
水素吸蔵性金属の水素吸収・透過に対する表面汚染 の影響に関する研究

A study on the effect of surface impurity on hydrogen absorption
and permeation of hydrogen absorptive metals

代表研究者	長岡技術科学大学工学部教授 Prof., Dept. of Mechanical Eng., Technol. Univ. of Nagaoka Masayoshi KANNO	菅野 昌 義
協同研究者	東京大学工学部教授 Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Michio YAMAWAKI	山 脇 道 夫
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Toshiaki YONEOKA	米 岡 俊 明
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Takashi NAMBA	難 波 隆 司

Effects of various surface states on hydrogen isotope permeation through several metals have been studied. The change in the surface impurity composition caused by not only ion implantation but also thermal anneal of specimen was determined by means of *in-situ* Auger electron spectroscopy (AES).

The rate of gas-driven permeation (GDP) of protium through vanadium was measured for various compositions of surface segregated sulfur on vanadium. The obtained GDP rate decreased to nearly one-tenth when the surface sulfur concentration increased from zero to a saturation value of about 38 at.%S on V. The surface segregation of sulfur, however, hardly affected the temperature dependence of hydrogen permeability of vanadium. A new atomistic model was developed to explain the kinetics of hydrogen dissociative adsorption on metal and the interfering interaction with that by the surface-segregated sulfur. The most dispersive arrangement of sulfur on surface appeared to best explain the observed tendency for hydrogen permeation rate to decrease with increase in surface sulfur concentration.

The rate of ion-driven permeation (IDP) of deuterium through Ni and 304 SS was also measured. D_2^+ ions were implanted into specimens with the energy of 3 keV at the specimen temperature of 773 K. The permeation rate was intimately correlated with the impurity composition on the upstream-side surface of specimen. In the case of Ni, sulfur was the main impurity element appearing on the surface. The deuterium permeation rate through Ni remarkably increased with increasing the sulfur concentration on surface. On the other hand, the surface of 304 SS was covered mainly with phosphorus, nitrogen, oxygen and silicon, of which oxygen showed the strongest effect on the IDP rate of deuterium; the permeation rate was larger when the surface was richer in oxygen.

It was concluded that not only sulfur on Ni but also oxygen on 304 SS have a role to inhibit the molecular recombination of deuterium on up-side surface, thereby enhancing the permeation rate of the implanted deuterium.

By applying a steady state permeation rate equation for the case of co-existence of molecular and ion species of a hydrogen isotope to the present experimental results, it has been shown to be able to evaluate the molecular recombination coefficient of hydrogen on Ni and V as a function

of surface sulfur concentration. This recombination coefficient was found to increase with decreasing the surface sulfur concentration for both metals, while its absolute value for Ni is extremely higher than that of V. The apparent activation energy of the molecular recombination coefficient of hydrogen on V was evaluated to be 0.97 eV irrespective whether sulfur existed on the surface or not.

Thus, this study has made an important contribution to understanding the behavior of hydrogen in metals, especially in relation to the plasma-wall interaction in nuclear fusion reactors.

1 研究目的

水素貯蔵合金用格納容器、高温ガス炉の熱交換器、核融合炉の第一壁やブランケットなどは常に水素ガスと接しており、高温の場合多くの金属が水素を吸収したり透過させたりして、本来の目的を阻害する。核融合炉第一壁の場合には水素ガスの外高エネルギーの水素イオンや中性粒子も材料と相互作用し、現象をより複雑なものにする。水素の金属中への吸収・溶解・透過・放出などの速度は、一部の貴金属を除いて金属試料表面の不純物層の存在に大きく影響されるが、定量的な理解はなされていない。

本研究の目的は、水素の吸収・透過の実験装置内に、試料表面を“その場”で清浄化するためのイオン銃、および試料表面状態を“その場”的に測定するためのオージェ電子分光器 (AES) などを持ち込むことにより、透過速度測定と表面状態の同定を同時に行ない、両者の相互関係を明らかにし、その上でこれらの現象を支配する機構を解明することにある。また、適切な透過モデルを提起するとともに、これらの実験結果から、従来極めてあいまいであり、データにばらつきの大きかった、水素の表面からの脱離特性、すなわち、水素再結合速度定数を評価することもめざしている。これらを通じ、水素と特に高温において金属が接触する場合の装置の設計や材料の選択、さらには水素の透過などを防止するための合金開発、あるいは特殊な金属の表面処理法の開発などに貢献できると考えられる。

本研究ではニオブ、バナジウムなどの水素吸蔵性金属およびそれらとの比較の意味も含めて実用金属であるニッケル、304 ステンレス鋼を対象と

した。しかし、紙面の都合上、次節で述べる新装置を用いた研究結果のみを総括することにする。すなわち、ガス透過 (GDP) に対しては V の結果を、イオン注入透過 (IDP) に対しては Ni, 304 SS の結果をそれぞれ示す。

2 研究経過および成果

2.1 装置の開発

本研究の特徴は、水素透過速度測定と“その場”的な試料表面洗浄および表面状態測定の結合を実現した点にある。透過測定では試料は真空隔壁としての役割を担うため、可動性を持たせることがむずかしく、したがって表面分析器との結合は容易ではない。本研究で開発した表面分析器付水素透過実験装置の主要部断面を Fig. 1 に示す。ほぼ中央部に位置する試料に対し垂直上部にオージェ電子分光器ユニットを配置した。このユニットはベローズを介して上下方向に移動することが出来る。上流側 (水素入射側) 試料表面は試料の法線方向より 50 度の角度に設置した 5 keV イオン銃からの Ar⁺ イオンによりスパッタクリーニング出来る。このイオン銃の場合、イオン化部に直接ガスを導入できるため、イオン照射時の試料付近のガス圧は、イオン化部の圧力より 2 けたほど小さくなる。水素同位体のイオン注入もこの銃を用いて行なうことが出来る。一方、下流側 (水素透過側) 表面の洗浄のために試料下方に 3 keV イオン銃を取り付けている。この銃を用いる際にはイオン化部とチャンバー内はほぼ同一圧力となる。試料加熱には試料ホルダーに巻いたモリブデンヒーターを用いる。

試料上流側はゲートバルブを介して 300 l/s のターボ分子ポンプで排気され、下流側の排気は

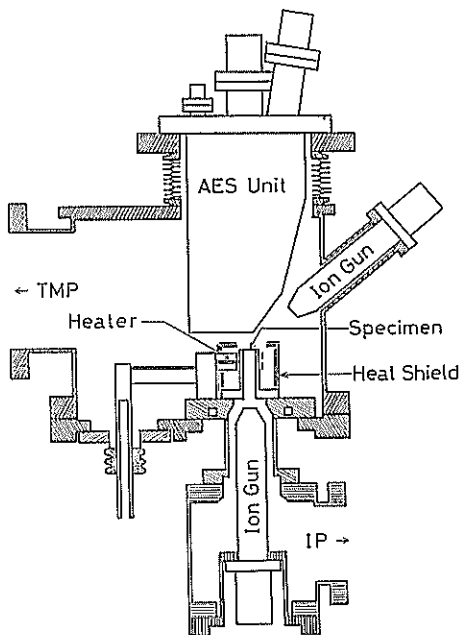


Fig. 1. A schematic layout of the permeation measuring apparatus incorporating an *in-situ* AES analyzer.

Zr-Al ゲッターポンプおよびノーブルポンプで行なっている。上流側の圧力測定はバラトロン (Max. 10 Torr), シュルツゲージ, BA ゲージなどで行なうが, 比較的高い圧力を導入する際には, バラトロンと連動させた自動圧力コントロールバルブを用いることが出来る。透過水素量の計測には BA ゲージ, あるいは四重極質量分析計を用いた。本装置はほとんど 304 L ステンレス鋼で構成されており, 大部分は 300~350°C までベーキング可能であるが, 通常は 100~150°C 程度のベーキングを行なっている。到達真空度は両側ともほぼ 1×10^{-7} Pa である。

2.2 実験方法

ここでは各試料に共通的な実験手法を述べる。AES 分析ではすべて 1 次電子の加速電圧 3 kV, ロックインアンプの変調電圧 $2 V_{p-p}$, 時定数 1 s で行ない, 0 から 1000 eV までを掃引した。表面の元素組成は, 得られた微分スペクトルの内, 主ピークのピーク対ピーク高さと同元素の感度係数とから求めた。この表面分析操作は透過実験の前

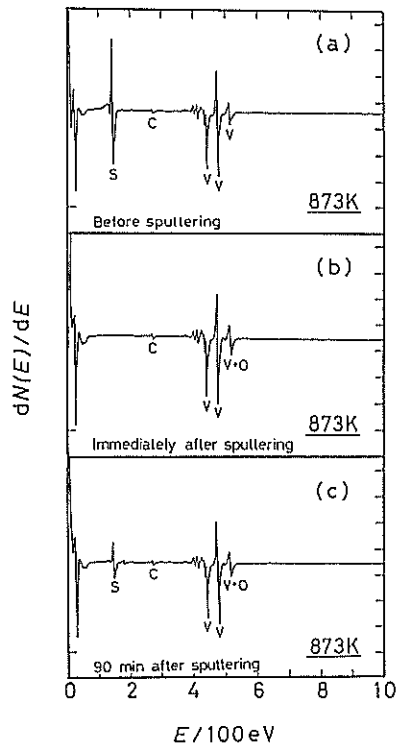


Fig. 2. Change of surface composition of vanadium at 873 K, as shown by Auger electron spectra. (a) At sulfur saturation. (b) Just after sputtering at 873 K. (c) 90 min after the sputtering at 873 K.

後に必ず行なった。アルゴンによる表面洗浄は上流イオン銃のイオン化部に 1.3×10^{-2} Pa のアルゴンを導入し, 加速電圧 3 kV で行なった。この時装置内の圧力は約 7.5×10^{-5} Pa 程度であった。バナジウム試料の場合には同時に下流側にも Ar を導入し, 上流側と同じ条件でスパッタした。いずれの銃からのビームも試料全面を均一に掃引するように制御されている。軽水素は Pd 膜により精製した後導入したが, 重水素はボンベから直接装置内に導いた。透過量測定用の電離真空計および質量分析計はコンダクタンス既知のオリフィスを通した水素同位体により適宜校正した。

適当な処理を施した試料は, 304 L 製試料ホルダーにスポット溶接し, リークのないことを確認した後, 装置に装着した。系の排気, ベーキングの後, それぞれの試料に対し所定の実験を行なっ

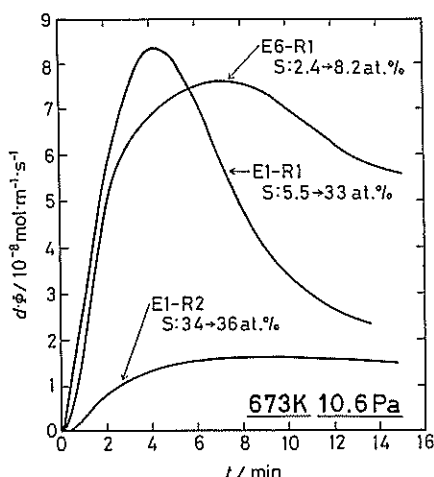


Fig. 3. Typical permeation curves of vanadium at 673 K after a stepwise H₂ introduction. The change of S concentration during each permeation run is indicated in the figure.

た。以下 V に対する GDP, Ni, 304 SS に対する IDP に分けて得られた結果を示す。

2.3 バナジウムのガス状水素透過

(a) 試料 試料は Wah Chang Corporation of Albany 製の純度 99.8% の棒材を圧延し、円形に切り抜いて用いた。円盤状試料は、硫酸 20% のメタノール溶液中で 2 度電解研磨を行なったが、その間に 1073 K において 30 分の真空焼鈍を施した。試料の厚さは 0.36 mm である。本試料の場合、試料内への不純物侵入を避けるため第 1 回の試料加熱の前に、室温で両側とも Ar スパッタ洗浄を行なった。

(b) 表面組成の変化 試料温度 873 K での Ar スパッタ洗浄および加熱による試料表面のオージェ電子スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。試料加熱に伴い表面に硫黄 (S) が偏析し、873~923 K に保持することによりほぼ V と S (38±2% S) だけが存在する表面となった (Fig. 2 (a))。この表面に対し Ar スパッタ洗浄を行なうと表面の硫黄は除去され不純物の非常に少ない面が得られた (Fig. 2 (b))。Fig. 2 (c) はスパッタ洗浄後 90 分間、873 K に保持した時点でのスペクトルであるが、再び S の表面偏析が進行していることを示して

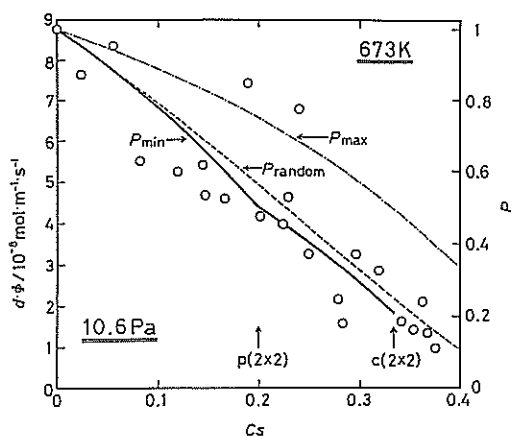


Fig. 4. Maximum hydrogen permeation rate vs. surface concentration of sulfur to show comparison between experiments and theoretical prediction.

いる。このように高温加熱とスパッタ洗浄の組合せにより、他の不純物の影響を小さく抑えつつ、硫黄濃度のみを変化させた表面が得られることが分かった。

(c) 硫黄表面濃度と水素透過挙動の関係 試料温度 673 K で上流側に 10.6 Pa の H₂ をステップ状に導入した後 15 分間の水素透過速度の時間変化を Fig. 3 に示した。縦軸は透過速度 ϕ を試料の厚さ d で規格化している。図には H₂ 導入直前から透過実験終了後への表面硫黄濃度変化を数字で示している。E1-R1 では 15 分の測定の中に S 濃度が 5.5 at.% から 33 at.% まで急激に増加しているが、この変化に対応して透過速度は約 4 分でピークに達した後急激に減少した。引き続いて行なった E1-R2 では S の増加は 34 から 36 at.% とわずかで、透過速度も相対的に小さくピーク後の減少も極めてわずかであった。このような一連の実験で得られた透過速度対表面硫黄濃度の関係を Fig. 4 にまとめた。横軸の S 濃度は水素導入直前の値であり、縦軸はピーク時の透過速度に対応している。ばらつきはあるものの S 濃度と水素透過速度の間には強い相関関係があり、表面の S 濃度がほぼ 0 から飽和値 (38±2%) まで変化することにより約 1 けたの透過速度の減少が認められた。図中の各線については後述する。

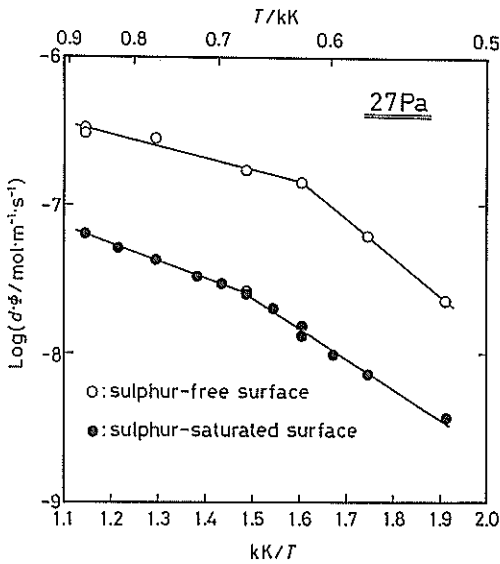


Fig. 5. Temperature dependence of hydrogen permeation rate of vanadium with and without sulfur on the surface.

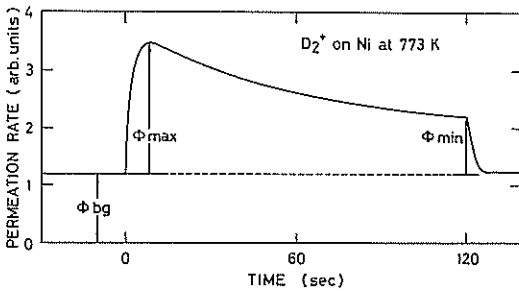


Fig. 6. A schematic drawing of a permeation spike due to ion implantation with its description.

(d) 表面の硫黄による水素透過速度の温度依存性の変化 硫黄の表面への偏析速度は実験の繰返しに伴い遅くなったが、これは内部の硫黄が枯渇したためである。Sの枯渇した試料においては透過実験の前後における表面S濃度はほとんど変化しなかった。このような状況で、表面にSのほとんど存在しない場合、Sが飽和した場合の2通りについて、水素圧27 Paでの透過速度の温度依存性を調べた。結果をFig. 5に示す。いずれの場合でも650 K付近にクニックを持つ傾向を示し、低温側で20~30 kJ/molだけ高い活性化エ

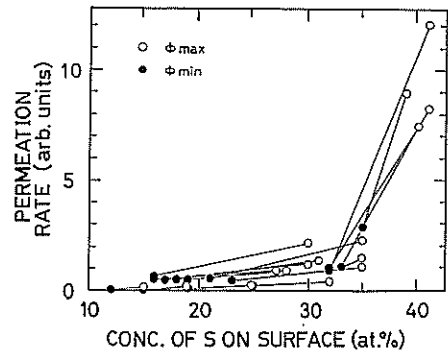


Fig. 7. Relation between the deuterium permeation rate and surface concentration of sulfur in the IDP experiment of Ni.

ネルギーが得られたが、Sの存在は見掛け上、絶対値を低下させるだけの効果であることが示唆された。

2.4 Ni, 304 SS のイオン注入重水素透過

イオンを注入した場合の水素透過挙動については、特に核融合炉プラズマ壁相互作用の観点から興味もたれている。後述するように、この場合、透過スパイク——イオン注入直後透過速度が上昇しいったんピークに達した後再び減少する挙動——がよく観察されるが、その機構についてはいまだ確定的な結論に達していない。ここではNiと304 SSを対象として3 keVの D_2^+ イオンを約 $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のフラックスで注入した場合の透過挙動を調べた。

2.4.1 NiにおけるIDP

(a) 試料および実験条件 純度99.45%の市販のフォイルを円盤状に切出して用いた。厚さは20 μmである。重水素イオン注入はすべて773 Kで2分間行ない、923 Kで焼鈍した。

(b) 重水素透過挙動と表面硫黄濃度の関係 Vと同様、Arスパック洗浄と焼鈍により、不純物としてはほぼSのみの表面が得られた。2分間の D_2^+ イオン入射によりS濃度は減少するがその後の焼鈍で再び増加した。このS偏析速度は焼鈍を0.5 Paの H_2 雰囲気で行なうことにより加速された。こうして D_2^+ イオン注入と焼鈍とにより0から40 at.%の範囲でSの表面濃度を制御した。典型的な透過スパイクをFig. 6に示す。時刻0で

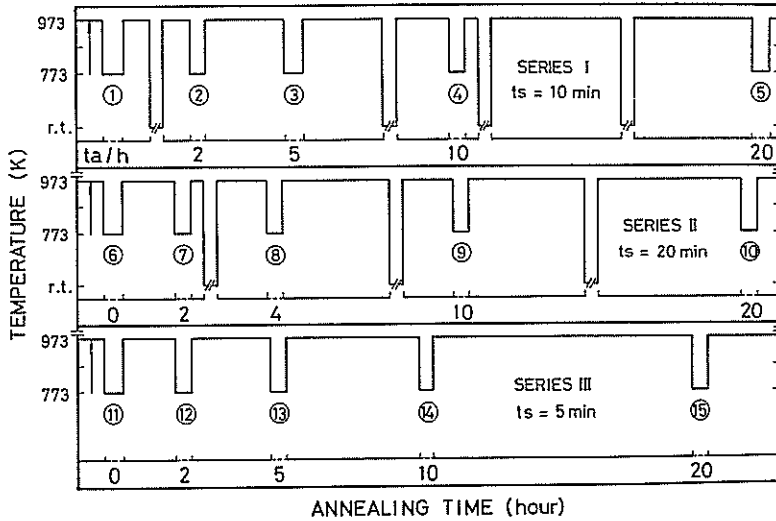


Fig. 8. History of specimen temperature in each series of IDP of 304 stainless steel. The sputter-cleaning with argon ions in each series was performed at the point indicated by an arrow. The duration of the sputter-cleaning is represented by t_s , and the total annealing time at 923 K by t_a . Each permeation measurement carried out at 773 K is shown by a circled number.

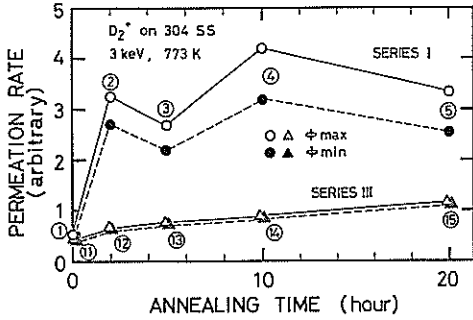


Fig. 9. Permeation rate, ϕ_{\max} (open) and ϕ_{\min} (solid), as a function of total annealing time (t_a), for SERIES I and III.

D_2^+ イオンを注入するが、この時点で既にガス成分からの透過 ϕ_{bg} が見られている。試料上流側の水素圧は 1×10^{-4} Pa である。この ϕ_{bg} の値は Richardson の式の外挿値のほぼ 1/10 程度であった。重水素イオンを注入すると透過速度はピーク値 ϕ_{\max} に達し 2 分後に ϕ_{\min} まで減少する。ここでイオン注入を停止すると透過速度はほぼ ϕ_{bg} まですみやかに低下した。種々の S 濃度を持つ表面に対し得られた結果を Fig. 7 に示した。この図では縦軸に ϕ_{\max} , ϕ_{\min} の値を、横軸にそれぞれに対応する表面 S 濃度をとっている。すなわ

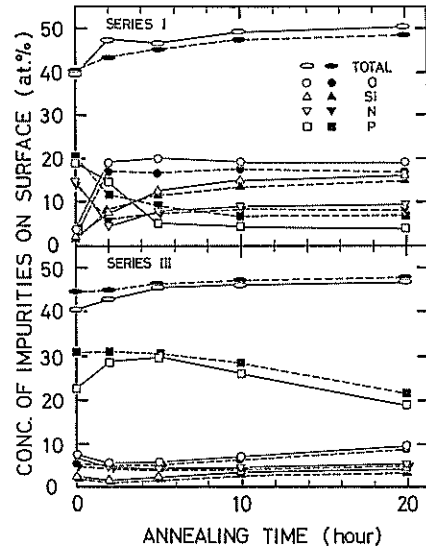


Fig. 10. Changes in the surface composition of the specimen at 773 K due to implantation and thermal anneal in the cases of SERIES I (top) and III (bottom). In the figure, open symbols denote the surface concentration of respective impurity elements prior to the implantation of deuterium ions, while solid symbols denote those at the end of implantation.

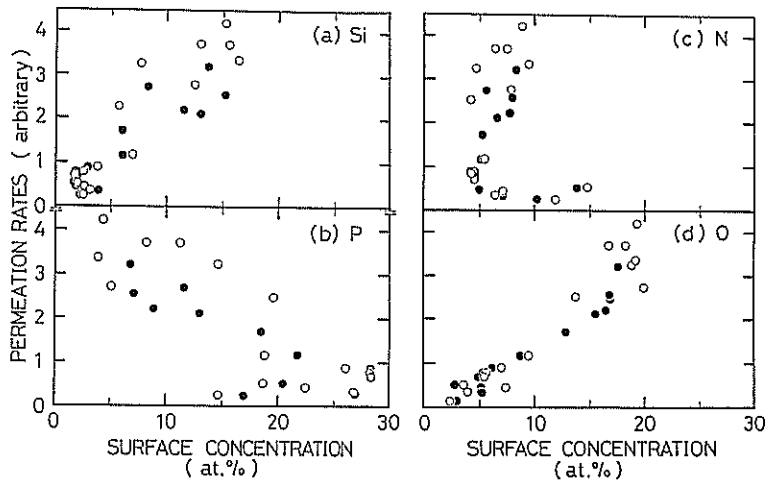


Fig. 11. Relationship of permeation rate to the surface concentration of impurity element (a) silicon, (b) phosphorus, (c) nitrogen and (d) oxygen.

ち、 ϕ_{\max} に対しては D_2^+ 注入前の S 表面濃度を、 ϕ_{\min} に対しては注入停止後の S 濃度を対応させている。実線で結ばれた二つの点は 1 回のイオン注入に伴う透過速度と S 濃度の変化を示している。S 濃度 30 at.% を境に高濃度側では S 濃度のわずかな変化により透過速度は大きく変化し、低濃度側ではその変化が緩やかである。いずれにせよ S 濃度増加にともない透過速度は上昇した。

2.4.2 304 SS における IDP

(a) 試料および実験操作 試料は市販のフォイル (厚み 50 μm) であり Ni と同様に作成した。Ar スパッタ条件をパラメータに 3 シリーズの実験を行なった。Fig. 8 に各シリーズごとの試料の履歴を温度を中心に示した。各シリーズの最初に Ar により上流側表面をスパッタ洗浄した (図中矢印) が、その時間は t_s として図の中に示されている。 D_2^+ イオン注入は 773 K で 2 分間行ない、丸内の数字でラン番号を示した。横軸の積算アニール時間 t_a は試料温度を 923 K に保持した累積時間を各シリーズごとに表したものであり、これが 20 時間を越えたところでそれぞれのシリーズを終了した。シリーズ I と II は t_a が各々 10 分、20 分である以外操作上に特に差はないが III では t_a が 5 分と短いこと、シリーズ内で試料温度を室温に降ろしていないことが前 2 シリーズと異なる

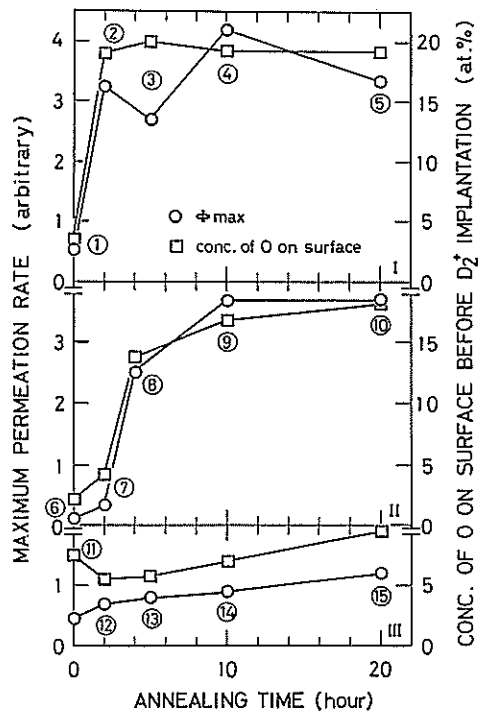


Fig. 12. Dependences of ϕ_{\max} (circles) and surface concentration of oxygen (rectangles) prior to the implantation by deuterium ions on t_a .

る。

(b) アニール時間と透過速度 シリーズ I, III における重水素透過速度のアニール時間による変化を Fig. 9 に示す。 ϕ_{\max} , ϕ_{\min} は Fig. 6 に示した定義の通りである。いずれも, Ar スパッタ直後の実験 (①および②) では透過速度は同程度に小さいが, アニールに伴う透過速度の変化は I, III で大きく異なっている。I では②で急に増加し④でほぼ飽和に達しているのに対し, III では急激な増加もなく明瞭なスパイクも認められなかった。

(c) 透過に対する表面組成の影響 Fig. 10 に表面分析結果をアニール時間に対して示した。Ar スパッタ直後 (アニール初期) には磷 (P), 窒素 (N) が多く, シリーズ I ではアニールに伴いこれらが酸素 (O) や珪素 (Si) に置換され, O は 20 at.% に達して飽和している。一方シリーズ III では, シリーズの間中 P が支配的な不純物であった。

Ni の場合と同様にして, 表面不純物量と透過速度との関係を図示したのが Fig. 11 であるがここでは主たる不純物である P, N, O, Si についてその相関を表わした。図から明らかなように N についてはなんら相関が認められない。これに対し, O に関しては直線的で強い正の相関が認められた。Si についても O ほどではないが相関がある。これはオージェ電子スペクトルで Si のピークが低エネルギー側にシフトし, SiO₂ ピークとして観測されたことと符合している。P については見掛け上負の相関が見られるが, これは O と P とが競合関係にあることを反映しているにすぎず, 相関はないと考えられる。以上より 304 SS の場合, 透過は表面の酸素の影響を最も強く受けているといえる。このことをさらに明確化するため, 三つのシリーズについて ϕ_{\max} と O 濃度の推移をアニール時間に対して Fig. 12 に示した。酸素量の変化と透過速度の変化とが, 極めて良く対応していることが一目瞭然である。

2.5 考 察

2.5.1 GDP, IDP における表面不純物の役割

上に見たように, V における GDP, Ni における IDP では硫黄が, 304 SS における IDP では酸

素が重要な役割を担っていることが示された。これらの不純物の働きを定性的にまとめてみよう。V の GDP では, S の存在によってガス状水素の透過速度は単調に減少した。これは, まず透過現象がもっぱら表面過程で律速されており, S は水素の表面での吸着・吸収速度や脱離速度を低下させる働きを持っていることを意味しているといえる。さらに表面 S 濃度がほぼ 0 at.% と 40 at.% の場合で, 温度依存性に顕著な変化の認められなかったことは, S の存在がこれら諸過程に対し見掛け上エネルギー的な変化をもたらしていないことを示している。すなわち, S は単純に水素の吸・脱着サイトを奪うとする考え方を可能にする。この考え方を基にしたモデルには後にふれる。

一方, IDP の場合は S や O の存在が逆に透過速度を増加させた。しかし, このことは先の V の結果と同一の観点から論ずることが出来る。Ni では S の存在する面において水素吸・脱着が阻害される。水素イオンは表面過程を経ずに容易に金属内部に叩き込まれるため, 飛程付近での D (重水素) 濃度は増加し透過速度も上昇する。一方, 注入に伴い上流側表面での S はスパッタにより除去され濃度が減少するが, これは表面での水素の再結合放出速度を増加させる方向に働く。したがっていったん増加した D のバルク中濃度は上流側表面での放出の促進により減少に転じ, 透過速度もそれに伴い減少するため, いわゆるスパイクが出現すると結論される。

ところで, イオン照射が欠陥生成を伴うことはよく知られている。この効果と表面不純物の効果のいずれが支配的かは, 304 SS の実験により明白である。一般に同程度の欠陥を導入した場合, その後の焼鈍条件が同じであれば同程度の欠陥の回復が期待される。304 SS のシリーズ I, III での欠陥生成量は最初の Ar スパッタ時間から見て III の方が少ない。したがって同じアニール時間に対しては III の方が欠陥の影響が小さいはずである。しかし, Fig. 9 に見られる通り III における透過挙動は Ar による照射の影響を長時間持続しており, 欠陥とは別の因子が透過を支配していること

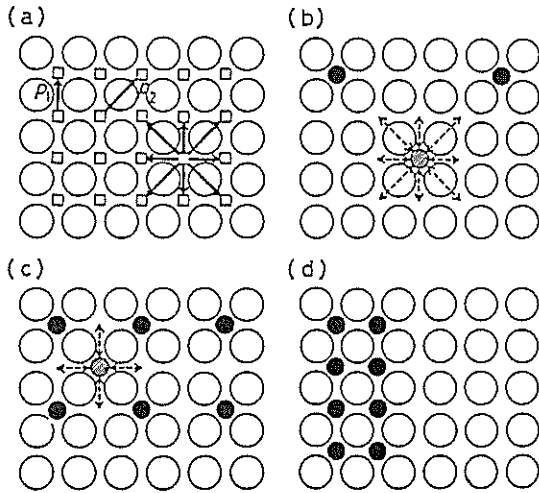


Fig. 13. A model of dissociative adsorption of hydrogen on (100) plane of vanadium and interference with it of surface segregated sulfur.

(a) Locations of hydrogen adsorption sites and two ways of dissociative hydrogen adsorption. (b, c) Adsorption site pairs interfered by a newly segregated sulfur on specimen surface to give P_{\min} , where the ranges of C_s for (b) and (c) are $0 \sim p(2 \times 2)S$ structure and $p(2 \times 2)S \sim c(2 \times 2)S$ structures, respectively. (d) The most localized arrangement of sulfur on surface to give P_{\max} .

○: vanadium atom, ●: sulfur atom, □: hydrogen adsorption site, ⊙: newly segregated sulfur atom, ←→: dissociative adsorbing atom pair, ←-→: dissociative adsorbing atom pair interfered by a newly segregated sulfur atom.

を如実に示している。Fig. 8 に示した通り、シリーズ I, III では注入実験①, ⑦の後試料を室温に保持しているが、これにより表面 O 濃度の急激な増加が認められている (Figs. 10, 12 参照)。これは H_2O などの吸着の結果であろう。Fig. 12 から明らかなように、焼鈍時間とは無関係に、不純物酸素の付着により透過挙動が著しく変化することが、表面不純物の重要性を端的に表わしている。以上、ガス、イオン両者の場合とも、特定の表面不純物が水素の吸・脱着を阻害する作用を持つとして、現象を統一的に解釈できた。

2.5.2 水素吸・脱着の確率論的モデル

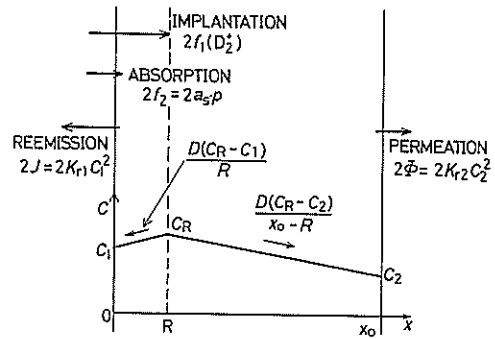


Fig. 14. A schematic description of the steady state permeation under the coexistence of ion and molecular hydrogen isotope fluxes.

V- H_2 系における S の役割をもう少し定量的に考えてみよう。V 表面で S は約 38 at.% で飽和する。文献によれば S は V 表面で $c(2 \times 2)$ なる構造を取って表面を安定化することが示唆されている。この時 S 濃度は約 33 at.% となるがこの値は我々の実験での飽和値に近い。そこで次のような仮定と考え方で表面における水素吸・脱着と S の存在とを対応づけることにする (Fig. 13 参照)。水素と硫黄は競合的に同一の吸着サイトを占有し、 H_2 の吸着および脱離は最近接および第 2 近接サイト間で生じ、その割合はサイト間距離に逆比例するとする。S は表面で構造を持ちつつ 0 at.% から濃度を増加させるが途中で $p(2 \times 2)$ 構造を経て最終的に $c(2 \times 2)$ で飽和すると考える。この時、表面での S の原子分率を C_s として、水素吸・脱着の確率 P_{\min} は次のように表示される。

$$P_{\min} = (1 - 3C_s) / (1 - C_s) \quad (0 \leq C_s \leq 0.2) \quad (1)$$

$$P_{\min} = 1/2 - 2(5C_s - 1) / (1 - C_s) \quad (0.2 \leq C_s \leq 0.33) \quad (2)$$

一方、Fig. 13 (d) に示したように S が表面で片寄って存在する仮想的な場合、水素吸・脱着の確率は最大となりこれを P_{\max} とすると

$$P_{\max} = (1 - 2C_s) / (1 - C_s) \quad (3)$$

また、ランダムに存在する場合

$$P_{\text{random}} = [(1 - 2C_s) / (1 - C_s)]^2 \quad (4)$$

と表せる。これらの三つのモデル曲線は既に Fig. 4 に実験結果と共に示してある。 P_{\min} が最も良く実験データを再現しており、上述のモデルがかな

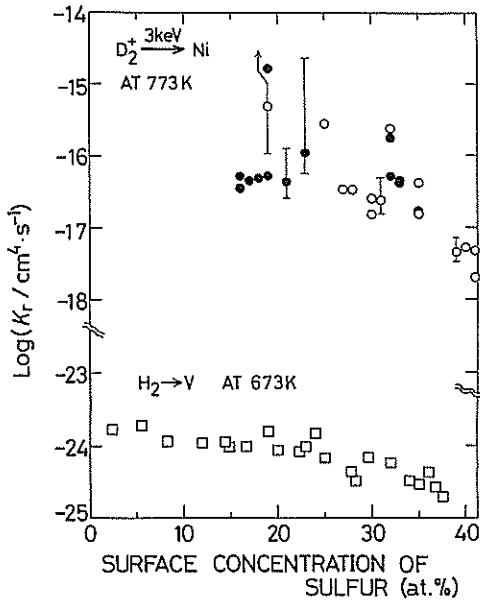


Fig. 15. Hydrogen recombination coefficient of Ni and V experimentally determined as a function of surface concentration of sulfur.

り有効であることが分かる。

2.5.3 イオン・ガス共存系での水素透過速度式と水素再結合定数

イオンおよびガス各々の水素透過速度式は従来より提唱されている。ここではこれらが共存する場合の定常透過速度を考える。Fig. 14 に模式図を示した。全体の粒子バランスから定常状態では次式が成立する。

$$f_1 + f_2 = J + \phi \quad (5)$$

ここに f_1 , f_2 は D_2^+ および D_2 (ないし H_2) の注入項, J は上流側表面での水素再結合放出速度, ϕ は透過速度である。境界条件としては次の3式を考えればよい (Fig. 14 参照)。

$$2f_1 = D(C_R - C_1)/R + D(C_R - C_2)/(X_0 - R) \quad (6)$$

$$2f_2 = 2a_s p = 2J - D(C_R - C_1)/R \quad (7)$$

$$2\phi = D(C_R - C_2)/(X_0 - R) \quad (8)$$

ここで p は残留水素分圧, a_s は水素吸着 (吸収) 速度定数, D は水素拡散係数, X_0 は試料厚さ, R はイオンの投影飛程である。水素濃度は C で表し添字 1, 2, R は各々上流, 下流側表面および飛程

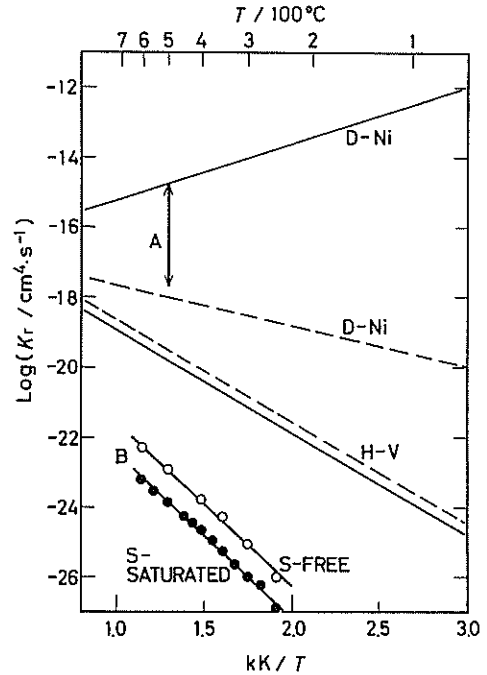


Fig. 16. Comparison of K_r , between models and experiments.

Experiments: A; Ni, B; Vanadium.

Models: solid lines; Pick and Sonnenberg, dashed lines; Baskes.

での値であることを示している。試料から真空へ向かう粒子束 J , ϕ は再結合定数を用いて次のように表せる。

$$J = K_{r1} C_1^2 \quad (X=0) \quad (9)$$

$$\phi = K_{r2} C_2^2 \quad (X=X_0) \quad (10)$$

ガスの場合の平衡関係から水素溶解度 K_s を用いて

$$a_s = K_s^2 K_{r1} \quad (11)$$

が成立する。(5)~(11) より ϕ を変数とする4次方程式が導ける。

この方程式を解くことにより K_r などをパラメータとして透過速度が表示できるがこれは解析的には解くことは出来ない。ここでは逆に ϕ をパラメータとして次のような再結合定数の評価式を提示するにとどめる。

$$K_{r1} = (f_1 - \phi) / [\{ (\phi / K_{r2})^{1/2} + 2 \times (X_0 \phi - R f_1) / D \}^2 - K_s^2 p] \quad (12)$$

(12) はガスのみ透過でしかも $K_{r1}=K_{r2}$ の時次のように簡単化される。

$$K_r = \Phi / [K_s^2/2 - 2X_0 \Phi K_s^2 P/2 - X_0^2 \Phi^2 / D^2]^{1/2} / D \quad (13)$$

V の場合上流、下流両表面は常に同一条件でスパッタ洗浄しているため (13) を用いて K_r を評価することが出来る。Ni では (12) を適用しなくてはならないため K_{r2} を事前に決定する必要がある。Ni の下流側は全く処理していないため熱的に安定な硫黄飽和面になっているとしてよからう。したがって上流表面の S の濃度が ~ 40 at.% の時第一次近似として $K_{r1}=K_{r2}$ と仮定できる。40 at.% の S 濃度の時のガス透過成分 ϕ_{bg} から (13) により K_{r2} を計算したところ 1.9×10^{-19} cm⁴s⁻¹ を得た。この値は不変とし、各 S 濃度に対する全透過速度より (12) から K_{r1} を決定した。V, Ni の K_r の S 濃度依存性を Fig. 15 に示す。いずれも S の増加により K_r は減少している。V の場合には Fig. 5 の結果を用いて K_r の温度依存性も決定した。その結果を Ni のデータも合せて Fig. 16 に示し、提唱されているモデル計算と比較した。Ni では二つのモデルの中間に位置し、V ではモデルの予想より数けたも小さい値となった。また、V においては S の有無によらず 0.97 eV の活性化エネルギーが得られた。これらの K_r の値を考えると、V の GDP, Ni の IDP においては、試料内の水素はほとんど濃度勾配をもたずほぼ一様に分布していると推定される。 K_r の値については従来、表面不純物濃度との関連において定量的に議論されたことはほとんどなく、本研究の画期的な成果の一つといえる。しかし、 K_r の絶対値や温度依存性など理論的検討は今後に残された課題である。

3 結論および今後の課題

本助成により、新たに装置を開発し、これを用いての本研究はたいへん大きい成果をもたらした。従来、定性的な議論に終始していた水素透過性と表面状態との関係を、特定の金属-不純物の組合せとはいえ、これほど明確に示した例は初めてといっても過言ではない。特に、試料内部に存在する微量不純物の表面偏析が水素の透過性を抑

制する働きをもつことを明らかにしたことは、水素と接する各種構造材の処理法に対する一つの新しい可能性を与えるものといえる。また、現在世界各地で研究が進められている水素イオンと材料表面との相互作用についても、それに対する不純物の影響を明らかにし得た。今後は、本装置の特徴を生かしつつ、他の不純物の影響をさらに明らかにして行くとともに、表面での水素放出過程のよりいっそうの解明を図る予定である。同時に本研究結果から得られた知見を元に、水素透過性を制御し得る材料開発をめざしたい。

発表論文

- 1) M. Yamawaki, T. Namba, T. Yoneoka, K. Shida and M. Kanno: Effect of Argon Ion Sputtering of Surface on Hydrogen Permeation through Vanadium, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 20, 405 (1983).
- 2) T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno: Effect of Argon Ion Sputtering of Surface on Hydrogen Permeation through Vanadium (II) Effect of Sputtering of Both Side Surfaces, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 20, 752 (1983).
- 3) M. Yamawaki, T. Namba, T. Kiyoshi and M. Kanno: Surface Effect on Hydrogen Permeation through Niobium, *J. Nucl. Mater.*, 122 & 123, 1573 (1984).
- 4) T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno: Surface Effects on Hydrogen Permeation through Fusion Reactor Materials—A New Model and Its Application to Vanadium Membrane—, *J. Fac. Eng., Univ. of Tokyo (B)*, 37, (3), 491 (1984).
- 5) T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno: Surface Effects on Hydrogen Transport in Fusion Reactor Materials, *I. Nucl. Mater.*, 128 & 129, 646 (1984).
- 6) 山脇道夫, 難波隆司: 第一壁における水素の透過挙動, 名古屋大学プラズマ研究所資料・技術報告, IPPJ-DT-115 (1984年10月) p. 48.
- 7) M. Yamawaki, T. Namba, T. Kiyoshi, T. Yoneoka and M. Kanno: Hydrogen Permeation of Vanadium and an *in-Situ* Surface Analysis, *J. Nucl. Mater.*, 133 & 134, 292 (1984).
- 8) 木吉 司, 難波隆司, 山脇道夫: 金属の水素透過を抑制するイオン表面偏析層の効果, 月刊「IONICS (アイオニクス)」, 11, 65 (1985).
- 9) M. Yamawaki, T. Kiyoshi, T. Namba and M. Kanno: Effect of Surface Segregated Sulphur upon Hydrogen Permeation of Vanadium, *Z. Phys., Chem. Neue Folge*, 147, 115 (1986).
- 10) T. Kiyoshi, T. Namba, K. Yamaguchi and M.

- Yamawaki: Effect of Surface Impurities and Argon Sputtering on Deuterium Permeation of Nickel, Second Int. Conference on Fusion Reactor Materials, Chicago, April 13-17 (1986), *J. Nucl. Mater.*, 141-143, 249 (1986).
- 11) M. Yamawaki, T. Namba, K. Yamaguchi and T. Kiyoshi: Surface Modification of First Wall Material due to Ion Implantation and Thermal Annealing and Its Effect on Hydrogen Permeation Behavior, Workshop on Surface Modification by Plasma-Surface Interactions, Princeton, May 1-2 (1986), *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res.* B23, 498 (1987).
- 12) M. Yamawaki, K. Yamaguchi, T. Kiyoshi and T. Namba: Surface Segregation of Impurities on 304 SS and Its Effect on Ion Driven Permeation of Deuterium, 7th Int. Conf. on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Princeton, May 5-9 (1986), *J. Nucl. Mater.* 145-147, 309 (1987).