

水素リサイクリングに関連した
素過程データ検討作業会報告

市川行和

(1982年2月19日受理)

IPPJ-DT-93

1982年3月



Proceedings of the Workshop on Elementary Process in Hydrogen Recycling

Yukikazu Itikawa

Research Information Center,
Institute of plasma Physics,
Nagoya University, Nagoya 464

Abstract

On September 7 and 8, 1981, a workshop was held at the Institute of Plasma Physics to review the state of the art of the study of elementary processes in hydrogen recycling in fusion reactors. The processes considered are reflection, adsorption, desorption, trapping, particle-induced emission, chemical sputtering, and diffusion in metals. The present report is the proceedings of the workshop and contains rather comprehensive reviews each on the processes considered. The workshop was held as part of the joint research program of data compilation at the Research Information Center, Institute of Plasma Physics.

Further communication about this report is to be sent to the Research Information Center, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya 464, Japan.

はじめに

プラズマ研究所核融合研究企画情報センターでは、プラズマ-壁相互作用に関連したデータの収集、評価の活動を行っている。その活動の一環として、1981年9月7、8日に「水素リサイクリング」における素過程について、研究の現状を概観し、データ収集の可能性を検討するための会合を開いた。本報告書は、その会合において報告、討議された内容を、広く関心のある研究者に知って頂くために作成されたものである。「水素リサイクリング」の現象は、非常に多くの素過程が、複雑にからみあっており、その解明には、異なる種々の分野の知識が必要になる。企画情報センターでは、この種の検討会を今後も開くと共に、可能な限り、関連する素過程について、データの収集等を行っていくことを計画している。関連する研究を行っている研究者の協力をお願いしたい。

なお、関連する話題についての研究会が、プラズマ研究所において、最近いくつか開かれており、それぞれ報告書が出版されている^{*}。本報告書を作成するにあたっては、それらとの重複をなるべく避けるように配慮した。従って、それらの報告書も合わせて利用して頂きたい。

プラズマ研究所核融合研究企画情報センター

市川行和

* 「国体中での水素同位体の挙動—ブリスタリングとの関連—

核融合研究別冊 46 No.12 (1981)

「周回プラズマにおける素過程」

核融合研究別冊 46 No.13 (1981)

目 次

1. 水素リサイクリングに関する素過程 市川 行和
2. 水素同位体の固体表面における反射 森田 健治
3. 金属表面上での水素のふるまい 村田 好正
4. ディソープション過程と水素リサイクリング 小間 篤
5. 化学スパッタリング
(固体表面での水素粒子の化学反応) 西堂 兼博
山田 禮司
6. トラッピングおよびリエミッション 田辺 哲朗
7. 核融合炉材料の水素透過と表面効果 難波 隆司
山脇 道夫
菅野 昌義
8. 水素の拡散 紀 隆雄

水素リサイクリングに関する素過程

プラズマ 応用物理センター

市川 行和

水素(以下全て同位体を含む)のリサイクリングの問題はプラズマ-壁相互作用における重要なテーマの一つである。そのメカニズムはかなり複雑であるが、大ざっぱに分けて、次のような素過程からなると考えられる。

まず、水素(中性およびイオン)が壁に当たると、その一部は反射されてプラズマの方へ戻る。ただし、その際に中性水素原子として戻るもののほかに、一部は H^+ および H^- となって反射されるものがある。次に反射されないものは、全て壁の表面にくっつく(吸着)か、内部に埋め込まれる(trapping)。表面にくっついた水素は、そのままではおかれる(脱着)し、またプラズマ側からやってくる粒子(光子、電子、イオン)によって脱離する。また、表面層内に埋め込まれたHは層内を拡散し、一部は奥(bulk)の方へ行ってしまいが、一部は表面へ出てきて、上記の機構で脱着する。また、イオンや電子(?)が高いエネルギーで飛びこんでくると、それによって強制的に外へ放出される(particle-induced re-emission)。さらに、水素が壁から放出される機構として、他の粒子との化学反応の結果、起るものもある。(chemical sputteringなど)

これらの素過程について、どのような物理量を、何をパラメタとして知りたいかを、下記にまとめて示し、最後に共通の問題点をあげておく。

(1) 反 射

物理量: 反射係数

反射された粒子の

}	角分布
	エネルギー分布
	成分(正、負イオン、中性粒子の割合)

パラメタ: 入射エネルギー

入射角

H^+ と H^- の割合があるか

(2) 吸着

物理量: 吸着係数
パラメタ: 入射エネルギー
表面温度

(3) 脱着 (thermal re-emission)

物理量: re-emission rate
recombination rate (分子で放出される場合)
エネルギー分布
成分 (原子, 分子, イオンの割合)
パラメタ: 表面温度

(4) trapping

物理量: trapping coefficient (efficiency)
深さ分布
パラメタ: 入射エネルギー
入射角
表面温度

(5) particle-induced re-emission (desorption)

物理量: re-emission rate (desorption cross section)
放出された粒子の { エネルギー分布
角分布
成分
パラメタ: 入射エネルギー
入射角
表面温度
入射粒子の種類による違い

(6) 拡散

物理量: 拡散係数
(trapping / detrapping frequency)
パラメタ: 温度
radiation damage の程度

共通の問題点

- (a) 関与する粒子が トリチウム(T)の場合には 特別なことが起るか
- (b) surface conditionによる違い
 - surface structure (roughness)
 - adsorpted particlesの有無 } による差異
(C, O, ……)
- (c) 化学反応が影響することがあるか
 - 表面での reaction → chemical sputtering
 - reactive trapping

参考文献 (主なもの)

- (1) G.M. McCracken and P.E. Stott: Nucl. Fusion 19 889 (1979)
"Plasma-surface interactions in tokamaks"
- (2) K.J. Dietz et al: in "Atomic and Molecular Processes in Controlled Thermonuclear Fusion" (ed. McDowell & Ferendeci, Plenum, 1980). Chapt.5
"Wall Processes and impurity production due to hydrogen species"
- (3) H.C. Howe : J. Nucl. Mat. 93/94 17 (1980)
"Hydrogen recycle modeling and measurements in tokamaks"

水素同位体の固体表面における反射

名古屋大学 工学部 森田 健治

1. はじめに

水素同位体イオンの固体表面による反射（電子反射係数、エネルギー反射係数など）について、これまで得られているデータの概要を紹介する。このデータは核融合炉装置において、プラズマ中の放射中性粒子（H, D, T）が壁上壁材により反射され、エネルギーを持ってプラズマ内に再流入する問題と結びついている^(1,2)。具体的には炉設計において粒子平衡およびエネルギー平衡を評価するに際し、該々の材料に対するこれらの粒子の反射係数のデータが必要である。従って反射係数を理論的に算出することも重要なことである。ここで扱う入射粒子および反射粒子のエネルギーは数 eV から数 keV である。

2. 反射係数

核融合炉設計において必要となる水素同位体の反射係数とは、粒子反射係数 R_N 、およびエネルギー反射係数 R_E の 2 つである。これらの量は、ある反射方向における反射粒子のエネルギー・スペクトル（二重微分反射係数）を積分して得られる³⁾。粒子が固体表面を入射エネルギー E_0 、入射角 ϕ_{in} で衝突し、入射方向から測った散乱角 β 、粒子の入射方向に垂直なこの固体表面に平行な方向から測った方位角 ψ に反射される粒子のエネルギー・スペクトルを $n(E_0, \phi_{in}, E, \beta, \psi)$ とすると、粒子反射係数 R_N は

$$R_N(E_0, \phi_{in}) = \int_0^{E_0} dE \int_0^\pi \int_0^{\pi/2} n(E_0, \phi_{in}, E, \beta, \psi) 2 \sin \psi d\psi d\beta \quad (1)$$

で与えられる。式(1)の右辺は、入射粒子強度について規格化した微分反射係数である。又エネルギー反射係数は

$$R_E(E_0, \phi_{in}) = 1/E_0 \int_0^{E_0} dE \int_0^\pi \int_0^{\pi/2} E n(E_0, \phi_{in}, E, \beta, \psi) 2 \sin \psi d\psi d\beta \quad (2)$$

で表わされる。これらの反射係数は、実験的にも理論的にも数多く調べられていて、下記の換算エネルギー ϵ の関数として表わされている。

$$\epsilon = \frac{F_0 a}{e^2} \frac{M_2}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)} \quad (3)$$

ここで e は電子の電荷、 a はトーマス・フェルミの遮蔽距離、 M_1, Z_1, Z_2, M_2 はそれぞれ入射粒子および標的原子の原子番号および質量である。

3. 測定手段

粒子反射係数およびエネルギー反射係数は、核子の反射方向 (β, γ) におけるエネルギー・スペクトル (微分反射係数) を測定して、式 (1), (2) から求めらるべきである。この方法は反射粒子の荷電状態に関する情報をも得らる。反面、この取り扱う粒子のエネルギー範囲は、反射粒子の大部分は中性粒子であるため、中性粒子のエネルギー分析を行わなければならない。このための実験装置は大きかりなり、さらには核子の反射方向 (β, γ) について、エネルギー・スペクトルを測定の長時間を要する。

他方、このエネルギー領域の軽元素粒子衝撃により発生する粒子の大部分は反射粒子で、スロット・スリット・検出器の厚さや不純物厚さ等は小さい。この事実より下記のような、種別特定の粒子反射係数やエネルギー反射係数を直接測定する方法が開発されてくる。

- Calorimeter 法^{(1)~(7)} → エネルギー反射係数
- Proportional counter 法^{(2), (8), (9)} → 粒子反射係数, エネルギー反射係数
- Trapping yield の決定と利用する方法⁽¹⁰⁾ → 粒子反射係数

4. 実験データ

軽元素核子の反射は 1963 年より実験的に調べられてきた。170 MeV 程度のエネルギー領域での実験結果の大部分は、反射角 β のエネルギー・スペクトルに関するものである⁽¹⁾。中性粒子のエネルギー分析を行い、各反射係数の実験データを得られたのは、この問題の種別/割合研究に対する関連性の認められたからである^{(2), (11), (12)}。又、これらで測定された実験データの大部分は種別測定法によるもので、またインテグレーションに対して角度 $(\phi_{in} = 90^\circ)$ に制限した場合には⁽¹⁾である。種別入射に対する実験データはきわめて少ない⁽¹³⁾。

4-1 粒子反射係数

核子の種別 H^+ , D^+ , T^+ , He^+ に衝撃した場合の粒子反射係数 R_N のデータは標準エネルギー E の関数としてまとめられた図 1 に示す⁽¹⁴⁾。図 1 から R_N の値は E の増加と共に急激に減少していき、 $E < 0.1$ MeV 以下の領域ではデータがほとんど見られないことがわかる。(cf. $8 \text{ keV } H^+ \rightarrow H^+$ の場合 $E = 0.744$, $8 \text{ keV } H^+ \rightarrow Fe$ の場合 $E = 1.95$, $8 \text{ keV } H^+ \rightarrow C$ の場合 $E = 14.3$ である)。

図 1 の粒子反射係数 R_N は入射粒子の物質阻止断面積に使用した反射係数 R_N^* の scaling factor として、図 2 に示すように反射係数 R_N^* は一つの曲線に集められた⁽¹⁵⁾。

4-2 エネルギー反射係数

エネルギー反射係数のデータは図 2 に示した⁽¹⁵⁾。図 2 では入射粒子の物質阻止断面積に使用したエネルギー反射係数 RE の E の関数としてプロットしてある。このことから RE の値は R_N^* と同様の一つの曲線で scaling されることとわかる。

4-3 反射粒子の荷電状態

水素同位体の反射粒子は正イオン (H^+), 中性粒子 (H) および負イオン (H^-) の状態を取る。Pike $\forall H^+ \rightarrow A_n$ の場合について微分測定法による実験結果の一例を図に示す¹⁾。この図から 8 keV 以下のエネルギーでは反射粒子の約 60% が中性粒子であることを示している。正イオン割合はこのエネルギー範囲では、エネルギーの増大とともに顕著的に増加して行く。又、負イオンの割合はエネルギーが増大するにつれて急激に減少している。これに似たような傾向は、種の異なる汚染により影響を受けることも報告されている。

5. 反射過程の理論的取り扱い

高速正イオンが固体表面により反射される過程は入射イオンと個々の種別原子との二相衝突の連続として取り扱われる。種別正イオンの反射係数は、その過程と解析的に計算する方法と数値的方法とを用いて計算により直接種別計算方法により求められた。その方法は下記の通り分類される。

- 1) 輸送理論による方法¹⁾
- 2) 単一衝突模型による方法²⁾
- 3) 計算機によるモンテカルロによる方法³⁾

これらの理論的取り扱いにより計算した反射係数の結果は、一般的な適用可能なエネルギー範囲において、種別反射係数の実験結果とよく説明している。単一衝突模型に基づく取り扱いでは、粒子反射係数 R_n は E_n の大さく種別に対して $(1/A(E_n) R_n(E))$ に比例することを示している。ここで $R_n(E)$ は種別に依存しない、 E に対して単調減少の関数であり、 $A(E)$ は物質阻止断面積と $A(E)$ による E の関数である。この結果は図 2 の実験データと種別に依存するパラメータは物質阻止断面積の結果により示していることを示唆している。図 2 の実験データを阻止断面積の関数を用いて計算した R_n の E に対して $1/A$ の曲線に scaling を与えることはこの事実に基づいている。

従って、単一衝突模型による反射粒子のエネルギー・スペクトル (= 種別反射係数) の計算結果は、必ずしも実験結果と一致しない。多組成材料を含む種別多層材料において種別入射角に依存する反射係数を理論的に求めるためには、多層反射係数をよく説明し、かつ取り扱える理論的方法と同様であることが必要である。

6. 合金、化合物に対する反射係数

物質阻止断面積の係数を用いて種別反射係数 $A(Z_n)R_n$, $A(Z_n)R_E$ の、それぞれ $R_n(E)$, $R_E(E)$ の scaling における結果から、二元合金や二元化合物 (原子番号 Z_a, Z_b , 組成 a, b) に対する反射係数は、単一衝突模型に基づく式で表わされる。

$$R_n(E_0, aZ_a + bZ_b) = (\ln_N(E_0, \theta_{1n}) + b \ln_N(E_0, \theta_{2n})) / (aA(Z_a) + bA(Z_b))$$

$$R_E(E_0, aZ_a + bZ_b) = (a c_E(E_0, \theta_{1n}) + b c_E(E_0, \theta_{2n})) / (aA(Z_a) + bA(Z_b))$$

ここで E_0, E_b は種別原子 a, b に対する速度エネルギーである。これらの式において物質阻止断面積は、ラングミュアの法則に従い、経験的に得られた平均値に基づいて仮定した。

7. 予題

これまでに得られた中性粒子入射の反射データを現状と検討した。図1からわかる様に $<D_i / \text{面積}>$ の実験データはほとんどない。斜入射の実験データと3次の2次。これらのデータは現在とモニタカレントレジレーションを用いて補うことが試みられている。

これらの実験データの大部分は入射粒子と(2イオンを用いた)との衝突によるものである。実験は中性粒子発生器の中心に中性粒子がある。1keV以上の入射粒子の飛行方向と走査距離は荷電変換の平均方向角に比べて充分長いので、イオン入射におけるデータは中性粒子入射におけるデータと相違がないと見られる。しかし1keV以下では問題があるといわれる。²²⁾

現状状態に於ける反射係数のデータは、従来の微分反射係数測定法を用いて得られる。しかし、系統的な実験データが少ない。又、図1表面における荷電変換の過程は種々の長期間の平均に取捨であり、現状ではほとんど説明がつかないと考えられる。

文献

- 1) R. Behrisch, "Fusion-first wall problem," in "Critical Materials Problems in Energy Production" (ed. C. Stein), Academic Press, New York (1976).
- 2) C. M. McCracken, in "Plasma Wall Interaction," Pergamon Press, New York (1977), p. 339.
- 3) 最近 Review, E. S. Mashkova, Radiat. Eff. 56, 1 (1981).
- 4) E. S. Mashkova and V. A. Molchanov, Radiat. Eff. 16, 143 (1972).
- 5) H. H. Andersen, Radiat. Eff. 2, 51 (1970).
- 6) H. H. Andersen, Radiat. Eff. 7, 179 (1971).
- 7) H. H. Andersen, T. Lenskjaer, G. Sidenius and H. Sorensen, J. Appl. Phys. 47, 13 (1971).
- 8) G. Sidenius, Phys. Lett. 49, 409 (1974).
- 9) G. Sidenius and T. Lenskjaer, Nucl. Instr. Meth. 122, 673 (1976).
- 10) J. Bohdansky, J. Roth, M. I. Sisha and W. Ottenberger, J. Nucl. Mater. 53, 115 (1976).
- 11) H. Sorensen, Appl. Phys. 2, 321 (1976).
- 12) J. Scheu, H. Sorensen and U. Littmark, J. Nucl. Mater. 76 and 77, 359 (1978).
- 13) B. Hildebrandt and R. Manns, Phys. Status Solidi A38, K115 (1976).
- 14) H. Verbeek, J. Appl. Phys. 46, 2981 (1975).
- 15) R. S. Bhattacharya, W. Eckstein and H. Verbeek, J. Nucl. Mater. 72, 420 (1979).
- 16) W. Eckstein and H. Verbeek, "Data on Light Ion Reflection" IPP 9/32 August 1979, Max-Planck-Institut für Plasma-Physik, Garching bei München.
- 17) T. Tabata, R. Ito, K. Morita and Y. Itikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20, 1929 (1981).
- 18) R. Weissmann and P. Sigmund, Radiat. Eff. 12, 7 (1973).
- 19) J. Bottiger and K. B. Winterbon, Radiat. Eff. 20, 65 (1973).
- 20) K. B. Winterbon, P. Sigmund and J. B. Sanders, Mat. Fys. Medd. Dan. Selsk. 27, No.14 (1970).
- 21) J. Vukanic and P. Sigmund, Appl. Phys. 11, 265 (1976).
- 22) G. M. McCracken, Rep. Prog. Phys. 38, 241 (1975). G. M. McCracken and M. J. Freeman, J. Phys. B2, 661 (1969).
- 23) T. Ishitani, R. Shimizu and K. Murata, Jpn. J. Appl. Phys. 11, 125 (1972).
- 24) M. T. Robinson, J. M. Torrrens, Phys. Rev. B29, 5008 (1974).
- 25) O. S. Oen and M. T. Robinson, Nucl. Instr. Meth. 132, 647 (1976).

- 26) J. E. Robinson, K. K. Kwok and D. A. Thompson, Nucl. Instr. Meth. 132, 667 (1976).
 27) P. J. Schneider, W. Eckstein and H. Verbeek, "9th Intern. Conf. on Atomic Collisions in Solids" (Lyon, 1981).

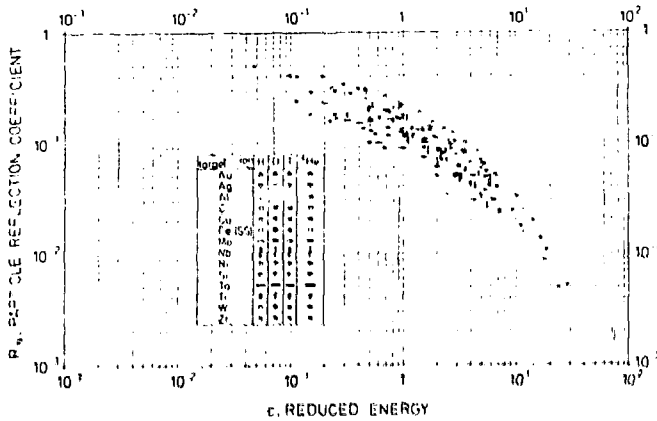


図1 種々の固体表面における H^+ , D^+ および He^+ の粒子反射係数
 (W. Eckstein ほか, Ref. 16)

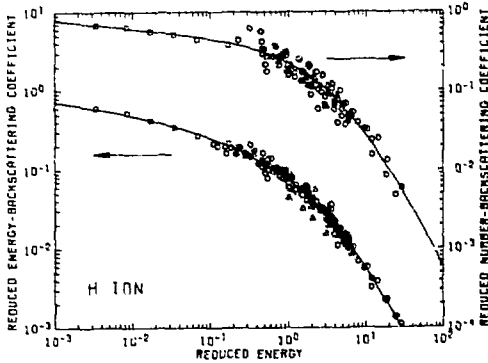


図2 H^+ に対する散乱粒子反射係数および散乱
 粒子数・反射係数のエネルギー依存性
 (T. Fabrizio ほか, Ref. 17)

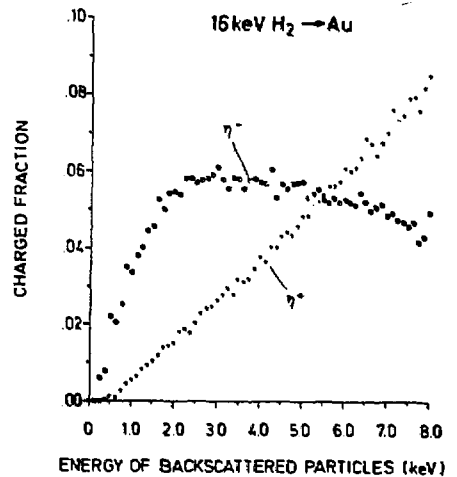


図3 8 keV H^+ と Au 標的の入射粒子の場合の
 反射粒子のエネルギー依存性
 (W. Eckstein ほか, Ref. 16)

水素は最も基礎的な元素であるにもかかわらず、オージェ電子分光法により、検出は原理上不可能なところ、低エネルギーLEEDでは散乱能が弱く、検出が非常に困難なところがあるため、従来知られていたよりも多くの事実が明らかになり、この研究の主題は「水素のふるまい」の内容を一つ取り上げる。

1. 附着

1.1. 附着確率 (sticking probability)

W(100) 上の水素吸着では、同じに示すように、洗浄表面の乱れが吸着まで、面方位に附着確率が減少する。¹⁾ すなわち、洗浄表面での附着確率 S_0 (initial sticking probability) は

$$S_0 = 0.51 \pm 0.03$$

である。 S_0 のアイソトープ効果は

$$S_0(D_2/W(100)) = 0.57 \pm 0.03$$

より、 $\frac{S_0(D_2)}{S_0(H_2)} = 1.12 \pm 0.12$

となり、あるところからいえることは、¹⁾

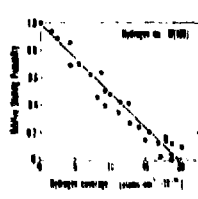


図1
W(100) 上の
附着確率の
水素吸着の
面方位性

1.2. surface condition の違い

白金は W(100) 上の表面の洗浄表面は、LEED パターンの (5x20) と「非常に規則的な」単原子を保持する表面と、(1x1) のパターンの同じで決える規則性を持つ表面である。²⁾ 前者は安定な状態に後者は加熱すると非可逆的に 125°C で (5x20) パターンになる率安定な表面である。

(5x20) 表面には水素は殆ど吸着しないが、(1x1) 表面には水素はよく吸着し、少くとも (5x20) 表面に比べて 10^2 以上の附着確率である。

1.3. 温度と吸着量

昇温脱離スペクトル (thermal desorption spectrum) は W(110), (111), (100) 上の水素吸着は、図2に示すように、大きく異なる。これは温度と吸着量との関係が表面により大きく異なることを示している。³⁾ また 100K 以下の H₂ 分子は非解離性で、物理吸着のみである。すなわち、低温領域 (これは原子状の解離吸着) である。

図2のスペクトルのピークは、脱離エネルギー (desorption energy) が異なるが、アイソトープ効果は「水素と重水素」である。

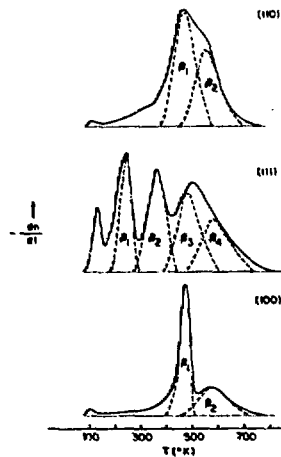


図2
W(110),
(111),
(100) 上の
水素吸着の
脱離スペクトル

1.4. アイソトープ効果が大きい。

電子衝撃脱離 (electron-stimulated desorption, ESD) には $W(100)$ 上の水素吸着による 100 eV の電子衝撃による H^+ と D^+ 脱離 (2 eV 以下) の電流検出できると、図3に示すように、イオン電流と脱離率の関係が得られる。

の最大値である最大 ESD 脱離量 $Q^+(H^+)$ は脱離量

$$3.4 \times 10^{14} \text{ 原子/cm}^2 \text{ である。}$$

$$Q^+(H^+) \approx 1.8 \times 10^{23} \text{ cm}^2/\text{electron}$$

であるが、 $Q^+(H^+)$ と $Q^+(D^+)$ の比は

$$\frac{Q^+(H^+)}{Q^+(D^+)} \approx 100$$

と非常に大きい isotope effect を示す。

1.5. 化学反応の機構がどうなるか？

Pt(111) 面は少し傾斜して切れた表面、すなわち stepped surface、(111) 面から若干と下の階級状をした表面、すなわち、 D_2 吸着による表面の H_2 の分子数が増える、HD が生成して来る。これは、Pt(111) の flat surface には H_2 と D_2 は結合しない。

$W(100)$ 上の水素吸着の場合、 100 K 以上の温度領域の化学吸着状態では、水素は解離して原子状に、 $\langle 100 \rangle$ 方向に、 W の原子と結合した bridge site に吸着しているが、 CO と共吸着の場合には H_2 は非解離吸着で、 H_2 と結合している。

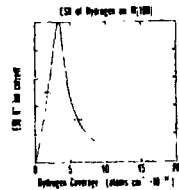


図3 $W(100)$ 上の水素吸着の ESD の脱離量依存性

2. 表面拡散

2.1. 拡散係数

$W(110)$ 上の水素吸着で、境界放射線顕微鏡 (field emission microscope, FEM) での current fluctuation より、水素の表面での拡散係数 D が得られる。脱離率 $\approx 60\%$ のときの D の温度依存性 ($1/T$) は図4に示す。

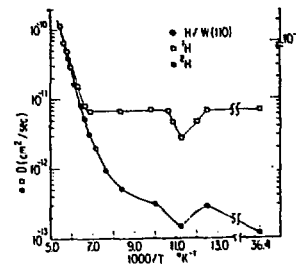


図4 $W(110)$ 上の 1H , 2H の表面拡散-拡散係数の温度 ($1/T$) 依存性

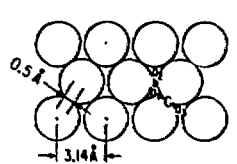


図5 $W(100)$ 面の原子配列

H の場合、 $200 \geq T \geq 143\text{ K}$ の温度領域では activated diffusion で、活性化エネルギー $E_{d:H} = 4.80 \pm 0.3 \text{ kcal/mole}$ (0.21 eV)

である。 $140 \geq T \geq 28\text{ K}$ では、 D は一定で、 H は tunneling による表面拡散、tunneling の barrier の高さは 0.47 Å である。従って $W(110)$ 面での図5の $a_1 \rightarrow c \rightarrow a_2$ の拡散が本来的に起こると、 $a_1 \rightarrow b \rightarrow a_2$ は自由で動けるといえる。

2.2. プロット-効果⁶⁾

図4からわかるように、重水素²Hの拡散の活性化エネルギーは¹Hと殆ど同一で、

$$E_{diff} (^2H) = 4.85 \pm 0.15 \text{ kcal/mole}$$

である。(4), tunneling 領域では

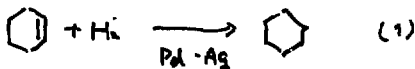
$$D (^2H) \sim (1/57) D (^1H)$$

と非常に大きな isotope effect を示す。

3. 表面関与した拡散⁷⁾

図6に示すように、Pd-Ag合金にAuを蒸着すると、H₂の整流作用と呼吸水素の現象を観測できる。

CyclohexeneはPd-Ag合金に吸着し、



のように cyclohexene に還元される。Auは合金の表面に吸着作用は全くない。図6のPd-Ag合金に水素を吸収した容器に(Pd-Ag側)にH₂を注入、Au側は

Cyclohexene を注入すると、(1)の反応は進行する。反応の活性化エネルギーは5 kcal/mole である。これはH₂がPd-Ag合金表面に解離吸着し、

H原子としてPd-Ag、Au中に拡散し、Au上の吸着HとCyclohexeneが反応して生成する。これはPd-Ag側からAu側へ水素が拡散するから、Au側からPd-Ag側へは拡散しない。

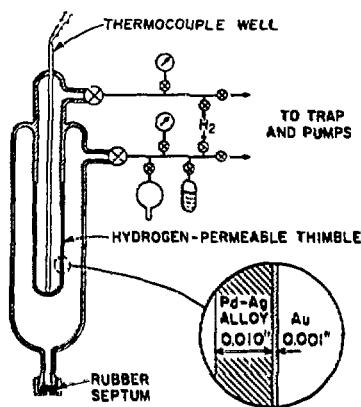


図6

大変簡単に記述している(また、仔細な方法は原論文を参照していただきたい)。また表面に反応する方向は、一般的に注入側を基準として示す。

川路神治氏 表面の物理 (丸善, オックスフォード物理学シリーズ 11, 1977)

[文献]

- 1) T. E. Madey : Surf. Sci. 36 (1973) 281.
- 2) C. R. Helms, H. P. Bonzel and S. Helmen : J. Chem. Phys. 65 (1976) 1973.
- 3) P. W. Tamm and L. D. Schmidt : J. Chem. Phys. 54 (1971) 4775.
- 4) S. L. Bernasek and G. A. Somorjai : J. Chem. Phys. 62 (1975) 3149.
- 5) T. V. Vorburger, D. R. Sandstrom and B. J. Wacławski : Surf. Sci. 60 (1976) 211.
- 6) R. DiFoggio and R. Gomer : Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1258
- 7) B. J. Wood and H. Wise : J. Catalysis 5 (1966) 935.

1. はじめに

ディソージョン(脱離)とは、固体表面に吸着した不純物原子が、熱材料線、粒子線照射等の刺激により、固体表面から離れ、真空中に飛び出す現象を言う。この現象が、核融合炉第一壁-プラズマ相互作用に及ぼす影響は、大きく分けて2つある。その第一は、第一壁表面に吸着したO, CO, H₂O, CH₄ 等が、プラズマからの中性粒子、イオン、電子、電磁放射等の照射を受け、第一壁からプラズマ中に不純物として入る過程であり、プラズマ中への不純物の混入という観点から重要視されている。もう一つの過程は、第一壁表面に吸着したD, T等の燃料ガス原子が、同じくプラズマからの粒子、電磁放射により、第一壁からプラズマ中に入らる過程である。この過程は、プラズマの粒子バランス、エネルギーバランスに大きな影響を及ぼし、燃料ガスリサイクルリングの観点から、その解明が急がれている問題である。このようにディソージョン過程は、核融合炉第一壁の表面過程として、重要な位置を占めているが、その解明は未だ十分なものでない。以下では、燃料ガスリサイクルリングの観点からディソージョン過程を概観する。

2. 核融合炉第一壁における種々の脱離過程

脱離過程として、多くの研究者によってよく研究されているのは、熱脱離過程である。熱脱離過程は、核融合炉第一壁表面でも当然起こっているが、ここでは核融合炉第一壁で物理的に他の過程について述べる。

(1) イオン衝撃脱離

これは、第一壁にプラズマから入射するイオン(β線中性粒子)によって惹起される脱離現象である。考えられる機構として、次の3つが提案されている。(a)不純物原子が入射イオンから直接運動量を受け取り、固体表面を反射して真空中に飛び出す。(b)入射イオンが固体表面を反射した後、吸着原子に衝突し、真空中に押し出す。(c)入射イオンによりスパッタリングが起こり、スパッターされた粒子が吸着原子を押し出す。以上のようにイオン衝撃脱離に寄与する過程は多く、定量的解明をすすかしくしている。イオン衝撃脱離過程の測定は、高圧点産品について多くなされており、 $10^{14} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 程度にわたっている。衝突角の傾向は、入射イオンの質量が大きいほど、大きい角の傾向がある。しかし入射エネルギーに対する依存性は単純でなく、入射エネルギーが大きくなると、衝突角の傾向が大きい場合と逆に小さい場合がある。

(2) 電子衝撃脱離

電子衝撃脱離の場合、吸着原子は入射電子により非弾性衝突に起因して、固体表面から真空中に飛び出す。電子衝撃脱離の物量は、ゆるく結合した系にあっては、 10^{14} cm^{-2} 程度、強く結合した系では $10^{21} \sim 10^{24} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。ある種の単原子系表面では、電子衝撃脱離の脱離方向に強い方向性が見出されている。

(3) 光衝撃脱離

光によって脱離する場合には、熱効果と量子効果が考えられる。熱効果の場合は、熱中隊による脱離と全く同様になる。量子効果には、光と吸着原子の直接相互作用、光によって発生するフォノンによるもの、発生した光電子による電子衝撃脱離などが考えられている。光衝撃脱離断面積に関するデータは少ないが、 $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ 程度の照射以下であることが予測される。

以上述べた過程のうち、燃料ガス・リサイクリングにどの過程が一番寄与しているか、Wilson¹⁾が調べた結果を第1表に示す。入射粒子束、特に入射フォンの束等に任意性があったため、正確には評価できないが、イオン(β放射線交換中性粒子)による脱離が、燃料ガス・リサイクリングに最も寄与していると考えられる。

Incident Particle	Cross Section (cm ²)	Incident Flux (cm ⁻² s ⁻¹)	Desorbed D / Adsorbed D
D	10^{-16}	10^{16}	1
electron	10^{-17}	5×10^{16}	0.5
photon	$10^{-20} - 10^{-18}$	10^{18}	0.01 - 1

第1表 ステンレス表面上の燃料ガス・リサイクリングに関する評価¹⁾

3. 今後の課題

最近グラファイト等の、いわゆる低原子番号材料が、リミター、P-マ-材の有力候補として注目されている。しかし低原子番号材料の脱離に関するデータは極めて少なく、これに関連したデータの蓄積が急がれる。

光衝撃脱離に関する知見が特に不足している。衝突断面積に関する知見だけでなく、第一層表面に入射する光の強度、表面条件に関するデータも、十分そろっていないといえる。

脱離および吸着は、スパッタリング等と比べると、表面状態にはよって大きく依存する。一方核融合炉第一層の表面は、スパッタリング、ブリストリング等のために、形状、組成等が、時々刻々の変化している。このように変化した表面についての脱離・吸着に関する知見は未だほとんどないが、このような知見なしには、実際の核融合炉の中で、燃料ガス・リサイクリングがどのように行われるか、正確に評価することは不可能である。この点は、燃料ガス・リサイクリング過程を明らかにする上で、今後大きな課題となる。

以上、脱離過程と燃料ガス・リサイクリングの関連について簡単に述べたが、現在プラズマ研究所の企画情報センターの作業委員会において、脱離過程に関するデータの取りまとめが行われており、昭和56年度末までに報告が発表される予定であるので、詳細はそちらを参照された。

(参考文献)

1) K. L. Wilson, presented at Topical Meeting on Nuclear Fusion Materials, Seattle, 1981

化学スパッタリング

(固体表面での水素粒子の化学反応)

原研 西 堂 雅 博, 山 田 禮 司

1. はじめに

固体をイオン衝撃した際、固体表面で化学反応が誘起され揮発性のガス分子を生じる結果、カスケード衝突から予想されるスパッタリング収率より10~100倍程度大きいスパッタリング収率を示す現象が観測されている。この現象は、カスケード衝突に起因した物理的スパッタリングと区別するために、化学スパッタリングと呼ばれており、半導体集積回路製造のドライプロセス技術において、あるいは、プラズマ試験装置のプラズマ壁相互作用において重要な研究課題となっている。

プラズマ試験装置において重要な事は、プラズマを構成する水素あるいは、水素の同位体(D, T)がそれ自身化学的に活性な粒子であるため、プラズマを取り囲む第一壁表面を水素が衝撃すると、第一壁表面において水素との間の化学反応が誘起されて、揮発性のガス分子を生じるということであるが、その重要性が指摘されたのは、約20年前である〔1〕。最近、プラズマ容器の清浄化に、水素の放電が利用されているが、これは、化学的に活性な水素と金属表面に吸着している炭素や酸素などとの間の化学反応によって、プラズマ容器から排出し易い揮発性のメタンや水が生成されることを利用している〔2-4〕。

一方、プラズマ試験装置の大型化や、放電持続時間の長時間化に伴って、プラズマ不純物としての許容量を大きく取ることができるという立場から、高融点材料であり、かつ、低原子番号材料と考えられる各種黒鉛、炭化物あるいは酸化物などを第一壁へ応用する提案がなされている〔5〕。これらの材料は、化学的に活性な水素との化学反応によって、侵食を受けると予想されるため、核融合炉壁環境下において、どの程度の侵食を受けるのかを評価することのできるデータの蓄積が必要とされる。本稿では、水素と炭素の系における化学スパッタリング現象を中心として述べ、さらに、二元系材料で予想される問題点について、少しふれることとする。

化学スパッタリングを内容の一部として含む総説が、プラズマ壁相互作用については、McCrackenとStott〔6〕により、また、スパッタリングについては、志水ら〔7〕により、書かれているのでそれぞれの文献を合わせて参照していただきたい。

2. 炭素材料と水素との間の化学スパッタリング

水素と炭素の系については、熱力学的な立場から、古くから研究対象となっており、文献集〔8〕も出されているが、核融合炉用データとして、高エネルギーの水素イオンビームあるいは、十分制御された原子状水素ビームを用いたビーム実験が行なわれたのは、ここ10年程の間である。炭素材料は、水素の照射を受けると、主として揮発性のメタンを生成し、損耗する。損耗量は、生成したメタンの量あるいは、メタン生成によって損耗した炭素材料の重量減少を測定することによって通常得られてい

る。

水素と炭素の系において、確認されている事柄を以下に箇条書きにする。

- (1) メタン生成に寄与する水素は、水素分子ではなく、解離した水素原子である。〔9-11〕
- (2) メタン生成率、および炭素材料の損耗率は、特長的な温度依存性を示し、500℃～600℃の間で最大となる。(Fig. 1, 2)〔9-21〕
- (3) メタン生成は、炭素材料の内部ではなく、表面で起る。〔15, 17〕
- (4) 高エネルギー水素イオン照射による損耗率は、熱エネルギーの原子状水素照射によるそれに比して、約二桁以上大きい。(Fig. 1)
- (5) メタン生成率は、特長的なエネルギー依存性を示し、1 keV付近で最大となる。〔21〕
- (6) メタン生成率は、高エネルギー水素イオン照射の場合、照射の初期には材料依存性(履歴依存性)を示すが、照射量の増加と共に平衡状態に達し、平衡状態におけるメタン生成率の材料依存性は小さい。一方、熱エネルギーの原子状水素照射の場合、メタン生成率は、顕著な材料依存性を示す。(Fig. 2, 3, 4)〔11, 21〕
- (7) 800℃以上では、アセチレンあるいはプロパンの生成が観測された例と、観測されなかった例の両方が報告されている。〔11, 12, 22〕

従って、炭素材料における高エネルギー水素イオンによる化学スパッタリング過程は、以下のように考えて、よいであろう。keV程度の水素イオンの飛程は、 10^3 \AA 程度なので、打ち込まれた水素原子が、表面で化学反応するためには、飛程付近の深さから表面まで拡散しなければならない。そのため、メタン生成率は、水素イオン照射開始から徐々に増加し、平衡値に達するまでに時間を要する(Fig. 4)。また、この所要時間は、水素イオンのエネルギーおよび照射温度に強く依存する。表面まで拡散してきた水素原子は、その大部分は、表面で再結合して水素分子となり脱離するため、メタン生成に寄与する水素原子の割合は、最大で、約10%程度である。しかしながら、打ち込まれた水素原子のうち反射する粒子以外は、100%捕獲され、拡散過程を経て化学反応に寄与することができるため、吸着確率の小さい熱エネルギーの原子状水素照射に比して、二桁以上大きい損耗率を示すのであろう。メタン生成率が600℃以上で減少する原因は、メタン生成に寄与する水素原子の表面での滞在時間が短くなるためと推測されているが、さらに高温で生成される生成物を含めて、損耗率の温度依存性を説明する必要がある。メタン生成率が、1 keV付近で最大となる原因については、はっきりとはわかっていない。メタン生成率の温度依存性には、水素の同位体効果が見つまっている(Fig. 5)〔15〕が、エネルギー依存性に対して同位体効果がどのように現われるのか興味深い。以上の事柄に加えて、原子状水素を炭素材料に照射しながら電子〔23〕、あるいは、高エネルギーの水素イオン〔24〕を同時に照射する実験が試みられ、メタン生成機構のより詳細な知見が得られている(Fig. 6)。

3. 二元系材料(炭化物、酸化物)と水素との間の化学スパッタリング

いくつかの炭素化合物と水素の系に関して、損耗率およびメタン生成率が測定されている。

Fig. 7は、 B_4C および SiC からのメタン生成率を示したものであるが、炭素の場合と類似した特長

的な温度依存性を示している。メタン生成率が最大となる温度は、それぞれ、 B_4C が200℃、 SiC が500℃である〔12〕。しかしながら、 SiC の場合、重量測定により、室温から600℃の温度範囲で損耗率が得られているが、温度による損耗率の違いは、非常に小さい〔13, 25〕(Fig. 8)。一方、 TiC の場合には、重量測定による損耗率〔26〕と、メタン生成率〔27〕とは、比較的良好一致を得ており、二元系材料の複雑さが示唆される(Fig. 9, 10)。 SiC の場合、水素イオンの照射によって表面組成の変化することが、示されている〔25, 28〕。酸化物における化学スパッタリングの報告例は、まだないと思われるが、水素イオン照射による表面組成の変化が報告されており〔29〕、炭化物と同様、今後の研究が望まれる。

文 献

- [1] V.A. Simonov, B.N. Shvilkin and G.P. Kutukov, in *Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research (Proc. Conf. Salzburg, 1961) Nucl. Fusion Supplement Part I, IAEA, Vienna (1962) 325; AEC-tr-5589, p.141*
- [2] L. Oren and R.J. Taylor, *Nucl. Fusion* 17 (1977) 1143
- [3] TFR Group, *J. Nucl. Mater.* 76/77 (1978) 587
- [4] R.J. Taylor, *ibid.*, 76/77 (1978) 41
- [5] L.H. Rovner and G.R. Hopkins, *Nucl. Technol.* 29 (1976) 274
- [6] G.M. McCracken and P.E. Stott, *Nucl. Fusion* 19 (1979) 889
- [7] 志水藤一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊藤憲昭, 応用物理, 50(1981) 470
- [8] R.A. Krakowski and D.R. Olander, *ERDA Report UCRL-19149 (1970)*
- [9] B.J. Wood and H. Wise, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1348
- [10] R.K. Gould, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1825
- [11] M. Balooch and D.R. Olander, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4772
- [12] C.M. Braganza, G.M. McCracken and S.K. Erents, in *Plasma-Wall Interactions (Proc. Int. Symp. Julich, 1976), Pergamon Press, Oxford (1977) p.257*
- [13] J. Roth, J. Bohdansky, W. Poschenrieder and M.K. Sinha, *J. Nucl. Mater.* 63 (1976) 222
- [14] N.P. Busharov, E.A. Gorbатов, V.M. Gusev, M.I. Guseva and Yu. V. Martynenko, *ibid.*, 63 (1976) 230
- [15] S.K. Erents, C.M. Braganza and G.M. McCracken, *ibid.*, 63 (1976) 399
- [16] B. Feinberg and R.S. Post, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1976) 433
- [17] C.M. Braganza, S.K. Erents and G.M. McCracken, *J. Nucl. Mater.* 75 (1978) 220
- [18] J.N. Smith Jr. and C.H. Meyer Jr., *ibid.*, 76/77 (1978) 193
- [19] K. Sone, H. Ohtsuka, T. Abe, R. Yamada, K. Obara, O. Tsukakoshi, T. Narisawa, T. Satake, M. Mizuno and S. Komiya, in *Plasma-Wall Interactions (Proc. Int. Symp. Julich, 1976), Pergamon Press, Oxford (1977) p.323*
- [20] T. Abe, K. Obara and Y. Murakami, *J. Nucl. Mater.* 91 (1980) 223
- [21] R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saidoh, *ibid.*, 95 (1980) 278
- [22] G.J. Thomas, W. Bauer, P.L. Mattern and B. Granoff, *Radiation Effects on Solid Surfaces (M. Kaminsky, Ed.) Advances in Chemistry Series 158 (1976) 97*

- [23] C.I.H. Ashby and R.R. Rye, *J. Nucl. Mater.* 92 (1980) 141
- [24] R. Yamada, K. Nakamura and M. Saidoh, *ibid.*, 98 (1981) 167
- [25] K. Sone, M. Saidoh, K. Nakamura, R. Yamada, Y. Murakami, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Kitajima and M. Okada, *ibid.*, 98 (1981) 270
- [26] F. Brossa, J. Bohdansky, J. Roth and A.P. Martinelli, *ibid.*, 93/94 (1980) 474
- [27] R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saidoh, to be published
- [28] T. Yamashina, M. Mohri, K. Watanabe, H. Doi and K. Hayakawa, *J. Nucl. Mater.* 76/77 (1978) 202
- [29] H. von Seefeld, R. Behrisch, B.M.U. Scherzer, Ph. Staib and H. Schmidl, in *Atomic Collisions in Solids (Proc. Int. Conf. Moscow. 1977)*

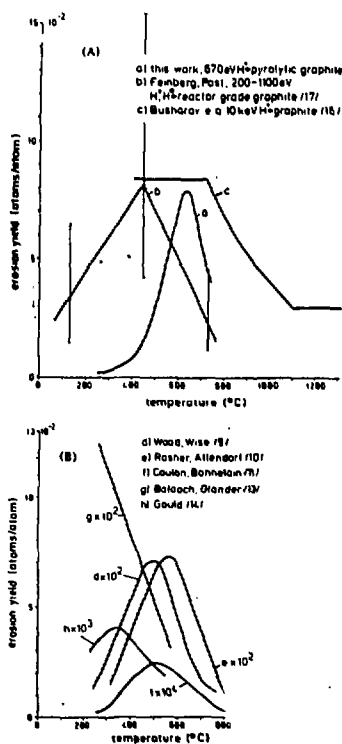


Fig. 1 Temperature dependence of the erosion yield of carbon with hydrogen measured by different authors, (A) for energetic hydrogen ions, (B) for hydrogen atoms at thermal energies (13).

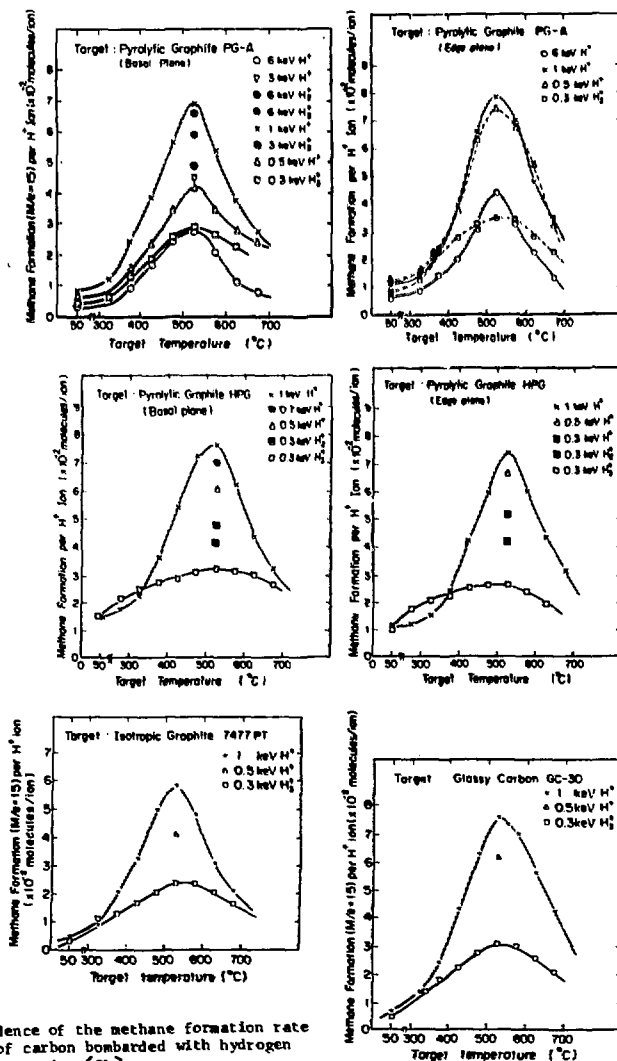


Fig. 2 Temperature dependence of the methane formation rate of various types of carbon bombarded with hydrogen ions with various energies (21).

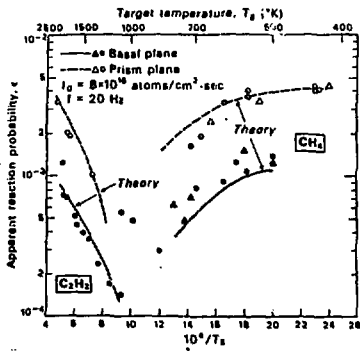


Fig. 3 Temperature dependence of the formation rate for methane and acetylene of graphite bombarded with atomic hydrogen at thermal energies [11].

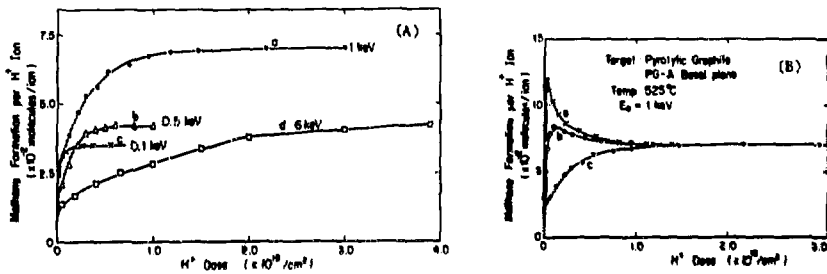


Fig. 4 Dose dependence of methane formation [21]. (A) Effect of incident energy. Targets of a, b and c were the basal plane of pyrolytic graphite and target of d was the edge plane of pyrolytic graphite. (B) Effect of pretreatment of target. (a) Prebombarded to a fluence of 9×10^{17} H/cm² with 1 keV at room temperature. (b) Heated up to 700 C and cooled down to 525 C after prebombardment to a fluence of 9×10^{17} H/cm² with 1 keV at room temperature. (c) No treatment.

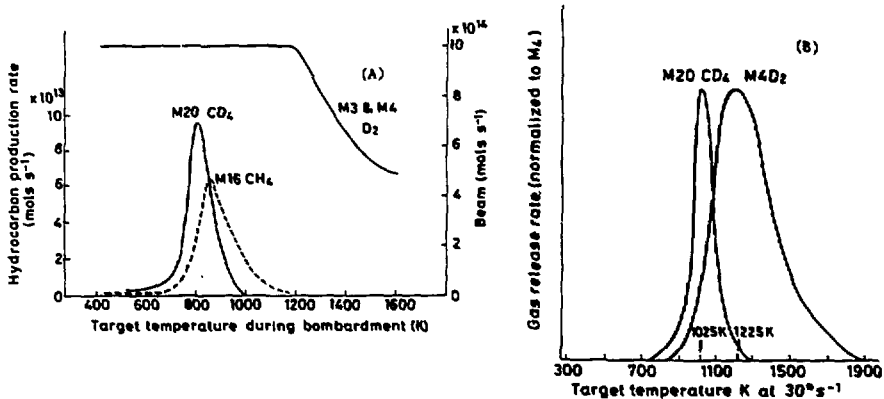


Fig. 5 Methane and deuterio-methane formation rate as a function of target temperature [15]. (A) During bombardment. (B) After bombardment.

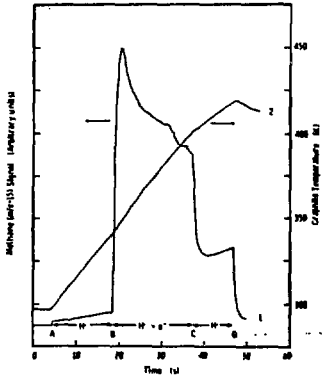


Fig. 6
Effect of electron bombardment on methane formation and target temperature [23]. Curve 1 : Methane signal. At A, atomic hydrogen generation is initiated. At B, electron bombardment is initiated. At C, electron bombardment ceases. At D, atomic hydrogen generation ceases. Curve 2 : Macroscopic target temperature.

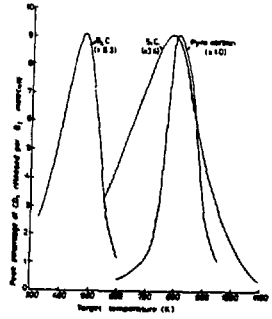


Fig. 7
Temperature dependence of deutero-methane formation rate due to 20 keV D⁺ ion bombardment [12].

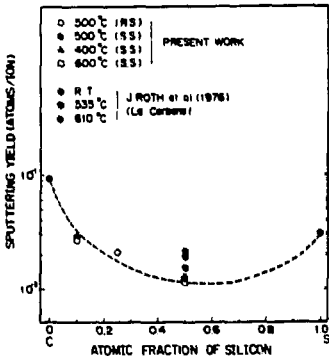


Fig. 8
Erosion yield of SiC as a function of the atomic fraction of silicon [25].

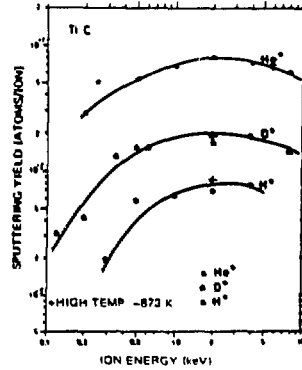


Fig. 9
Erosion yield of TiC as a function of energy [26].

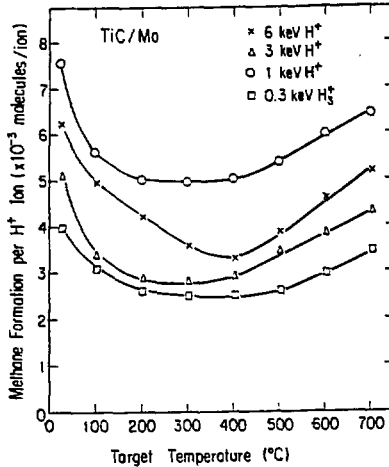
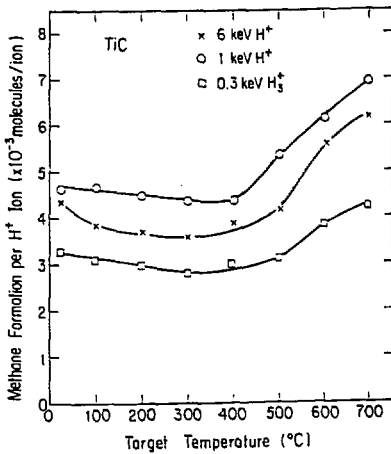


Fig. 10 Temperature dependence of methane formation rate of various TiC [27].

Trapping および Re-emission

阪大工 田 辺 哲 朗

[序]

核融合炉材1壁における水素のRecycling現象を明らかにする上で、材料中に打ち込まれた水素イオンのその後の挙動を知ることは非常に重要な問題である。特に入射水素イオンのうち材料中にどれだけの水素が残り(Retention) どれだけが再放出される(Re-emission)かは、プラズマ壁相互作用を考える上で最も重要な課題であると言えよう。水素のRecyclingに関してはすでにいくつかの解説や総合報告書が発表されているが、本稿では特に金属材料に打ち込まれた水素イオンのRe-emission及びRetentionに関して研究の現状及びその問題点を考えてみたい。

水素イオンを用いたRecyclingの研究では、金属中の水素の挙動でほとんど説明されているのが現状である。水素自身を高エネルギーイオンの形で打ち込むため、問題はより一層複雑なものとなっている。

図1は金属中に打ち込まれた高エネルギー水素イオンの挙動を模式的に示したものである。まず打ち込まれた水素イオンは、そのエネルギーに応じて横断的金属原子あるいは電子との様々な衝突によりエネルギーを失っていく。(Electronic or Nuclear Energy Loss) この過程では金属中の種々の欠陥が引き起こされる。2体衝突過程を基礎とした衝突理論では、水素はそのエネルギーが数eV以下になった時に、とまったものとみなされるが、水素の拡散透過という観点から見るとこのエネルギーは、まだ十分大きく、完全に熱化されるまでの挙動は、現在のところ全くわかっていない。エネルギーを失って、ほぼ熱化された水素原子は、金属内での水素濃度傾配あるいは熱傾配等によって拡散していくが、イオン注入により形成された種々の欠陥との相互作用により、拡散がEnhanceされたり、Trapping作用によりReduceされたりする。そして表面にまできた水素原子は、他の表面にある原子と再結合したり、入射イオンによりたたき出されたりして空間へ抜け出しに行く(Re-emission)。

表1は、このような水素イオンの動きを、Re-emission, Migration, Retentionの3つの観点にわけ、それぞれの現象に付随している素過程をまとめたものである。それぞれが、かつの大きな問題であるとともに、相互に深く関連している。

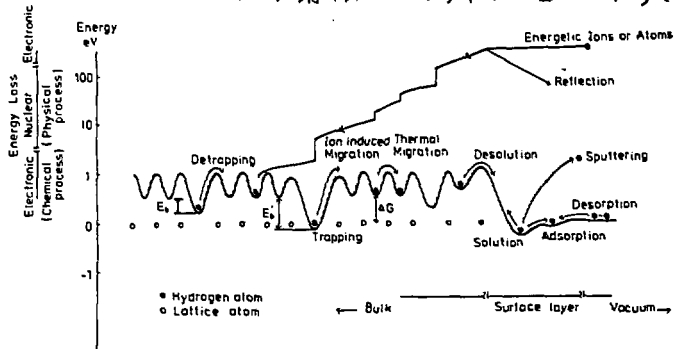


Fig. 1

AG = ΔH + TΔS
 ΔH > 0 Endothermic Occlusion
 ΔH > 0 Exothermic Occlusion
 E₁, E₂ Trapping Energy
 PH = P₁ + RT ln P_{H2}^{1/2} ⇌ C + 5P^{1/2}
 Sieverts law

このような暴過程を考慮して、水素イオン注入下における金属内部の水素濃度の時間変化をModel化すれば次式が得られる。この式を適当な境界条件に従って解けば良いのであるが、解析的にも数値的にも難しいだけでなく、例えばトランプ座の種類もトランプエネルギーなど未知の現象も含まれており、現在のところどの項が最も重要であるかを判別することすら不可能に近い。さらに、照射によって拡散係数が変化したり、ビーム熱負荷による温度傾配、ビームエネルギーに依った $G(x,t)$ など様々な変化を考慮しなければならぬのであろう。ここでは比較的研究の進んでいる拡散と金属中の水素濃度を中心に実験結果を振り返ってみる。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + \frac{Q^* C(x,t)}{RT} \right) \quad \text{Diffusion}$$

$$+ (1 - R_E) G(x,t) \quad \text{Source Term}$$

$$- G(x,t) \sigma C(x,t) \quad \text{Ion Induced Desorption (Including Sputtering Effect)}$$

$$- k_d s C^2(x,t) \quad \text{Thermal Desorption}$$

$$+ k_{ad} s P_H^{1/2} \quad \text{Adsorption from Gas Phase}$$

$$- \sum_i \frac{\partial C_{Ti}(x,t)}{\partial t} \quad \text{Trapping}$$

- $C(x,t)$: Hydrogen Concentration
- $G(x,t)$: Implanted Ion Profile
- $C_{Ti}(x,t)$: Concentration of Trapping
- D : Diffusion Coefficient
- Q^* : Heat of Thermo-transport
- R_E : Reflection Coefficient
- σ : Desorption Cross-section
- k_d : Desorption Rate
- k_{ad} : Adsorption Rate
- s : Effective Surface Area

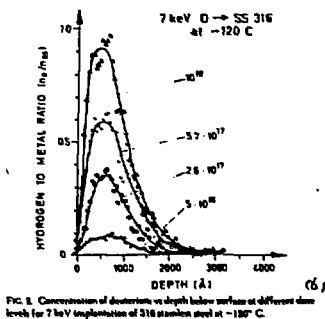


FIG. 1. Concentration of deuterium vs depth below surface of different dose levels for 7 keV implantation of 316 stainless steel at -120°C .

PHENOMENON	FUNDAMENTAL PROCESS	DETAILS	REMARKS
REEMISSION	Reflection		
	Dissociation(Decomposition)		
	Evaporation		
	Desorption	Radiation Induced Desorption Thermal Desorption Chemical Sputtering Physical Sputtering	Difficult to distinguish Effect of surface deformation
MIGRATION	Thermal Diffusion	Due to Concentration Gradient Due to Temperature Gradient Affected by Radiation	Large at first mill Enhancement Defect Trapping
	Radiation Induced Migration	Due to Knock-on Cascade Direct Collision with Radiation	
RETENTION	Dissolution	Endothermic Occlusion Exothermic Occlusion(hydride Forming)	Effect of atomic hydrogen or ion
	Defect Trapping and Detrapping	Due to Radiation Damages Due to Implanted Impurities	Vacancies, Bubbles & Self Interstitials Segregation

Table 1.

Table 1. 水素イオン注入下における金属内部の水素濃度の時間変化をModel化すれば次式が得られる。この式を適当な境界条件に従って解けば良いのであるが、解析的にも数値的にも難しいだけでなく、例えばトランプ座の種類もトランプエネルギーなど未知の現象も含まれており、現在のところどの項が最も重要であるかを判別することすら不可能に近い。さらに、照射によって拡散係数が変化したり、ビーム熱負荷による温度傾配、ビームエネルギーに依った $G(x,t)$ など様々な変化を考慮しなければならぬのであろう。ここでは比較的研究の進んでいる拡散と金属中の水素濃度を中心に実験結果を振り返ってみる。

[Retention & Re-emission]

水素の拡散が著しく抑制される低温(ほぼ150K以下)では金属中に打ち込まれた水素イオンは、金属表面層(表面から打ち込まれたイオンの投影深さ付近まで)の水素濃度が、 H 何れで約1に達するまで金属中にとどまる。(6) (図2参照)その後さらに照射量を増すと金属表面から水素の再放出が始り、速には入射Fluxと同じだけの水素が放出される定常状態(100% Re-emission)になる。もしこの図3に示されたように再放出はじまるFluenceは入射エネルギーが大きい程、多い。(5)

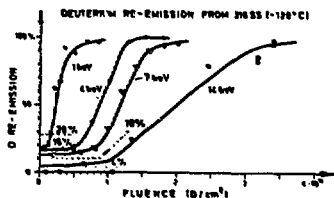


Fig. 3. Re-emission of deuterium as a function of fluence. (5)

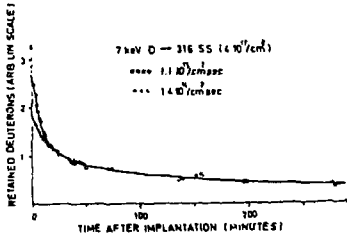


Fig. 4. Deuterium retained in 316 stainless steel in a surface layer of ~ 400 nm as a function of time after implantation for two different implantation rates. The ^3He energy was equal to 0.79 MeV. (4)

Alister et al. *Inst. Phys. Methods* 14(1972) 57

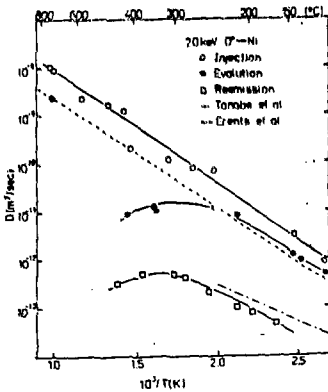


Fig. 5. 重水素イオン照射下における Re-emission Characteristics の実験結果 (4) 未測定した見かけの脱離係数の温度依存性。縦軸は通常のロス重水素を基準として測定した (9)

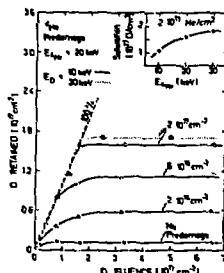


Fig. 6. The total amount of D retained in the near-surface region as a function of D fluence for different He-ion implantation doses. All measurements performed at room temperature. Inset shows D-saturation levels as a function of He⁺ energy. (17)

これに対し、水素の拡散が大きくなる室温以上では現象が複雑になってくる。水素イオン注入初期には水素はすべて Retention されているが、低温の場合より著しく低い Fluence で再放出が始まり、100% Re-emission の状態もより低い Fluence で達成される。この時の水素濃度はステンレスの場合室温での H₂ が約 0.01 である⁽¹⁵⁾ところがこの値は、系内の残留水素分圧から予想される金属中の水素溶解度よりもはるかに大きくなっているだけでなく、照射をやめると同様に消失するように著しく減少してしまう⁽¹⁶⁾。H₂ の再放出実験により Events や Torrance は表面層での見かけの脱離係数を測定し、この値が通常のよりも 2-3 桁小さいことを見出している。この見かけの脱離係数の減少は、存在照射欠陥による水素のトラップ効果によるものと考えられている (図 5 参照)。

水素の照射欠陥によるトラップ効果はあまのこめやその他のイオンを打ち込んで欠陥を導入された試料の水素の Retention の増加によって明らかであり (図 6)⁽¹⁷⁾ またこの場合水素の導入方向の分布は Pre-damage により導入された欠陥の導入方向の分布とほぼ同じになっている (図 7)⁽¹⁸⁾。

一方、水素放電雰囲気中での水素透過実験によると、放電により水素の透過率が著しく高くなる (図 8) 表面での水素濃度が大きくなっていることが示されている⁽¹²⁾ (Super-Inventory)

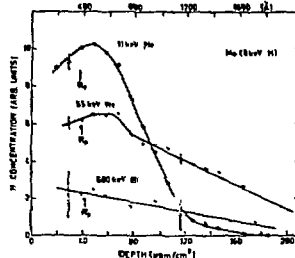


Fig. 7. H profiles in Mo measured after pre-damage implantation with He, Ne, and Bi ions at the energies indicated, followed by 3-keV H bombardment with fluences 8×10^{16} H/cm² and 1×10^{17} H/cm², 8×10^{16} Ne/cm² and 2×10^{17} Ne/cm², 1×10^{17} Bi/cm² and 1×10^{17} Bi/cm². The arrows indicate LSS projected ranges for the pre-damage ions.

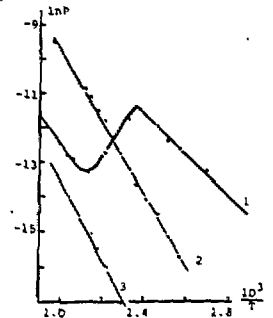


Fig. 8. Temperature dependence of orientation rates for different energetic states of hydrogen, $d=0.5$ mm. 1- from glow discharge plasma, 2- atomic hydrogen, 3- molecular hydrogen. (12)

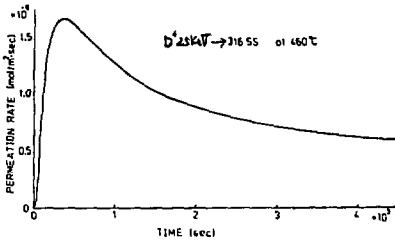


Fig. 9 重水素イオン照射下における試料透過してゆく重水素 Flux の時間変化。(13)

Tanabe が行ったイオン照射下における水素透過実験においてもこの現象は明らかであり、金属中を水素が拡散透過して行くが観察される(図7)とともに、金属内部に蓄積される欠陥がトラップ作用を持ち、透過量を減少させることも見出されている。また温度によってトラップの効果は複雑に変化し、照射アノードの再構成等が起っていることでも述べられた。(13)

このようにイオン照射下において金属中の水素は2つの存在状態即ち、溶解状態(遊離水素)及び欠陥によるトラップ状態にあるもの

のと考えられる。Thermal Desorption スペクトルの解析によりこのトラップがエネルギーを帯びた例もあるが、もし昇温により欠陥の再構成等が起れば、この解析も非常に難しくなる。

一方、チタン(Ti)のように水素化物を作りやすい金属では、溶解あるいは水素化物形成による Retention が著しく、欠陥等によるトラップ効果は顕著ではない。しかし水素化物が不安定になる高温では Re-emission 現象は水素化物を作りにくい他の金属(Fe, Ni, Al 等)とあまりかわらなくなってくる。

[まとめ]

以上述べて来たように、金属中に打ち込まれた水素の Re-emission, Retention 現象においては、水素の拡散が著しく小さい低温では現象は比較的単純で多く、表面層での水素濃度が 1% 以下に存在し、再放出がほぼ 100% Re-emission の定常状態に在り、金属内部への拡散はほとんど考慮しなくていいのに対し、高温では表面層における水素濃度は低温に比べて著しく小さいものの、内部への拡散、欠陥によるトラップ等複雑な現象が出現するため、その解析は非常に難しく、ようやく研究の輪に就いたばかりの状態であるときえよう。

[参考文献]

- 1) W. Bauer : J. Nucl. Mater. 76-77 (1978) 3-15
- 2) K. L. Wilson : IEEE Trans. Nucl. Sci. 16, 45-46, 46.1 (1971) 1276-1281
- 3) K. L. Wilson : J. Nucl. Mater. (South Meeting) to be published
- 4) C. J. Alcock et al. : Nucl. Instr. Methods, 149 (1978) 37-43
- 5) R. S. Blewer et al. : J. Nucl. Mater. 76-77 (1978) 305-312
- 6) C. J. Alcock : J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 706-707
- 7) J. Bohdansky et al. : J. Nucl. Mater. 73-74 (1978) 574-600
- 8) K. Erants & G. M. McCookin : Brit. J. Appl. Phys. 2 (1969) 1377-1405
- 9) T. Tanabe et al. : J. Nucl. Mater. (South Meeting) to be published
- 10) L. Bottiger et al. : J. Appl. Phys. 48 (1977) 920-926
- 11) R. Beschbacher et al. : J. Nucl. Mater. 73-74 (1978) 617-621
- 12) A. E. Gerodetsky et al. : J. Nucl. Mater. 73-74 (1978) 588-593
- 13) 田澤忠 : 日本原子力学会誌 22 (1970) 377-382

核融合炉材料の水素透過と表面効果

東工大, *東大原子力研究所, **大阪大学, ***山形大学, ****管野謙

1. 緒言 核融合炉炉壁に依る諸問題のうち近年水素リサイクリングの重要性が指摘されるようになった。水素リサイクリングの過程の中で、ここでは第一壁材料中の水素透過現象について述べる。これは、水素リサイクリングの重要な因子であるとともに、トリチウムの環境放出の面が安全性とも密接な関係を持つ。前者は、透過の基礎現象を理解するために、分子状水素を用いた研究を行っており、本報告において分子状水素の透過に話を限定する。

透過研究は古くから行われており、核融合という観点からみると次のような点で第一不足は乏しい。

- (1) 従来は、ほぼ1気圧付近の“高圧”での実験が主流であり、核融合炉で考えられる“低圧”での挙動はこれらの第一の前提条件では予想し難い。
- (2) 当面最も有望な316SSなどでも必ずしも信頼性の高い第一のデータが得られていないと喜べない。更に先を考えた時、Nb, Vなどの候補材については、信頼性も乏しいとわかって、第一のデータも不足している。
- (3) 表面酸化被覆等の透過に対する障壁効果は多くの第一のデータが指摘されているが、これらを含む、透過の表面効果に関しては、その定量化の現状では全く不十分である。

透過現象は本質的に材料中への水素の溶解、拡散を含むので、次章で各種材料への水素溶解・拡散の第一を示し、3, 4章で各種材料の水素透過性及び表面の影響について述べる。

2. 各種材料中の水素溶解度が及び拡散係数

2-1 溶解度 金属中へ水素は解離溶解するが、平衡溶解量は平衡気相組成において平衡圧力の平方根に比例し、いわゆるSievertsの法則が成立する。即ち、金属中水素濃度Cおよび水素圧力Pの間に次式が成り立つ。

$$C = S \cdot P^{1/2} \quad (1)$$

ここにSは水素溶解度。

図1に各種金属材料の水素溶解度を示す。高温においては水素吸収量の確かな金属は発熱的に水素と反応し、相対的に水素吸収量が大きく、低温では水素化合物をつくることが多い。

図2に水素溶解熱と族との関係を示す。1~5族では発熱反応であるが、6~8族

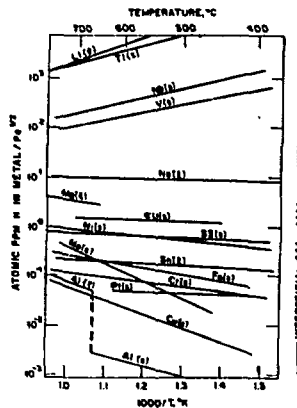


図1. 金属中の水素溶解度⁽¹⁾

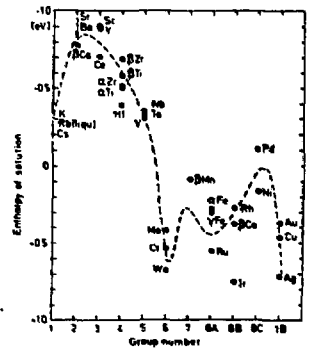


図2. 金属中の水素溶解熱⁽²⁾

および18族は主に吸熱反応である。Nb, V等は遷移型であるが、これらは水素と吸収させた分子で温度を下げると脆化などの問題をおこす。

2-2 拡散率 金属内で水素は格子間位置を占有し、格子間拡散により金属内を移動する。その為金属内での水素拡散係数は、通常の金属の自己拡散係数などとくらべると非常に大きい。現象的にはFickの第1法則にF¹次の様に表わされる。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

ここで、Jは水素流量、Dは拡散係数、xは距離。Nb, V, Taの水素拡散係数を図3に、Mo, Wの水素拡散係数を図4に示した。前者は測定法等の違いによりばらつきが大きい。後者は前者にくらべると4桁低い値を持つ。図5に拡散の活性化エネルギーと同族元素の族との関係を示す。最密構造のFCC金属の方がBCC構造のものの活性化エネルギーの大きいことが見受けられる。なお図中、黒塗りの点は吸収法や透過法のように表面の関与する方法で求めた値であることを示している。図6にV, Nb, Taの水素拡散係数の同位元素効果を示す。D₂の均一性は極めて悪いが全体として典型的な同位元素効果(質量依存性)がみられる。

ところで、透過過程における酸化被膜の重要性や、第1族へのコーティングなどの観点から、Ellemanらは合金金属化合物の水素拡散率を測定、集録した。その結果を図7に示した。図3, 4などと比較されればわかる通り、BeO, SiCなどの金属にくらべると若干から10桁低い拡散係数と示す。

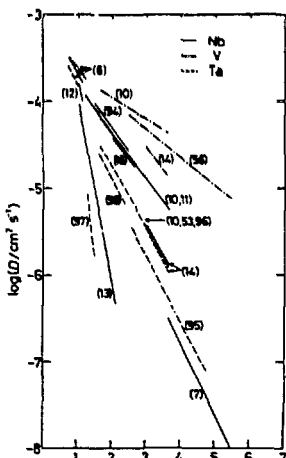


図3 Nb, V, Taの水素拡散係数

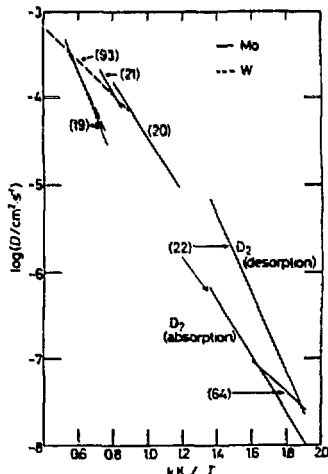


図4 Mo, Wの水素拡散係数

3. 各種材料中の水素

透過率 金属膜中の水素透過量は(1)および(2)式から次のように表わされる。

$$J = \frac{S \cdot D}{2l} (p_1^2 - p_2^2) \quad (3)$$

ここでdは材料厚さ、p₁は材料膜上・下液側の水素圧力である。

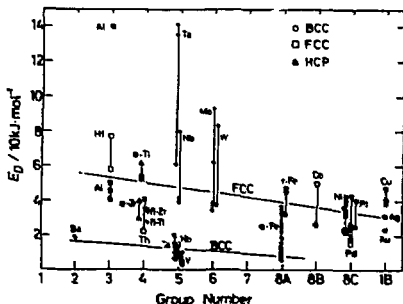


図5 金属中の水素拡散の活性化エネルギー

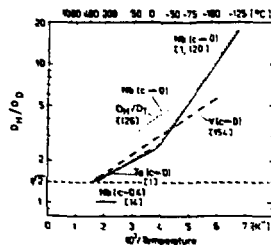


図6 Nb, V, Taの水素拡散の同位元素効果

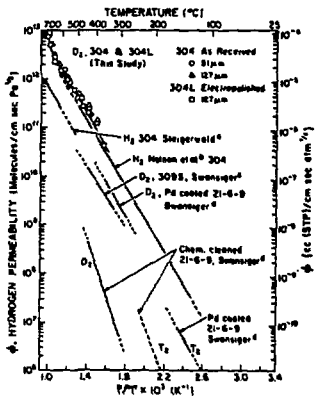


図11. 各種合金に対する水の透過率

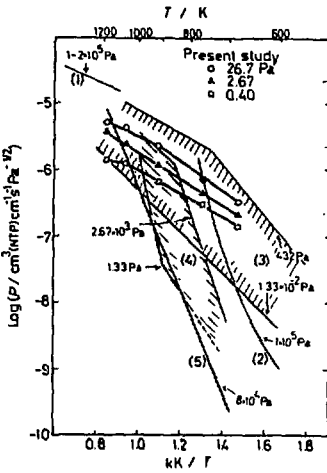


図12. Nbの水素透過率

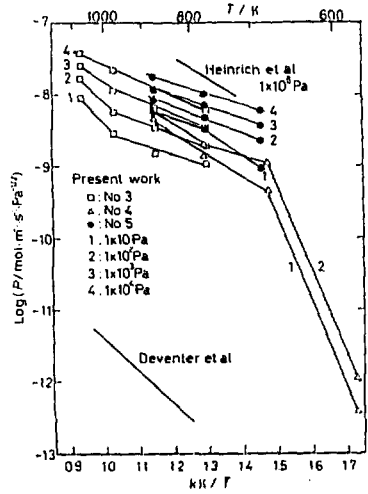


図13. Vの水素透過率

4. 水素透過性に対する表面の影響 核融合炉により近い条件として低水素圧下での透過性が重要である。図14に著者らの研究室で行った、Tiバナジウムの水素透過の圧力依存性を示す。低圧で透過量が圧力の1乗に比例し、圧力上昇により、急激に近づく傾向を認む。この傾向はステンレススティールなどにも報告されている⁵⁾。

このように圧力依存性に対し、Strohloerらは酸化被膜中の水素拡散が分子状で生じるとモデルをつくっている。詳しくは原著⁶⁾にゆずるが、傾斜によれば、透過速度Jは、

$$J = \frac{1}{2} \left[\frac{P}{a} \right]^2 \left(\frac{dx}{dx_0} \right) \left[4 \left(\frac{P_0 \cdot d}{P \cdot d_m} \right)^2 P + 1 \right]^{-1/2} \quad (5)$$

と表わす。ここで、 dx は酸化被膜の厚さ、 P_0 は酸化被膜中の水素拡散係数、他は以前と同じ。5)式は圧力の極限状態で、次のように表わす。

$$P_1 \rightarrow \infty \text{ のとき } J = \frac{P}{2} P^{1/2} \quad (6)$$

$$P_1 \rightarrow 0 \text{ のとき } J = \frac{1}{2} \frac{P_0}{dx} P \quad (7)$$

従って低圧で1乗、高圧で1/2乗の傾斜に依存するといふ実験結果を見極めようとする説明である。Ti被膜中に pore や crack がある場合、さらに低圧では、このような膜の欠陥中の拡散が支配的となり再び1乗に遷移する、即ち圧力に対し透過速度が3乗根に遷移するモデルを提議している。図15に304鋼の透過データを示すが、上述のモデルに合致する結果として報告されている¹⁰⁾。著者らはVの他Nbでもこのように1→1/2乗遷移を観測しており、一応このモデルを評価を行なう⁸⁾。

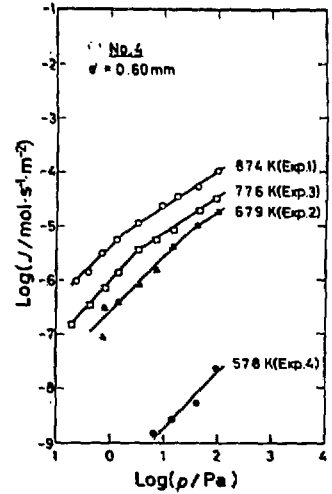


図14. Vの水素透過速度の圧力依存性

しかし、酸化膜用を水素が分子状で拡散することに困難を感じている。ことに最近では非金属中の水素溶解度や透過速度が圧力の左乗にほぼ比例する γ - β も得られており⁽⁴⁾、余の状況も考慮するのが妥当と思われる。

が、透過測定における左乗の圧力依存性からみれば事実であり、これは表面状態に變化に帰因するもの、あるいは現象が吸着ないし脱着律速に近づいているもの、いずれかと考えざるを得ない。現状はこれらの複合したものである。

Ali-Kahn⁵⁾は、競争表面に対し吸着脱着律速の場合の速度式を求め、数10 Torr程度でも γ で左乗則からずれることを報告している。⁽¹⁾

一方、Deuter⁶⁾は、実験装置内壁の α は導入 H_2 に帰因する不純物を出来る限り低減化して、316-SSで10⁻⁴ Torrの低い圧力で左乗則の成立することを示している⁽⁷⁾。その結果を図16に示した。

著者らはVについて測定後試料のAuger分析を行い、表面不純物層の厚いもの程透過速度の小さいことを確認したが、最近、in-situにAr⁺スパッタリングによる透過速度に対する影響を調べている。その実験装置と図17に示す。現在のところ試料上流のみスパッタしている。400°Cでの結果を図18に示す。図は水素導入後の二次電子水素量の時間的変化を示したもので、E1-V1, E4-V1, E5-V1はスパッタをしない時のものである。スパッタするときにトリ定常に達するまでの時間が $1/2 \sim 1/4$ に短縮化された。ところが図19に示すように、定常透過量は初期のE1, E2は別としてスパッタの有無に多少の差はみられる。これは図19に示すように、すでに研究中であるが、下流側のスパッタを行うことにより表面不純物の影響がある程度わかるのではないかと期待している。

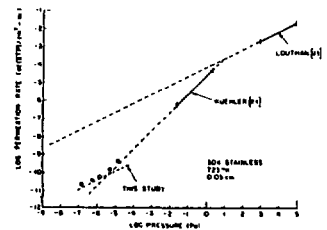


図15. 304-SSの水素透過速度の圧力依存性⁽¹⁰⁾

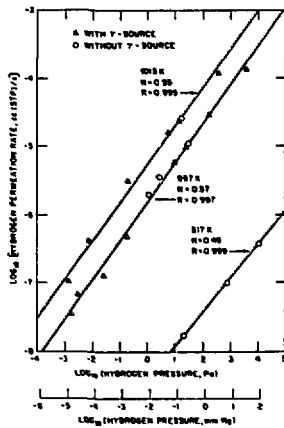


図16. 316-SSの水素透過速度の圧力依存性⁽⁴⁾

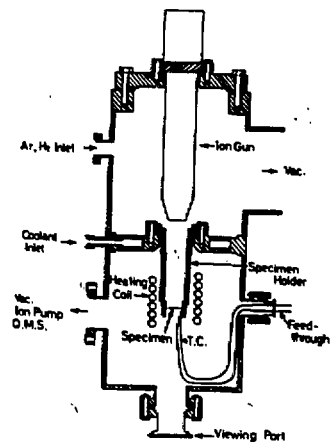


図17. スパッタ装置の水素透過装置

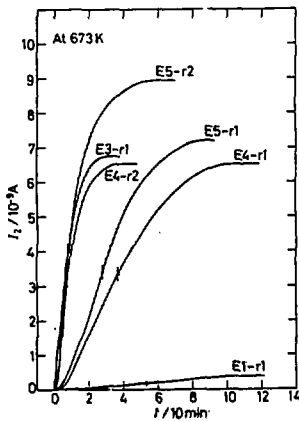


図18. 水素透過速度に与る電流密度の影響 (E1, E4, E5, E2, E3, E4, E5, E1) 試料V.

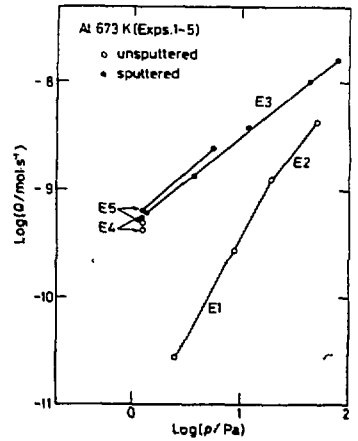


図19. 水素透過速度に与る水素分圧の影響. 試料IV.

5. まとめ

以上述べたように、水素透過性に対する表面の影響は重要な要素であるとわかってきた。重要な表面状態のコントロールが難しいものであるが、今後 *in-situ* cleaning などにより導入したの不純物と理論上可能な限り表面と界面を保つ工夫や、難いことではあるが、*in-situ* の表面観察などの手法を用いて表面の「マクロ」レベルと「ミクロ」レベルの研究が必要であろう。

文献

- 1) V.A. Maroni and E.H. Van Denter, *J. Nucl. Mater.* **65** (1977) 257.
- 2) R.B. McLellan and W.A. Oates, *Acta. Met.* **21** (1973) 181.
- 3) J. Völkl and G. Alefeld, *In Hydrogen in Metals I, Basic Properties, Topics in Applied Physics, Vol. 8* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978) p. 321
- 4) T.S. Ellemann, D. Rao, K. Venkatesh and L. Zumwalt, *Hydrogen Diffusion, Dissolution and Formation in Nonmetallic Solids*, Contract No. DE-AS05-76OT52022, (1976)
- 5) 文献 1) に同じ
- 6) 藤谷隆司, 小入保三也, 山崎道夫, 菅野昌義, *日本金属学会誌* **42** (1978) 274
- 7) H.K. Perkins and T. Doda, *J. Nucl. Mater.* **31** (1978) 349
- 8) M. Kanno, M. Yamawaki and T. Namba, *Proc. of JIMIS-2, Hydrogen in Metals, Supplement to Trans. JIM.* **21** (1980) 105
- 9) R.A. Strehlow and H.C. Savage, *J. Nucl. Mater.*, **53** (1974) 323
- 10) A.S. Zarchy and R.C. Axtmann, *J. Nucl. Mater.*, **29** (1979) 110
- 11) I. Ali-Khan, K.J. Dietz, F.G. Walbroeck and P. Wienhold, *J. Nucl. Mater.*, **26** (1978) 337
- 12) E.H. Van Denter and V.A. Maroni, *J. Nucl. Mater.*, **92** (1980) 103

参考となる文献

水素透過の一般的な review は少く在り、次のようなものがある。

- a) R.E. Stickney, Diffusion and Permeation of Hydrogen Isotopes in Fusion Reactors, in The Chemistry of Fusion Technology, D.M. Gruen ed. (Plenum Press, New York, NY, 1972) p.241
- b) 吉田平太郎, 塩井俊二, 日本金属学会会報 2 (1972) 533
a) は金属別にその当時での $D^0 - D^2$ と集録してあり。b) は主に Fe, Ni 系に関するもの。

文献に 1 として $D^0 - D^2$ がよくまとめられている。

- c) J. Völkel and G. Hiefeld, In Diffusion in Solids, Recent Developments (Materials Science Series) ed. by J.S. Nowick and J.J. Burton (Academic Press, New York, 1975) p.231
- d) G. Hiefeld and J. Völkel (eds.), Hydrogen in Metals I, Basic Properties, Topics in Applied Physics, vol. 28 (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- e) G. Hiefeld and J. Völkel (eds.), Hydrogen in Metals II, Application-Oriented Properties, Topics in Applied Physics, Vol. 29. (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- f) 金属学会ヒヨウ-フェスト, 金属と水素 (日本金属学会編) (1976)
これは 1975 年当時での金属中の水素同位体拡散係数と集大成したものにこのものである。この種のフェスト記事はよく人とは別である。

これは上の著者が執筆した田の D^0 が中に論及する論文による "Diffusion of Hydrogen in Metals" の頃のその内容のほとんどとほとんど変わらない。文献の濃度依存性などの D^0 が述べられている。これは水素化物や水素吸蔵に関することを中心とする。Next のようなトピックに関する記述がある。これは拡散と金属の、水素脆性などの話に空想がありそう。

水素の拡散

広島大 理 紀 隆彦

核融合研究の立場から水素の拡散と取り上げる場合、先づ問題になるのは炉壁材料中の拡散である。特にオー壁では水素同位体のリサイクリングおよび残留放射線の観点から、その拡散過程と把握することは重要な問題である。今一つはノリスターポイド形成による表面損傷ないしはスエリソフの問題であるが、これには必ず炉壁に入射するエネルギー粒子により形成される原子空孔等の点欠陥の集合過程が関与しており、その点欠陥の種類がHやHe等のガス状物である。したがって、単にHの移動度を知るだけでなく、他の不純物など格子欠陥との結合エネルギー等の知見も必要である。特に原子空孔との相互作用は基礎データとして不可欠のものである。ここでは先づ金属中での水素拡散の特徴とその拡散係数の決定法と概観した上で、金属中での水素トラップ効果について述べる。

§1 水素拡散の特徴

表1は主要な金属材料中の水素(H)と重水素(D)の300℃での拡散係数の大体的値を示している。その温度での純金属の自己拡散の係数に比べて十数桁も高いばかりでなく、同じ格子間不純物であるOやNのジャンプ数に比べても十桁以上も高い。このような大きな拡散係数はその活性化エネルギーが0.1 eV程度と小さいことに起因している。したがって水素の拡散は可成りの低温でも認められており、量子効果が期待される。また水素には重水素、三重水素の同位体が存在するから、その質量差による同位体効果も期待される。またこのことから核融合に不可欠な三重水素の挙動を予想することができる。

金属	拡散係数 (300℃)	
	H	D
Al	1×10^{-6} cm ² /s	cm ² /s
V	1×10^{-4}	8×10^{-5}
Fe(x)	1×10^{-4}	
Ni	1×10^{-6}	
Nb	5×10^{-5}	4×10^{-5}
Pd	5×10^{-5}	
Ta	3×10^{-5}	2×10^{-5}

表 1

§2 水素の拡散係数の決定法

水素の拡散係数を測定するには次のような方法がある。

a) 透過法

水素ガス溜と真空容器とを、測定しようとする金属の100μm程度の薄板を隔離し、真空容器中に透過してくる水素量を何等かの方法で定量すれば、透過の定常速度が得られる。これは水素の拡散係数と固溶度との積の形で表わされる量であるから、ある温度での拡散係数を知りたいと、その温度での固溶度を知らなければならない。最近では透過した水素の定量には感度が高い山崎極微量分析計がよく用いられる。

同じ透過法でも、ガス溜に水素を導入した直後や、或は水素を減圧した時に透過速度が急激に

の過渡的過程すなわち非定常な過程から、いわゆる *time-lag* 法を用いて拡散係数を決定することもしばしば行われている。いずれの場合にも表面(の反応)に注意する必要がある。試料の厚みを変えるなど(測ることが望ましい)。

b) 電気化学的方法

これは透過法の変形と言えるもので、例えば NaOH 溶液の中で電気化学的に水素とカソード添加する方法である。水素添加と殆ど水素の透過速度に比例してアノード電流が次第に増加し定常値に到達する。また水素添加と止めるとアノード電流は次第に減少する。この過渡的な過程を *time-lag* 法などにより解析する。

c) 内耗による方法

これには大別 1 (ニ) の方法があるが、一はスネークピークによる方法である。Fe, Nb, V 等の中に C や N 等の格子間不純物原子を少量加えた時に現われる内耗のピークであるが、これが μ 中の H や D についても見出されている。しかしこの場合には H や D による直接のスネークピークではなく C や N にトラップされた水素がその崩りを回復することによって生ずるものである。したがって、これから直接拡散係数を求めることはできないが、不純物原子による H や D のトラップ効果と測るにはよい実験手段がある。

二はエールスキー効果による方法で、金属中に溶けている H は母格子と比べると、H を添加した金属と弾性的に比べると H は圧縮側から拡張側へ流れる。H の移動は大きいので弾性変形に伴って水素の移動が内耗として測定される。この過程の緩和時間と、試料の厚さを d とすると拡散係数は

$$D\tau = \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \quad \text{で表わされる。}$$

この測定法には透過法と異り、表面の影響が入らないので、真の拡散係数が期待される。

d) 電気抵抗による方法

電気抵抗は地味特性に比べて測定精度が高いので、しばしば拡散係数の決定にも利用される。線状の試料の一部に水素を添加して、その水素移動を電気抵抗で追跡したり(1)、急冷などにより過飽和に添加した H の回復過程と抵抗測定で追跡するなど(2)、拡散係数を求める(3)。しかしこの場合その金属中の水素による電気抵抗寄与因子の知らなければならない。これまでに求められている 10^{-4} % 当りの抵抗寄与因子を表 2 表による。

金属	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm/at}\%$)		文献
	H	D	
V	0.98	0.90	(3)
Ni	0.65 ~ 0.75		
Cu	1.50 ± 0.05		(4)
Nb	0.65	0.58	(3)
“	0.64 ± 0.06		(5)
Ta	0.7 ~ 0.9		(6)

表 2

e) トレーサーによる方法

三重水素が放射性であることと利用すれば、容易に拡散係数が求められる。実験設備に問題はない(核融合材料の開発という立場では不可欠の方法といえる)。

この他、核磁気共鳴や、中性子散乱等の実験からも拡散係数 D が知られている。

§3 水素のトラップ

水素の拡散を考える場合、必ず問題になるのは不純物原子その他による水素のトラップである。特に大きな拡散係数をもつ水素では、可成りの低温でもその効果が顕著に現れる。例えば鉄の拡散係数は古くから繰り返し測定されているが、室温付近では高温からの外挿値よりも数桁小さい値の報告されている。これは明らかに用いた試料の純度が低いために他の不純物によりトラップされたため、見掛けの拡散係数が低下したものである。トラップがある場合の拡散係数 D_{eff} は次のように表わされる。

$$D_{eff} = D(1 + Nk/p)^{-1}$$

ここで p は解離係数、 k は捕獲係数、 N はトラップの密度及びある。

では実際にトラップとして働く格子欠陥にはどんなものがあるかと列記しめる。

Q) 原子空孔およびその集合体

古くから Fe , Al , Au , Cu , Ag 等の金属を急冷時助すると原子空孔が集合し（小さなボイド）が存在することが電子顕微鏡観察から知られている。過飽和に存在する凍結空孔が集合し、原子空孔集合体を形成する場合、そのまゝ成長して三次元のボイドを形成したり、三次元の集合体が小さい間に潰れて二次元の転位ループになるなど、空孔集合体の形成過程は単純ではない。これには勿論、母体金属以外の金属不純物も関係するが、 H を含めてガス不純物も大きな影響を与えている。特に H の存在はこのボイドを熱的に安定化するのど、ボイドは水素のトラップとして働くことは明らかである。しかし単一の原子空孔について（水素のトラップ効果に）注目されなかった。ところが最近になってその事実が実験的に確かめられるようになった。

Myers 等 (7) は 99.99% の Fe に 90K で重水素を $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 打ち込んだ後、その重水素の拡散実験を行った。2K/min の昇温速度で得られる回復過程には 260K と 350 ~ 450K に特徴的なステージが見られる。それぞれステージの活性化エネルギーとしては 0.68 eV と 0.81 eV を得ている。 Fe 中の水素の拡散の活性化エネルギーが 0.05 eV であることから推定すると、この二つのステージは何かのトラップによるものと考えられる。一方チャネリング理論の解析から得られる重水素位置は八面体位置に近いが、最近格原子位置の方向に $0.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ だけずれている。以上のことから 260K の回復ステージはイオン打込みの際形成された原子空孔にトラップされた D が解離する過程といえる。また 350 ~ 450K のステージは小さい原子空孔集合体或は転位によるトラップからの解離とも考えられる。

一方、 Al については橋本らによる透過実験 (8) から、300 ~ 400 °C での拡散係数は次のように表わされる。

$$D = 0.26 \exp(-0.61 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

しかし 30°C での透過実験からは $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ の拡散係数が得られており、これは上記と比べて得られる値の4桁も大きい。この事実は温度によって水素の拡散機構が異なることを示唆するので、水素濃度に対して原子空孔濃度が低い室温では水素は格子間位置を自由に移動するが、

300°C以上になると、(原子空孔濃度が高くなる)と水素は原子空孔にトラップされて対の型で移動するものと考えられる。上式からも判るように水素の拡散の活性化エネルギーが、原子空孔のそれと非常に近いこともそれと裏付けるものである。このモデルによると原子空孔とHとの間の結合エネルギーは0.6 eV以上になり、電子論から予想される大きな結合エネルギーともよい一致を示している(9)。

b) 不純物原子

一般にN, O, Cのような格子間位置に入る不純物によって金属中の水素の挙動が大きく変ることは古くから報告されてあり、それはこれらの不純物による水素のトラップ効果として説明されている。特にV, Nb, Ta等ではトラップ効果によって(水素の固溶量が増すことや、低温で観測される肉耗のピークがOやNにトラップされたH、すなわちO-HペアやN-Hペアによることが知られている。このピークは例えばOにトラップされたHがそのまわりと回転することによって生ずるもので、その周波数を変えることにより回転運動のエネルギーを求め、温度によるピークの高さの変化からOとH間の結合エネルギーを知ることができる。

また電気抵抗の測定によってもトラップ効果の研究が行われているが、その一例はPfeifferとWipfによるもので、Nb中の格子間位置にあるNは一個のHをトラップし、その結合エネルギーは 0.12 ± 0.02 eVである(5)。このような測定では自由なH原子とトラップされたものとは熱拡散率が異なり、それと熱拡散比を知る必要がある。この場合には自由なHの熱拡散率が $0.64 \mu\text{sec}/\text{at}\%$ であるのに対してトラップされたHのそれを $0.38 \pm 0.06 \mu\text{sec}/\text{at}\%$ としている。

上記のような方法で測定された不純物原子とHやDとの結合エネルギーを、気付いたものだけ拾ったものが表3であるが、大体1 eV前後で、最も大きいものが2.3 eVである。なおYeiとMcKellan (10)はNiに15.034 at.%のDを添加した数種類の合金について、Hの透過係数をTime-Lag法で測定し、トラップによるHの移動度の低下は置換位置に入ったV原子による格子間位置に起因する移動度の増加と打ち消し合っていると述べている。

系	不純物	結合エネルギー	文献
Al-H	Cu	0.05 eV	(11)
"	Mg	0.06	(11)
"	Mg	0.3	(8)
"	Si	0.1 以下	(8)
V-H	C	0.13	(12)
"	N	0.13	(12)
"	O	0.09 ~ 0.13	(12)
Cu-H	unknown	0.12	(4)
Nb-H	N	0.1	(13)
"	N	0.09	(14)
"	N	0.12 ± 0.02	(5)
"	O	0.09	(15)
"	H	0.06	(14)
"	V	0.09 ± 0.05	(16)
Nb-D	O	0.13	(15)
Ta-H	N	0.06 ± 0.015	(17)
Fe-H	Ti	0.27	(18)
"	C	0.03	(19)
"	N	0.12	(19)
"	H	0.04	(19)
Fe-D	D	0.16	(19)

表 3 表

C) 軽位その地

軽位におけるトラップについては、前記の不純物ほどの報告はないが、鉄鋼材料ではホ素脆性の問題があるので可成りの知見が得られている。Oriani (20) はホ素の吸収放出および透過のデータから鋼中のトラップにおける結合エネルギーとして 0.27 eV を得ている。坂本等 (21) も電気化学的方法による透過実験から同じ大きさの結合エネルギーを報告している。ところがごく添加した場合には結合エネルギーとして約 2 倍の値が報告され (いわゆる (22)、未だ確定的なことはいえない。

この他、粒界や表面近傍でのトラップ効果など金属中でのホ素同位体の拡散に、い (は考慮すべき未解決の問題が多く残されている。

参考文献

- 1) D. G. Westlake, S. T. Ockers and D. W. Kegan : *J. Less-Common Met.* 49 ('76) 341.
- 2) R. Hanada : *Scripta Met.* 7 ('73) 681.
K. Yamakawa : *Japan J. appl. Phys.* 16 ('77) 1033.
- 3) D. T. Peterson and C. L. Jensen : *Metall. Trans.* A9 ('78) 1673.
- 4) W. R. Wampler, T. Schober and B. Lengeler : *Phil. Mag.* 34 ('76) 129.
- 5) G. Pfeiffer and H. Wipf : *J. Phys. F* 6 ('76) 167.
- 6) J. A. Pryde and I. S. T. Tsonq : *Acta Met.* 19 ('71) 1333.
- 7) S. M. Myers, S. T. Picraux and R. E. Stoltz : *J. Appl. Phys.* 50 ('79) 5710.
- 8) E. Hashimoto, K. Ono and T. Kino : *Proc. of Yamada Conf. V on "Point Defects and Defect Interactions in Metals"* (Kyoto, Japan, 1981).
- 9) Z. D. Popović and M. J. Stott : *Phys. Rev. Lett.* 33 ('74) 1164.
- 10) W. M. Yei and R. B. Mclellan : *Acta Met.* 28 ('80) 1437.
- 11) M. Leger and G. R. Piercy : *Phil. Mag.* 43 ('81) 317.
- 12) H. Y. Chang and C. A. Wert : *Acta Met.* 21 ('73) 1233.
- 13) D. Richter, J. Töpler and T. Springer : *J. Phys. F* 6 ('76) L93.
- 14) C. Baker and H. K. Birnbaum : *Acta Met.* 21 ('73) 865.
- 15) R. F. Mattas and H. K. Birnbaum : *Acta Met.* 23 ('75) 973.
- 16) T. Matsumoto : *J. Phys. Soc. Japan* 42 ('77) 1583.
- 17) K. Rosan and H. Wipf : *Phys. stat. sol. (a)* 38 ('76) 611.
- 18) G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein : *Metall. Trans.* A9 ('78) 1571.
- 19) J. J. Au and H. K. Birnbaum : *Acta Met.* 26 ('78) 1105.
- 20) R. A. Oriani : *Acta Met.* 18 ('70) 147.
- 21) Y. Sakamoto and J. Eguchi : *Proc. Japan Congress on Material Research* 19 ('76) 91.
- 22) A. J. Kurnick and H. H. Johnson : *Acta Met.* 28 ('80) 33.

水素の拡散に関する単行本および解説

- A) A. S. Nowick and J. J. Burton eds. : *Diffusion in Solids* (Academic press 1975).
- B) G. Alefeld and J. Völkell eds : *Hydrogen in Metals I, II* (Springer-Verlag 1978)
- C) 大谷尚海男: 金属中の水素の拡散 (日本金属学会編「金属と水素」 p.54 1974)
- D) 藤田英一: 金属中の水素 (日本金属学会会報 18(79) 613)
- E) 深井 寿: 金属-ハイドライドの物性 (固体物理 16(81) 253)
- F) 花田黎明: 金属中の水素の低温における挙動 (日本金属学会会報 20(81) 823)