iii)反応層内の電気的特性(電子、正孔易動効果)、(iv)下地との関連、界面の特性、(v)副次効果として温度効果、熱応力効果、などを考え

る必要がある。

放射線によって促進される化学反応は放射線化学反応と言われている。放射線化学反応のうち、放射線によって起こる分解反応を放射線分解反応とよび、原子力材料の安定性に直接関係する重要な反応である。また、放射線の存在下で腐食反応が著しく促進されることがある。これを放射線腐食または照射腐食とよんでいる。放射線腐食もまた原子力材料の安定性(両立性)に関する重要な反応である⁽²⁾。

放射線腐食では、1)固体物質の放射効果と、2)固体をとりまく媒質の放射線効果の2種類考えられ、前者は主として固体の照射損傷が、後者は主として液体の放射線分解が関与する。

a) 放射線分解

気体や液体では、その成分の運動がほぼ自由であるため、荷電粒子や中性子と弾性衝突はあまり重要ではない。しかし、イオン化や電子励起によって分子がその結合エネルギーよりも大きいエネルギーを吸収すると、イオン、原子またはラジカルに分離する。分離生成物は化学的に活性で、媒質成分または分解生成物相互と反応しやすく、この結果種々の化学反応が生起する(分解しない励起反応も同様である)。

次に、原子炉や再処理工程における代表的な構成材料である、水と硝酸について、その放射線分解と材料腐食の因子について述べる。

(1) 水の放射線分解

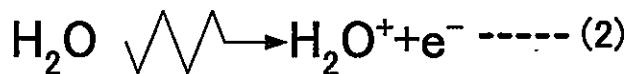
原子炉、特に水冷却炉では、水は減速材および冷却材として強い炉内放射線の照射を受ける。水が照射されると次のような分解生成物が生ずる。



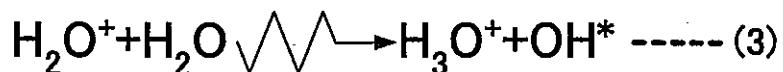
ここで OH^* 、 H^* はラジカル、 e^-_{aq} は水和電子で放射線によって水がイオン化されるとき放出される電子が水分子に捕らえられたものである。

これらの分解生成物の生成する過程は十分明らかではないが、

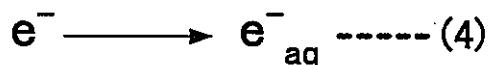
およそ次のように考えることができる。まず、水が放射線でイオン化されると、



となり、高速の電子が放出される。 H_2O^+ はただちに水分子と反応して OH ラジカルを生ずる。



OH^* は酸化性のラジカルである。(2),(3)式の反応は放射線の飛跡内で起こる。(2)式で生成した電子は十分なエネルギーを持っており、いくつかの水分子をイオン化することができる。この結果、この二次電子はエネルギーを失って、ついには水分子に捕らえられ、水和電子が形成される。



水和電子の生成とともに水素ラジカルが生成する。



この反応は酸性で起りやすく、酸性では H 原子が実際上唯一の還元成分である。これに対してアルカリ性では e_{aq}^- が主な還元成分である^{(3)~(6)}。

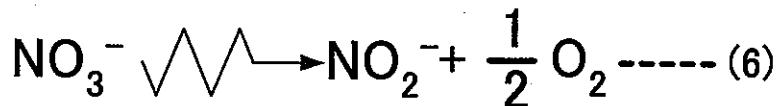
(1)式で示したように、水の放射線分解により発生する、 H^* は金属材料と反応して、水素化物を形成したり、金属を透過するという現象が報告されており(水素透過現象の項参照)、これが腐食を促進する要因にもなっている。

(2) 硝酸の放射線分解

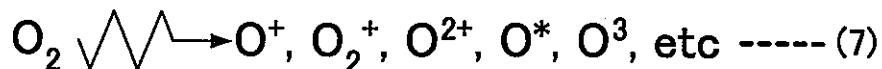
再処理工程(purex)では、燃料を溶解させる課程で硝酸溶液を使用するため、硝酸の放射線分解についても考える必要がある。

硝酸に放射線を照射すると硝酸イオンは酸化力の強い亜硝酸イ

オンと酸素に分解する。



発生した酸素は、放射線によってラジカルなど様々な活性種を生成する。



酸素原子は金属と反応して、金属表面に酸化膜を形成する。酸化膜は、保護膜となり、それ以後の金属原子と酸素原子の接触を防ぐように作用する。しかし、金属酸化物(酸化膜)と NO_2^- が反応して、酸化膜は硝酸金属として硝酸中に溶け出す。これによって、酸化膜が侵され、さらなる酸化が進むものと考えられる。

b) 放射線腐食

放射線腐食はすでに述べたように、環境媒質に対する放射線効果と固体物質に対する放射線効果の二つの面から考察する必要がある。ここでは、ジルコニウムの腐食を例に挙げて説明する。

ジルカロイまたはジルコニウムは水中での腐食に対する照射効果は、水の純度の高いときは比較的小さい。しかし、燃料を含む水溶液に対しては、照射によってその耐食性が著しく損なわれることが知られている。

この理由として、1)放射線によって化学的に活性な短寿命の物質(例えば水素原子など)が生成し、これが酸化保護膜を侵す、2)核分裂片のエネルギーの大部分が酸化保護膜中で失われ、かつ酸化ジルコニウムの熱伝導率が低いことから酸化被膜中に大きな温度勾配を生じ、保護膜を破壊する、3)核分裂片による熱の発生のため酸化物被膜の相転移(単斜→正方)が起こり、この結果生じる容積変化のため保護被膜が破壊する、などの理由が考えられた。しかし、詳細に行われた実験の結果は、ジルコニウムの酸化が拡散支配であることから、照射促進拡散が腐食速度増加の主な原因であるとされている。実際にはこのような

反応はジルコニウム合金に限らず放射線場に置かれた溶液中の金属一般の放射線腐食に当てはまる^{(7)~(10)}。上に述べた放射線腐食の模式図を図1に示した。

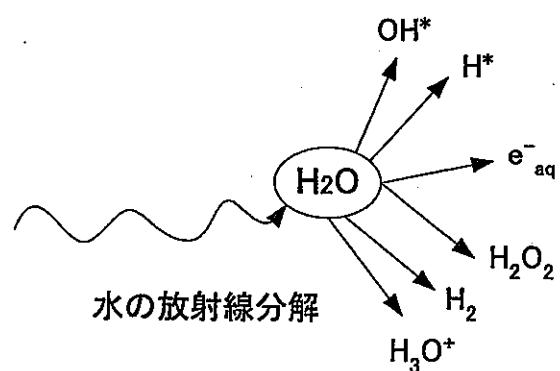
このように、放射線場での腐食については、様々な複雑な要因が考えられる。また、化学環境、温度条件および放射線環境等により異なると言う問題もある。したがって、その全ての環境を再現し、メカニズムを解明するのは困難であるし、大がかりな装置と長い時間が必要である。

そこで我々は、放射線の中でも特に電子線(β 線)と金属材料との相互作用に注目した。電子の材料への作用は、イオンの材料への作用が高エネルギーイオンによるはじき飛ばしによって生じる物理的作用であるのに対し、化学種の励起解離反応を介した化学作用である。超高真空環境中での高純度金属材料などでは電子と材料の反応では電子と金属のみであるので物理的および熱的な作用のみを考えるだけで良く、化学作用を考慮しなくてもよいが、気体や液体と接する金属材料では、電子線に起因する化学作用による腐食を考えておくべきである。特に、硝酸溶液中などでは、種々の分解反応生成物が生じ、金属材料に作用するおそれがある。このような観点から、 β 線照射下にある金属材料の放射線腐食研究を行う手段として、核燃料サイクル開発機構の電子線加速器を用いた研究を提案する。

研究を進めるにあたり、予備実験として東京工業大学にあるヘリコン波励起プラズマ発生装置を用い、H₂, O₂, N₂, CO₂, H₂Oなどの各種気体のプラズマを金属材料に照射し、気体圧力、電子線照射量などをパラメータとし①金属表面の腐食の観察、②表面吸着物質の赤外可視分光、③気体中の励起種、解離種などの可視光分析などを行う。プラズマによる腐食試験の予備実験の概略図を図2に示す。図3に電子線加速器による腐食試験の概略図を示す。プラズマ中には β 線照射によって生じるラジカルやイオンは全て存在する。プラズマ装置による実験と加速器による実験の違いは電子線加速器を用いた装置では液体と接触させた材料の腐食挙動を観測できる点とプラズマのような複雑な構成を持ったものではなく電子線の影響だけを観測できる点である。



硝酸イオンの放射線分解



水の放射線分解

硝酸溶液

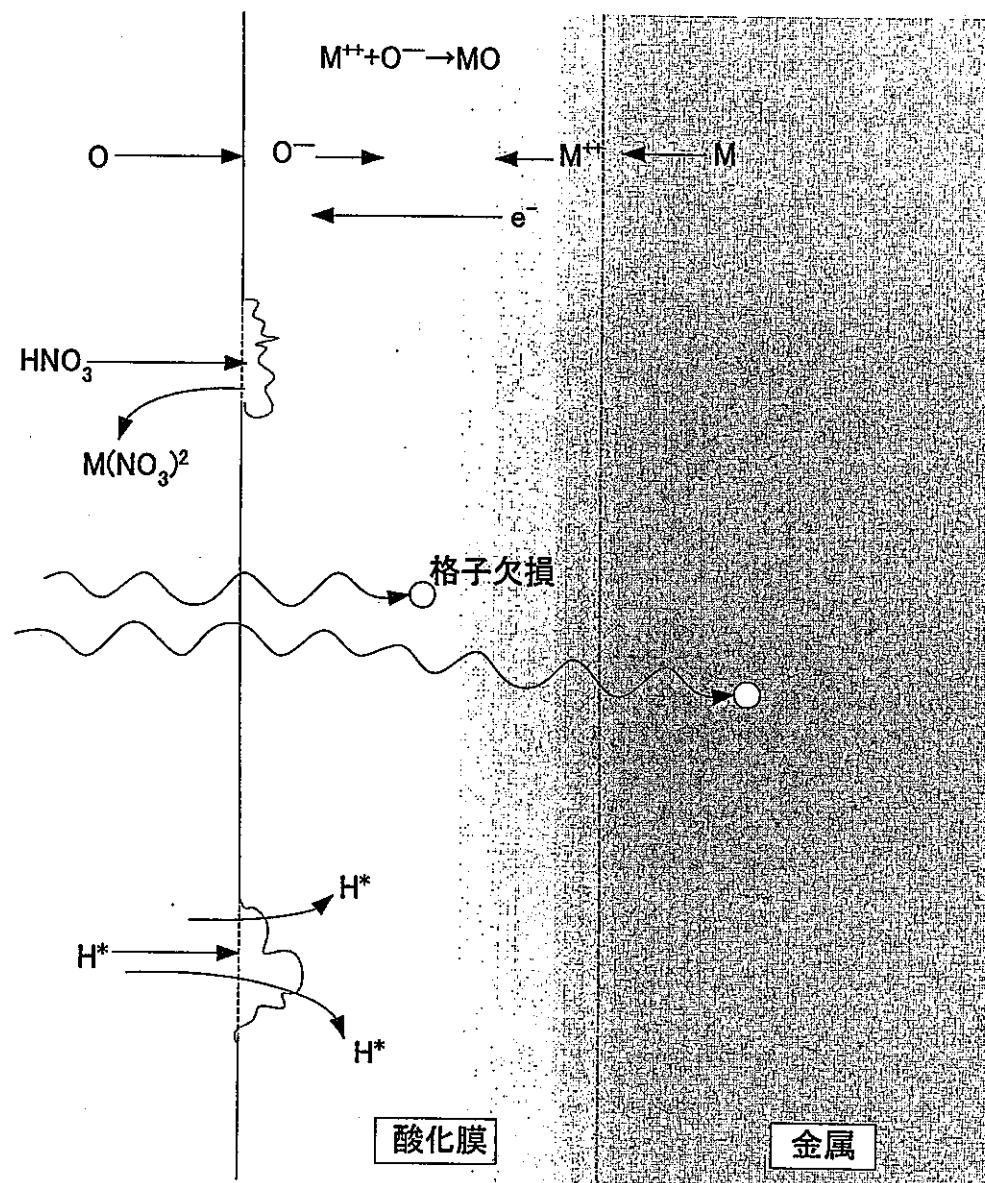


図1. 放射線腐食の模式図

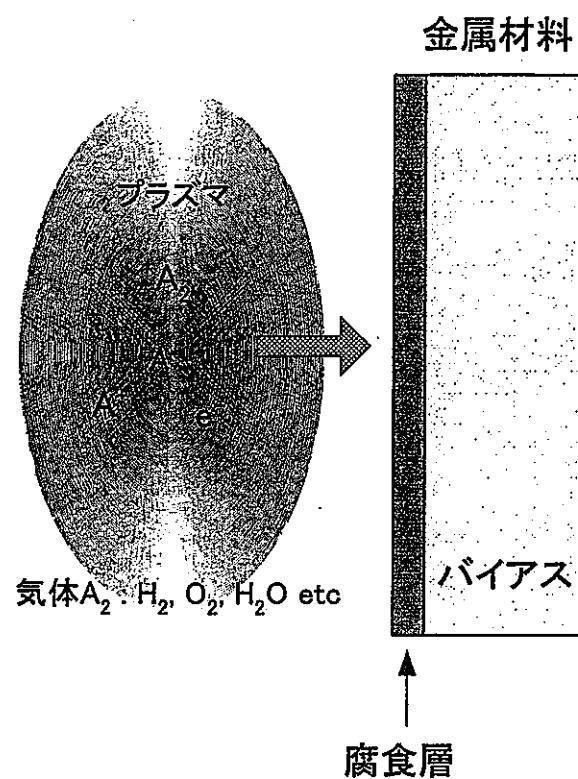


図 2. プラズマ腐食試験装置による予備実験

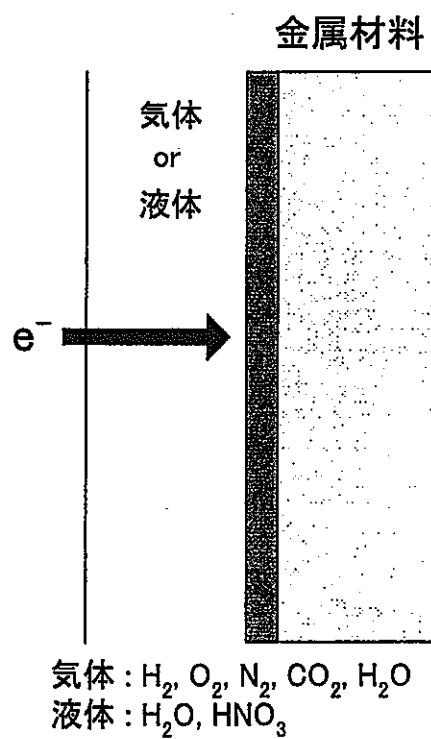


図 3. 電子線加速器による実験

これらの違いを認識すればプラズマによる腐食試験は β 線照射場における腐食の模擬試験を行うことができる。また電子線加速器で用いるサンプルフォルダーの試験や材料評価手法の評価も可能である。

図4に電子線加速器で用いる液体用の腐食試験セルの模式図を示す。このようなセルを用いてステンレス金属材料と硝酸などの溶液が接触した状態で電子線の照射を行い、①材料表面の腐食層を観察する、②溶液内の分光分析を高速度分光器で行い、励起種などの分析と寿命の測定を核燃料サイクル開発機構の電子線加速器を用いて行う。

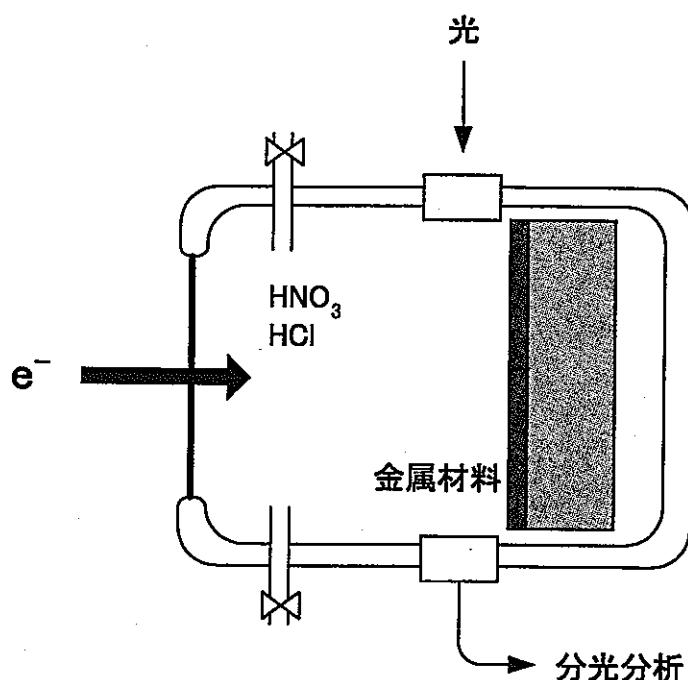


図4. 液体中の腐食実験

2. 水素透過現象⁽¹¹⁾

東京工業大学では核融合工学の研究の一環として、核融合プラズマと炉壁の相互作用の研究を行っており、特にトリチウム漏洩およびトリチウムインベントリの評価のためにプラズマ存在下における水素の金属透過現象について多くの知見を得ている。この研究は、金属材料の水素化と大いに関係があり、本研究の目的である高 β 線環境下における腐食に関する多くの知見を含んでいる。そこで、ここではプラズマ中の水素の金属透過現象について記述する。

まず始めに核融合プラズマと炉壁との相互作用について記述する。核融合炉を実現するためには、高いエネルギー状態のプラズマを、いかに高密度化して長い時間閉じ込めることができるかが最も重要なポイントであるが、高温・高密度状態で水素同位体プラズマを閉じ込める技術の確立が困難を極めている。磁場閉じ込め核融合炉において、プラズマ真空容器中心部では高温・高密度の状態でプラズマが保持されるが、磁場だけでは炉心プラズマを閉じ込めきれないため、図5のように炉心から容器周辺部へ高速粒子が漏洩するほか、容器周辺部においてはエッジプラズマおよびスクレイプオフプラズマと呼ばれる低温プラズマが生じる。その結果、高エネルギー粒子が真空容器壁へ入射し、また容器周辺部のプラズマと壁との間に様々な相互作用が生じ、壁面の損傷、壁材料のスパッタリングに伴う生成不純物に起因したプラズマ温度の低下、壁面内のトリチウムイベントリーの増大など、数多くの問題が引き起こされる。このような plasma-wall interaction(PWI)と呼ぶ。

図6に、PWIとして想定される事象のうち、水素の粒子バランスに関する部分を取り上げて模式的に示した。これら、粒子バランスの中で、材料中を水素が拡散・透過して、裏面に放出される事象については、トリチウム漏洩の観点から特に重要である。

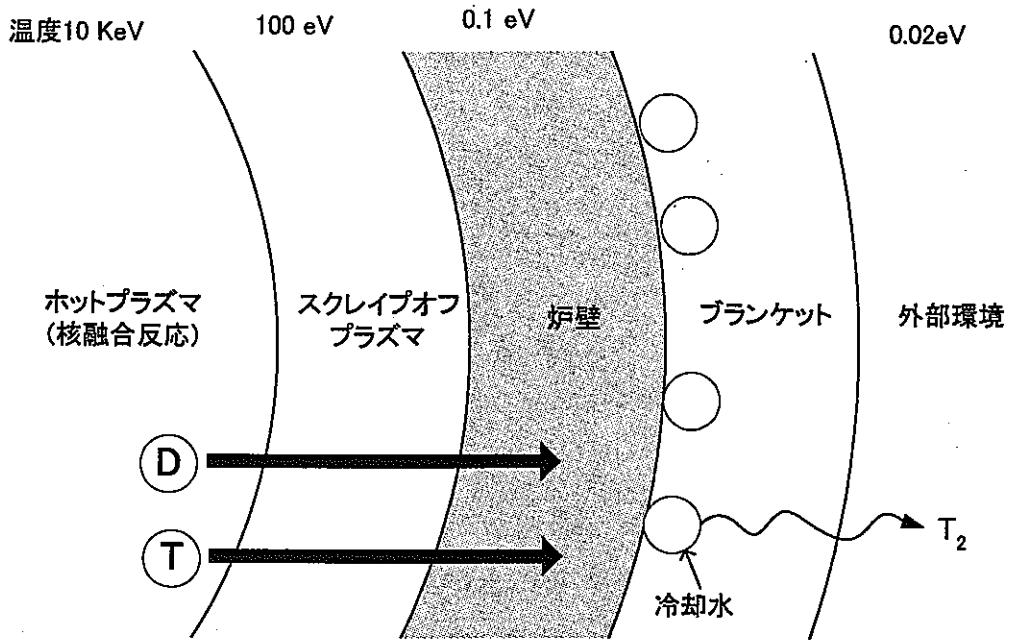


図 5. 核融合炉の炉壁のトリウム透過

水素透過の研究は、19世紀頃から既にガス状態の水素がパラジウムといった金属材料の薄膜を透過する現象として知られていた GDP(Gas Driving Permeation)研究に始まるが、水素をイオン化あるいは原子化することにより、透過流量が飛躍的に増大する現象が報告され⁽¹²⁾⁽¹³⁾、水素透過が PWI の問題の一つとして注目されることとなった。このプラズマ化された水素同位体が容易に金属材料を透過する現象は、Plasma Driven Permeation(PDP)と呼ばれる。

これまでの PDP 研究は、炉心プラズマから漏洩してプラズマ真空容器へ到達する高エネルギー状態の水素を想定した 1keV 以上のエネルギーで行うイオン注入実験、スクレイプオフプラズマと壁との相互作用を想定した室温レベルの低エネルギー水素原子環境下でのアトマイザ実験、さらにはスクレイプ層の模擬性を高めるため、RF 加熱源などを使用して室温～1keV 程度の水素原子、水素イオンおよび電子が混在する条件下でのプラズマ実験がそれぞれ行われ、各環境での水素透過の機構が調べられた。また、理論的な研究も進められた。

上記のように、PWI を念頭に置いた PDP 研究は基本的にトリチウム漏洩を防ぐ立場から行われてきたが、一方では核融合炉燃料精製系

における水素同位体の選択的排気に PDP を適用した水素透過膜ポンプシステム(Membrane Pump System)が提唱されるなど、全く逆の発送から PDP 研究を行うアプローチも見られる。これは、当該現象を積極的に活用して、入射流量に対する透過流量の割合が 100% に近い超透過と呼ばれる状態を作り出し、ヘリウムと燃料水素同位体を分離するものであり、同様な視点に立った研究も数多く行われている。

東京工業大学の研究グループではスクレイプオフプラズマとプラズマ真空容器壁との相互作用についての研究を行った。水素原子、水素イオンおよび電子といった様々な状態の粒子が混在する低温プラズマ環境下において、数種類の金属試料膜を使用した水素透過実験を実施し、PDP 現象を多角的な視点から研究した。

この研究では、金属試料に低温水素プラズマを照射し、水素透過流量を測定するというものである。実際は、プラズマの上流側と下流側を仕切る形で金属試料を設置し、試料膜を透過した水素成分は、四重極質量分析計によって測定し、その値を透過流量に換算した。この換算式は、試料の上流側と下流側をバルブを設けたバイパスで結び、バルブの開度を変化させた際のバイパス流量と四重極質量分析計の分圧表示との関係をもとに、四重極質量分析計の分圧表示から求めたものである。

この研究により、低温水素プラズマ環境下における金属材料水素透過現象について、透過流量に影響を及ぼす因子の変化と透過挙動の関係を基にその機構が明らかにし、モデルとして整理した。概要は以下の通りである。

- ①低温プラズマ環境下における PDP は、金属表面へ入射した水素の上流側への還流過程は、プラズマ上流側の表面再結合が律速となる。また、下流側への流れについては、条件に応じてバルク内の拡散もしくは下流側の表面再結合が律速段階となる。
- ②上流側表面に水分子などの非水素分子が吸着すると、水素原子およびイオンの入射過程は当該分子に影響されない一方、再結合表面に伴うプラズマへの水分子の再放出には阻害される。その結果、下流側へ抜ける透過流量の増大が生じる。これは、定量的には上

流側表面再結合係数の低下の形で表現される。

- ③プラズマ中水素の金属膜表面への入射流量は、表面前方にイオンシースが存在する場合、シース中におけるイオンの両極性拡散ならびに原子の相互拡散の大きさにより定まる。
- ④金属膜表面への過剰な電子入射条件では、膜近傍のプラズマ化が促進され、試料膜にあらかじめ吸着している水素分子が解離される結果、金属中への水素入射流量が増大する。さらに、入射粒子により上流側表面で再結合水素分子が再解離され、再放出量が低下する。後者については見かけ上、上流側表面再結合係数の低下として表現される。この結果生じる透過流量の増大を、電子誘起透過と称した。
- ⑤電子誘起透過では、金属膜の温度依存性がほとんど存在せず、両側表面での再結合が透過課程の律速段階と考えられる。上流側表面の水素濃度は、表面からプラズマへの水素再放出と、入射電子による水素入射の促進ならびに再放出の抑制とのバランスで動的に決まる。高い水素濃度が容易に達成されるのは、膜厚が薄い場合もしくは材料の透過率が大きい場合であり、その結果透過流量と透過確率の増大が生じる。

以上の形で整理されたモデルの内、特に③の電子誘起透過現象については、金属表面近傍での水素分子の電子による解離現象が透過に影響を及ぼすものであり、この現象は特に水素が金属中に吸収される過程での電子の効果であるので、水素透過のみならず金属の水素化現象についても成り立つ。この時の研究で得られた水素透過率と電子の加速電圧の関係を図7に示す。図中のVgはプラズマ中に設けたグリッドの電位である。この研究と同様の現象が水素以外でも起こると考えるのが自然であろう。つまり、電子による分子の解離現象によって生じた物質(ラジカル)が壁(金属材料等)と相互作用して、化学反応が促進される現象が生じると言うことである。

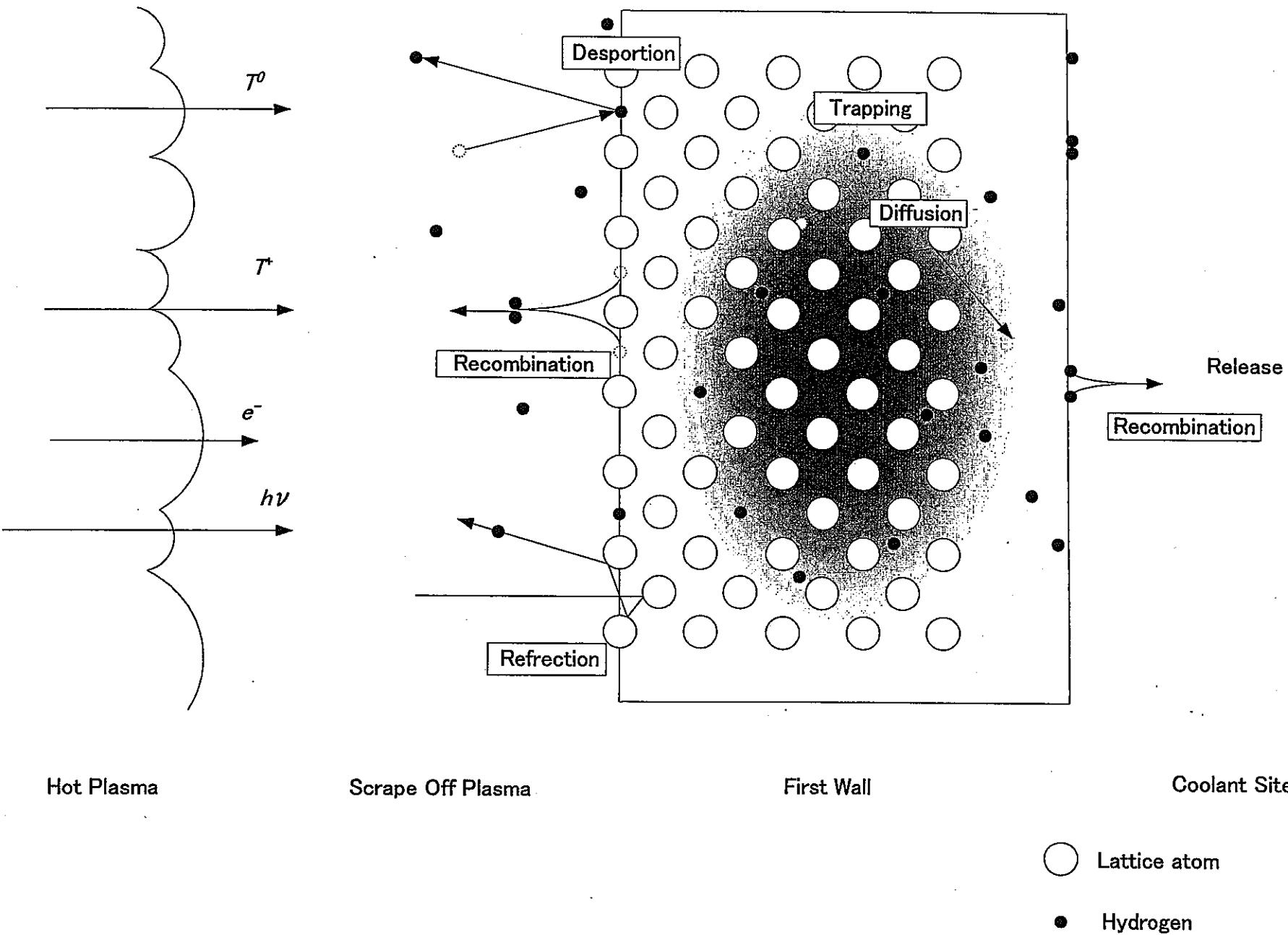


図6. Plasma Wall Interaction の水素挙動に関する概念図

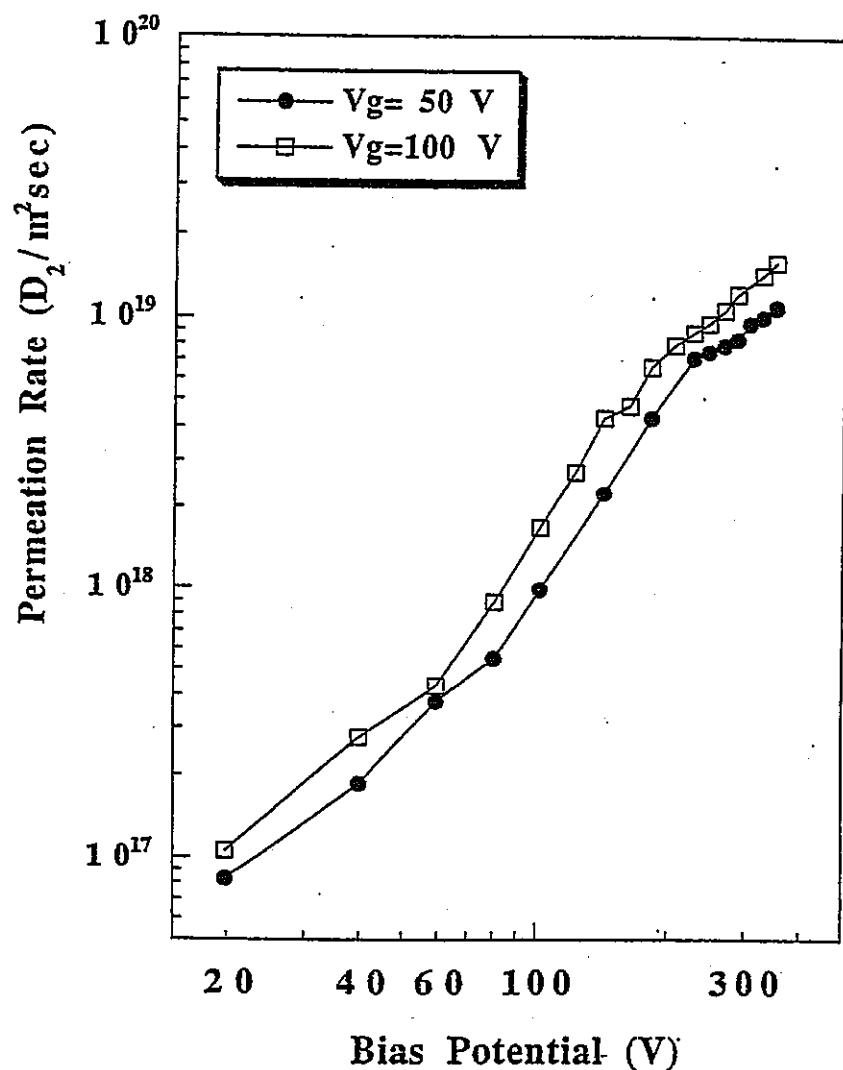


図 7. 加速電圧と透過流量の関係

3. プラズマ腐食模擬試験装置

3.1 実験装置概要

プラズマを用いた放射線環境場における材料腐食試験のために前章で記述した水素透過現象で用いたヘリコン波励起の RF プラズマ発生装置を改良した。本章では、この装置の概要について記述する。

本研究では、プラズマ源として RF 放電を用いた RF プラズマ実験装置を用いた。プラズマ中に試料を挿入・保持し、試料に電圧を印可し加熱できるように設計・制作した。RF 放電プラズマ実験装置は、Pyrex ガラス製の放電管とステンレス製の真空チャンバーを核に、気体導入・排気系、プラズマ生成系、測定系から構成されている。図 8 に装置の構成を示す。以下、各パートの概要を示す。

(1) 放電管・真空チャンバー

装置は放電管とプラズマの上流側の 1 次系とプラズマ下流部 2 次系に分けられ、両者はオリフィスで接続されている。一次系は放電管、セラミックインシュレーターから成るプラズマバイアス部、および 1 次チャンバー、試料架台から構成されておりプラズマ生成部である。2 次系は 2 次チャンバー、Q.M.A(Quadruple Mass Analyzer)、イオングージで構成されており、質量分析などを行う測定部である。また、それぞれ独立した排気系を備え圧力を調整することができる。放電管は内径 32mm、肉厚 1.5mm の Pyrex ガラス管で、一端は 70 ϕ ICF フランジを介し接続フランジに、他端は 34 ϕ ICF フランジ付きフレキシブル管を介してリークバルブに接続した。酸素ガスはリークバルブを調節して放電管に導入し、RF によってプラズマ化する。円筒形のチャンバー、フランジは SUS304 製であり、装置の構造材としての役割も果たす。そして、銅ガスケットにより真空が保たれている。図 9-1, 9-2 に概略を示す。

(2) 気体導入および排気系

気体導入および排気系と放電管・真空チャンバーとの関係を表示した模式図を図 10 に示す。以下、それぞれの導入系と排気系の概略を記す。

① 導入系

ポンベ中の酸素ガスをリークバルブによって供給量を調節しながら放電管に導入する。

本装置のプラズマ源の放電可能封入圧は $10^{-1} \sim 10^2 \text{ Pa}$ である。酸化実験時は、この範囲内で実験条件として定めた圧力に保持する必要がある。しかし、放電の開始と同時に気体分子の多くは放電管壁面にたたきつけられ、放電管内の圧力は急激に低下する。また、放電の停止と同時に壁面の吸着分子は脱離して放電管内に放出され、管内圧力は一度増加した後、平衡に達する。この気体分子の吸着・脱離による圧力変動は、放電用アンテナのインピーダンスに変動を与える、放電を不安定にする。この効果を極力避け、また、リークや容器壁面からの不純物放出などによる酸素純度の低下も極力抑えるため、今回の実験ではガスを導入すると同時に排気を行い、その排給バランスによって任意の圧力を得る方法をとった。

② 排気系

排気系は、RF ノイズから全く影響されず、上流側では上述の圧力、下流側では Q.M.A の動作可能圧力、すなわち $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ を達成する必要がある。これらを考慮し、上流側および下流側の排気は、どちらもロータリーポンプ(RP)ならびに水銀拡散ポンプ(MDP:液体窒素トラップ付き)により行った。上流側と下流側および気体導入系の荒引き用には別の RP を用い、大気圧からの排気の際は、この RP で荒引きの後 MDP に切り替えた。水銀蒸気の還流による Q.M.A ヘッドの汚染を防ぐため、下流側の MDP の上部にゲートバルブ設置した。気体を全く導入しない状態での Back Ground 圧(全圧)は、上流部は 10^{-3} Pa 、下流部は 10^{-5} Pa であった。

(3) プラズマ生成系

本研究では、プラズマ加熱方法としてヘリコン波による高周波加熱(RF 加熱)を採用している。RF 加熱の大きな利点は、無極放電であるために不純物が少なく、比較的一様なプラズマを得ることができることである。

本実験装置のプラズマ生成は、ヘリコン波(ホイッスラー波)にとるものである。ホイッスラー波は、R 波(右回り偏波)で、その周波数をイオン共鳴周波数と電子共鳴周波数の間($f_{ci} < f < f_{ce}$)に持っている。この波動の特徴としてはプラズマ振動によるカットオフにより反射されることなく磁場に沿って伝播できる点にあり、結果としてカットオフ密度を超える高密度プラズマの生成が可能となる。加熱のメカニズムは完全に明らかではないが、無衝突減衰機構であるランダウ減衰によりヘリコン波から電子にエネルギーが移行するのが主な機構であると思われるが、ランダウ減衰だけでは説明できない現象もある。ヘリコン波励起のプラズマは電子温度が 5eV 前後であるが、アンテナ近傍で強い近接場が存在し、そのためプラズマ内部に 50eV を越える高エネルギー電子の放射があるのも特徴の一つに上げられる。

① RF 発振系

概略図を図 11 に示す。RF 系は、RF 発振器、パルスモジュレータ、リニアアンプ、S.W.R. メータ(Standing Wave Ratio)、インピーダンス整合器、およびヘリカルアンテナから構成される。

1) RF 発振器

ケンウッド社製 型名 : TS-50S

発振周波数 18MHz、CW モードで発振する。発振出力は CW モードで 50W である。アンテナインピーダンスは 50Ω である。

2) リニアアンプ

フロンティア・エレクトロニクス社製 品番 : SB-4000S

増幅率 10 倍で使用。48 時間のフル運転に耐えられる。アンテナインピーダンスは、入力、出力ともに 50Ω である。

3) S.W.R. メータ

クラニシ社製 型名：RW-1102L

進行電力と反射電力を測定するのに用いる。本実験では、
215W の入射電力に対し、反射電力は 15W であった。

4) インピーダンス整合器

日本高周波(株)社製 品名：同軸形方向性結合器(DK-SJ-711)

アンテナインピーダンス 50Ω を 5Ω に変換する。マッチング
用のつまみが 2 個存在し、これらを調節して最適のマッチング
を得る。

5) ヘリカルアンテナ

放電管の外部に 20cm の間隔で 180° 回転させた $m=1$ モードの
ヘリカルアンテナが設置してある。アンテナは無酸素銅製でイ
ンピーダンス結合器からの 2 本のコードで接続されている。

6) 電源

共同電気(株)社製 型名：MIT-S14Q

トランジスター使用の 100W 出力の高周波電源。連続 100W
出力、および 1msec までのパルス出力が全面 2 個のタイマーセ
ットにより 50Ω として得られる。

② 磁場系

本装置では、RF 発振系のみでも誘導結合によるプラズマ生成が可
能であるが、ヘリコン波励起によるより高いプラズマパラメータ
を得るために磁場を加えている。磁場系は 3 個の水冷ソレノイド
コイルと直流安定化電源から構成される。コイルの磁場出力は、1
つが 25A で 600Gauss、残りの 2 つが 25A で 300Gauss である。

1) 水冷ソレノイドコイル

オースミ電気工業(株)社製 品番：OMG-300T, OMG-1000T

RF アンテナ部に設置してあるコイルが OMG-1000T でコイル
電流 25A で 600G の磁場を発生し、2 次チャンバーおよび放電管
端に設置してあるコイルが OMG-300T でコイル電流 25A で 300G
の磁場を発生する。磁場の向きは放電管から試料に向かう方向で

ある。また、コイルにはそれぞれ車輪が取り付けられており、放電管軸方向に沿って移動させ、固定することができる。

2) 電源

Takasago,LTD 社製 品名：定電圧／定電流直流電源(GP 060-30)

定電圧 0～60V、定電流 0～30A の 2 つのモードを持つ直流安定化電源。本研究では、定電流モードを用い、25A の電流を供給している。

以上の装置を用いて本実験の全てにおけるプラズマ生成を行った。

(4) 試料挿入・架台部

試料を装置に取り付けるためのフランジは、試料を電気的に浮かし任意の電圧をかけられること、試料を任意の温度に加熱しながら温度を一定に保つことなどが要求される。これらの要求を満たすために設計・制作した、試料取り付けフランジを図 12 に示した。図の A の部分に試料を取り付ける。試料取り付け部はアルミナで加熱用のタンクステンフィラメント($\phi 0.5\text{mm}$)を挟んだ形になっている。B に接続された加熱用の昇温コントローラから試料台内部のタンクステンフィラメントに電流を流し、ジュール加熱される。この熱は、熱伝導性の高いアルミナ試料台を通し試料に伝えられる。試料の温度は、昇温コントローラにつながる C の熱電対(K型、非接地)で測定され、温度制御が行われる。E は熱電対につながる端子である。試料を加熱する時、タンクステンフィラメントには約 10A もの電流が流れるため、試料、熱電対などへの接触がないように注意した。試料へのバイアスは、D の端子からかけられる。試料台は中心にある支柱により上部のフランジと接続されているが、試料を電気的に浮かせるために、フランジとの連結部分と F にはさまれたセラミックによりチャンバー全体と絶縁されている。また、左右のフランジに接続されたそれぞれの端子も接続部分にセラミックが挟まれており、それぞれチャンバーから電気的に浮かせてある。

試料取り付けフランジは、図 9-1 で示した位置に取り付けられ、試料は 1 次チャンバーの中心の位置でプラズマ照射される。

(5) 測定系

測定系は、試料温度測定部、圧力測定部、プラズマパラメータ測定部がある。試料温度測定部については試料挿入・架台部で記述した。プラズマパラメータ測定部は次の節のプラズマ診断で詳しく説明するのでここでは割愛する。

ノイズの発生源ともいえる RF を使用している環境の中で、最もその影響を受けるのが測定系の電子機器である。そのため、ノイズカット、アースには細心の注意を払った。

本実験の圧力測定は、1 次系と 2 次系の測定をそれぞれ独立して行うことができる。設置してある圧力計は、1 次系に隔壁型キャパシタンスマノメータが 1 つ、2 次系にイオングージ、1 次系に隔壁型キャパシタンスマノメータがそれぞれ 1 つずつの合計 3 つである。詳細は以下の通りである。

1) 隔壁型キャパシタンスマノメータ

MKS 社製 品名：バラトロン(TYPE 127A)

コントローラは MKS 社製の TYP113A リードアウトを使用しており、測定圧力領域は $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^{-2}$ Pa である。バラトロンは磁場の影響を受けないことと RF ノイズによる影響をほとんど受けないため 1 次系圧力の測定に使用している。

2) イオングージ

Wakaida Sci. Instruments 社製の Model IVG-1BT を使用しており、測定圧力領域は $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-6}$ Pa である。高真空中まで安定して測定できるため 2 次系圧力の測定に適している。

3) 隔壁型キャパシタンスマノメータ

MKS 社製 品名：バラトロン(590HA-00001)

コントローラは MKS 社製の高純度エレクトロニクスユニット (TYPE270B)。測定圧力領域は、 $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^{-2}$ Pa、 $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa、 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa の 3 つのモードから選択で

きる。本実験では、 $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^{-2}$ Pa のモードを使用している。2)のイオングージで測定できない領域をカバーするために 2 次系で使用している。

3.2 プラズマ診断

試料に照射する RF プラズマの特性がどのようなものであるかを把握するため、プラズマ診断を行った。診断は、シングルプローブ、ダブルプローブを用い、プラズマパラメータである電子密度(N_e)、電子温度(T_e)を測定した。ダブルプローブの形状および測定回路を図 13 に示した。本実験で用いるダブルプローブは、直径 0.8mm のタンゲステンワイヤー 2 本をセラミックチューブで絶縁して制作しており、チャンバーの中心から半径方向に移動させることができる。

プローブに印可した電圧と回路に流れる電流値は、デジタルマルチメータによって測定され、プローブの特性曲線(図 14)がパソコン上に表示され、プラズマ諸量の解析が行われる。今回はダブルプローブにより診断を行ったが、この回路ではシングルプローブによる診断もできるようになっている。

ダブルプローブによる温度測定は土手の式

$$\frac{k_B T_e}{e} = \frac{\frac{1}{4} R_0 \sum I_p}{1 - 0.84 S R_0 - 0.14 (S R_0)^3} \quad \dots \dots \dots (8)$$

を用いた⁽¹⁴⁾。 R_0 はダブルプローブの特性曲線の変曲点における傾きの逆数であり、 S はイオン飽和電流の傾きで、 $\sum I_p$ は変曲点までのイオン飽和電流を外挿したときのイオン飽和電流の和である。図 14 にダブルプローブの特性曲線の概略図を示し、これらの定数を記載した。電子密度は(8)式から求めた電子温度(T_e)とともにイオン飽和電流を用いて、

$$I_0 = \kappa n_e \left(\frac{k_B T_e}{m_i} \right)^{1/2} S_p \quad \dots \dots \dots (9)$$

の式から求めた⁽¹⁵⁾。 κ は電子温度とイオン温度の比により約 0.5 ~

0.61 まで変動するが、ここでは(電子温度>>イオン温度)の時の値である 0.61 を用いた。 S_p はプローブ表面積である。

本装置のプラズマ諸量のガス圧依存性を図 15,16 に示した。試験気体は酸素である。この結果はガス圧があがると電子温度は減少し、電子密度は高くなるプラズマ装置として一般的な特性を示した。

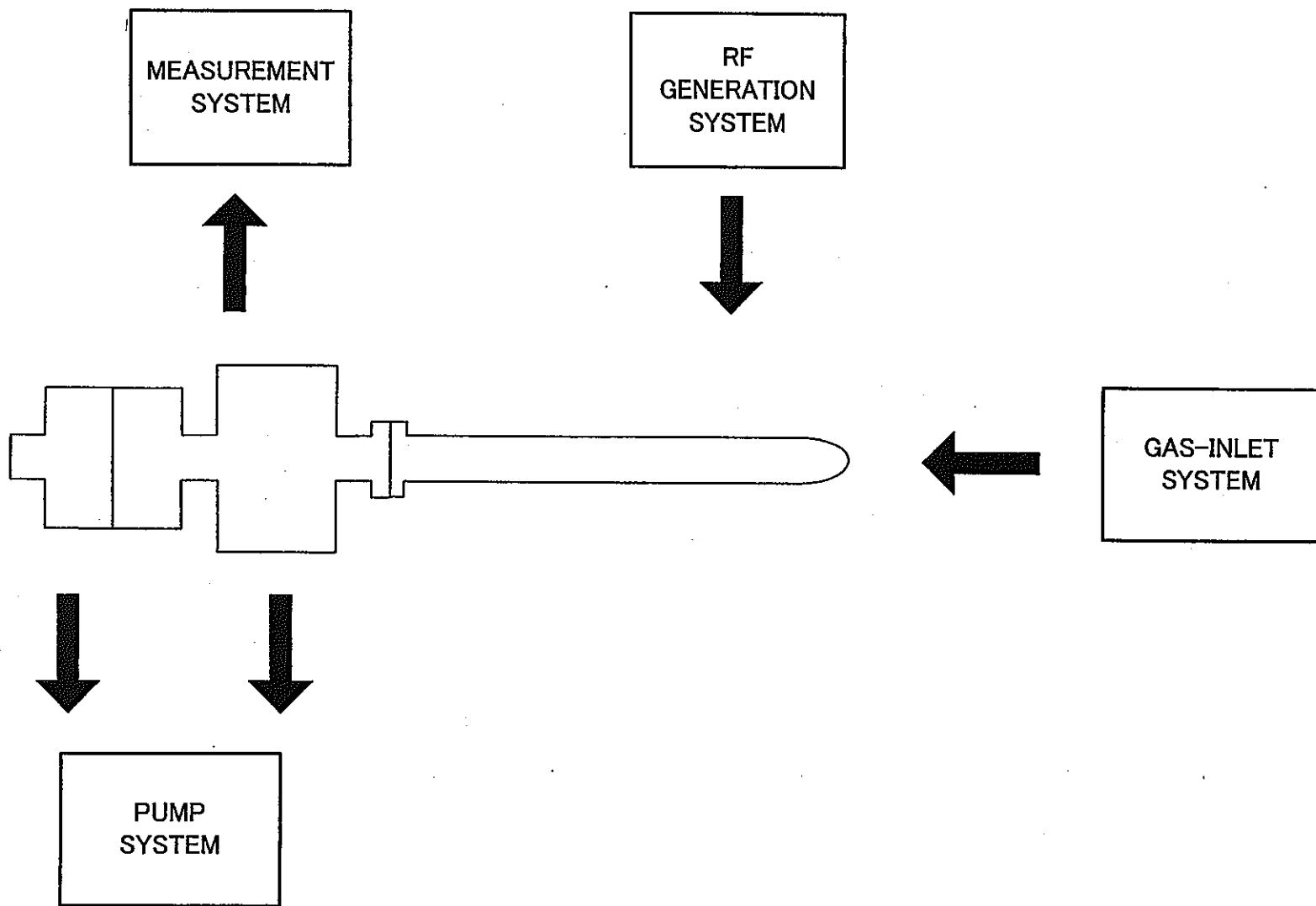


図8. RF放電プラズマ発生装置の構成

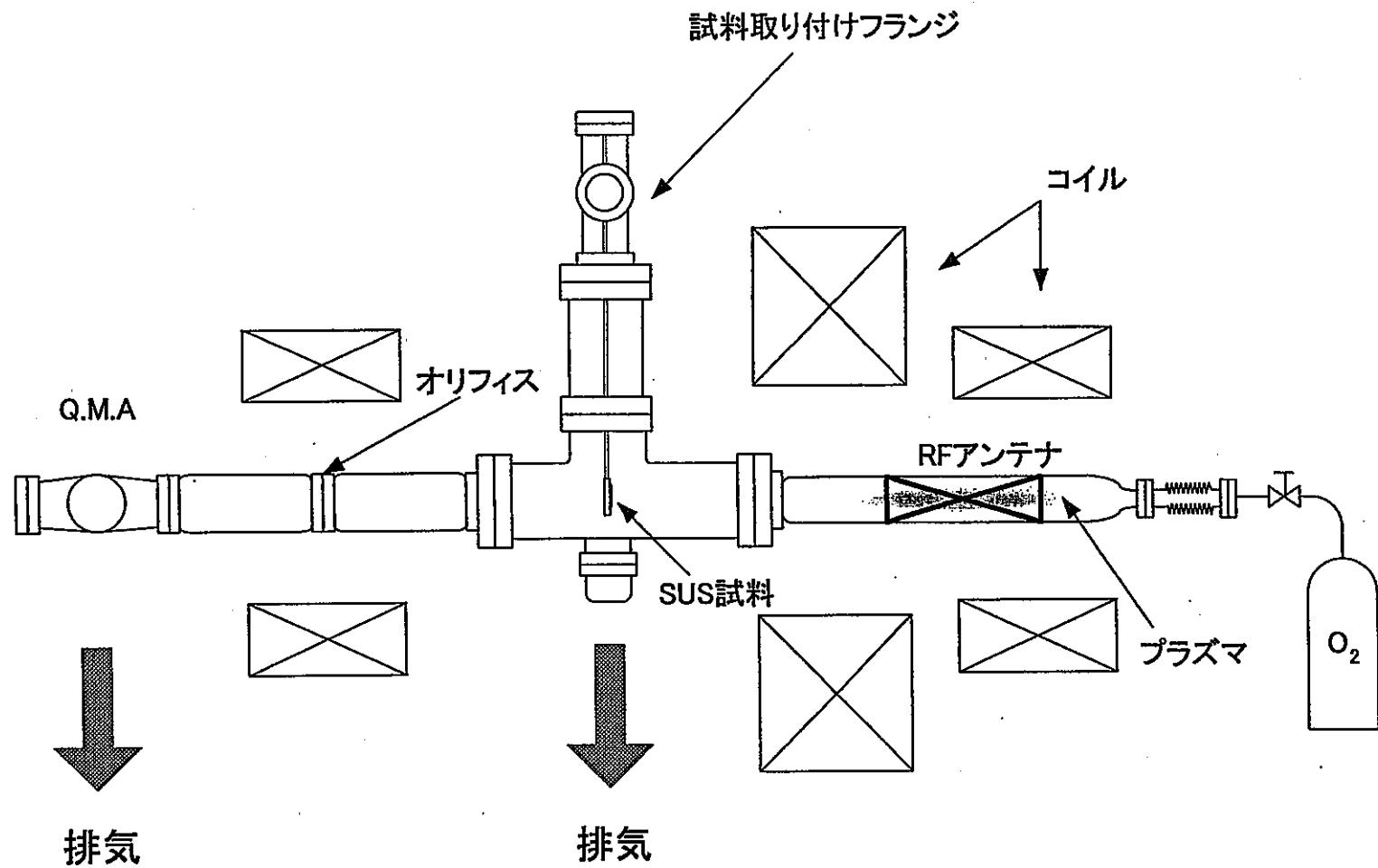


図9-1. RF放電プラズマ発生装置の放電管・真空チャンバーの概略(側面図)

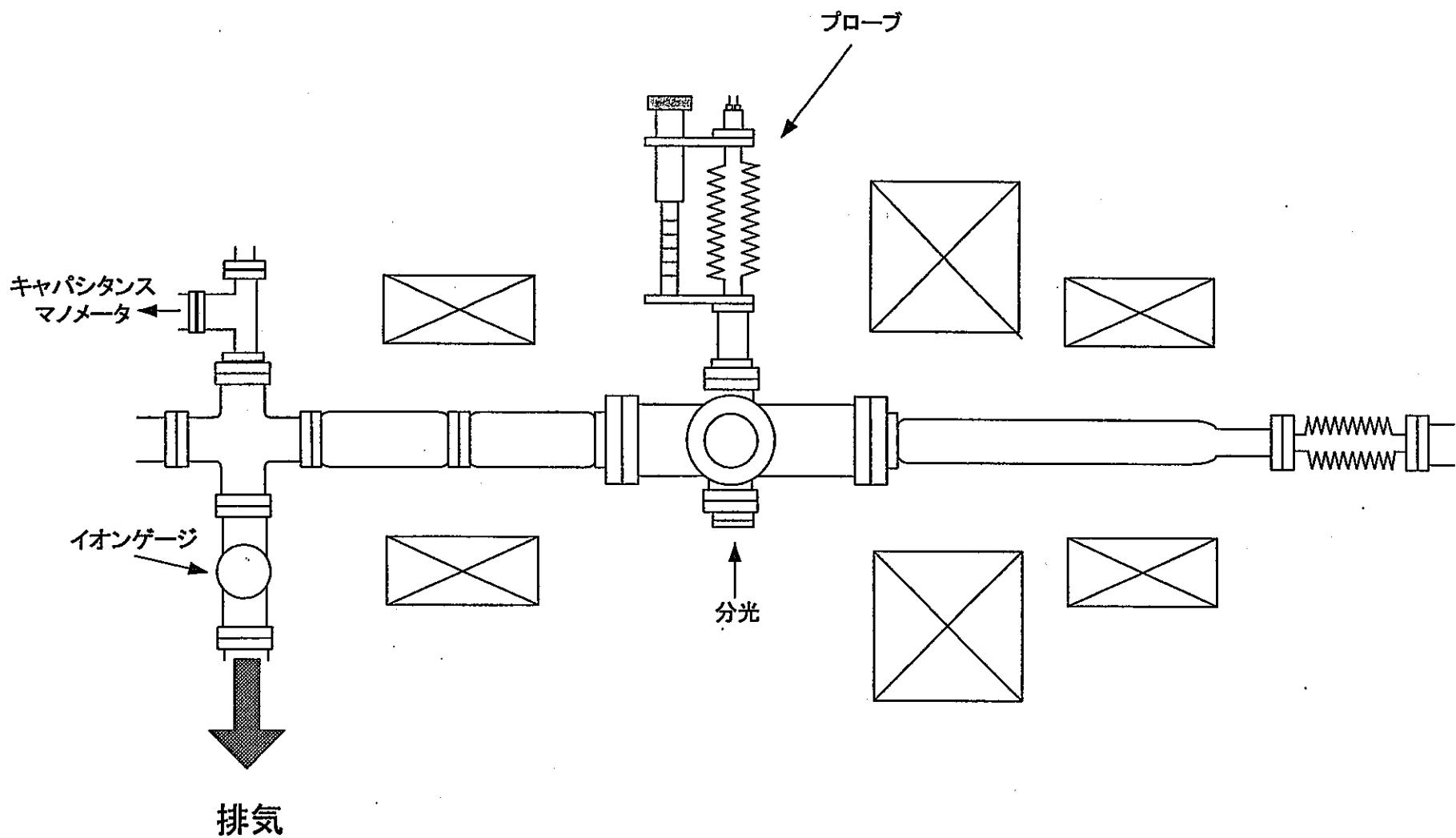


図9-2. RF放電プラズマ発生装置の放電管・真空チャンバーの概略(上面図)

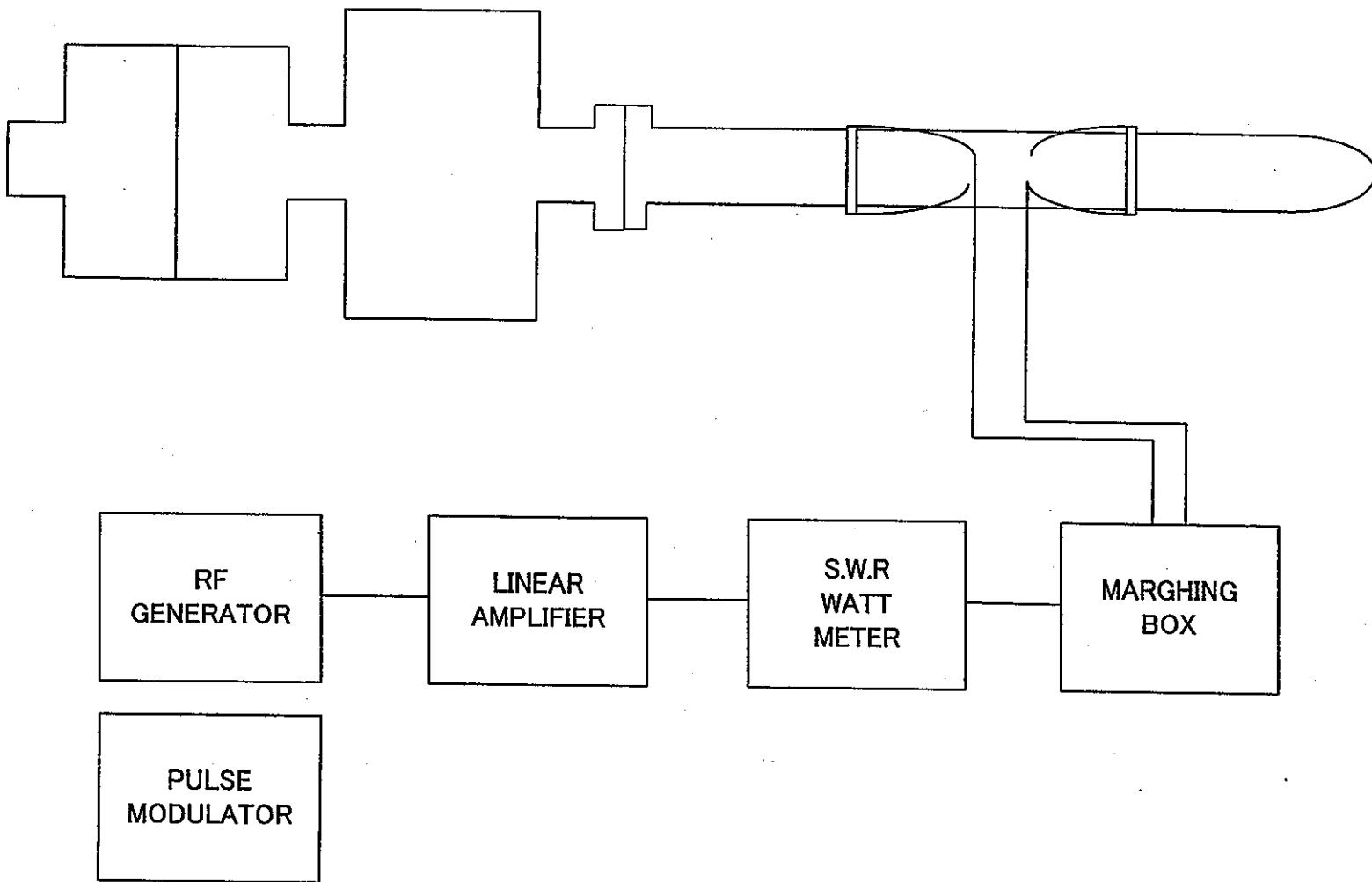
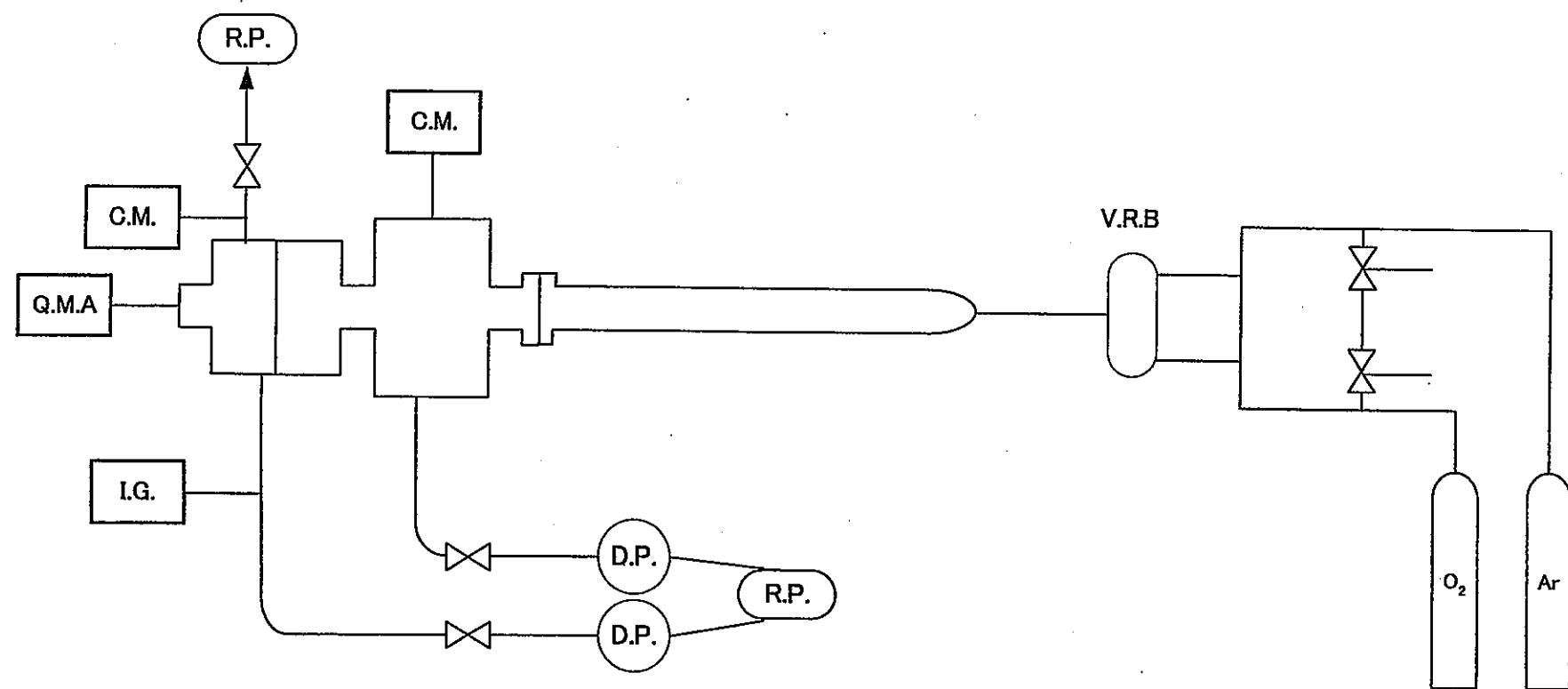


図10. プラズマ生成系(RF系)



- Q.M.A. : Quadrupole Mass Analyzer
- I.G. : Ion Gauge
- C.M. : Capacitance Manometer
- D.P. : Diffusion Pump
- R.P. : Rotary Pump
- V.R.B : Variable Reak Bulb

図11. ガス導入・排気系

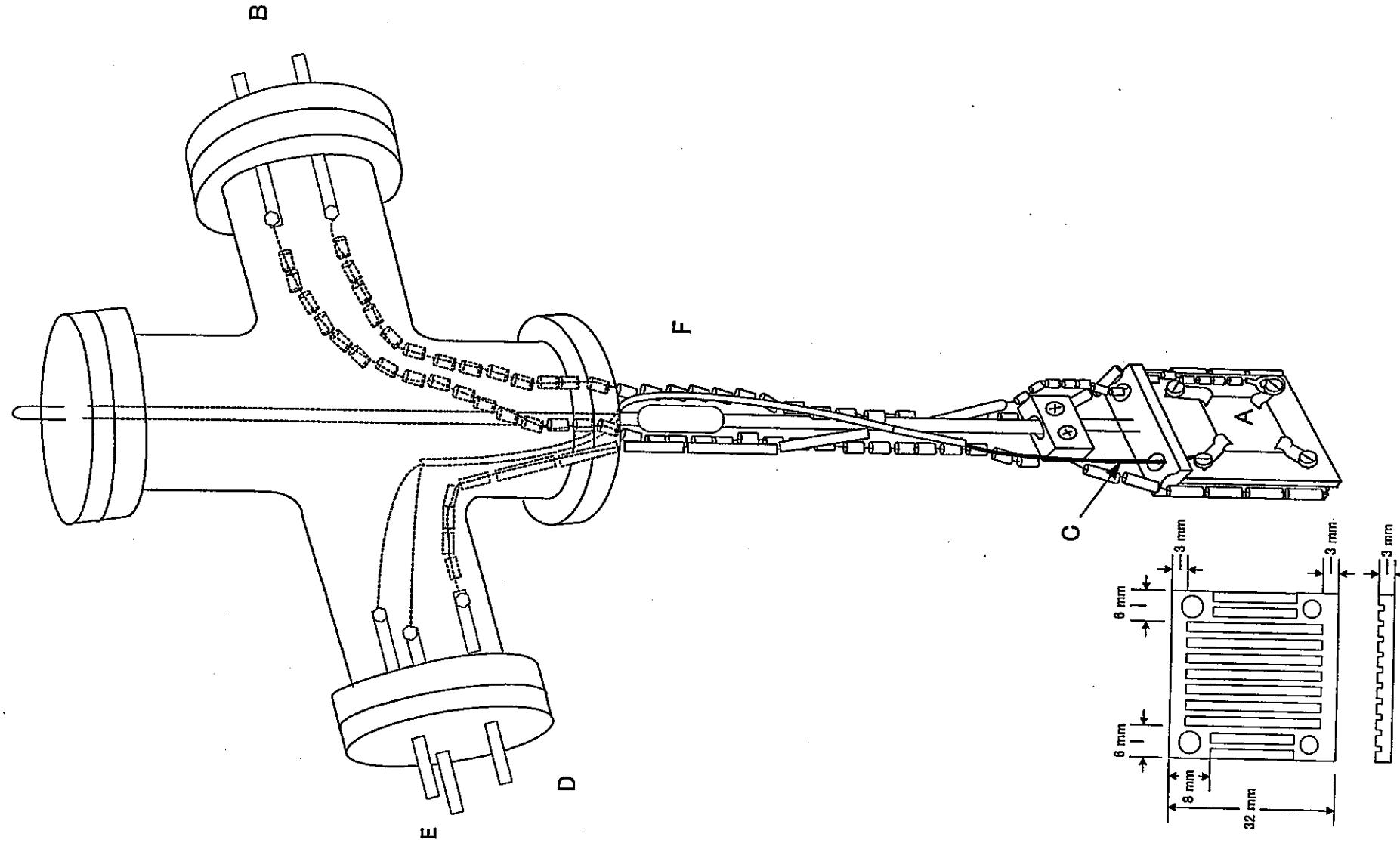


図12. 試料取り付けフランジ

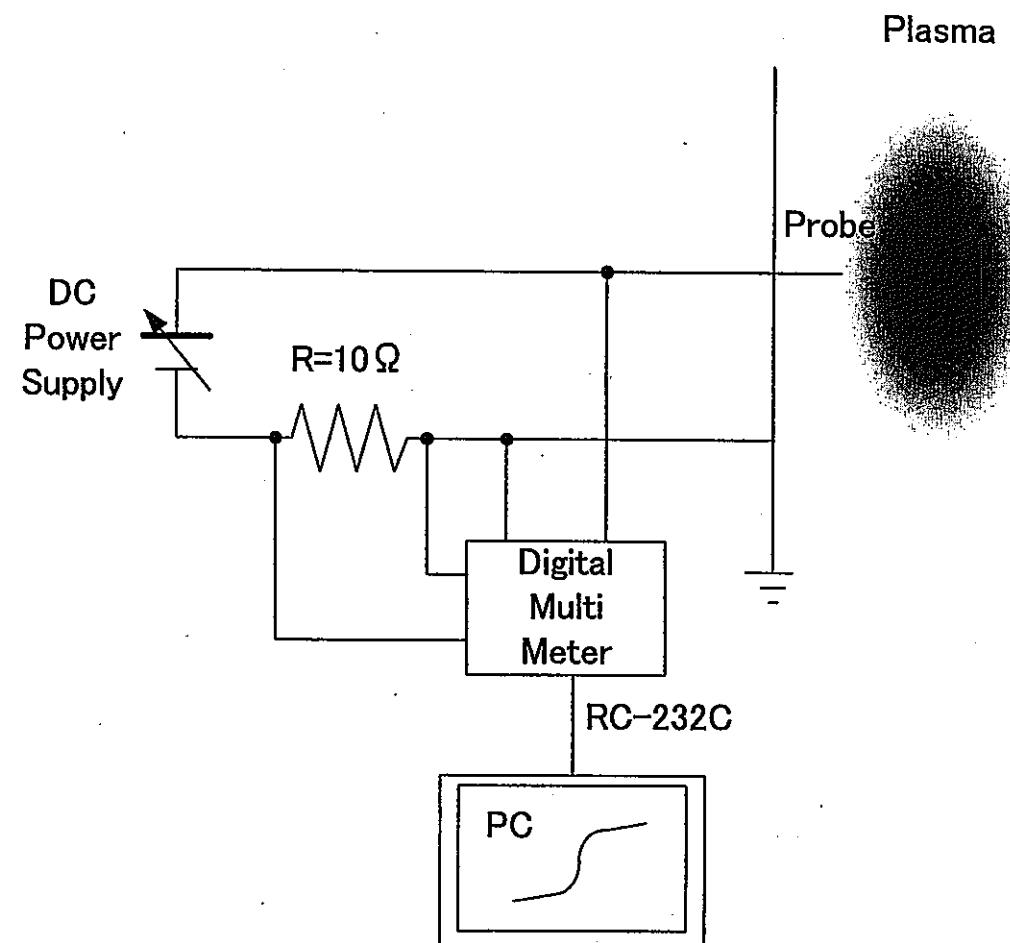
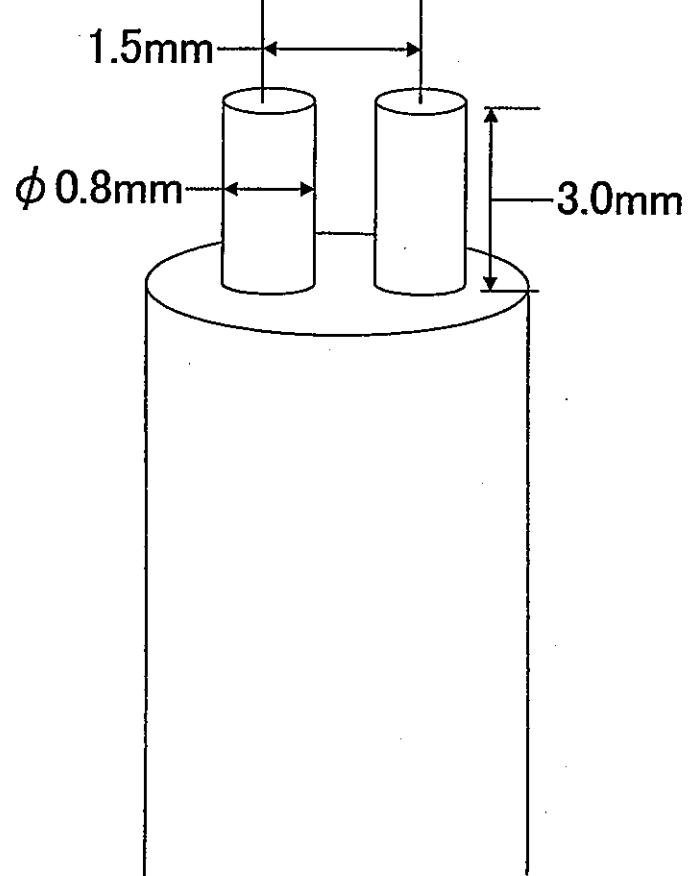


図13. プローブの形状と測定回路

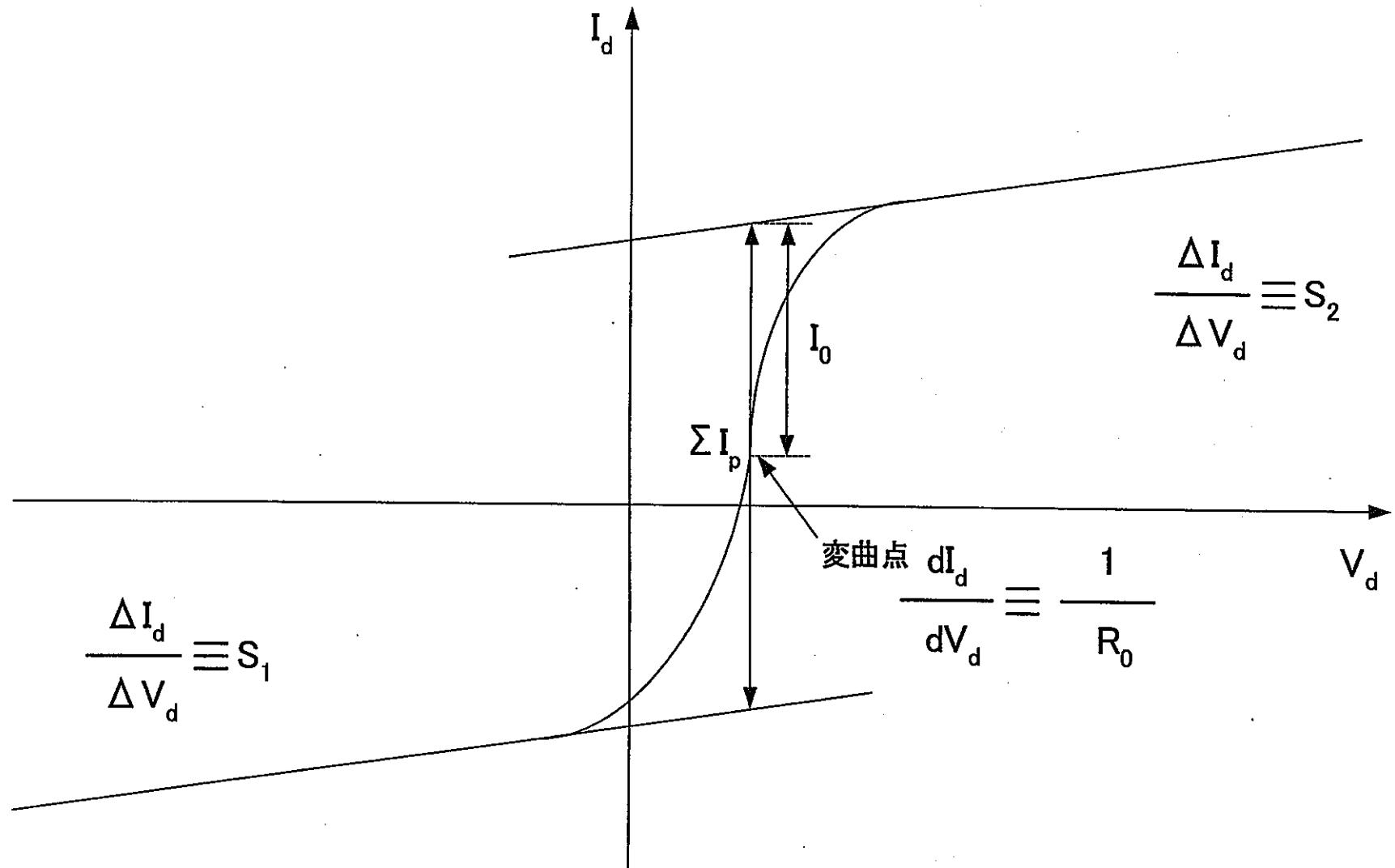


図14. ダブルプローブの特性曲線

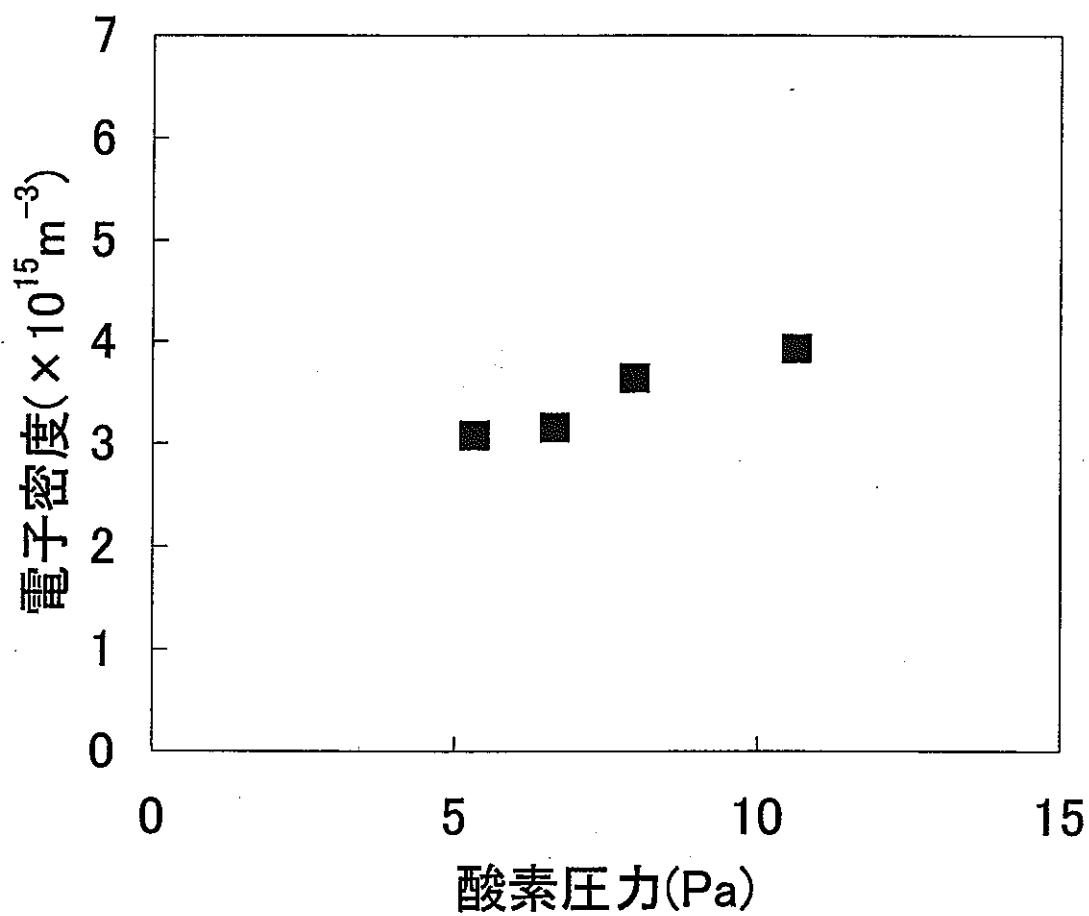


図15. 電子密度の圧力依存性

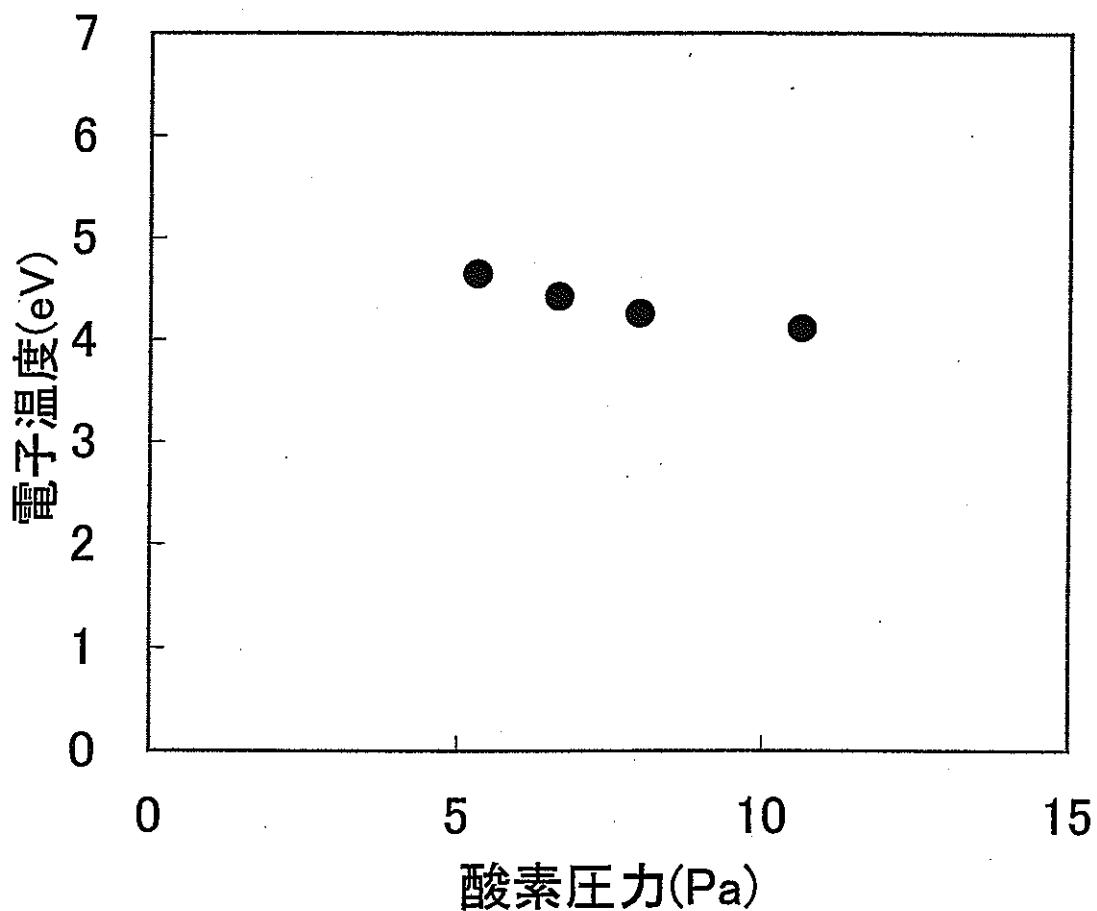


図 16. 電子温度の圧力依存性

4. プラズマ腐食模擬試験

4.1 プラズマ照射試験

前章で記述したプラズマ実験装置を用いて腐食模擬試験を行った。実験に用いた気体は酸素で圧力 2Pa となるように真空容器中に導入した。RF 出力 200W(入射電力から反射電力を引いた実効的な出力)でプラズマを点火した。実験条件は今回の実験で用いた金属試料は、最も一般的な構造材料である SUS304(厚さ 0.5 mm)である。SUS304 は再処理容器の材料として使われている。これをシャーリングにより、15mm×15mm の大きさに切断し、表面に付着した汚れを取るためにアセトンで洗浄した。前章で示した試料取り付けフランジに試料を取り付け、腐食模擬試験を行う前に試料を Ar プラズマに 10 分さらして表面を洗浄した。次に腐食試験を前述のプラズマ条件で行った。酸素プラズマにさらした時間は 5 時間である。ただし、RF 加熱に伴い放電管が熱を伴うため、40 秒間放電した後、10 秒間止めると言う運転をした。従って、全照射時間は 4 時間である。本研究ではプラズマ照射時に試料に電圧を加えず浮遊電位に置いたものと 50V の正電位をえたものの 2 種類の試料を用いた。50V の正電位は電子を試料表面に照射するために附加したものであり、SUS304 の真空容器に対する電位である。プラズマは通常容器に対して約 10~20V 程度の正電位を持つ、したがって 50V の電位をかけた試料表面には 30~40V 程度に加速された電子が照射していると考えられる。

4.2 SIMS による表面解析と結果

ここでは酸素プラズマを照射した SUS304 の表面分析を SIMS を用いて行った結果について記述する。

(1) SIMS とは

2次イオン質量分析法(Secondary ion Mass Spectrometry, SIMS)は、一般固体材料の微量分析を目的として開発された。SIMS は、イオンビームによるスパッタ現象を利用しておらず、破壊分析であるが、材料構成原子を直接イオンとして検出することから、他の類似分析装置に比べて信号が明確で、感度が高いという特徴がある。

高エネルギー(数 KeV~20KeV)のイオンビームを固体表面に照射すると、スパッタリング現象により試料構成原子が中性原子またはイオンとして放出される。SIMS はこのようにして二次的に放出されるイオンすなわち二次イオンを質量分析計にかけて質量・電荷の比(m/e)に分けて、試料表面の元素分析を行う方法である。またスパッタリングにより表面を削ることにより深さ方向の分析ができるのも大きな特徴の一つである。

図 17 に示すように、SIMS 装置は、大別して、一次イオン照射系、二次イオン質量分析系および信号表示系から構成されている。一次イオン照射系は、主イオン源、集束レンズおよびビーム偏向器から構成されている。イオン源としては主として Cs^+ 用と O_2^+ 用の 2 種類が採用され、それぞれ陰性元素および陽性元素の分析に利用されている。集束レンズは、細束ビームの形成に、ビーム偏光器は、ビーム走査用として利用される。

二次イオン分析系としては、セクタ形の二重収束質量分析系が採用されている。イオン検出器はファラディカップと二次電子増倍管(SEM)および二次イオン像が観測できるチャネルプレートが設置されている。二次イオン像には写像方式と走査方式の 2 種類が採用されている。主な相違点は、前者では二次イオン像(元素像)を投射レンズ系によって形成しているのに対し、後者では走査方式による結像方式を採用していることにある。

(2) SIMS による測定

本研究で用いた SIMS は CAMECA の IMS 6F であり、主な測定条件を以下に示す。

測定器：CAMECA IMS 6F

〈測定条件〉

1 次イオン	:	Cs ⁺
1 次 HV	:	10kV
電流	:	5nA
ラスター サイズ	:	500 μ m
ビーム径	:	100 μ m
2 次 HV	:	-4.50kV
トランスマルチレング	:	150 μ m
測定時間	:	30min/sample

検出する 2 次イオンは負イオンを用いた。酸素の検出では $^{16}\text{O}^-$ を用いた。

以上のような条件の測定で得られたターゲットの深さ方向の酸素分布を図 18 に示した。図 18 にはプラズマを照射する前の SUS304 試料(Sample 1)とバイアス電圧をかけずにプラズマに照射した SUS304 試料(Sample 2)と 50V のバイアス電圧を付加してプラズマを照射した SUS304 試料(Sample 3)の測定結果を載せてある。グラフの縦軸の酸素イオン収量は金属中の酸素濃度に相当する情報である。グラフの横軸はスペッタリング時間で表示しているが、SIMS の一次イオンビームの条件を変えずに測定しているので、試料の深さと考えて良い。より正確な深さ方向の情報を得るために触針式表面段差計などで分析し、スペッタリング時間を深さに換算するのが望ましいが、今回は明らかな差が見いだされたので特に段差系による測定を行わなかった。この図よりプラズマ未照射の試料と比べ、プラズマ照射を行った試料は明らかに酸化が進んでいるのがわかる。また、金属中の酸素濃度も高くなっている。更にバイアス電圧を印可したものは、より深くまで

酸化層がおよんできおり、また酸素濃度も高くなっていることがわかる。前述したように試料に正電位を与えたのは、プラズマ中の電子を試料表面に引き寄せるために行ったものである。この結果はわずか数10eVのエネルギーしか持たない電子であっても酸化に大きく影響することを示している。

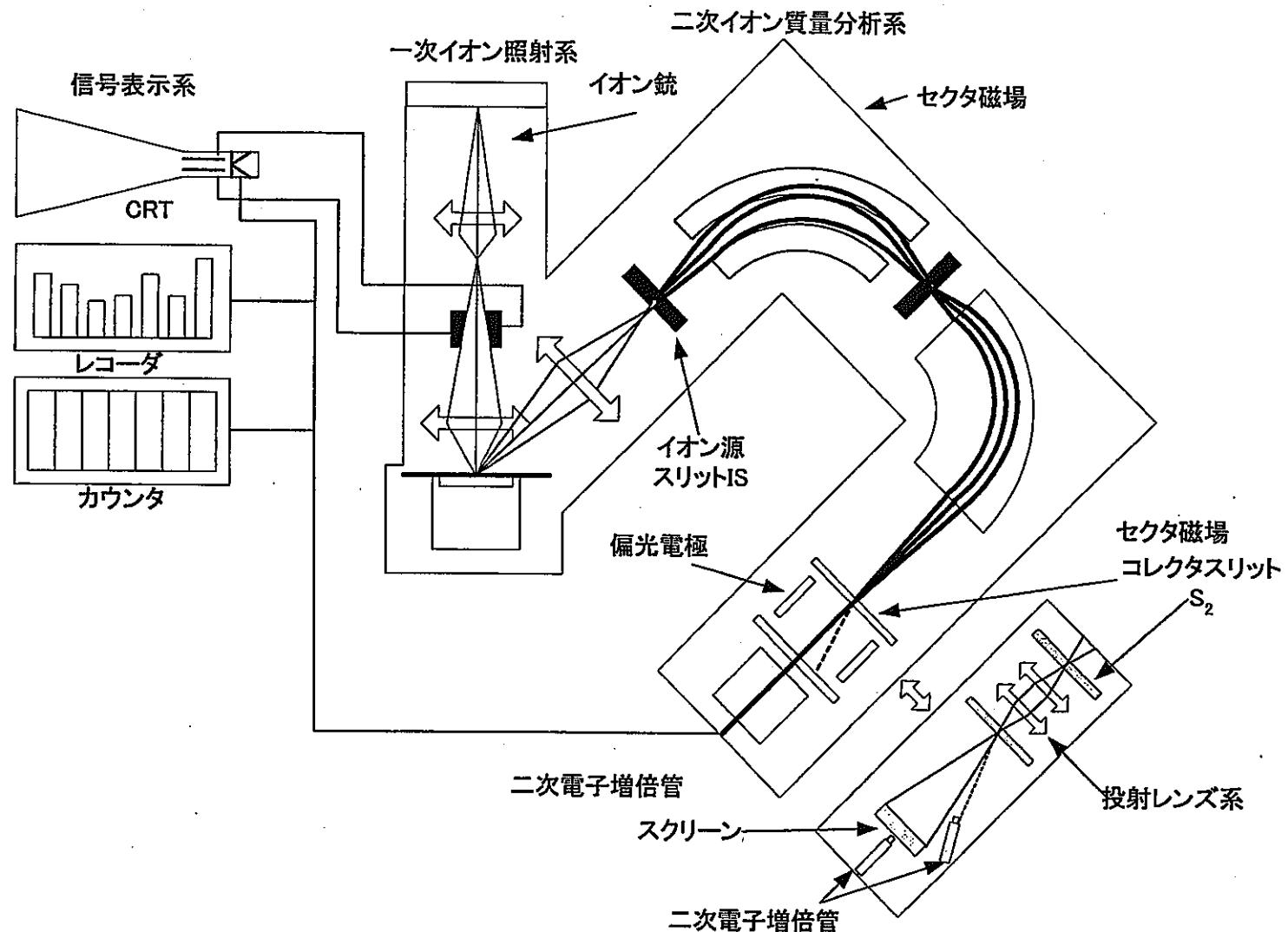


図17. SIMS装置の構成例

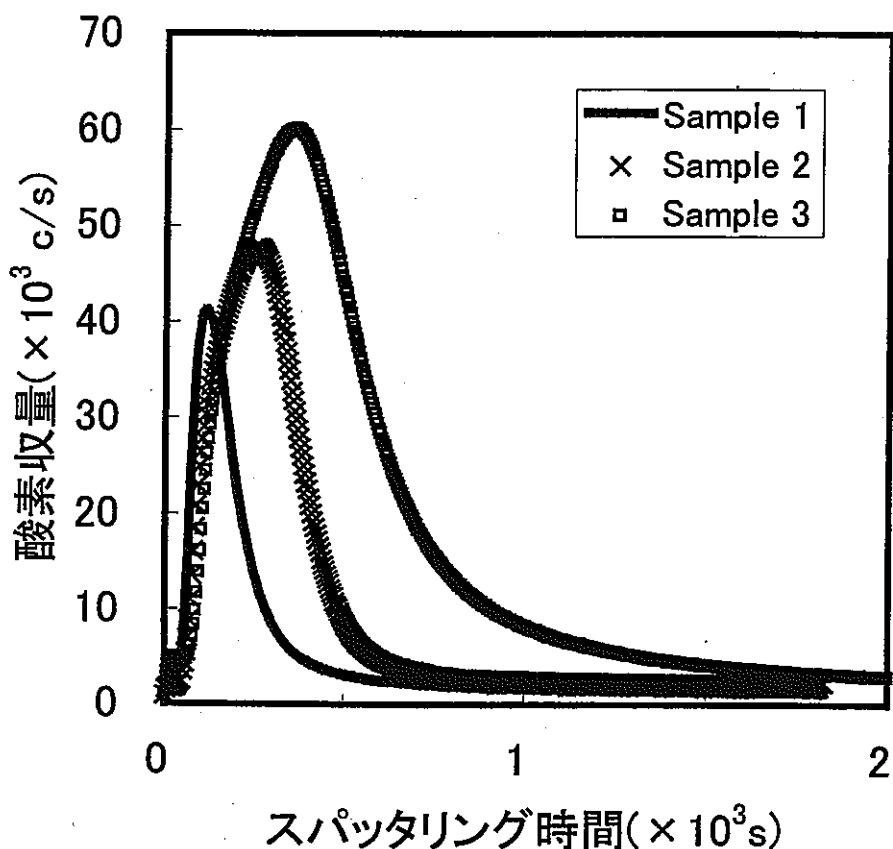


図 18. SIMS による Depth Profile 分析例

Sample 1: プラズマ照射なし

Sample 2 : Ar プラズマで表面処理後
酸素プラズマ 5 時間照射

Sample 3 : Ar プラズマで表面処理後
酸素プラズマ 5 時間照射
(バイアス電圧 50V 印加)

5. 研究のまとめおよび今後の実験計画

5.1 本研究のまとめ

① プラズマによる材料腐食模擬試験装置の作成

電子線環境下における材料腐食機構解明のため東京工業大学に設置されているヘリコン波励起プラズマ発生装置を改良し、高 β 放射線場の極限環境を模擬する材料腐食試験装置を作成した。

② 材料腐食模擬試験装置を用いた腐食模擬試験の実施

①で示した材料腐食模擬試験装置を用い、金属表面にプラズマを照射することにより、腐食の模擬試験ができるこことを確認した。また、SIMS を用いることによる模擬腐食試験を行った試料の評価ができるこことを確認した。

③ 電子の影響評価

試料に正電位を与えて電子を引き寄せながら酸素プラズマ照射を行ったものは電子を引き寄せなかったものと比較して、表面での酸素濃度が高く、また酸化層も厚くなることを確認し、数 10eV のエネルギーしか持たない電子でも酸化を促進することを確認した。つまり、電子が腐食を促進すること示した。

5.2 今後の実験計画

① 腐食環境

1) 今回作成した実験装置では、試料の加熱とバイアス電圧の印可が行えるようにしてある。したがって、プラズマにするガス種(酸素、窒素、水蒸気等)の組み合わせとプラズマ条件の設定および試料に加える加熱並びにバイアス電圧などの試料側の条件設定を組み合わせることで様々な腐食環境を模擬・再現できる。また、腐食の環境依存性についても調べることができる。

今後、これら種々の腐食環境下での実験を行い、材料腐食機構を探る。

② 材料依存性

今回は SUS304 を使用したが、金属の種類により腐食の仕方が異なり、腐食機構が異なる可能性もある。また、工学的な観点から実際に構造材等で用いられている材料について検討する必要もある。そこで種々の金属材料で腐食試験を行い、材料の結晶や半導体的特性などの依存性について調べる。

試験片の解析は、SIMS による深さ方向の元素分析に加え、SEM を使った表面の観察も行う。

さらに本腐食環境模擬実験装置中で作られた模擬腐食環境を正確に把握するためのプラズマ診断については、発光分光や Q.M.A も用いてより正確に把握する予定である。また、プローブにつても改良を行い研究を引き続き行う予定である。

ところで、本研究ではプラズマを用いているため、電子以外の影響も無視できない。そこで、金属の腐食における電子線の影響および腐食促進の機構を明らかにするためには溶液あるいは気体中の材料表面に電子線加速器を用いて電子線を照射して試験を行うことが望ましい。材料照射のシステムは気体系であれば本研究で用いたサンプルホールダーも使用可能であり、溶液系での研究であれば 1 章で記述したような装置(図 4)を用いれば良いと考えられる。

参考文献

- 1) 大山 彰：現代原子力工学，オーム社（1994）
- 2) 日本金属学会：原子力材料 講座・現代の金属学材料編第 8 卷，日本金属会（1982）
- 3) 内藤 奎爾：原子炉化学(下)，原子力工学シリーズ 5，東京大学出版社（1978）
- 4) J.-C. Mialoq, B. Hickel, G. Baldacchino and M. Luillard : The radiation project of CEA. J. Chim. Phys 96 (1999) 35
- 5) 勝村 庸介：水とイオンビーム，放射線と産業 (1998) 34
- 6) J.E. Harris : Nuclear technology, corrosion science and the lesson from history. Metalloger Corros (1986) 1
- 7) G.V. Samsonov, S. V. Seredkin, V. N. Shulimov : Corrosion-test methods for zirconium alloys in a research reactor. Sov At Enegy 57 (1985) 454
- 8) R. L. Sindelar, P. S. Lam, M. R. Louthan, Jr., and N. M. Iyer : Corrosion of metals and alloys in high radiation fields. MATERIALA CHARACTERIZATION 43 (1999) 147
- 9) R. E. Westerman, S. G. Pitman, J. L. Nelson : General corrosion, irradiation-corrosion, and environmental-mechanical evaluation of nuclear-waste-package structural-barrier materials. US DOE Rep PNL-4364 (1987)
- 10) PETRIK N G, ALEXANDROV A B, ORLANDO T M : Radiation-Induced Processes at Oxide Surface and Interfaces Relevant to Spent Nuclear Fuel Storage. Trans Am Nucl Soc 81 (1999) 101
- 11) 滝沢 真之：低温プラズマ駆動水素透過現象に関する研究 東京工業大学学位論文 (1998)
- 12) H. K. Perkins and T. Noda : Deuterium transport through 304 and 304L stainless steel at low driving pressure and 15 keV deuteron bombardment. J. Nucl. Mater. (1978) 71
- 13) F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K. J. Dietz and P. Wienhold : Hydrogen solubilisation into and permeation through wall materials. J. Nucl. Mater. 85/86 (1979)
- 14) 土手俊彦、大内幹夫、川瀬宏海：ダブルプローブ測定法の修正理論と電子温度の新決定法，理化学研究所報告 53 (1977) 62
- 15) 提手 信力：プラズマ基礎工学，内田老鶴園(1986)