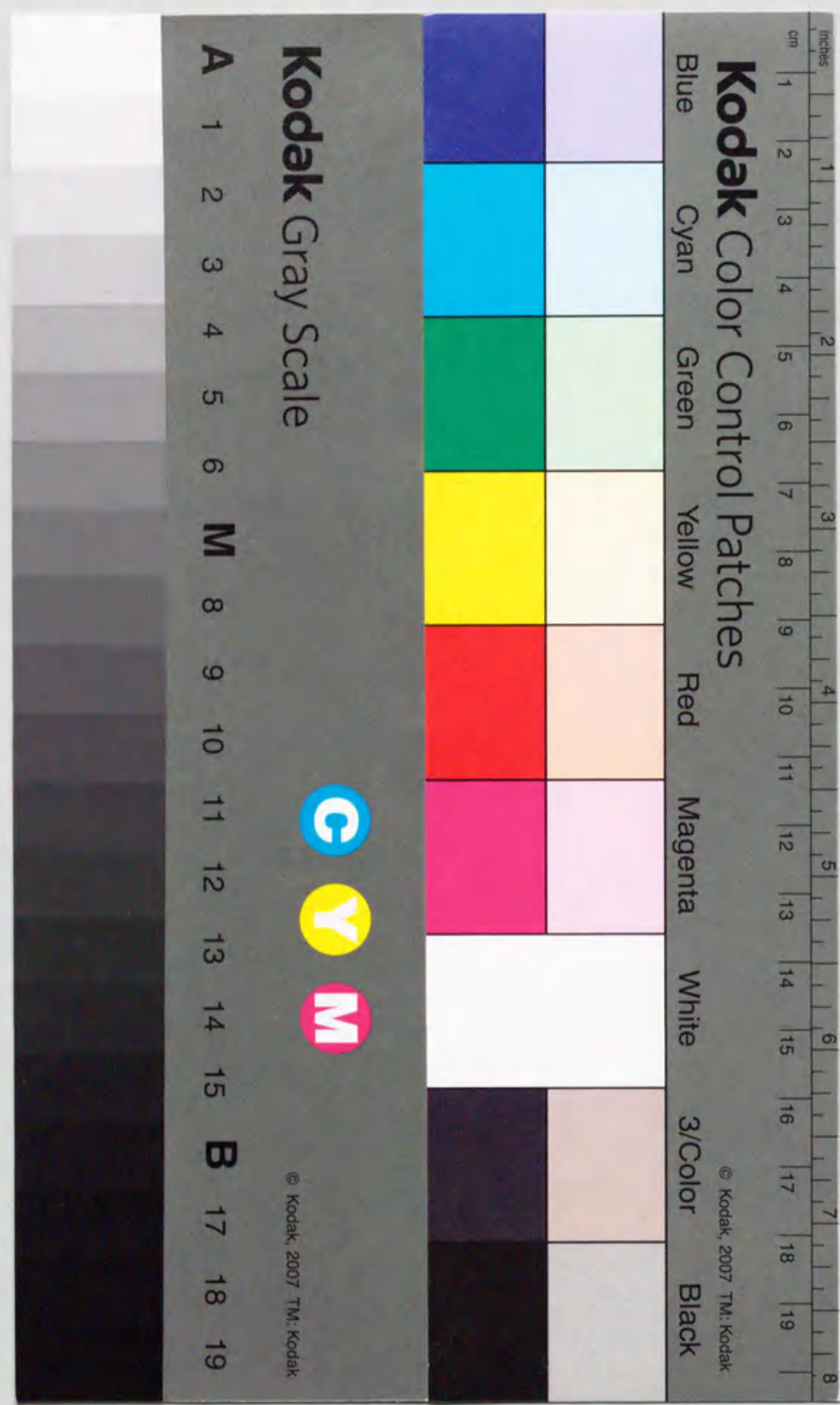


報告番号 甲第 4278 号

金属中の 2 成分水素同位体の透過に関する研究

木津 要



金属中の2成分水素同位体の透過に関する研究

木津 要

目次

第1章 序論	
1.1 核融合炉材料と水素との相互作用に関する研究の必要性	1
1.2 これまでの研究と本研究の目的	2
1.3 本論文の構成	3
参考文献	4
第2章 理論	
2.1 金属中での水素の挙動	6
2.2 透過フラックスの導出	7
2.3 ガス状水素透過における透過モデル	8
2.3.1 拡散過程律速	8
2.3.2 表面過程律速	10
参考文献	11
第3章 実験装置	
3.1 試料金属	16
3.2 ガス状水素透過実験装置	16
3.3 実効排気速度の測定	18
参考文献	19
第4章 金属中の単成分水素透過	
4.1 序論	24
4.2 金属中の単成分水素透過実験	25
4.3 結果と考察	25
4.4 結論	31

参考文献	32
第5章 金属中の軽水素・重水素の同方向透過	
5.1 序論	44
5.2 金属中の軽水素・重水素の同方向透過実験	46
5.3 結果と考察	47
5.4 結論	53
参考文献	54
第6章 金属中の軽水素・重水素の相互透過	
6.1 序論	63
6.2 金属中の軽水素・重水素の相互透過実験	64
6.3 結果と考察	65
6.4 結論	71
参考文献	72
第7章 結論	82
謝辞	85
発表論文	86
I. 本研究に関連する発表論文	86
II. 国際会議およびワークショップ・シンポジウム等	87

第1章 序論

1.1 核融合炉材料と水素との相互作用に関する研究の必要性

人類の半無限エネルギー源確保のために制御された核分裂・核融合に関する様々な研究がおこなわれてきた。歴史的に核融合反応はその発見が核分裂反応より早いにもかかわらず、核分裂炉が安定期に入った今現在、核融合炉はいまだ実現を迎えていない。

過去における核融合の研究は、プラズマの閉じ込めの改善、プラズマの高温、高密度化およびその物理の解明が中心的な内容であった。そのため、そこでは、多くの場合軽水素あるいは重水素のみのプラズマがもちいられてきた。しかしながら、プラズマのパラメーターが改善されるにつれて、プラズマ閉じ込めに、プラズマと壁との相互作用、特に、壁からの不純物の発生と水素のリサイクリングの理解が重要であることが明らかになり、プラズマ-壁相互作用に関する研究が盛んにおこなわれるようになった。そして、世界の3大トカマクは臨界条件を達成し、JET (Joint European Tokamak) では1991年に⁽¹⁾、そして、TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor)では1993年に^(2,3)D-T実験がおこなえるまでに至っている。

今現在、核融合研究も国際熱核融合実験炉(International Thermonuclear Experimental Reactor; ITER)建設という大きな転機を迎えようとしている。しかし、それに伴い工学的な面において新たな問題が浮上してきたという側面もある。今現在もっとも有望視されている核融合反応はD-T反応であるので、最初に現実化する核融合炉はそのプラズマ閉じ込め方式が何であれ(磁場閉じ込め核融合であろうと慣性核融合であろうと)放射性同位元素であるトリチウムを利用することになる。そこでは、軽水素あるいは重水素のみのプラズマをもちいて得た過去のデータの蓄積からの外挿では推し

量れないトリチウムならではの問題が発生する⁽⁴⁾。

トリチウムは、半減期 12.3 年、1 回の崩壊ごとに 1 個の最大エネルギー 18 keV のβ線を放出する放射性元素であるが、トリチウムは化学的には軽水素とほぼ同じであるので、いったん環境に放出されると水素とまったく同様に HTO, T₂O, HT, T₂として生物の構成元素である水や空気中の水素と容易に置き換わり、回収は困難となる。また水素は物質の中に入りこみ、拡散し、透過するという性質を持っている。そこで核融合炉では、真空容器から排気されたガスから燃料の灰であるヘリウムと燃料として再利用可能な水素同位体を分離し、さらにトリチウムそして重水素を分離し、それらを再び制御できる形でプラズマに注入する必要がある。

このような観点からトリチウムを扱う上で工学的に必要な技術は、いかにトリチウムを環境に漏洩させないかという点と、いかに他の元素と分離するかという 2 点となる。また、核融合炉の自己点火条件の達成という観点から見れば、炉壁における水素同位体の蓄積および再放出を予測し、供給する重水素とトリチウムの比を制御できるようなモデルの確立が必要となる。そこで、重水素・トリチウムそして軽水素が共存する系での現象を科学的に解明することが重要となっている。

1.2 これまでの研究と本研究の目的

核融合炉第一壁での水素リサイクリングの理解や第一壁・ブランケットからのトリチウムの環境への透過の問題は、核融合炉装置の発展と安全性のために重要である。過去このような観点から様々な研究がおこなわれてきた。たとえば、核融合炉材料中の水素の拡散係数や溶解度そして再結合係数を測定することはもちろんのこと、それら物性値をもちいて透過および水素リサイクリングのモデルを作成し透過を見積もることもおこなわれている⁽⁵⁾。さらには、トリチウムインベントリを見積もること⁽⁶⁾や、透過バリアなどの効果も検討されている⁽⁷⁻⁹⁾。しかしながらこれらの多くは、トリチウムや重水素のプラズマ側から冷却水側への透過のみが考慮されたものであっ

た。実際は、冷却水側では壁の水腐食に伴う水素の蓄積は小さくなく、溶解した軽水素は冷却水側からプラズマ側へ透過すると考えられている⁽⁷⁾。つまり、軽水素は重水素やトリチウムと反対方向へ透過することになる。にもかかわらず、このような逆方向への拡散・透過を考慮した相互透過の研究は測定の難しさから現在までほとんどおこなわれていない。

本研究では、より核融合炉環境に近い水素同位体 3 成分系(軽水素・重水素・トリチウム)での相互透過のメカニズムやプラズマやイオンをもちいた高エネルギー水素粒子(D⁺, T⁺)を注入した場合を議論する前段階として、ガス状水素をもちいた水素同位体 2 成分系での相互透過の信頼できるデータを得てそのメカニズムを解明することを目的とした。本研究では、ニッケルおよびパラジウム薄板を対象として、重水素と軽水素が同時に同方向に透過する「同方向透過実験」およびそれぞれ逆方向に透過する「相互透過実験」をおこなった。ニッケルは吸熱水素吸蔵金属であるいっぽう、パラジウムは発熱水素吸蔵金属であり、両者はよい比較となると考えられるためである。さらにこれらの金属は高温において容易に水素により表面酸化物が還元されるので試料ごとのデータのばらつきが少なく再現性のある実験をおこなうことができるばかりでなく、パラジウムは同位体分離材料として、ニッケルは実際に核融合炉構造物(ステンレススチール)として使われており、実用化・応用の面でも最適な研究対象であると考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文は「金属中の 2 成分水素同位体の透過に関する研究」についてまとめたものであり、本章(序論)を含み以下の 7 章で構成される。

第 2 章では、金属中の水素挙動について説明をおこない、それから水素同位体単成分での透過現象とそのモデルについて述べる。

第 3 章では、本研究でもちいたガス状水素透過実験装置についての説明をおこない、

各測定機器の校正方法, 実効排気速度の測定について述べる.

第4章では, 金属中における単成分での水素透過の研究について報告をおこない, 文献値より得た軽水素・重水素の拡散係数・溶解度をもちいて透過モデルを作成し実験値との比較をおこなう. そして本研究の実験条件, 特に表面過程に律速された透過現象について考察をおこなう. また軽水素と重水素の同位体差についての議論をおこなう.

第5章では, 軽水素と重水素が同時に同じ方向に透過する同方向透過についての研究について述べる. ここでは過去おこなわれていた同位体分離という観点からだけではなく, 低水素濃度下での2成分水素同位体の透過挙動について考察をおこなう.

第6章では, 過去報告例がない, 軽水素と重水素がそれぞれ逆方向に透過する相互透過に関する研究について述べる. それから, 実験結果と既存のモデルとの比較をおこない, 相互透過における現象を明らかにする. さらに, 実験結果をうまく説明するシンプルなモデルを提案し, 議論を展開する.

第7章が本研究のまとめとなり, 2成分水素同位体が共存するような系における透過現象についての一般的な知見について述べる.

以上が本研究の構成である.

参考文献

- (1) JET Team, Nuclear Fusion **32** (1992) 187.
- (2) R. J. Hawryluk et al., Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3530.
- (3) J. D. Strachan et al., Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3526.
- (4) 岡田重文他, “トリチウム資料集・1988” 昭和62年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書 (1988).
- (5) T. J. Dolan and R. A. Anderl, EGG-FSP-11348 September (1994).
- (6) B. L. Doyle, J. Nucl. Mater. **111&112** (1982) 628.

- (7) T. Tanabe, Fusion Technol. **28** (1995) 1278.
- (8) G. W. Hollenberg, E. P. Simonen, G. Kalinin and A. Terlain, Fusion Eng. Design **28** (1995) 190.
- (9) M. Yamawaki, T. Namba, T. Kiyoshi, T. Yoneoka and M. Kanno, J. Nucl. Mater. **133&134** (1985) 292.

第2章 理論

2.1 金属中での水素の挙動

図 2.1 はバルク、表面のポテンシャルエネルギーレベルと分子状水素のエネルギーレベルとの関係を一次元のポテンシャルエネルギーダイアグラムであらわしたものである。一般に水素ガスである分子状水素は金属表面にファンデルワールス力により物理吸着(physisorption)すると、並進および回転エネルギーを振動エネルギーに変えて原子状に解離した化学吸着(chemisorption)状態になる。その後、表面障壁を越え金属バルク中に溶解・拡散していく。そこでの解離反応は式(2.1)のような形で表現できる。



この時、金属中に溶解する過程と、溶解した水素が再び真空中に脱離する過程が平衡状態になっているならば、その平衡反応において金属内部に固容される水素の濃度は平衡定数 K をもちいて式(2.2)の様にあらわされる場合が多い。

$$[\text{H}] = K [\text{H}_2]^{1/2} \quad (2.2)$$

このとき金属中に溶解する水素濃度を C 、気相での水素ガスの圧力を P とすると式(2.2)より、

$$C = S P^{1/2} \quad (2.3)$$

とあらわすことができる。これは、Sieverts' law と呼ばれる式⁽¹⁾で、ここで、 S は水素溶解度と呼ばれている。そして溶解度(S)は一般に式(2.4)のような温度依存性を示す。

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad (2.4)$$

ここで、 R および T は気体定数および金属の温度である。また E_s は水素が溶解するために必要な活性化エネルギーであり、 $E_s > 0$ の金属は吸熱水素吸蔵金属(図 2.1(b)参照)

と呼ばれており、 $E_s < 0$ の金属は発熱水素吸蔵金属(図 2.1(a) 参照)と呼ばれている。

溶解した水素は侵入型不純物原子として格子間に位置し、水素の濃度勾配および金属の温度勾配にしたがって金属格子間を拡散移動する。この時、拡散に必要な活性化エネルギー E_D を得た水素のみが拡散できることになる。そして、拡散した水素は表面にたどりついた時、その一部が他の水素原子と再結合を起こし真空中に再放出される。この際、放出が溶解した表面と異なるサイドの表面(裏面)であるとき、その再放出は「透過」と呼ばれる。

2.2 透過フラックスの導出

金属薄板を通しての水素の透過速度($Q(t)$)は透過側真空容器の水素分圧の上昇($\Delta P_2(t)$)に系の実効排気速度(S_{eff})をかけることで得ることができる。そして、透過フラックス($J(t)$)は透過速度を試料表面積で割ることで導出される。そこで、透過速度($Q(t)$)は、

$$Q(t) = \frac{\Delta P_2 S_{\text{eff}}}{RT} \quad (2.5)$$

となる。ここで、 T は水素ガスの温度を示しており、実験系の温度と等しい。定常状態($t = \infty$)での透過フラックスは以下の式(2.6)から得られる。

$$J(\infty) = \frac{Q(\infty)}{A} = \frac{\Delta P_2 S_{\text{eff}}}{RT} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.6)$$

ここで、 A は試料の表面積をあらわしている。

ガス状水素透過法をもちいて金属中の水素透過実験をおこなうと、導入した水素ガスの圧力とそのときの透過フラックスの間に一般的に図 2.2 のような関係が得られることが知られている。導入水素ガスの圧力が高いときには透過フラックスは圧力の $1/2$ 乗に比例し、圧力が低い領域は圧力の 1 乗に比例する⁽²⁾。 $1/2$ 乗に比例する領域では透過は拡散過程に律速されており、金属中には上流側から下流側に向かって濃度勾配ができていく。このときの透過は一般に「拡散過程律速透過」と呼ばれる。一方、

圧力の1乗に比例する領域では透過は表面過程に律速されており金属中での濃度勾配は無視できるほど平坦化していると考えられている。このときの透過は「表面過程律速透過」⁽³⁾と呼ばれる。拡散過程律速と表面過程律速の間にはその中間的な(過渡的な)過程の透過現象が存在し、そこでの透過現象を説明するさまざまなモデルもまた提案されている^(4,8)。次節では、特に拡散過程律速透過と表面過程律速透過に焦点を絞って透過モデルの説明をおこなう。

2.3 ガス状水素透過における透過モデル

2.3.1 拡散過程律速

図 2.3(a)は定常状態において金属中を水素が拡散過程に律速にされて透過している場合に予想される水素濃度分布を示している。上流側に水素ガス圧力 P_1 を導入した時、上流側金属表面の水素濃度は C_1 になったとする。ここでは簡単のために、下流側に存在する水素ガスの圧力 P_2 が無視できるほど小さい時を想定して、近似的に下流側金属表面の濃度 $C_2 \approx 0$ とする。試料表面において、金属中に溶解した水素と気相の水素との間で平衡が成立しているとき、式(2.3)より、

$$C_1 = S P_1^{1/2} \quad (2.7)$$

$$C_2 = S P_2^{1/2} \approx 0 \quad (2.8)$$

とあらわすことができる。そして金属中の水素の拡散がフィックの拡散の法則に従っているならばフィックの拡散の第二法則、

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (2.9)$$

に境界条件、

$$C(0,0) = 0 \quad (2.10)$$

$$C(0,t) = C_1 \quad (2.11)$$

$$C(L,t) = C_2 \approx 0 \quad (2.12)$$

を代入し Fourier 級数をもちいて解き、裏面への透過フラックス、

$$J(t) = -D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} \quad (2.13)$$

をもとめると、

$$J(t) = \frac{D S P_1^{1/2}}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (2.14)$$

となり、ある時間 $t=0$ で上流側に圧力 P_1 を導入した場合の下流側での単位面積当たりの透過量の時間変化が得られる⁽⁹⁾。ただし、 $J(t)$ は時間 t での水素透過フラックス、 D は拡散係数、 L は試料の厚さを示している。式(2.14)に基づいて水素透過フラックスは時間と共に増加していき $t \rightarrow \infty$ で、

$$J(\infty) = \frac{D S P_1^{1/2}}{L} = \frac{\Phi P_1^{1/2}}{L} \quad (2.15)$$

と定常状態に達する。この式は Richardson's equation と呼ばれている。ただし、

$$\Phi = D S \quad (2.16)$$

である。これより、図 2.2 のように拡散過程律速の透過においては透過フラックスが上流側水素圧力の 1/2 乗に比例することが説明できる。そして、 $t=0$ で導入水素ガスの圧力を 0 にすると ($P_1=0$)、

$$J(t) = \frac{D S P_1^{1/2}}{L} \left[-2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (2.17)$$

に基づいて透過フラックスは減少していく。そこで、式(2.14)、(2.17)を透過の増加および減衰曲線にフィッティングすることにより拡散係数(D)を導出することができる。一方定常状態においては、式(2.6)、(2.15)より、

$$\Phi = \frac{\Delta P_2 S_{eff} L}{\sqrt{P_1} A R T} \quad (2.18)$$

となる。この Φ は透過係数と呼ばれる値で式(2.15)が示すように金属に固有の、定常状態での透過フラックスを決める物性値である。そして実験的には透過係数は、透過の

過渡過程より導出される拡散係数とは独立にもとまることになる。このように、ガス状水素透過実験では、拡散過程に律速された透過であれば、拡散係数(D)と透過係数(Φ)が独立に導出でき、さらに式(2.16)より溶解度(S)が導出できるという利点を持っている。

2.3.2 表面過程律速

2.2 節で説明したように、金属材料中の水素の透過現象は実際の使用条件下においてはしばしば表面反応に律速されることが知られている。この場合、透過フラックスは材料表面の物理化学的状態によって大きく変化する。低圧領域の透過においては解離吸着・吸収および脱離過程が律速になり透過フラックスの圧力依存性が1乗になると一般的には説明されている。このとき金属中における水素の濃度勾配は無視することができるほど緩やかになり拡散過程は考慮されない場合が多い。図 2.3(b)は上流側に水素ガスを圧力 P_1 導入した時、定常状態において表面過程に律速される条件で金属中を水素が透過している場合に予想される水素濃度分布を示している。ここで上流側金属表面において水素濃度が C_1 でガス相と平衡に達している時、 C_1 は式(2.7)であらわすことができる。一方、透過側表面からの再放出であるところの透過が再結合過程に基づいているのであれば、一般的に脱離プロセスは、二つの吸着していた水素原子が会合して水素分子として表面から放出される過程であるので、



とあらわすことができる。そこで、放出速度は表面濃度の関数となる。低表面水素濃度では、吸着水素原子間の相互作用は無視できるので、放出速度は、

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = K[\text{H}]^2 \quad (2.20)$$

とあらわすことができ、表面濃度の2乗となる。そこで、透過フラックスは、

$$J = Kr C_2^2 \quad (2.21)$$

とあらわすことができる。ここで、 C_2 は透過側表面付近の水素濃度であり、 Kr は現

象論的な再結合(再放出)の速度定数と呼ばれている。ここで表面濃度とバルク濃度の関係が比例関係にあるのであれば、 $C_1 = C_2$ および式(2.7)、(2.21)より透過フラックスは上流側水素圧力の1乗に比例することになり低圧力領域での水素透過現象(図 2.2)を説明できる。

しかしここで導入した再結合の速度定数 Kr は金属の種類や温度、そして生成される表面酸化膜の化学形、厚み、密度によって、大きく変化するので、表面効果のある場合の透過フラックスを評価することは容易ではない。実際に、各研究者がニッケルについて実験および理論的に導出した再結合定数は数桁にわたってばらついているだけでなく温度に対する依存性も異なっていることが知られている⁽¹⁰⁾。また、このような現象論的な再結合定数の測定は表面に存在する不純物によっても大きく異なってくることも実験的に明らかになっている⁽¹¹⁾。さらに、金属表面から放出された分子の速度分布を測定した研究によると、金属表面から放出される水素分子の中には並進エネルギーが金属バルクの温度から予想されるエネルギーよりも大きいという報告もある^(12,13)。これは金属を拡散してきた水素原子が大きな運動エネルギーをもったまま金属表面にいる水素原子と再結合して放出されるためと考えられる。つまり、この場合放出される水素分子は金属バルクおよび表面の溶解サイトと熱平衡状態になっていないことを意味する。

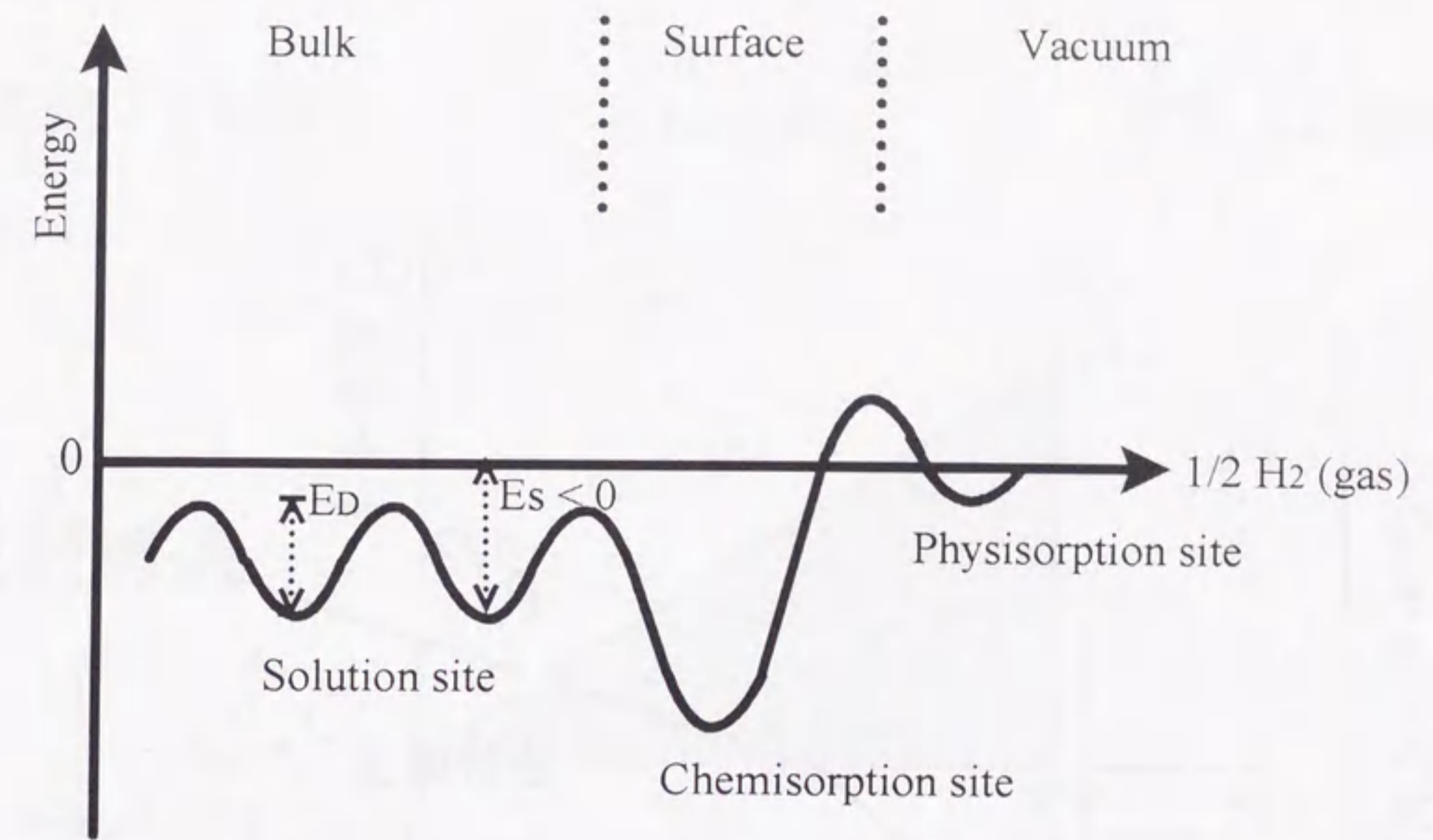
以上に述べたように現段階では、水素透過現象およびそのモデルは観測された圧力依存性をどのような律速状態にあるかを議論するのが精一杯であり、表面効果をふくめて透過現象を理論的に予測する段階には至っていない。

参考文献

- (1) A. Sieverts, Z. Electrochem. **16** (1910) 707.
- (2) P. L. Andrew and A. A. Haasz, J. Appl. Phys. **70** (1991) 3600.
- (3) R. A. Kerst and A. Swansiger, J. Nucl. Mater. **122/123** (1983) 1499.

- (4) J. Wang, Proc. Cambridge Philos. Soc. **32** (1936) 657.
- (5) I. Ali-Khan et al., J. Nucl. Mater. **76&77** (1978) 337.
- (6) M. I. Baskes, J. Nucl. Mater. **92** (1980) 318.
- (7) M. A. Pick and K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. **131** (1985) 208.
- (8) P. M. Richards, J. Nucl. Mater. **152** (1988) 246.
- (9) J. Crank, The Mathematics Of Diffusion, Clarendon Press, Oxford (1975) 44.
- (10) I. Takagi et al., J. Nucl. Mater. **179-181** (1991) 319.
- (11) M. Yamawaki et al., Nucl. Instr. and Meth., **B23** (1987) 498.
- (12) G. Comsa et al., Surface Sci. Rept. **5** (1985) 145.
- (13) I. Chorkendorff et al., Surface Sci. **182** (1987) 375.

(a) Exothermic Metal (ex. Pd)



(b) Endothermic Metal (ex. Ni)

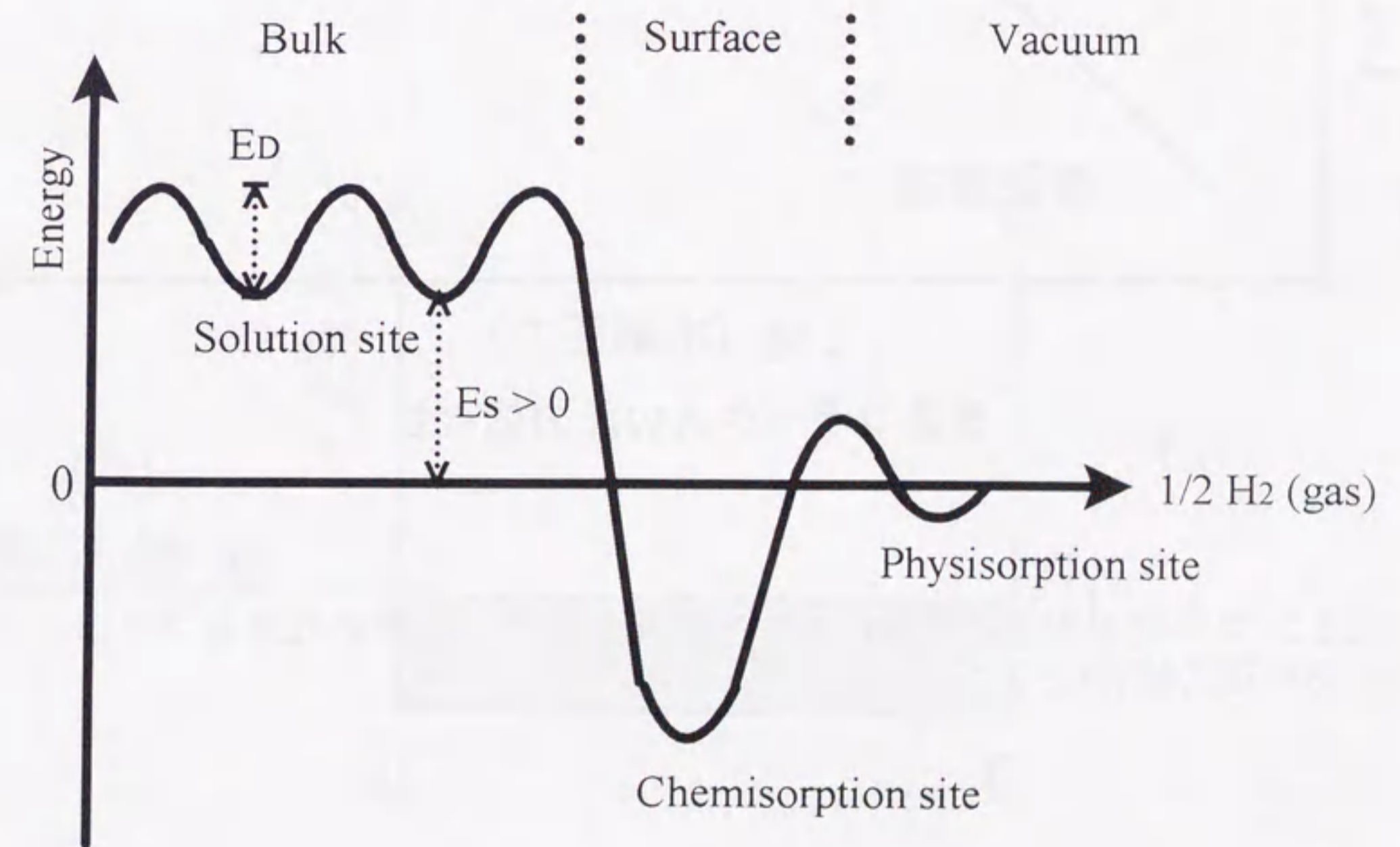


図2.1 水素と金属との1次元でのエネルギーポテンシャルの模式図.
(a) 発熱水素吸蔵金属, (b) 吸熱水素吸蔵金属をあらわしている.

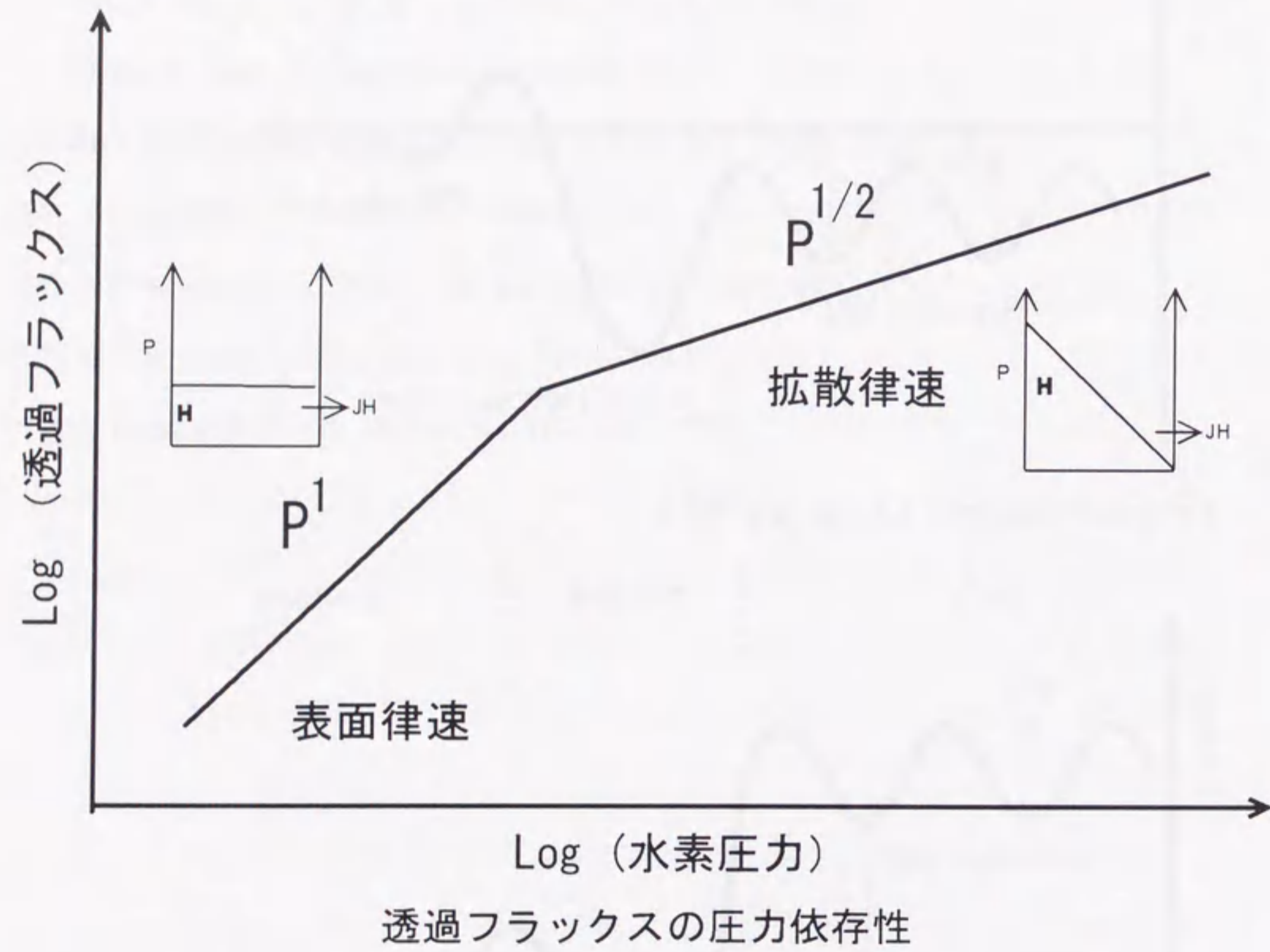


図2.2 ガス状水素透過実験において観測される，一般的な透過フラックスの圧力依存性のビューグラフ。

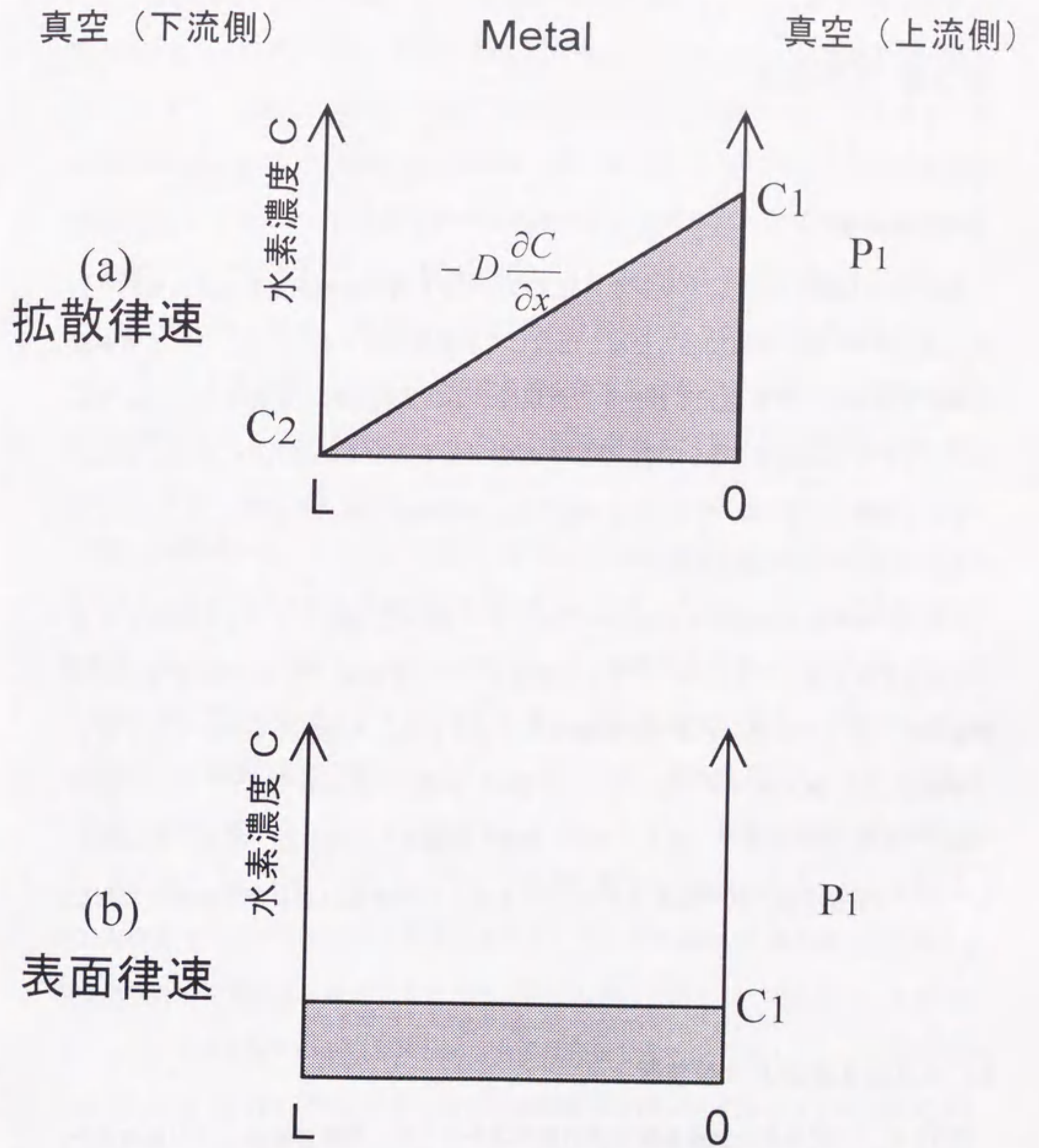


図2.3 (a)拡散律速および(b)表面律速の透過現象において予想される金属中の水素濃度分布

第3章 実験装置

3.1 試料金属

本研究では試料として、パラジウムおよびニッケル薄板を使用した。これはパラジウムとニッケルは、高温で他の金属と比較して水素透過能が高いこと、そして表面酸化物が水素ガスにより還元されやすく再現性がよい実験がおこなえることからである。パラジウムは純度 99.95% で、厚さは 0.025 mm および 0.05 mm のものを、またニッケルは純度 99.95% で、厚さは 0.1 mm または 0.01 mm のものを選択した。これらは株式会社 ニラコから購入した。

これらの試料を表面積が $1.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ のディスク状に切り出し、アルミナ粉末をもちいたバフ研磨をほどこした後、アセトン洗浄をした。その後、図 3.1 に示すような試料ホルダーにリークがないように銅製ガスケットと共に穴空きのミニフランジを使って固定した。試料ホルダーはステンレス製で、肉厚が 10 mm でミニフランジ径の円筒状である。試料ホルダーはモリブデン薄膜の熱輻射を利用したヒーターで 1000 K まで加熱可能となる。試料温度はアルメル-クロメル熱電対および光温度計で測定した。

3.2 ガス状水素透過実験装置

図 3.2 にガス状水素の透過実験装置の概略図を示した。実験装置は二つの真空系から構成されており試料金属薄板でお互いが隔てられている。両真空容器はステンレス製でロータリーポンプ(RP)および、ターボ分子ポンプ(TMP)で排気した。装置の真空度は窒素換算圧 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下で、電離真空計(イオンゲージ, IG)をもちいて測定し

た。そして、導入した軽水素および重水素ガスの圧力は 10 Pa 以上ではダイヤフラム真空計(キャパシタンスマノメーター, CM)で、そして 10 Pa 以下では電離真空計で測定した。また、透過した水素ガスの圧力上昇は、単成分の水素同位体ガスをもちいる場合は電離真空計で、また軽水素と重水素の混合ガスをもちいる時は四重極型質量分析計(QMS)で測定した。電離真空計の軽水素および重水素ガスに対する相対感度は 0.4 と校正された。そして、系の排気速度は、 $9.1 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ と測定された。本研究では、ガス導入側(上流側)、透過側(下流側)ともに排気をおこなったまま実験をおこなった。ただし、上流側に 10 Pa 以上の水素同位体ガスを導入する場合は上流側真空容器のみ排気をおこなわなかった。もちいた軽水素および重水素の純度はそれぞれ 99.9999% として 99.7% である。

試料金属薄板を通しての水素同位体の透過速度は透過側真空容器における水素同位体分子の分圧の上昇に系の実効排気速度をかけることで得た。その透過速度を試料表面積で割ることで透過フラックスを導出した(2章第2節参照)。そのため、本研究では軽水素と重水素の混合ガスをもちいる場合、透過側真空容器の H_2 , HD そして D_2 の各分圧を四重極型質量分析計で測定した。そのため、電離真空計をもちいて四重極型質量分析計の校正をおこなう必要がある。しかしながら、電離真空計は絶対真空計ではないので、 H_2 , HD そして D_2 に対して感度が異なる可能性がある。そこでまず、絶対真空計であるダイヤフラム真空計をもちいて、軽水素(H_2)と重水素(D_2)に対する電離真空計の相対感度を測定したところ、誤差範囲内で同じ 0.4 であることを確かめた。しかしながら HD のみのガスというものは存在しないので HD に対する校正をおこなうことはできなかった。しかしながら電離真空計はフィラメントをもちいてガスをイオン化して測定するので、感度はイオン化効率に依存する。本研究の実験装置の条件では、 H_2 と D_2 に対する感度が一致しており、さらに HD は H_2 と D_2 の中間に位置すると考えられるので、結果として H_2 , HD そして D_2 に対する感度はすべて同じとしてあつかった。その後、四重極型質量分析計は電離真空計をもちいて、 H_2 と D_2

に対して較正がおこなわれた。その結果が図 3.3 である。図 3.3 は実際に導入した H_2 (白丸)あるいは D_2 (黒丸)ガスに対する電離真空計のシグナルと四重極型質量分析計のシグナルとの関係を示している。実線は両シグナルが 1 乗の関係にあることを示しており、本研究の圧力範囲では電離真空計と四重極型質量分析計のシグナルとの間によい比例性があることが確かめられた。

3.3 実効排気速度の測定

水素透過側の実効排気速度は、図 3.2 の実験装置に取り付けられた内径が 0.5 mm のオリフィスを使用することで以下のように決定された。

水素導入側の圧力を P_1 [Pa], 透過側の圧力を P_2 [Pa]としたときオリフィスを通過する水素の流量 Q [$Pa\ m^3\ s^{-1}$]は、

$$Q = C(P_1 - P_2) \approx CP_1 \quad (3.1)$$

とあらわせる。ここで C [$m^3\ s^{-1}$]はオリフィスのコンダクタンスである。断面積 A [m^2]のオリフィスの分子流領域でのコンダクタンスは、

$$C = 36.38 \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot A \quad (3.2)$$

であたえられる⁽¹⁾。ここで M は気体の分子量、 T は気体の温度[K]である。

一方、実効排気速度を S_{eff} [$m^3\ s^{-1}$]としたとき、流量(Q)は、

$$Q = \Delta P_2 \times S_{eff} \quad (3.3)$$

となる。よって式(3.1)-(3.3)より実効排気速度は、

$$S_{eff} = \frac{P_1}{P_2} \cdot C = \frac{P_1}{P_2} \times 36.38 \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot A \quad (3.4)$$

とあらわすことができる。実際に軽水素ガスをもちいて測定された P_1 と P_2 を図に示すと図 3.4 の直線が得られた。この直線を最小二乗法で近似することにより、

$$\frac{P_1}{P_2} = 1.04 \times 10^3 \quad (3.5)$$

が得られ、 $M=2$, $T=300\ K$ より、

$$S_{eff} = 9.1 \times 10^{-2} [m^3\ s^{-1}] \quad (3.6)$$

が導出された。

参考文献

- (1) 日本真空技術株式会社編, 真空ハンドブック (1978) 28.

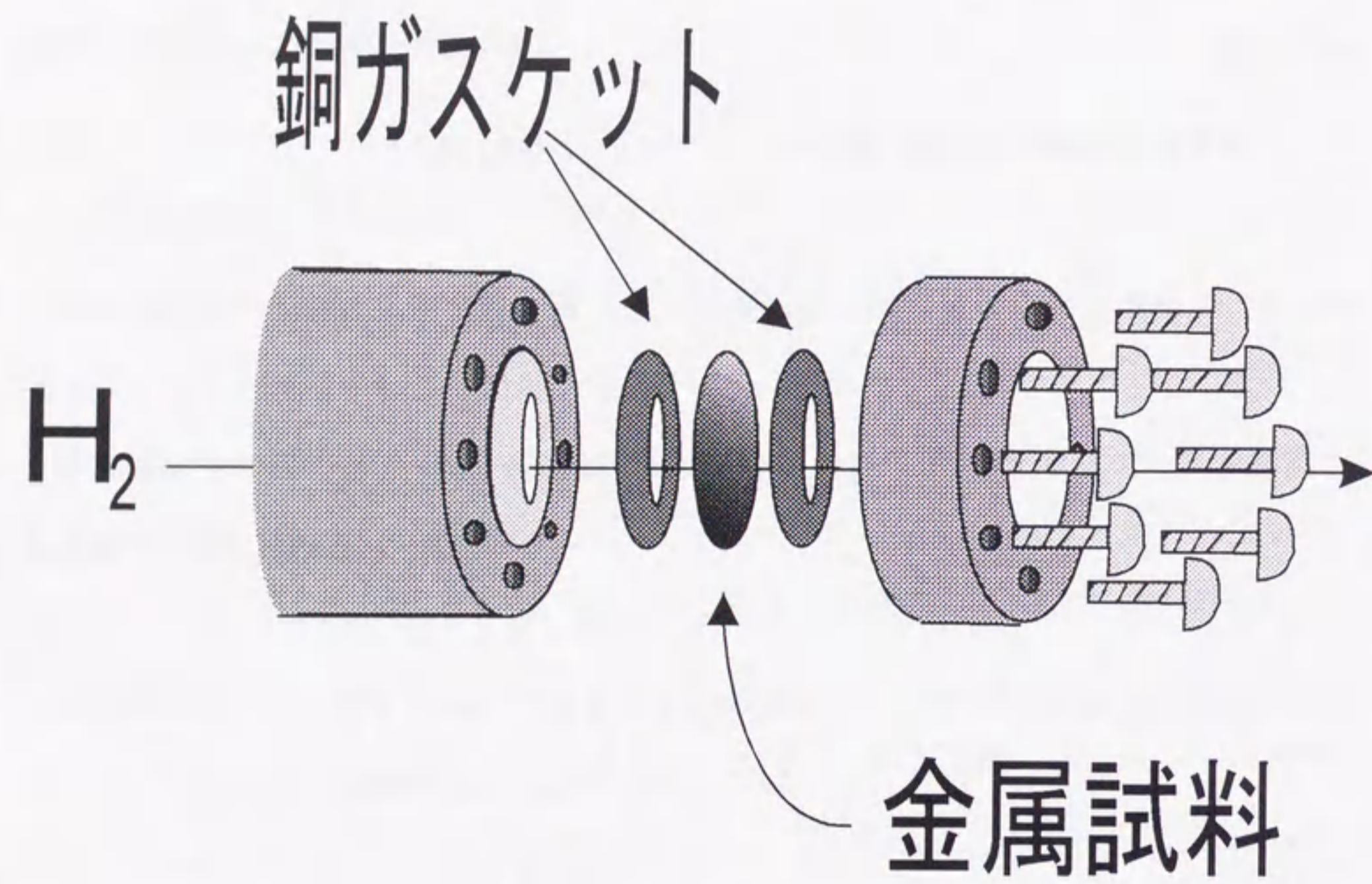


図3.1 ステンレス製の試料ホルダーの概念図
試料薄板は銅製のガスケットと共に固定された。

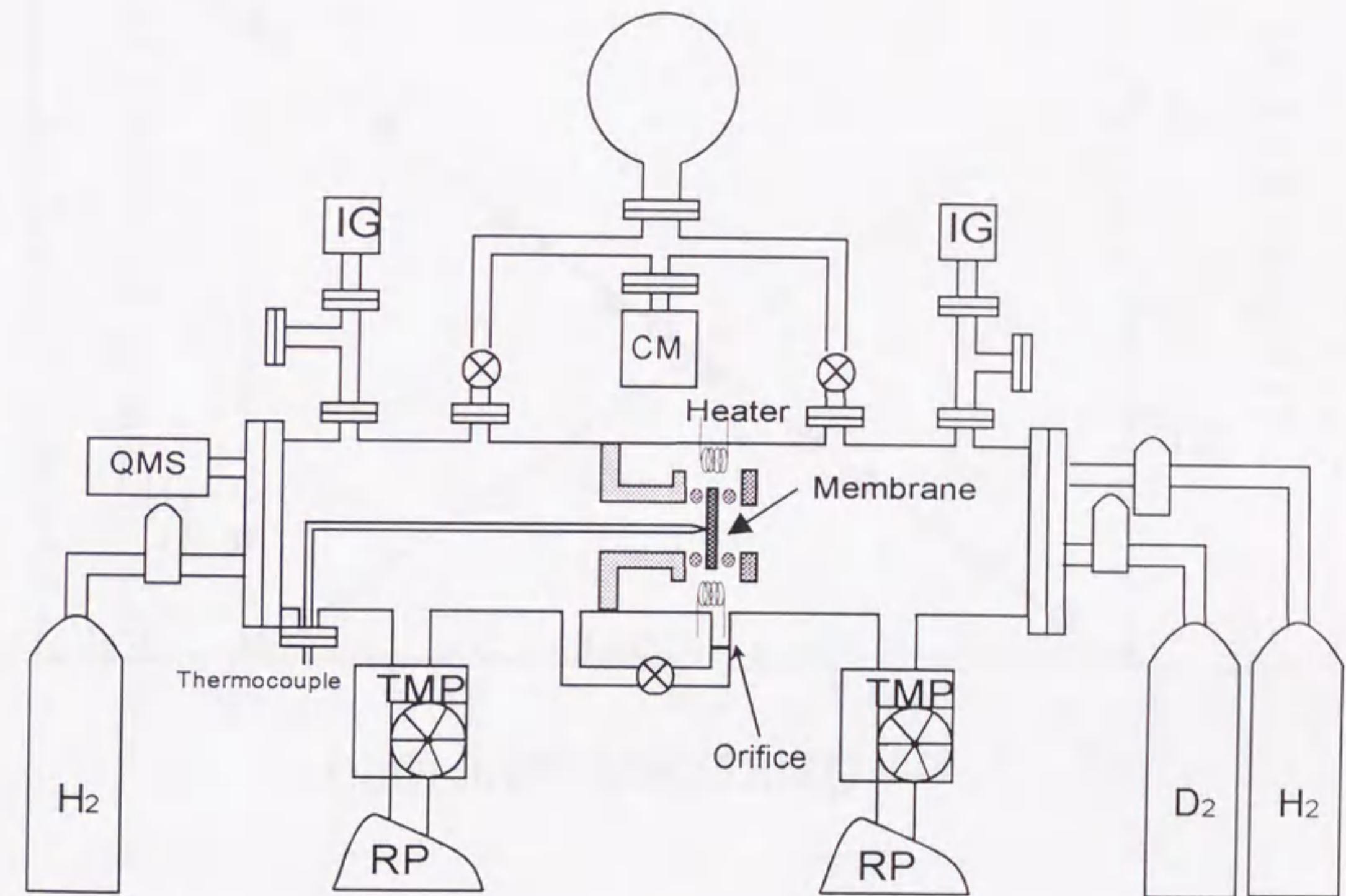


図3.2 ガス状水素透過実験装置の概念図。両真空容器に軽水素を導入できるようになっている。

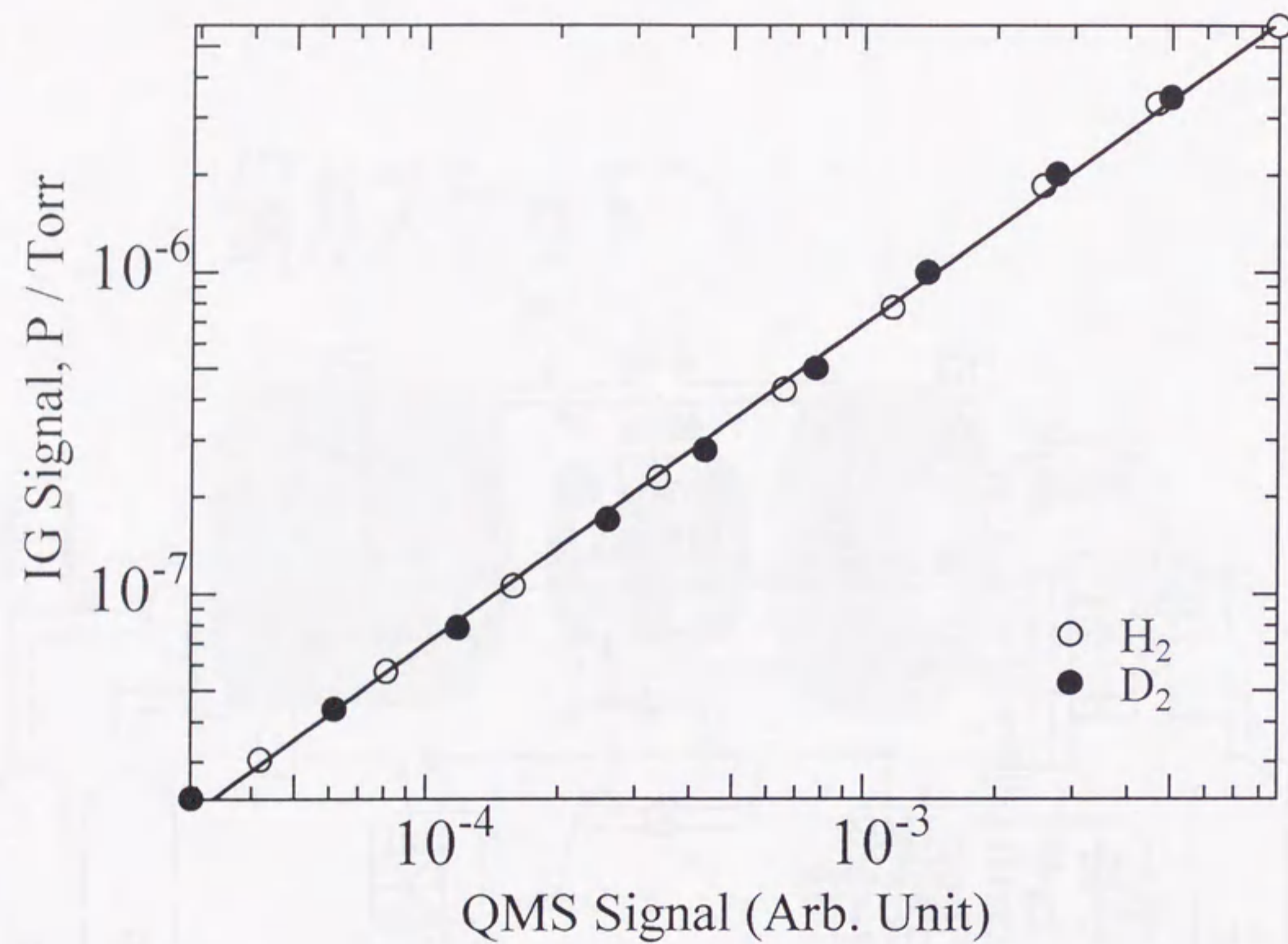


図3.3 軽水素(白丸)および重水素(黒丸)に対する電離真空計と四重極型質量分析計のシグナルの関係. 両シグナルは本研究の圧力範囲で比例関係にある.

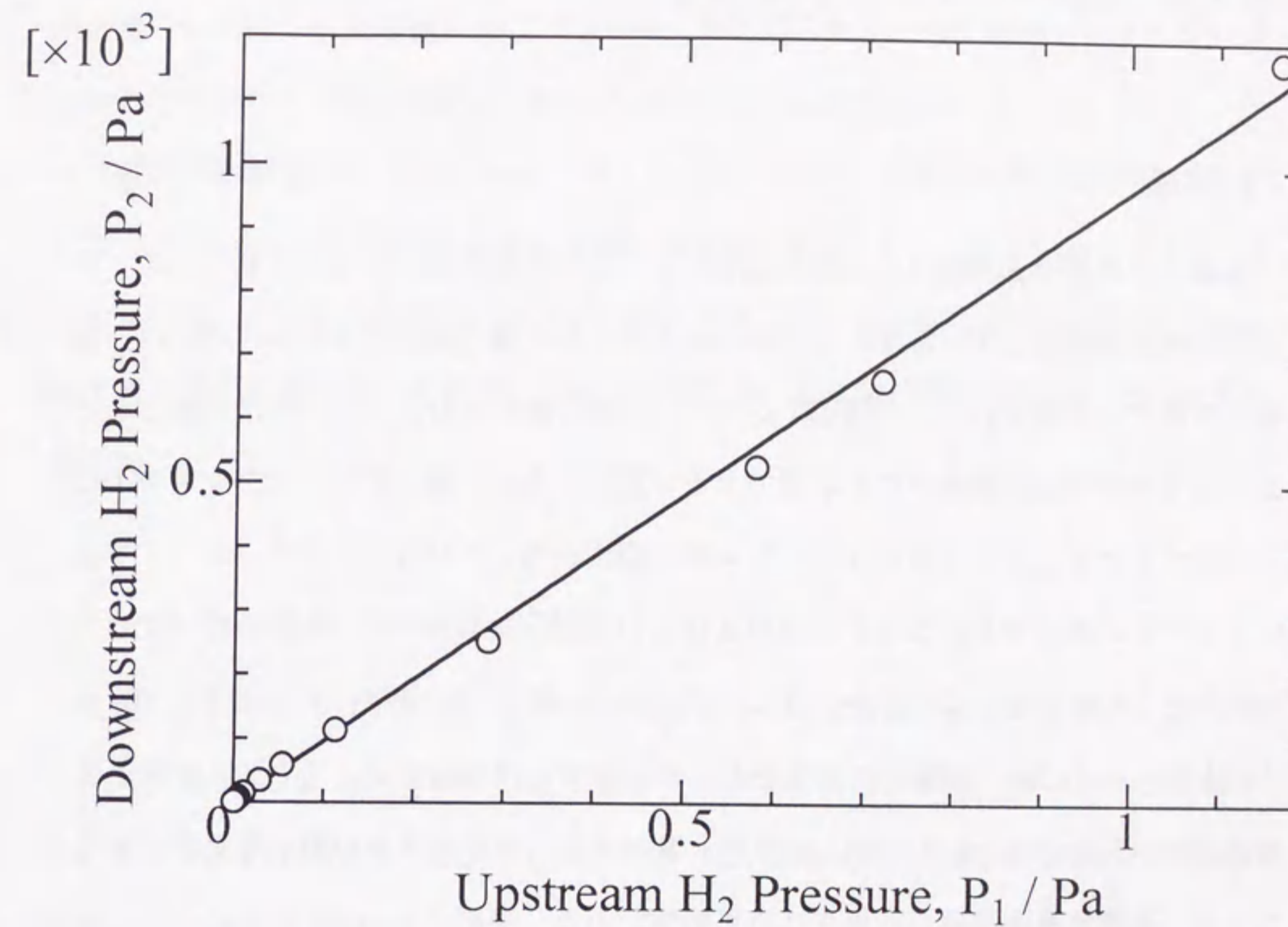


図3.4 オリフィス(内径 = 0.5 mm) の上流側に導入した水素ガスの圧力と下流側の圧力との関係. 最小二乗法より, $P_1/P_2 = 1.04 \times 10^3$ の関係にあることがわかった.

第4章 金属中の単成分水素透過

4.1 序論

金属中の水素透過現象は、工学的応用としてよく水素精製にもちいられてきた。例えば、金属に溶解しない希ガスと水素の混合ガスを金属透過膜にさらしておけば、金属に溶解する水素ガスのみが透過するので、水素の精製をおこなうことが可能となる。このような手法は核融合炉にも応用できる可能性がある。例えば、プラズマ中でD-T反応がすすむとプラズマ中にはヘリウムが生成される。この高エネルギーのヘリウムはプラズマの温度を上げることに利用されるわけだが、エネルギーを失ったヘリウムは燃料として使えないばかりか、逆にプラズマのエネルギーを下げてしまうので「ヘリウム灰」とよばれ、積極的に排気をおこなわなければならない。そこで、排気した混合ガスから重水素・トリチウムの燃料水素ガスとヘリウム灰を分離する必要がある。ここで、金属水素透過膜が利用される可能性がある。実際に Livshits らによって、ニオブをもちいた水素分離の研究がおこなわれている⁽¹⁾。特に Livshits らは水素分子ガスを原子状水素にすることで、金属中に注入された水素の50%以上が裏面に透過する超透過現象について詳細な研究をおこなっている。この超透過膜は核融合科学研究所のLHD (Large Helical Device)にも取り付けられることになっている。

一方では、水素透過現象は拡散過程に律速された透過を達成することができれば、表面の影響をあまり受けないので金属中の水素の拡散係数を導出する有用な手段としてももちいられる。このとき2章で述べたような解析手法をもちいれば、拡散係数だけでなく透過係数と溶解度も同時に導出することができる⁽²⁾。これらの物性値は一方で核融合炉という観点からも頻りに利用されている^(3,4)。たとえば、放射性同位元素であるトリチウムの環境への漏洩の見積もりや、プラズマ-壁相互作用を考えると

に重要なパラメータとなっている。しかしながら、金属中の水素濃度が低い、表面過程に律速された透過現象の理解は実験の難しさからあまり進んでいない。このような表面過程に律速された透過現象では、もちいる試料の表面状態に透過フラックスが強く依存する⁽⁵⁾ので、測定者間に大きなばらつきが見られる。これは、ニッケルのような比較的表面状態がコントロールしやすい材料であっても水素の再結合定数が数桁にわたりばらついている⁽⁶⁾ことからあきらかである。

本章では、パラジウムおよびニッケルを試料として、重水素または軽水素の表面過程律速状態での透過現象を観察するために低圧力・高温の条件で単成分での透過実験をおこなった。

4.2 金属中の単成分水素透過実験

使用したパラジウム試料は、厚さ0.05 mm および0.025 mm のものを使用した。測定は試料温度830K から870K の温度範囲でおこなわれた。また、ニッケル試料は厚さが0.01 mm のものと0.1 mm のものを使用した。測定は試料温度が800 K および950 K でおこなった。

上流側真空容器に導入した重水素または軽水素ガスの圧力範囲は、 1×10^{-4} から3 Pa で、電離真空計で測定した。なお、厚さが0.1 mm のニッケル試料の場合のみ、拡散過程に律速された透過現象を観察するために 1×10^{-4} から 10^3 Pa の水素圧力範囲で測定をおこなった。10 Pa 以上の水素を導入する場合は水素ガスの圧力はダイヤフラム真空計で測定した。実験は、両真空容器とも排気したままの状態でおこなった。ただし、10 Pa 以上の水素を導入する場合のみ上流側真空容器のみ排気をおこなわなかった。

4.3 結果と考察

まず、ニッケルをもちいて重水素の単成分での透過実験をおこなった。その時の重

水素透過フラックスの導入重水素圧力依存性を示したものが図 4.1 である。これより、試料の厚さが 0.1 mm で温度 800 K の条件（白四角）では、1 Pa 程度までは導入重水素圧力の 1/2 乗に比例するが、1 Pa 以下になると徐々に 1/2 乗のラインから下にずれていくことがわかった。この 1 Pa 以下の領域にフィッティングをかけると 0.8 乗に比例していた。これらより、1 Pa 以上では、ニッケル中の重水素の透過は拡散過程に律速されていると予想できる。そして、1 Pa 以下になると徐々に表面の再結合過程が無視できなくなることを示唆している。一方、試料の厚さが 0.01 mm で温度 950 K の条件（白丸）では、導入重水素圧力が 10^{-4} から 10 Pa の領域で 0.7 乗に比例しており、表面過程律速と拡散過程律速の過渡過程であることが予想される。

次にパラジウムの結果について述べる。パラジウム中での重水素透過の最初の単成分透過実験においては、温度 840 K、導入重水素圧力 2.8 Pa でおこなった。このとき透過フラックスは準定常状態を達成した。この準定常状態の透過フラックスは同様の条件で繰り返し実験を続けるうちに段階的に増加していき最終的に真の定常状態を達成した。この定常状態を達成した以降においては透過フラックスは変化しなかった。このような準定常状態は多くの金属の透過実験で観察されている⁽⁷⁾。これは長時間水素にさらされたことにより表面酸化物が還元されたことにより透過フラックスが増加したと考えられる。本研究のすべての透過フラックス(J)はこの真の定常状態が達成された後の値を使用している。試料温度 840 K での重水素透過フラックス($J_0(D)$)の上流側重水素圧力依存性を示したものが図 4.2 である。図 4.2 中の実線は圧力の 1 乗に比例するラインである。これより本研究の実験条件では、透過フラックスは圧力の 1 乗によく一致しており表面過程に律速された透過であることを示している。

金属中の水素の溶解度や拡散係数の研究は軽水素に関しては非常に多くおこなわれている。そして、軽水素の金属中での溶解度は一般に定常状態での測定であるので文献値は測定者間で比較的よく一致している。図 4.3 は Sieverts によるパラジウムおよびニッケル中での軽水素の溶解度(S_H)の実験値⁽⁸⁾をグラフにしたものである。これより、

パラジウムとニッケルは温度に対して溶解度の傾向が異なることがわかる。パラジウムは温度が増加するにつれて溶解度が減少する、発熱水素吸蔵金属である。そして、ニッケルはその逆の温度依存性を示し、吸熱水素吸蔵金属であることがわかる。ニッケルに関してはアレニウスプロットをおこなうと比較的よい直線性が得られていることがわかる。この時の溶解度をフィッティングすることにより、

$$S_H = 5.98 \times 10^{-1} \exp\left\{\frac{-15.3(\text{kJ/mole})}{RT}\right\} (\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1/2}) \text{ for Ni} \quad (4.1)$$

という関係が得られた。一方、パラジウムに関しては、1000 K 以上の温度になると軽水素の溶解度の減少が小さくなり、一定になる傾向が観察されている。そこで、本研究では 1000 K 以下の領域のみをフィッティングすることにより、

$$S_H = 6.39 \times 10^{-1} \exp\left\{\frac{6.55(\text{kJ/mole})}{RT}\right\} (\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1/2}) \text{ for Pd} \quad (4.2)$$

という関係を得た。

一方、重水素の溶解度についてのデータはそれほど多くない。本研究では、Hawkins によるニッケル中での軽水素の溶解度に対する重水素の溶解度の比の実験値⁽⁹⁾を利用した。その結果をもちいた、溶解度比(S_D/S_H)の温度依存性を図 4.4 に示した。なお、Hawkins はトリチウムについても実験をおこなったのでその結果も示されている。これより本研究では、

$$\frac{S_D}{S_H} = 8.17 \times 10^{-1} - 4.91 \times 10^{-2} \ln\left(\frac{1000}{T}\right) \text{ for Ni} \quad (4.3)$$

$$\frac{S_D}{S_H} = 8.33 \times 10^{-1} - 3.09 \times 10^{-1} \ln\left(\frac{1000}{T}\right) \text{ for Ni} \quad (4.4)$$

を導出して利用した。またパラジウムに関しては、Lacher⁽¹⁰⁾の導出した値である、

$$\log \frac{S_H}{S_D} = \frac{161.5}{T} - 0.094 \text{ for Pd} \quad (4.5)$$

を利用した。

金属中での軽水素の拡散係数(D_H)の値は Völkl ら⁽¹¹⁾がたくさんの文献値を集めてベクトルフィットをおこなった値が頻繁にもちいられるので、これをもちいた。これより、

$$D_H = 6.87 \times 10^{-7} \exp\left\{\frac{-40.5(\text{kJ/mole})}{RT}\right\} \text{ for Ni} \quad (4.6)$$

$$D_H = 2.90 \times 10^{-7} \exp\left\{\frac{-22.2(\text{kJ/mole})}{RT}\right\} \text{ for Pd} \quad (4.7)$$

となる。これらの値をもちいてニッケルとパラジウムの拡散係数の温度依存性を比較したものが図 4.5 である。これよりパラジウムのほうがニッケルと比較して拡散係数が大きいことがわかる。しかし、1000 K 程度の高温では両者の差は 1 桁以下になってしまう。また、重水素の拡散係数(D_D)はそれほど多くの文献値は得られていない。図 4.6 はニッケル中の重水素⁽¹²⁻¹⁵⁾・トリチウム⁽¹⁵⁾の文献値と(4.6)式との比較を示している。これより、重水素の文献値のひとつ⁽¹⁴⁾が少し低い値を示しているが、重水素・トリチウムともに軽水素の値とほぼ同じであることがわかる。さらに、どちらかという重水素・トリチウムの値のほうが大きくなる傾向があることがわかるが、この理由は今現在ではわからない。同様にパラジウムについても重水素・トリチウムの文献値⁽¹⁶⁻²³⁾と(4.7)式との比較を図 4.7 に示している。これより、パラジウムについても重水素・トリチウムの値と軽水素の値は同程度である。一般に重水素と軽水素の拡散係数の同位体効果は、重水素および軽水素の質量数をそれぞれ M_D , M_H とおけば、

$$\frac{D_H}{D_D} = \sqrt{\frac{M_D}{M_H}} = \sqrt{2} \quad (4.8)$$

となることが予想されるわけであるが、文献値ではそうになっていない。これは、拡散係数の測定が定常状態でおこなわれるわけではないことにも原因があるが、同位体効果を議論する段階ではなく、今後の詳細な測定が重要であることを示唆している。特に、同じ測定装置での測定の値でなければ同位体効果は議論できないことがわかる。そこで、本研究では重水素の拡散係数も軽水素の拡散係数と同じ値を使用した。

以上の知見より拡散過程律速の時の透過現象を見積もることが可能となる。式(2.16)より透過係数は拡散係数と溶解度の積であるから、ニッケル中の軽水素の透過係数(ϕ_H)は式(4.1), (4.6)をもちいて、

$$\phi_H = 4.11 \times 10^{-7} \exp\left\{\frac{-55.8(\text{kJ/mole})}{RT}\right\} \text{ for Ni} \quad (4.9)$$

となる。またパラジウムも同様に式(4.2), (4.7)式より、

$$\phi_H = 1.85 \times 10^{-7} \exp\left\{\frac{-15.7(\text{kJ/mole})}{RT}\right\} \text{ for Pd} \quad (4.10)$$

と計算できる。これらの透過係数の温度依存性を示すのが図 4.8 である。これらより、全温度領域においてパラジウムのほうがニッケルより透過係数が大きいことがわかった。また、パラジウムの透過係数は温度にあまり依存しないこともわかった。これらの値と重水素の溶解度と軽水素の溶解度の比(式(4.3), (4.5))から重水素の透過係数も導出可能となる。これらの値をもちいて、次に本研究の結果との比較を試みた。

まずニッケルにおいて、拡散過程律速において文献値から予想される重水素の透過フラックスの導入重水素ガス圧力依存性を式(2.15), (4.3)および式(4.9)から計算し図 4.1 にプロットした。点線が 0.01 mm, 950 K の時、そして、一点鎖線が 0.1 mm, 800 K の時に予想される値を示している。一般に表面過程に律速された透過フラックスは拡散過程に律速された透過より小さくなることが予想される(図 2.2 参照)。本研究でも確かに 0.01 mm の時も 0.1 mm の時も拡散過程律速で予想される値より減少することが確かめられた。これより、厚さが 0.1 mm 以下で、温度が 800 K 以上の条件では、ニッケル中の重水素の透過は表面過程が無視できないことがわかった。また、0.1 mm の場合に、導入重水素の圧力が 1 Pa 以上において、文献値と本研究の実験値は比較的よく一致しており、確かに拡散過程に律速された透過であるといえる。ただし、この領域において本研究の実験値は文献値より少し小さい値となっている。これはもちいた拡散係数または溶解度の値が少し大きいことに原因があると考えられる。特に本研究では重水素の拡散係数を軽水素の拡散係数と同じとして計算をおこなったが、真の重水素の拡散係数は軽水素より小さいと考えられる。また、ニッケルと同様にパラジウムについても拡散過程において文献値から予想される重水素の透過フラックスの導入重水素ガス圧力依存性を式(2.15), (4.5)および式(4.10)から計算し、破線で図 4.2

にプロットした。これからも拡散過程律速から予想される値より小さくなっており、表面過程に律速された透過現象であると結論づけられる。この結果は Andrew and Haasz⁽²⁴⁾らのパラジウム中における軽水素の透過が 1 Pa 以下の導入圧力のときで表面過程律速になっていたという結果と一致している。

次にパラジウム中の重水素透過の試料厚さ依存性を測定した。その結果を示したものが図 4.9 である。白丸は試料の厚さが 0.05 mm で、温度が 825 K の時の実験値を示している。一方、白三角および黒三角は 0.025 mm の時の実験値をあらわしており、それぞれ温度が 825 K および 865 K の時を示している。これより、厚さが薄い 0.025 mm の時のデータのほうが透過フラックスが大きいことがわかる。表面過程律速においては式(2.21)より透過フラックスは温度が同じであれば試料の厚さに依存しないはずである。しかしながら本研究においては、透過フラックスが上流側の重水素圧力の 1 乗に比例する領域においても厚さに依存する結果が得られた。0.025 mm の結果の方が 1.5 倍から 2 倍大きい値を示している。この原因としては、試料の表面状態が 0.025 mm の試料と 0.05 mm の試料で異なっていた、つまり式(2.21)における表面での再結合定数である Kr が 0.025 mm の方が 2 倍大きかったと考えられる。しかしながら、一般に、拡散過程律速の透過においては式(2.15)のように透過フラックスは試料の厚さに反比例する。そこで、本研究の表面過程律速の透過においても試料中での濃度勾配は無視できないということも考えられる。いまだ、このような表面過程律速の透過フラックスの試料厚さの依存性を定量的に測定した研究はおこなわれておらず、この結果を説明することはできない。

最後に厚さが 0.025 mm のパラジウム試料を試料温度 870 K で、軽水素あるいは重水素の単成分での透過実験をおこない、両者の比較を試みた。この結果を示すのが図 4.10 である。このときも軽水素・重水素ともに透過現象は表面過程に律速されていた。そして、全圧力領域に渡って軽水素のほうが重水素より透過フラックスが約 1.5 倍大きいという結果が得られた。軽水素と重水素では溶解度が軽水素のほうが大きいので、

同じ圧力でも試料中に溶解する濃度は軽水素のほうが大きくなる。式(4.5)より、870 K においては、

$$\frac{S_H}{S_D} = 1.23 \quad (4.11)$$

となる。表面濃度が、バルク中の濃度に比例するならば、表面濃度の比も $C_H/C_D = 1.23$ となる。そこで、式(2.21)において、濃度の 2 乗は $C_H^2/C_D^2 = 1.5$ となり、本研究の軽水素と重水素の透過フラックスの比を説明できる。これは逆に軽水素と重水素の再結合定数の値が同程度であることを意味する。

4.4 結論

過去あまり実験がおこなわれていなかった、高温・低水素圧力領域におけるニッケルおよびパラジウム中の水素同位体単成分での透過実験をおこない、文献値との比較および考察をおこなった。

ニッケル中の重水素透過実験においては、試料厚さ 0.1 mm、試料温度 800 K の実験条件では導入重水素圧力が 1 Pa 以上の時は透過は拡散過程に律速されていた。そして、その時の透過フラックスは文献より導出した重水素の溶解度そして軽水素の拡散係数を持ちて計算された透過フラックスの値より小さかった。これは軽水素の拡散係数を持ちたためであると考えられ、重水素の拡散係数の真の値の導出が重要であることがわかった。また、本研究の実験値より、試料の厚さが 0.1 mm 以下、試料温度が 800 K 以上の条件では 1 Pa 以下の導入重水素圧力領域ではニッケル中の重水素透過は表面過程が無視できなくなることがわかった。

パラジウム中の重水素透過実験より、試料厚さが 0.025 mm 以下で試料温度が 840 K 以上の条件では、軽水素でも重水素でも導入圧力が 10 Pa 以下では透過は表面過程に律速されることが見出された。しかしながら表面過程律速の透過においても、透過フラックスは試料の厚さに依存しており、試料中に濃度勾配が存在すると考えられる。

また、軽水素と重水素の透過フラックスは軽水素のほうが約 1.5 倍大きいことがわかった。この差は、軽水素と重水素の溶解度の文献値から予想される表面水素濃度をもちいた透過フラックスの差と同程度であった。

参考文献

- (1) A. I. Livshits, M. E. Notkin, A. A. Samartsev, A. O. Busnyuk, A. Yu. Doroshin and V. I. Pistunovich, *J. Nucl. Mater.* **196-198** (1992) 159.
- (2) T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, *J. Nucl. Mater.* **122&123** (1984) 1568.
- (3) T. J. Dolan and R. A. Anderl, EGG-FSP-11348 September (1994).
- (4) E. Serra, G. Benamati and O. V. Ogorodnikova, *J. Nucl. Mater.* **255** (1998) 105.
- (5) M. Yamawaki et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **B23** (1987) 498.
- (6) I. Takagi et al., *J. Nucl. Mater.* **179-181** (1991) 319.
- (7) J. Park, T. Bennett, J. Schwarzmann and S. A. Cohen, *J. Nucl. Mater.* **220-222** (1995) 827.
- (8) A. Sieverts, *Z. Metallk.*, **21** (1929) 37.
- (9) N. J. Hawkins, USAEC Report KAPL-868, Knolls Atomic Power Laboratory, **Apr. 13**, (1953).
- (10) J. R. Lacher, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **161** (1937) 525.
- (11) J. Völkl and G. Alefeld, *Diffusion in Solids* ed. by A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, New York (1975) 247.
- (12) Yu. I. Belyakov and N. I. Ionov, *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **6** (1961) 146.
- (13) W. Eichenauer, W. Löser and H. Witte, *Z. Metallk.* **56** (1965) 287.
- (14) Y. Ebisuzaki, W. J. Kass and M. O'Keeffe, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1373.
- (15) L. Katz, M. Guinan and R. L. Borg, *Phys. Rev.* **B4** (1971) 330.

- (16) W. Jost and A. Widmann, *Z. Phys. Chem.* **B 29** (1935) 247.
- (17) W. Jost and A. Widmann, *Z. Phys. Chem.* **B 45** (1940) 285.
- (18) G. Bohmholdt and E. Wicke, *Z. Phys. Chem. N.F.* **56** (1967) 133.
- (19) V. A. Gol'tsov, V. B. Demin, V. B. Vykhodets, G. Ye. Kagan and P. V. Gel'd, *Phys. Metals Metallogr.* **29** (1970) 195.
- (20) J. Völkl, G. Wollenweber, K. -H. Klatt and G. Alefeld, *Z. Naturforsch.* **26a** (1971) 922.
- (21) H. Züchner and N. Boes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972) 783.
- (22) O. N. Salmon and D. Randall, USAEC Rep. KAPL-984 (1954).
- (23) G. Sicking and H. Buchold, *Z. Naturforsch.* **26a** (1971) 1973.
- (24) P. L. Andrew and A. A. Haasz, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3600.

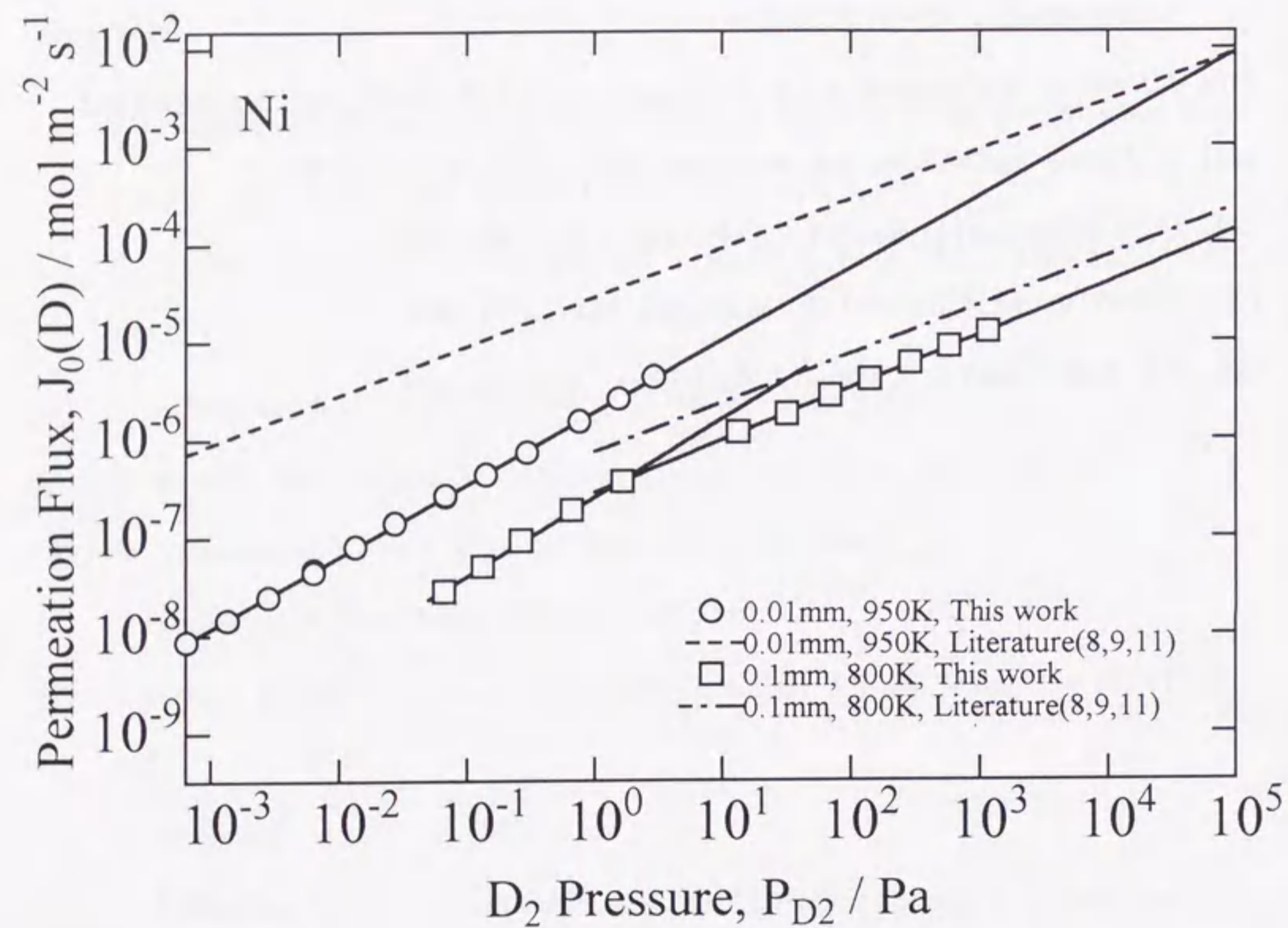


図4.1 ニッケル中での重水素の透過フラックスの圧力依存性. 白丸は厚さ0.01 mm, 温度950 Kでの, そして白四角は厚さ0.1 mm, 温度800 Kでの実験値を示している. また, 破線および一点鎖線は文献値から予想される拡散律速での透過フラックスの高圧側からの外挿値を示している.

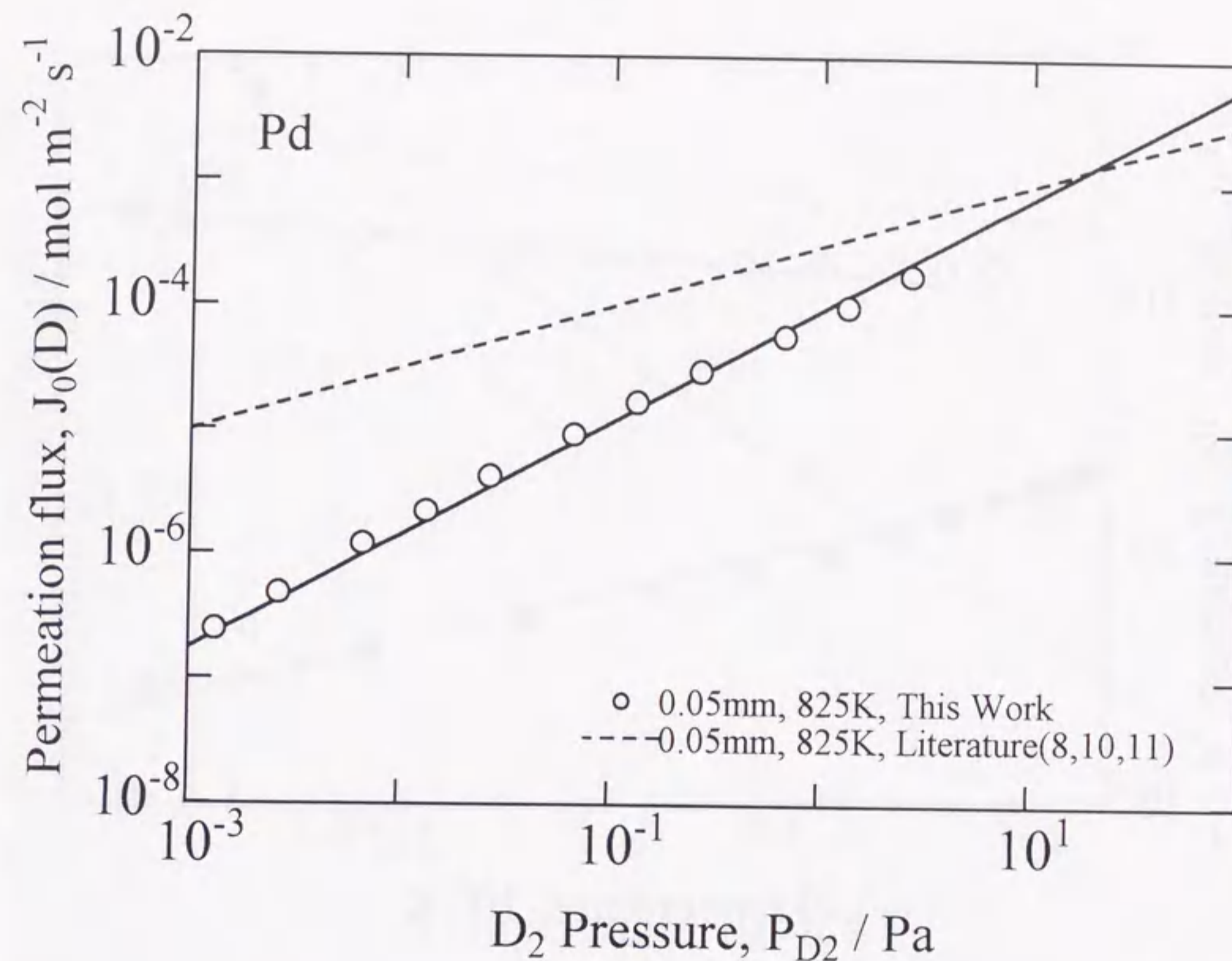


図4.2 パラジウム(0.05 mm, 825 K) 中の重水素の透過フラックスの圧力依存性. 破線は文献値から予想される拡散律速での透過フラックスの高圧側からの外挿値を示している. また, 実線は圧力の1乗に比例することを示しており, 表面過程に律速された透過であることがわかる.

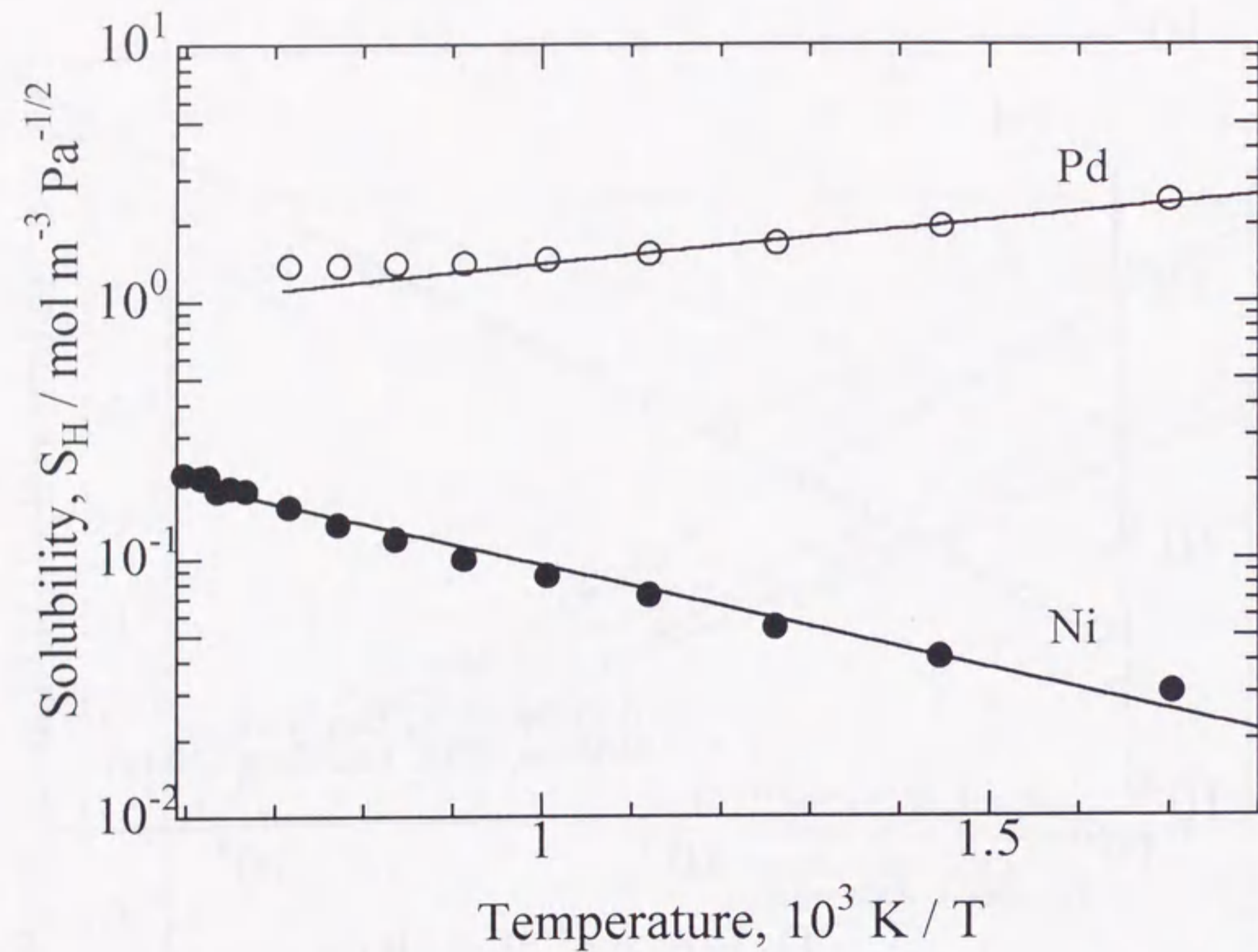


図4.3 Sievertsの実験値⁽⁸⁾より得たパラジウムおよびニッケル中での軽水素の溶解度の温度依存性. パラジウムが発熱水素吸蔵金属, そしてニッケルが吸熱水素吸蔵金属であることがわかる.

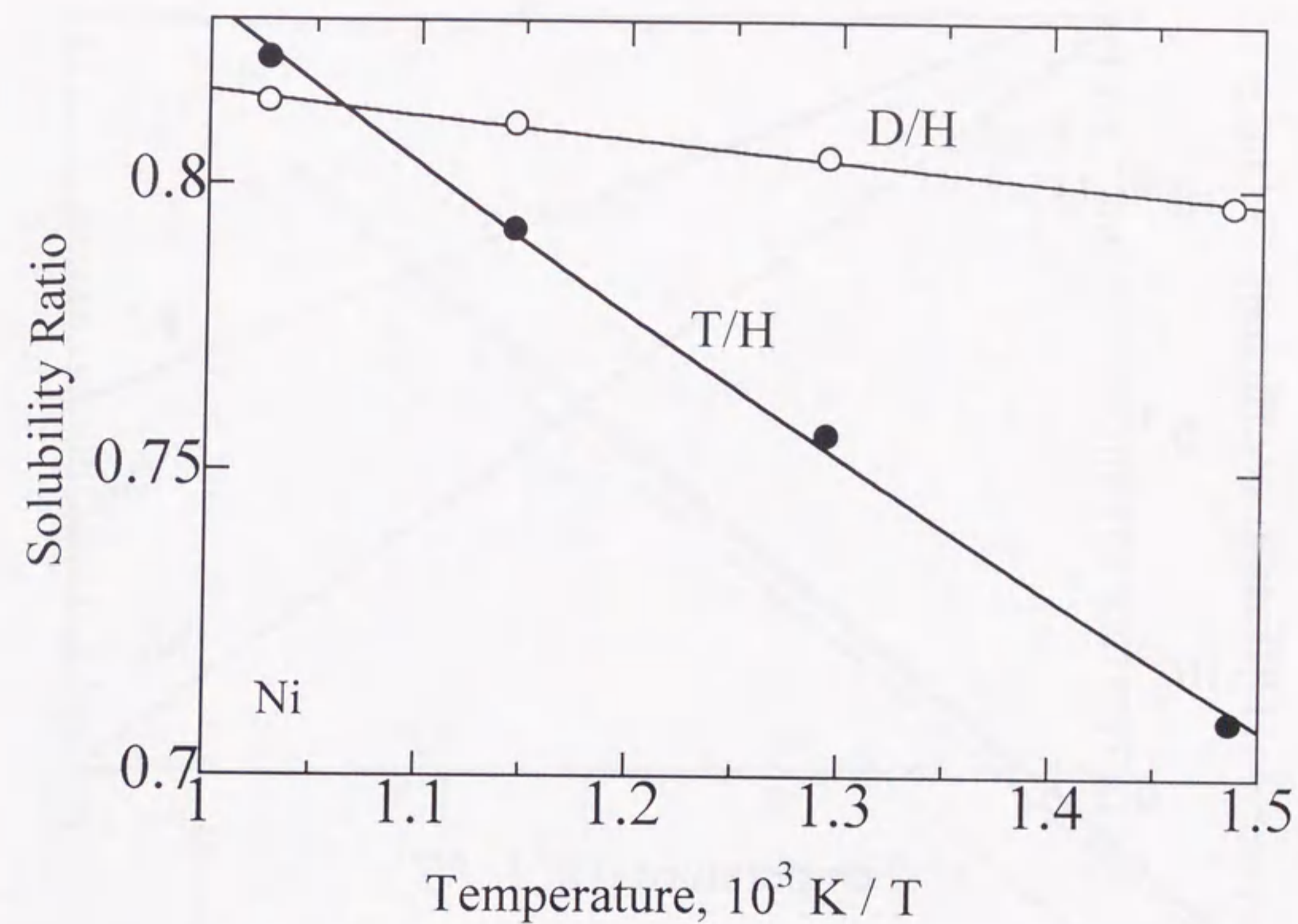


図4.4 Hawkins⁽⁹⁾の文献値を用いて導出した, ニッケル中の重水素と軽水素の溶解度の比の温度依存性. 参考のためにトリチウムに関する値も示されている.

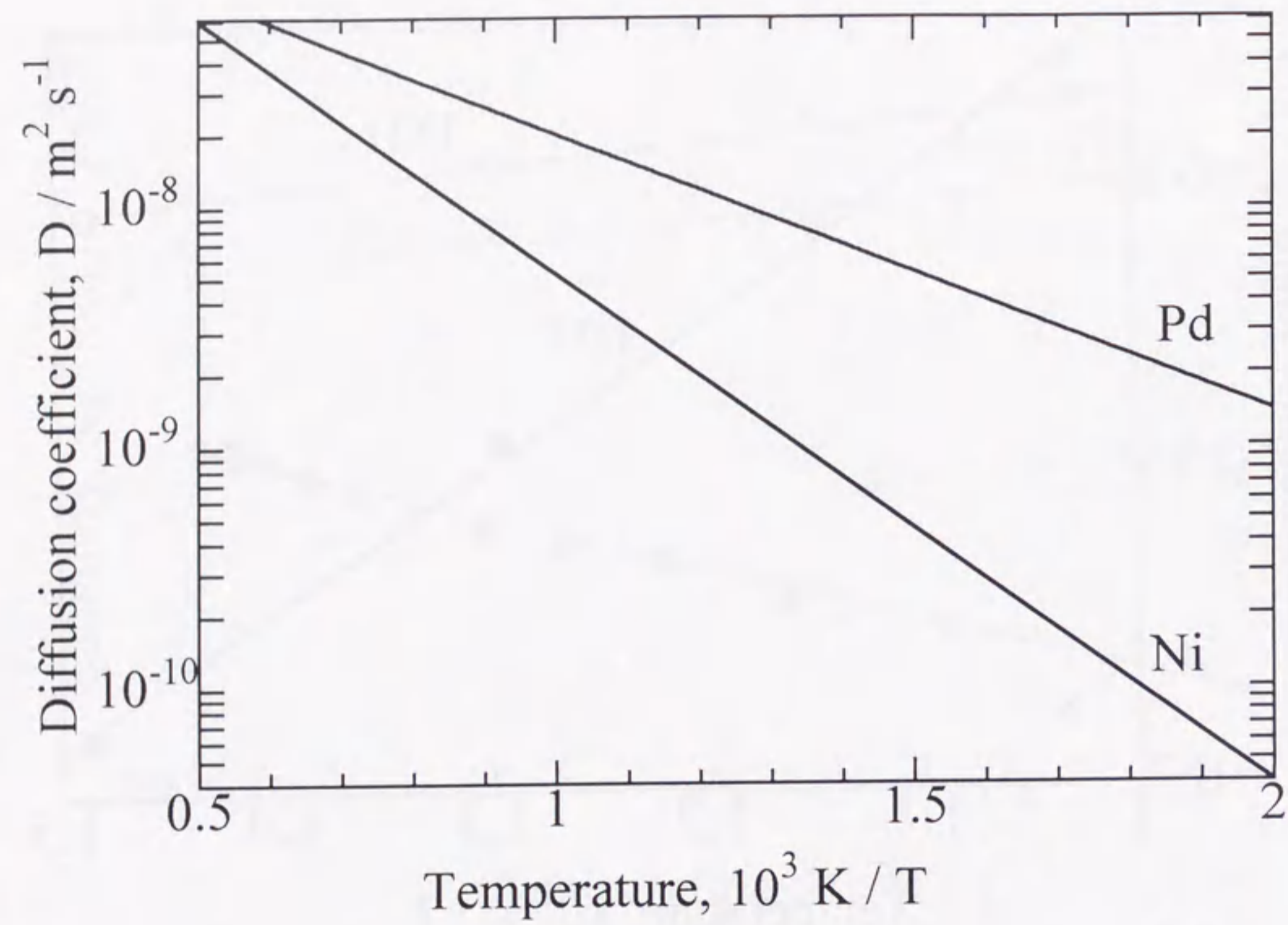


図4.5 文献(11)において, Volklらがたくさんの文献値より得たパラジウムおよびニッケル中の軽水素の拡散係数の温度依存性をプロットしたもの. パラジウムのほうが拡散が速いことがわかる.

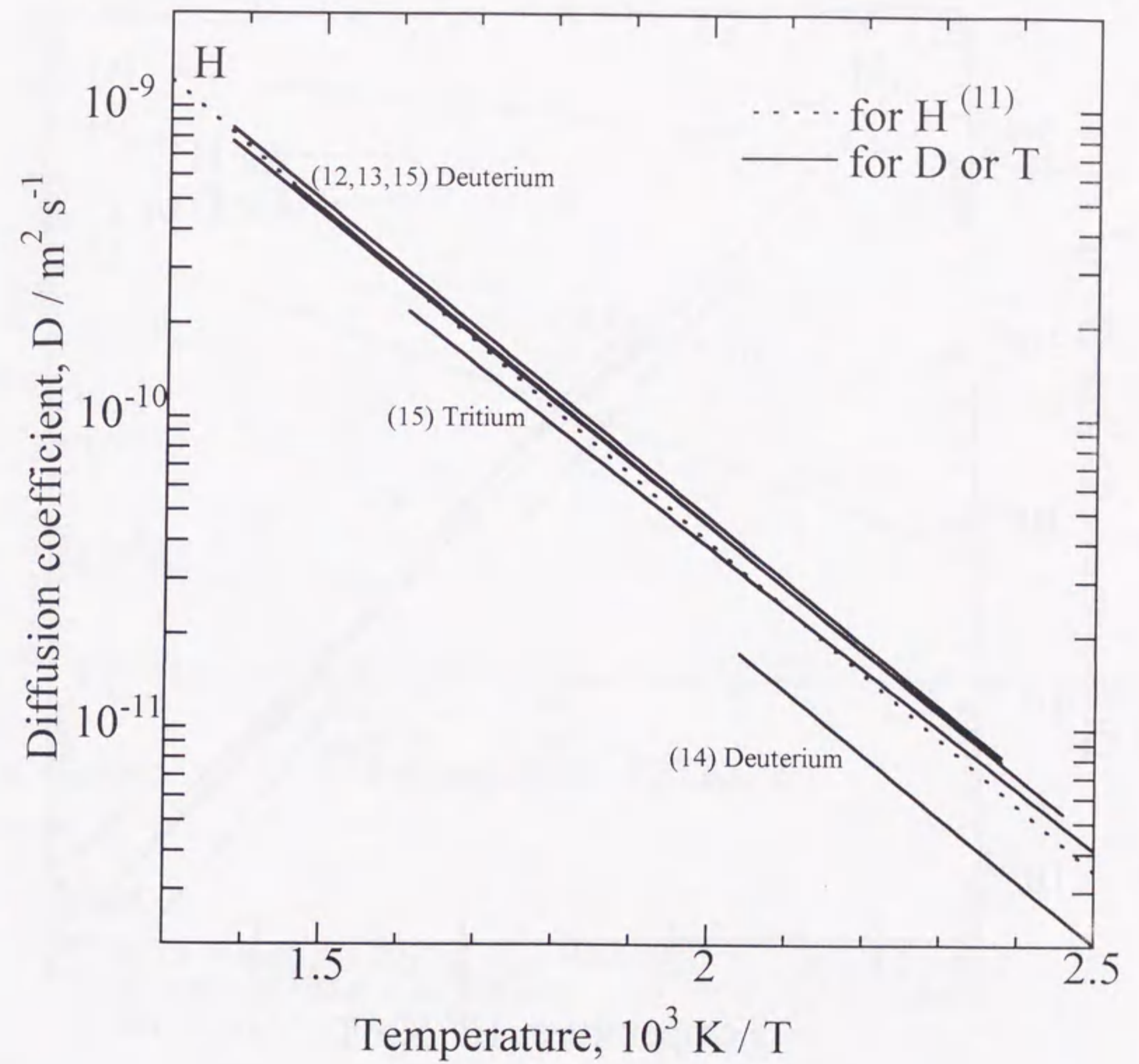


図4.6 軽水素, 重水素そしてトリチウムのニッケル中における拡散係数の温度依存性の文献値の比較. 文献(14)を除いておおむね一致していることがわかる.

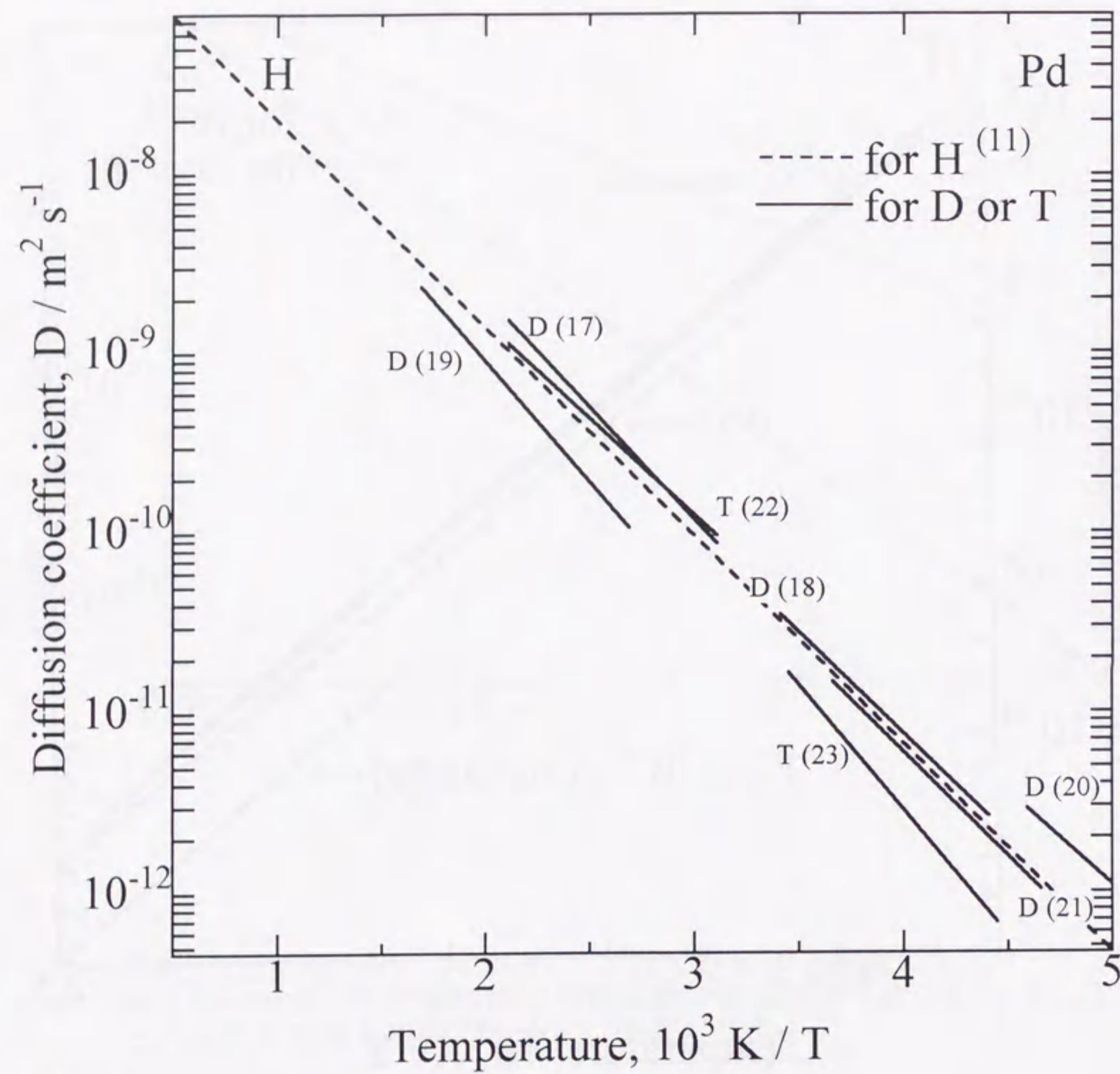


図4.7 軽水素, 重水素そしてトリチウムのパラジウム中の拡散係数の文献値の比較.

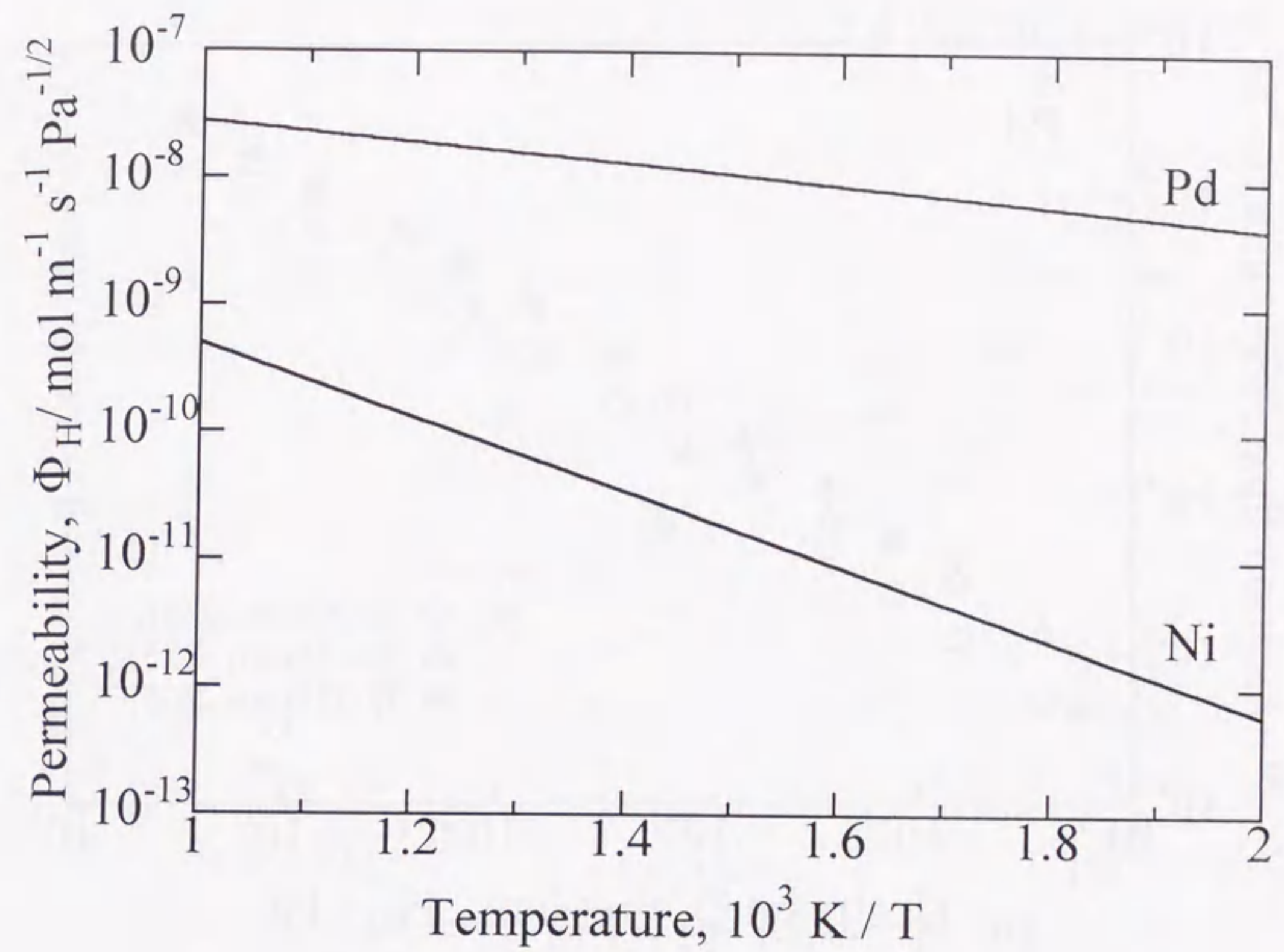


図4.8 文献値より導出された, パラジウムおよびニッケル中での軽水素の透過係数の温度依存性. パラジウムのほうが透過係数が大きいことがわかる.

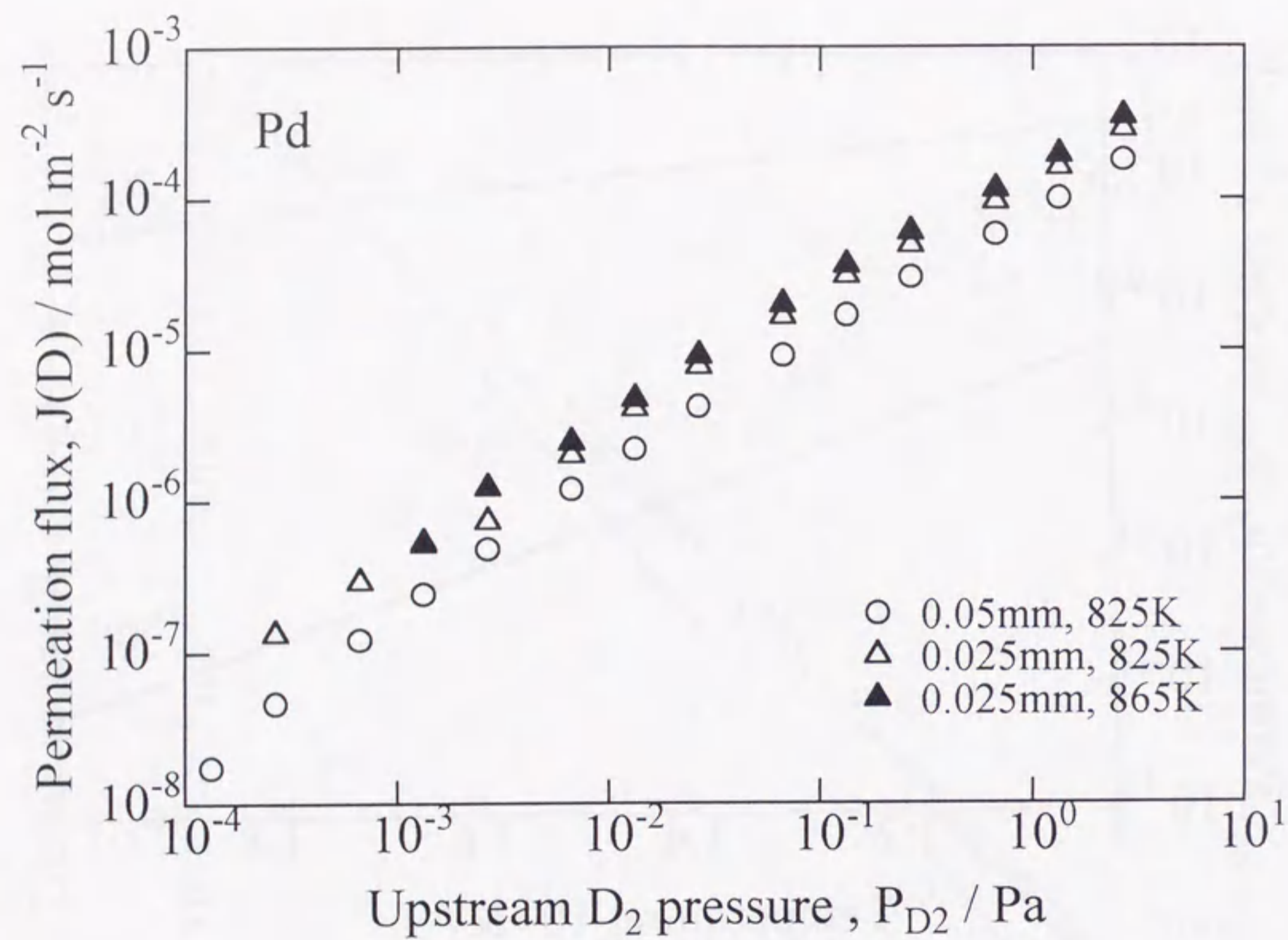


図4.9 パラジウム中の重水素の透過フラックスの試料厚さ依存性を示すグラフ.

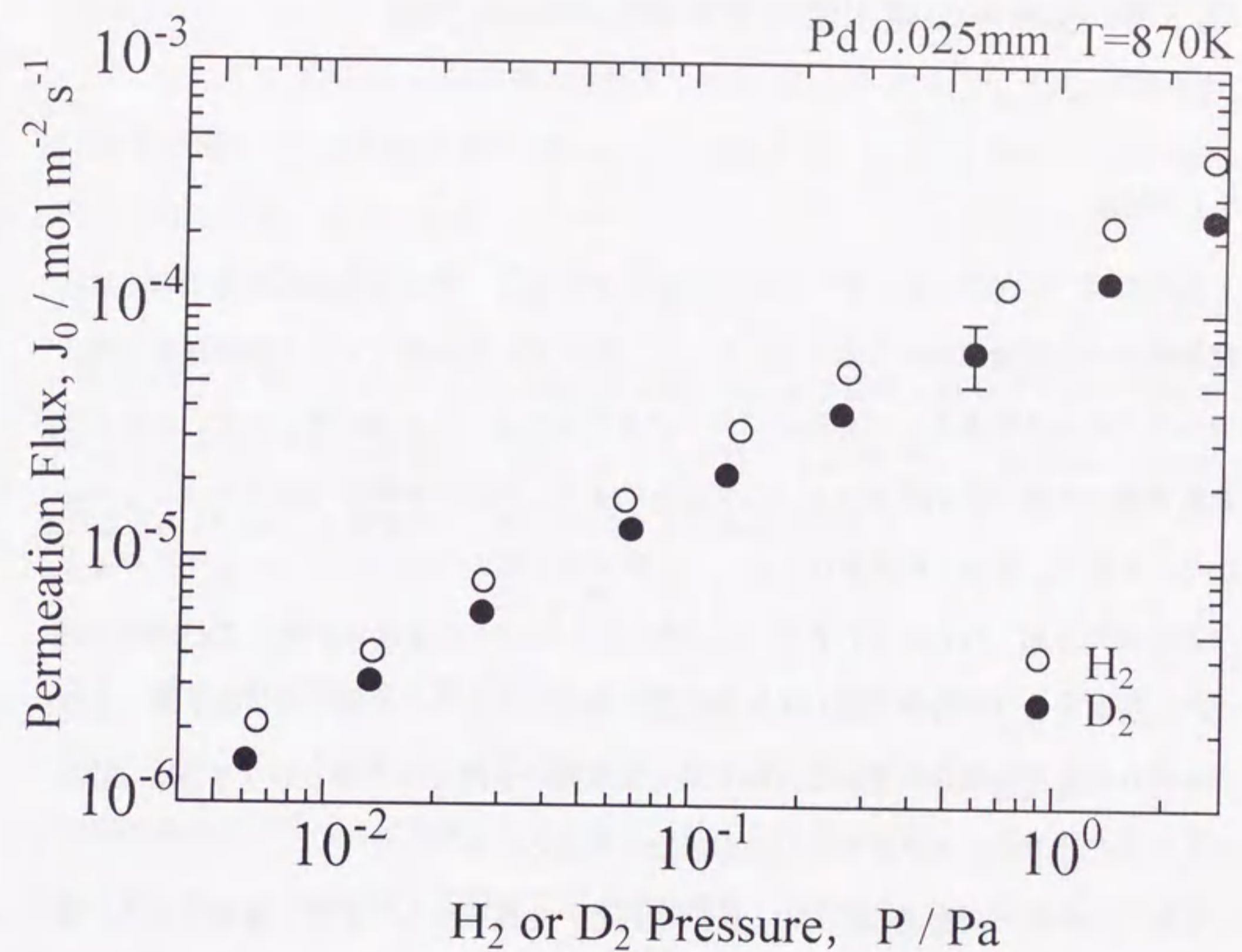


図4.10 パラジウム中の重水素および軽水素の透過フラックスの圧力依存性を示すグラフ. 軽水素のほうが約1.5倍透過フラックスが大きいことがわかる.

第5章 金属中の軽水素・重水素の同方向透過

5.1 序論

前章では、ニッケルおよびパラジウムを試料として、表面過程律速状態での水素同位体単成分の透過現象を考察した。そして、軽水素と重水素とでは上流側真空容器に同じ圧力のガスを導入しても透過フラックスが異なることが確かめられた。これより、金属薄膜に水素の同位体ガスをさらすことにより、同位体分離が可能であることがわかる。実際に、過去「膜拡散法」として、同位体分離の手法のひとつとしてこのような系の研究がおこなわれていた⁽¹⁾。この章ではこのような重水素と軽水素が同時に同方向に透過する「同方向透過」の実験および考察をおこなう。図5.1が軽水素・重水素の同方向透過の概念図である。軽水素・重水素の単成分の透過と異なり H_2 , D_2 分子としてだけでなく HD 分子としての放出が考えられる。

このような同方向透過の研究は、核融合炉という観点からも非常に重要である。核融合炉は重水素とトリチウムとの混合プラズマを燃料として利用する。そこで、プラズマ対向材料は、重水素とトリチウムのイオンやガスにさらされる。そして、材料中に打ち込まれた水素同位体は拡散・透過し環境に放出される。このように、重水素との共存状態におけるトリチウムの透過を見積もることが課題の一つとなっている。

ここで簡単に水素透過フラックスの見積もりをおこなう。上流側に軽水素ガスと重水素ガスをそれぞれ P_{H_2} , P_{D_2} の圧力導入したとする。軽水素と重水素の同方向透過が拡散過程に律速されていると仮定すると、定常状態での軽水素の透過フラックス(J_H)および重水素の透過フラックス(J_D)は式(2.15)より、

$$J_H = \frac{D_H S_H \sqrt{P_{H_2}}}{L} \quad (5.1)$$

$$J_D = \frac{D_D S_D \sqrt{P_{D_2}}}{L} \quad (5.2)$$

と記述できる。ここで、 D_H , D_D は金属中での軽水素あるいは重水素の拡散係数であり、 S_H , S_D は軽水素あるいは重水素の溶解度である。これらより、 $P_{H_2} = P_{D_2}$ の場合を仮定すれば軽水素と重水素の透過フラックスの比を導くことが可能である。式(5.1), (5.2)より透過フラックスの比は、

$$\frac{J_H}{J_D} = \frac{D_H}{D_D} \cdot \frac{S_H}{S_D} \quad (5.3)$$

とあらわすことができる。つまり、軽水素と重水素の拡散係数と溶解度の比で表現できることになる。これらの比は文献値によらなければならないが、一般的に同位体効果比は式(4.8)のように質量の1/2乗に比例すると期待できるので、

$$\frac{J_H}{J_D} = \sqrt{2} \times \sqrt{2} = 2 \quad (5.4)$$

となる。結局、軽水素と重水素を同方向に透過させると2倍軽水素のほうが透過することになる。しかしながら、一般的に軽水素と重水素を同方向に透過させると2倍以上の同位体効果がしばしば観測されており⁽¹⁾、単成分の透過実験から得られた重水素と軽水素に対する拡散係数・溶解度などの物性値をもちいるだけでは、2成分の透過現象を理解することはできないことがわかる。これは、試料表面およびバルク中で軽水素と重水素の相互作用が発生し軽水素のほうがよく透過するというを示している。

先に述べたように、同方向透過実験は過去同位体分離の観点からよく研究がおこなわれていたわけだが、このような実験は比較的水素同位体の圧力が高い領域でおこなわれており、その多くのデータは拡散過程が律速となるような透過である。そして、そのような高濃度領域ではバルク中と表面において同時にさまざまな同位体間の相互作用が起こっていると考えられる。そこで、本研究では同位体間の相互作用がより少ないと予想される、希薄な水素濃度での透過現象を理解することから、以上のような2成分水素同位体が共存する系と単成分での系との違いに着目した研究をおこなう

ことを目的とした。

5.2 金属中の軽水素・重水素の同方向透過実験

同方向透過実験では、上流側となる真空容器に軽水素と重水素を導入できるような実験装置を作成した(図3.2参照)。実験手順は以下のようにおこなった。

- (i) 上流側真空容器に軽水素ガスを一定圧力導入し、下流側真空容器への定常状態の透過を達成する。
- (ii) 次に上流側真空容器に重水素ガスを導入し下流側真空容器への H_2 , HD そして D_2 透過フラックスを四重極型質量分析計(QMS)の $m/e = 2, 3$ そして 4 のシグナルより測定する。
- (iii) それから上流側真空容器の軽水素ガス圧力を一定に保ったまま、上流側真空容器の重水素ガス圧力を徐々に上げていき、透過側真空容器への各同位体水素分子の透過フラックスの変化を四重極型質量分析計で測定した。

本研究の実験条件では、下流側真空容器の水素同位体分子の圧力は低く、分子流領域であるので、四重極質量分析計での H_2 , HD そして D_2 のシグナルの強度の比はそのまま H_2 , HD そして D_2 としての透過フラックスの比に対応していると考えてよい。

パラジウム試料は、厚さが 0.025 mm のものを使用した。測定は試料温度 870K でおこなわれた。上流側真空容器に一定圧力導入した軽水素ガスの圧力は 6.3×10^{-2} Pa または 1.4×10^{-1} Pa で、重水素の圧力範囲は、 1×10^{-4} から 3 Pa とした。これらの圧力は電離真空計で測定した。これらの条件は単成分の水素同位体透過実験において表面過程に律速される透過現象が観測された温度、圧力領域から選択した。

5.3 結果と考察

図 5.2 は先に軽水素を 6.3×10^{-2} Pa 導入し、下流側への定常状態の透過を達成した後、上流側真空容器に重水素ガスを導入したときの、 H_2 , HD そして D_2 の透過フラックスの変化を示している。重水素ガスを導入する前は H_2 のみの透過フラックスが 1.7×10^{-5} mol m⁻² s⁻¹ 観測されていたものが、重水素を 2×10^{-2} Pa 程度導入すると H_2 , HD そして D_2 としての透過が観測された。この時の重水素透過フラックスを単成分の重水素透過実験の結果である図 4.10 と比較すると、軽水素が存在すると D_2 としての透過が減少し、その分 HD として放出されていることがわかる。これは透過側表面における再結合の際に周りに存在する D 原子より H 原子のほうの数が多いために HD としての透過のほうが大きくなったためである。そして、重水素ガスの圧力が増加するにつれ H_2 フラックス($J(H_2)$)は徐々に減少していき、代わりに HD($J(HD)$)と D_2 フラックス($J(D_2)$)が増加していく。最終的に上流側の重水素圧力が軽水素圧力より高くなると D_2 フラックスは H_2 フラックスより大きくなり、最終的に D_2 フラックスが主流となる。また、先に軽水素を 1.4×10^{-1} Pa 導入して実験をおこなった場合においても同様の結果が得られた。

次に本実験条件において各水素同位体分子の透過フラックスがお互いにどのような関係になっているかを解析してみた。図 5.3 は HD の透過フラックスの 2 乗($J(HD)^2$)と H_2 フラックスと D_2 フラックスの積($J(H_2) \times J(D_2)$)の関係を示している。白丸および黒丸はそれぞれ先に上流側真空容器に導入した軽水素ガスの圧力が 1.4×10^{-1} Pa および 6.3×10^{-2} Pa のときの実験値を示している。これより、 $J(HD)^2$ と $J(H_2) \times J(D_2)$ の間には比例関係があることがわかった。図中の破線は、

$$J(HD)^2 = 4 \times [J(H_2) \times J(D_2)] \quad (5.5)$$

の比例関係を示している。(2.6)式より透過フラックスは下流側真空容器の各水素同位体分子の分圧上昇(ΔP_j)に比例しているので、式(5.5)は透過側真空容器中の各水素同位体分子の分圧の関係が、

$$\frac{J(\text{HD})^2}{J(\text{H}_2) \cdot J(\text{D}_2)} = \frac{P_{\text{HD}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{D}_2}} = 4 \quad (5.6)$$

という関係を本研究の全圧力領域で満足していることを示している。この関係は、



の反応式の平衡定数(K)が高温で、

$$K = \frac{P_{\text{HD}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{D}_2}} = 4 \quad (5.8)$$

となる⁽²⁾ことと一致している。逆にいえば、図 5.3 は透過側真空容器において各水素同位体分子は平衡関係を満足しているものとして扱えることを示している。

次に上流側の真空容器に導入した軽水素と重水素の圧力から予想される平衡圧力を考えてみる。(5.7)式の平衡定数が4であると仮定し、HDとして放出されるものを x とすると、(5.8)式より、

$$K = \frac{(2x)^2}{[P_{\text{H}_2} - x] \cdot [P_{\text{D}_2} - x]} = 4 \quad (5.9)$$

となる。この関係をもちいて、先に軽水素ガスを 6.3×10^{-2} Pa 導入した後に重水素ガス圧力を徐々に増加していくときに予想される、 H_2 、HD そして D_2 の圧力を計算した。その結果が図 5.4 である。図 5.2 の透過フラックスの関係とこの結果を重ね合わせたものが図 5.5(a)である。なお図 5.5(b)は先に導入する軽水素ガスの圧力が 1.4×10^{-1} Pa の時について同様の処理をおこなったものである。これらより、重水素圧力が軽水素圧力より低い圧力領域では、上流側水素圧力から予想される水素同位体分子の成分と透過フラックスの実験値の成分はよく一致していることがわかる。つまり、透過フラックスは予想される各水素同位体分子の分圧の1乗に比例している。しかしながら全水素濃度(軽水素濃度+重水素濃度)が大きくなるにつれて、 H_2 、HD としての透過は予想より増加し、 D_2 としての透過は予想より減少することが見出された。これは、上流側表面において低水素濃度($C_D < C_H$)の条件では、軽水素と重水素は圧力の比に対応してそれぞれの水素同位体は溶解するが、高水素濃度($C_D > C_H$)になるにつれて、軽水

素が重水素に比べて圧力比以上に多量に溶解する、つまり同位体効果があらわれることを意味している。

パラジウム薄板はしばしば、水素の同位体分離に利用される^(1,3,4)。これは同方向透過の同位体効果を利用している。そこで本研究でも重水素の透過が、軽水素と共存したことにより減少したかどうか、つまりどの程度の同位体分離がおこなわれたかどうかを考察した。図 5.6 は単成分での重水素透過の実験値(白丸)(図 4.10 参照)と同方向透過(黒丸)の重水素透過の実験値との比較を示している。同方向透過の時の正味の重水素の透過フラックス($J(D)$)は次式のように D_2 のフラックスに HD のフラックスの1/2を足し合わせることで導出した。

$$J(D) = J(\text{D}_2) + 1/2 J(\text{HD}) \quad (5.10)$$

図 5.6 より、本研究の実験条件では、単成分の重水素の透過フラックスと同方向透過における軽水素が共存するときの重水素透過フラックスは誤差範囲内で一致することがわかった。これは、軽水素が共存しても重水素の透過が減少していないことを意味している。そこで、同位体分離の指標としてよくもちいられている分離係数というパラメータをもちいて解析をおこなう。分離係数(α)は透過した軽水素と重水素との比(H / D downstream)と上流側真空容器に導入した軽水素と重水素との比(H / D upstream)とをもちいて、

$$\alpha = \frac{H/D(\text{downstream})}{H/D(\text{upstream})} = \frac{(\Delta P_{\text{H}_2} + 1/2 \Delta P_{\text{HD}}) / (\Delta P_{\text{D}_2} + 1/2 \Delta P_{\text{HD}})(\text{downstream})}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{D}_2}(\text{upstream})} \quad (5.11)$$

で定義される。この分離係数と上流側真空容器の重水素の圧力と軽水素の圧力の比($P_{\text{D}_2} / P_{\text{H}_2}$)の関係を示したものが図 5.7 である。白丸が上流側真空容器に一定圧力導入した軽水素の圧力が 1.4×10^{-1} Pa の時の、そして黒丸が 6.3×10^{-2} Pa の時の実験値を示している。これより、上流側真空容器の重水素と軽水素との比(D / H)が1より大きくなるにつれ、分離係数がより大きくなる傾向が得られた。これは軽水素が重水素と比較

して多量に透過したことを示唆している。この軽水素の透過の増加は、図 5.5 の高水素濃度における、 H_2 と HD の透過フラックスの増加と対応しており、溶解過程における同位体効果が原因である。一方、上流側真空容器に導入した重水素と軽水素の比 (D/H) が 1 以下の領域では分離係数が 1 とほぼ一定になっている。分離係数が 1 というのは同位体分離がおこなわれていないことを意味する。さらにここで注目すべきは、図 5.6 に示したように正味の重水素の透過フラックスは減少していないことである。つまり、重水素の透過は減少せずに軽水素の透過のみが増加するという結果が得られた。これは軽水素と重水素が共存する時、その溶解過程において重水素の溶解は変化しないが、全水素濃度が高くなるにつれて、軽水素の溶解は溶解の同位体効果以上に高められる事を示唆している。

図 5.8 は全水素同位体の透過フラックスに対する正味の重水素透過フラックスの比

$$\frac{J(D_2) + \frac{1}{2}J(HD)}{J(H_2) + J(HD) + J(D_2)} \quad (5.12)$$

の上流側に導入した重水素圧力依存性を示している。図 5.8(a) および図 5.8(b) 中の白丸はそれぞれ上流側に一定圧力導入した軽水素の圧力が 6.3×10^2 Pa および 1.4×10^1 Pa のときの実験値を示している。図中の破線はバルク中に溶解していると考えられる全水素同位体濃度に対する重水素濃度の比 ($C_D / [C_H + C_D]$) を与えている。本研究の実験条件において、バルク中の軽水素と重水素の水素濃度はそれぞれの水素圧力に対する Sieverts' law つまり (2.3) 式であらわせられると仮定すると、

$$C_H = S_H P_{H_2}^{1/2} \quad (5.13)$$

$$C_D = S_D P_{D_2}^{1/2} \quad (5.14)$$

となる。そこで、全水素同位体濃度に対する重水素濃度の比は式(5.11)および式(5.12)をもちいて、

$$\frac{C_D}{C_H + C_D} = \frac{\sqrt{P_{D_2}}}{\sqrt{P_{D_2}} + \frac{S_H}{S_D} \sqrt{P_{H_2}}} \quad (5.15)$$

とあらわすことができる。ここで、 S_H/S_D の値は Lacher⁽⁵⁾ の式をもちいた。式(4.5)より $T = 870$ K では、 S_H/S_D は 1.23 となる。図 5.8 より、全水素同位体の透過フラックスに対する正味の重水素透過フラックスの比と、溶解していると考えられる全水素同位体濃度に対する重水素濃度の比の間にはよい相関が得られた。つまり、重水素透過フラックスは金属中あるいは透過側表面での重水素濃度比に比例するという結論が得られた。これは、バルク中の水素濃度が低いために水素同位体の相互作用がないことに起因していると考えられる。このような低圧力領域では、逆にそれぞれの水素濃度が Sieverts' law であらわすことができることを意味している。しかしながら、重水素の圧力より軽水素の圧力が大きくなるにつれて、式(5.15)で予想される値より、重水素の透過は減少していることがわかった。

以上の結果よりまず、単成分の水素透過実験は表面過程に律速されるような圧力・温度領域でおこなわれたこと、そして、図 5.6 より同方向透過実験においても正味の重水素の透過フラックスが単成分と同様に 1 乗で透過していたことから、同方向透過のメカニズム自体は表面過程に律速されていることがわかった。さらに図 5.8 より同位体効果はおもに表面での溶解過程によっており、バルク中での重水素と軽水素の間での相互作用は無視できることもわかった。また、透過側表面の水素同位体濃度は非常に低いので、透過側表面からの再放出であるところの透過現象には顕著な同位体効果が現れていない。この状態は、H-H, H-D, D-D の透過にかかわる現象論的な再結合の速度定数 (Kr) が本研究の誤差範囲内で同程度であることを意味している。H-H, H-D, D-D の現象論的な再放出の速度定数をそれぞれ K_{HH} , K_{HD} , K_{DD} と定義すると、

$$Kr \approx K_{HH} \geq K_{HD} \geq K_{DD} \quad (5.16)$$

となることが予想される。このような条件では、軽水素と重水素を同じ粒子として扱えると仮定すると、(2.21) 式より全水素同位体の透過フラックスは、

$$J(H_2) + J(HD) + J(D_2) \approx Kr(C_H + C_D)^2 = KrC_H^2 + 2KrC_H C_D + KrC_D^2 \quad (5.17)$$

とあらわすことができる。これより、式(5.12)は、式(5.16), (5.17)をもちいて、

$$\frac{J(D_2) + \frac{1}{2}J(HD)}{J(H_2) + J(HD) + J(D_2)} = \frac{K_{DD}C_D^2 + K_{HD}C_H C_D}{K(C_H + C_D)^2} = \frac{C_D}{C_H + C_D} \quad (5.18)$$

とあらわせられる。これは、式(5.15)に他ならない。さらに式(5.17)をもちいれば、

$$\frac{J(HD)^2}{J(H_2) \cdot J(D_2)} = \frac{(2K_{HD}C_H C_D)^2}{K_{HH}C_H^2 \cdot K_{DD}C_D^2} = 4 \quad (5.19)$$

となり、図 5.3 において比例関係の傾きが 4 になった結果もうまく説明できることがわかる。また式(5.11)であらわせられる分離係数 α は式(5.13), (5.14)そして(5.17)を使うと、

$$\alpha = \frac{S_H/S_D \sqrt{P_{D_2}/P_{H_2}} + P_{D_2}/P_{H_2}}{S_D/S_H \sqrt{P_{D_2}/P_{H_2}} + 1} \quad (5.20)$$

とあらわすことができる。式(5.20)を図 5.7 中に破線としてプロットした。これより、上流側真空容器に導入した重水素の圧力が軽水素より高い領域においては式(5.20)はよく実験値を再現していることがわかる。これより図 5.5 における、高圧力領域においてのラインからのずれは軽水素と重水素の溶解度の違い、つまり溶解度の同位体効果によって説明できることがわかる。逆に、図 5.5 において、ラインと一致している、低重水素圧力領域においては、式(5.20)のラインより、分離係数は大きくなっており軽水素の透過が優先的に起こっていることがわかる。

以上のような希薄水素濃度の極限状態においては、軽水素と重水素は同じものとして扱うことができる。これは現象論的な再結合定数が、同程度であるので、単純に表面濃度の 2 乗で透過が観測されたものと考えることができる。また、本研究の実験条件 (1 Pa 以下という低い圧力) では水素同位体の圧力が非常に低いので、バルクおよび表面で軽水素と重水素は独立に溶解・拡散し、溶解過程以外の同位体効果は観測されない。しかしながら、軽水素の圧力が重水素の圧力より高い領域、つまり、試料表面において、軽水素のほうが重水素より多く存在する時には、溶解の同位体効果以上

に軽水素の方が溶解することが見出された。これが、多成分水素同位体共存系において重要な働きをしていると考えられる。

5.4 結論

水素同位体 2 成分での透過現象を理解するために、パラジウム薄膜をもちいて軽水素と重水素とが同方向へ透過するような系を作成し実験をおこなった。実験は、単成分実験において表面での再結合過程に律速される透過が観測された圧力・温度領域でおこなった。

本研究の実験条件では、軽水素と重水素とはお互いに独立に透過しており、単成分の重水素の透過フラックスと軽水素が共存するときの重水素透過フラックスは誤差範囲内で一致した。その時、透過フラックスはそれぞれの水素同位体の存在比に比例することが見出された。これは、バルク中において溶解状態の軽水素と重水素との間に相互作用がほとんどないことを意味している。

以上の実験結果は、軽水素と重水素の溶解がそれぞれの Sieverts' law にもとづいていることを示しており、透過が透過側表面での全水素濃度 ($C_H + C_D$) の 2 乗に比例していることがわかった。この関係をもちいれば、同位体分離という観点から重要な分離係数を近似的に見積もることが可能となる。また、 $J(HD)^2$ と $J(H_2) \times J(D_2)$ の関係から、透過側真空容器において各水素同位体分子は平衡関係を満足しているものとして扱えることも示された。

しかしながら、重水素に対して軽水素の量が大きくなるにつれて、軽水素の透過が溶解の同位体効果以上に大きくなる傾向が見出された。つまり、2 成分水素同位体が共存する時に導入側 (上流側) 表面において軽水素が優先的に溶解することを意味している。これが、同方向透過において、軽水素が溶解度や拡散係数の同位体効果以上に分離される原因のひとつであると考えられる。

参考文献

- (1) 中根良平, 磯村昌平, 清水正巳編, 重水素およびトリチウムの分離, 学会出版センター (1982).
- (2) P. Clark Souers, Hydrogen Properties for Fusion Energy, University of California Press, Berkeley Los Angeles London (1986) 296.
- (3) R. G. Hickman, J. Less-Common Metals, **19** (1969) 369.
- (4) Frank J. Ackerman and George J. Koskinas, Ind. Eng. Chem. Fundam., **3** (1972) 332.
- (5) J. R. Lacher, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **161**, (1937) 525.

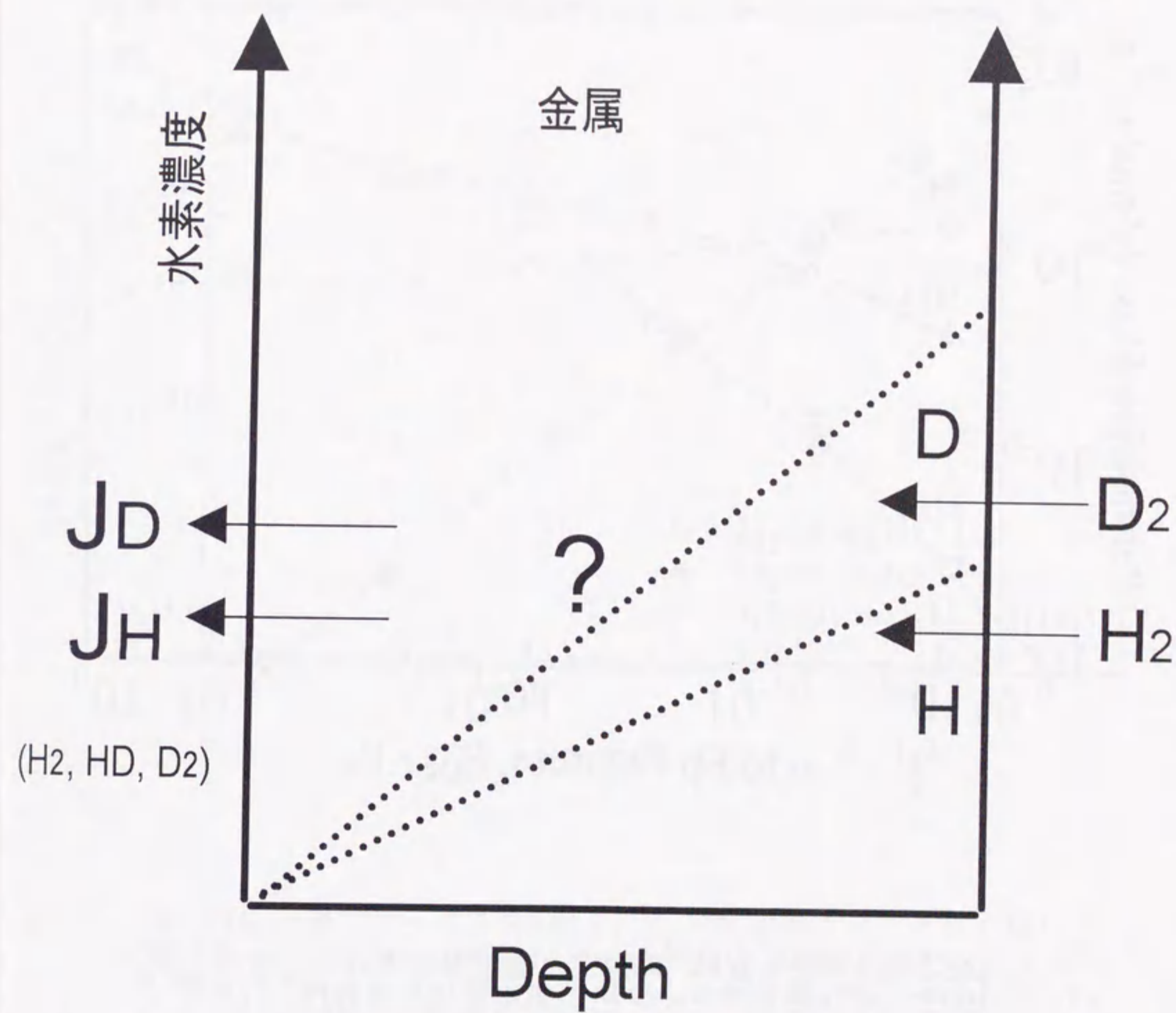


図5.1 同方向透過の概念図. 単成分透過と異なりHDとしての透過も考えられる.

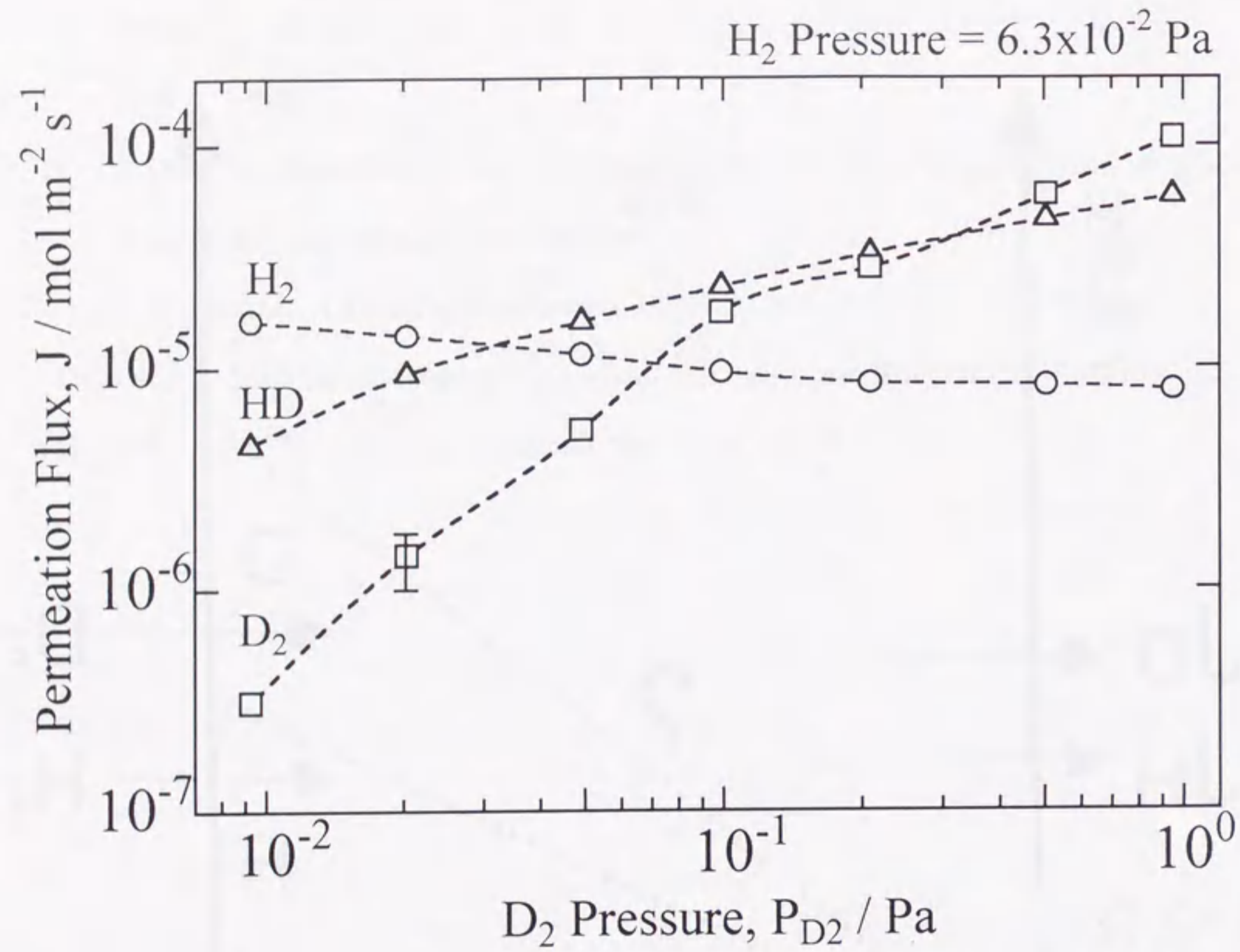


図5.2 軽水素を 6.3×10^{-2} Pa固定と重水素を導入した時の、 H_2 、 HD そして D_2 透過フラックスの重水素圧力依存性

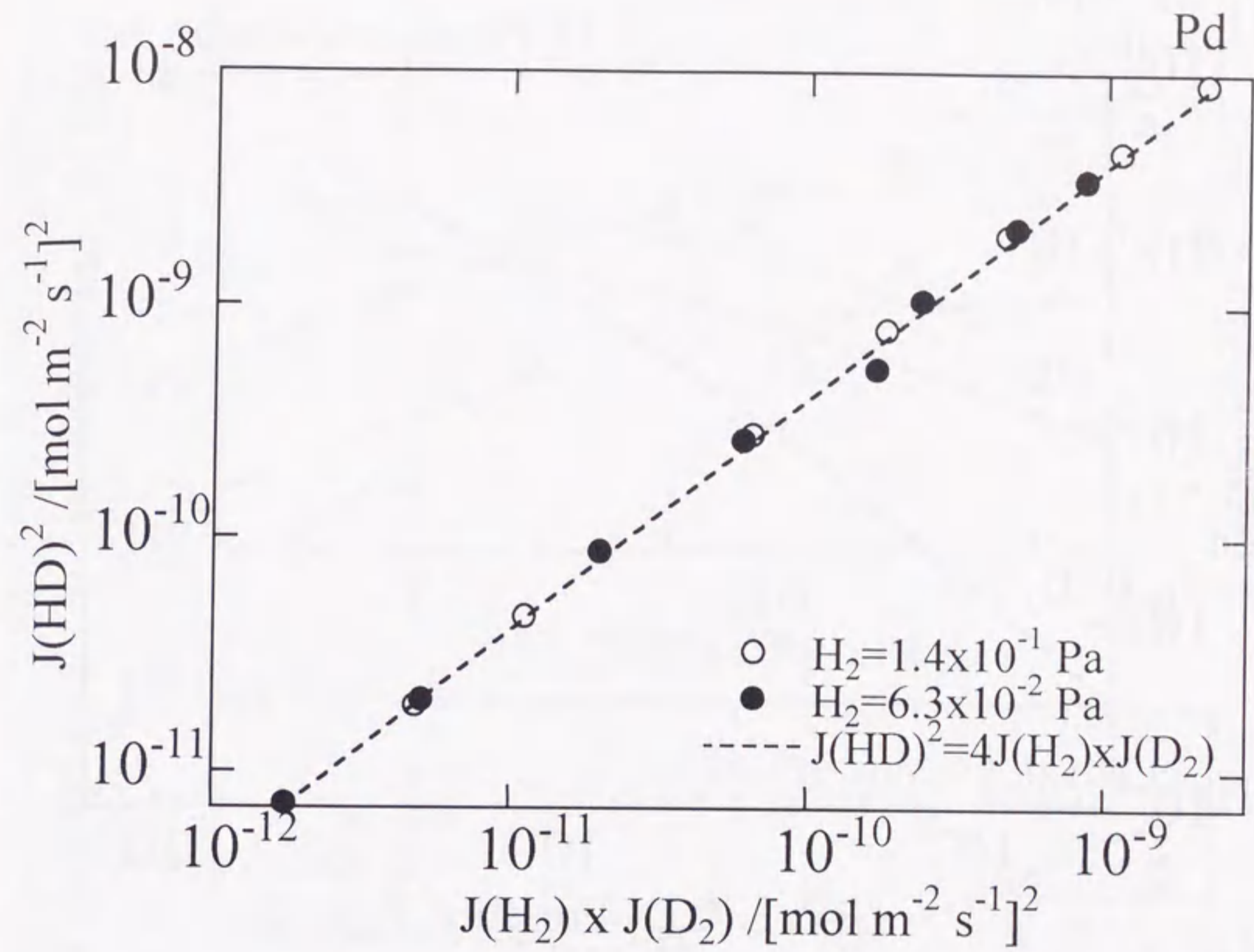


図5.3 HD 透過フラックスの2乗と、 H_2 と D_2 透過フラックスの積の関係を示すグラフ。両者にはよい比例関係が観測された。白丸および黒丸はそれぞれ先に固定して導入した軽水素の圧力が 1.4×10^{-1} Pa、 6.3×10^{-2} Paの時の実験値を示している。

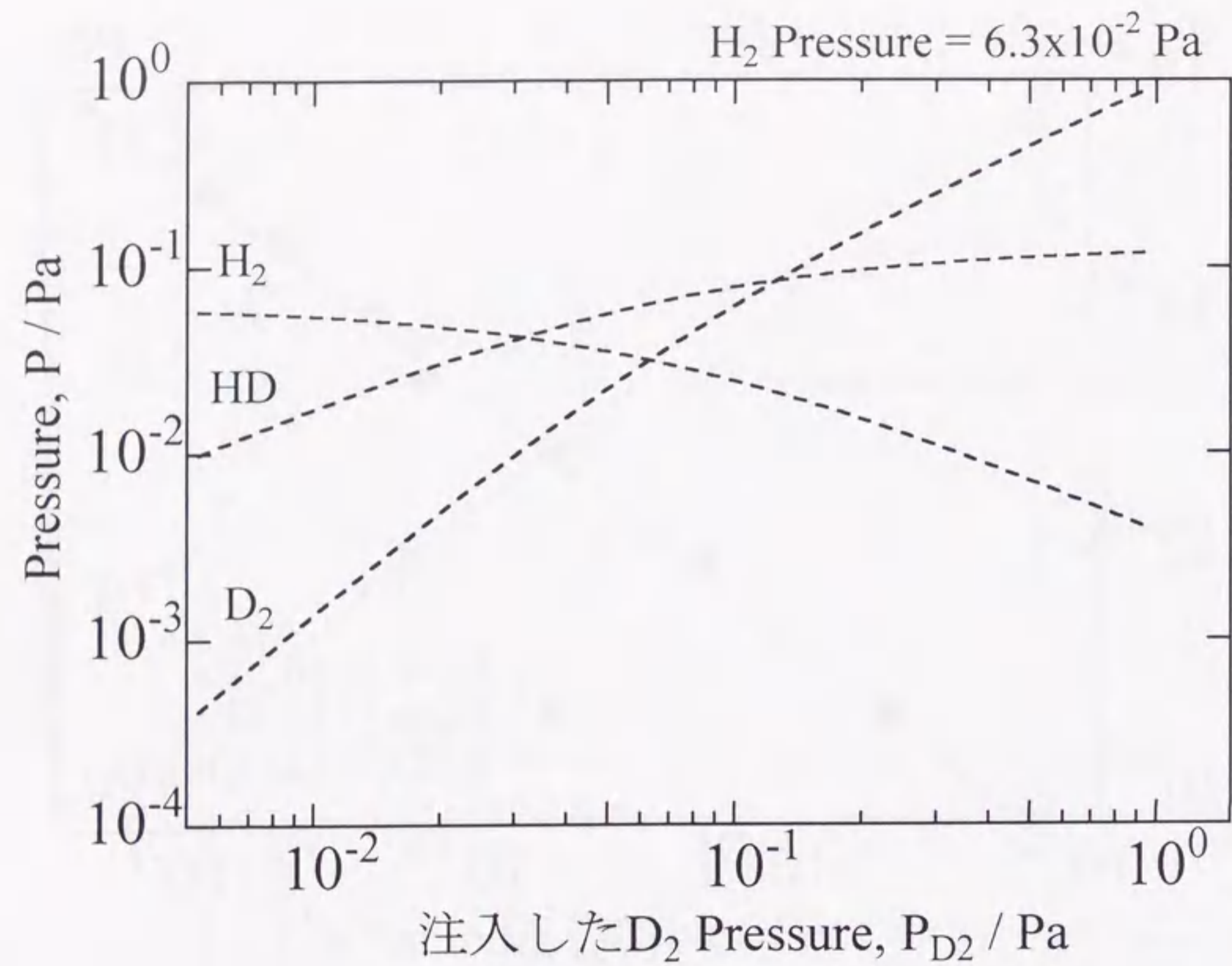


図5.4 平衡定数を4とした時の、上流側真空容器に導入した軽水素および重水素の圧力から計算される、 H_2 , HDそして D_2 の関係.

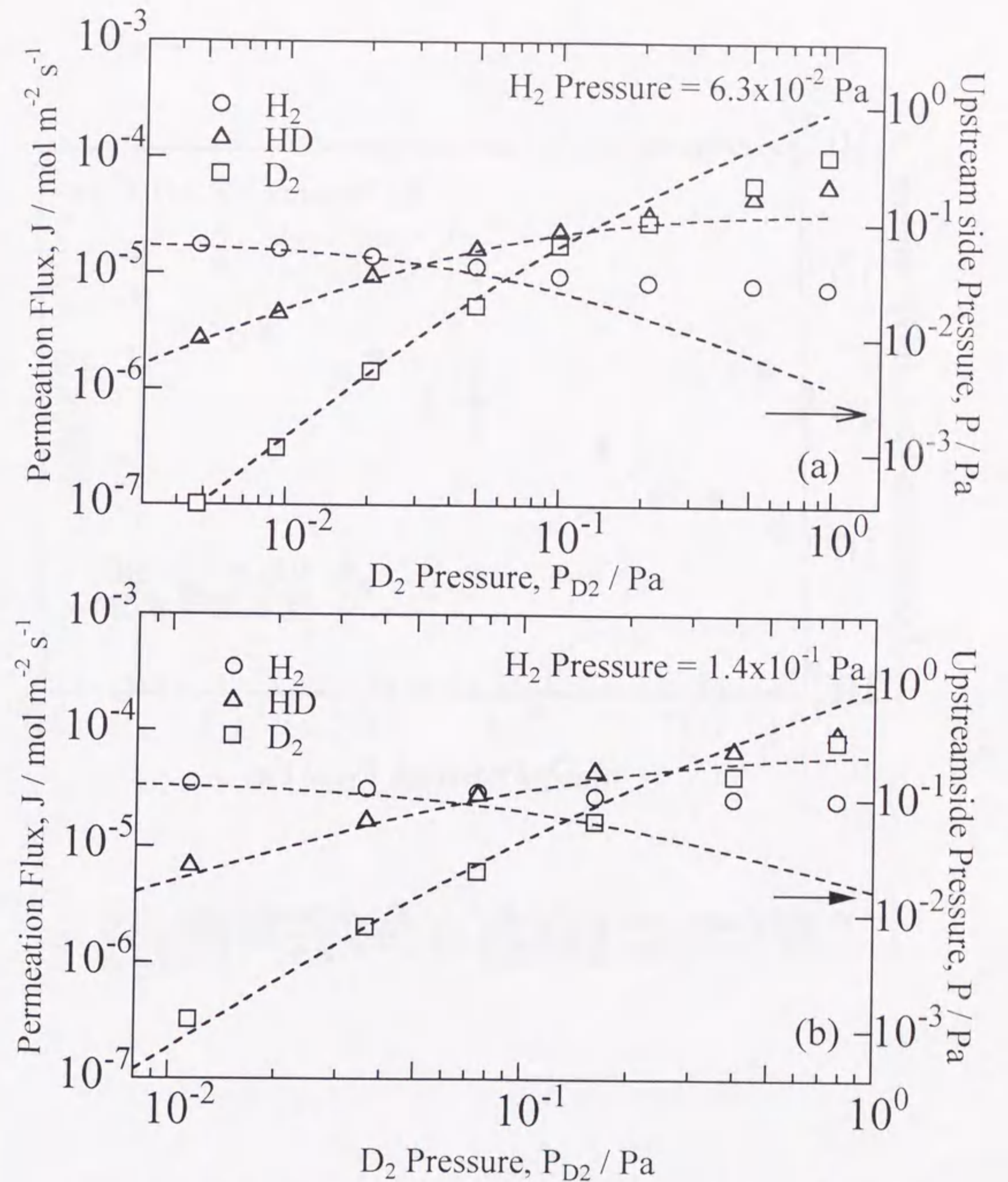


図5.5 実験より得られた各水素同位体分子の透過フラックスの関係と、平衡定数4を仮定した上流側水素同位体圧力の関係. 固定した上流側軽水素の圧力が(a) 6.3×10^{-2} Paの時と、(b) 1.4×10^{-1} Paの時.

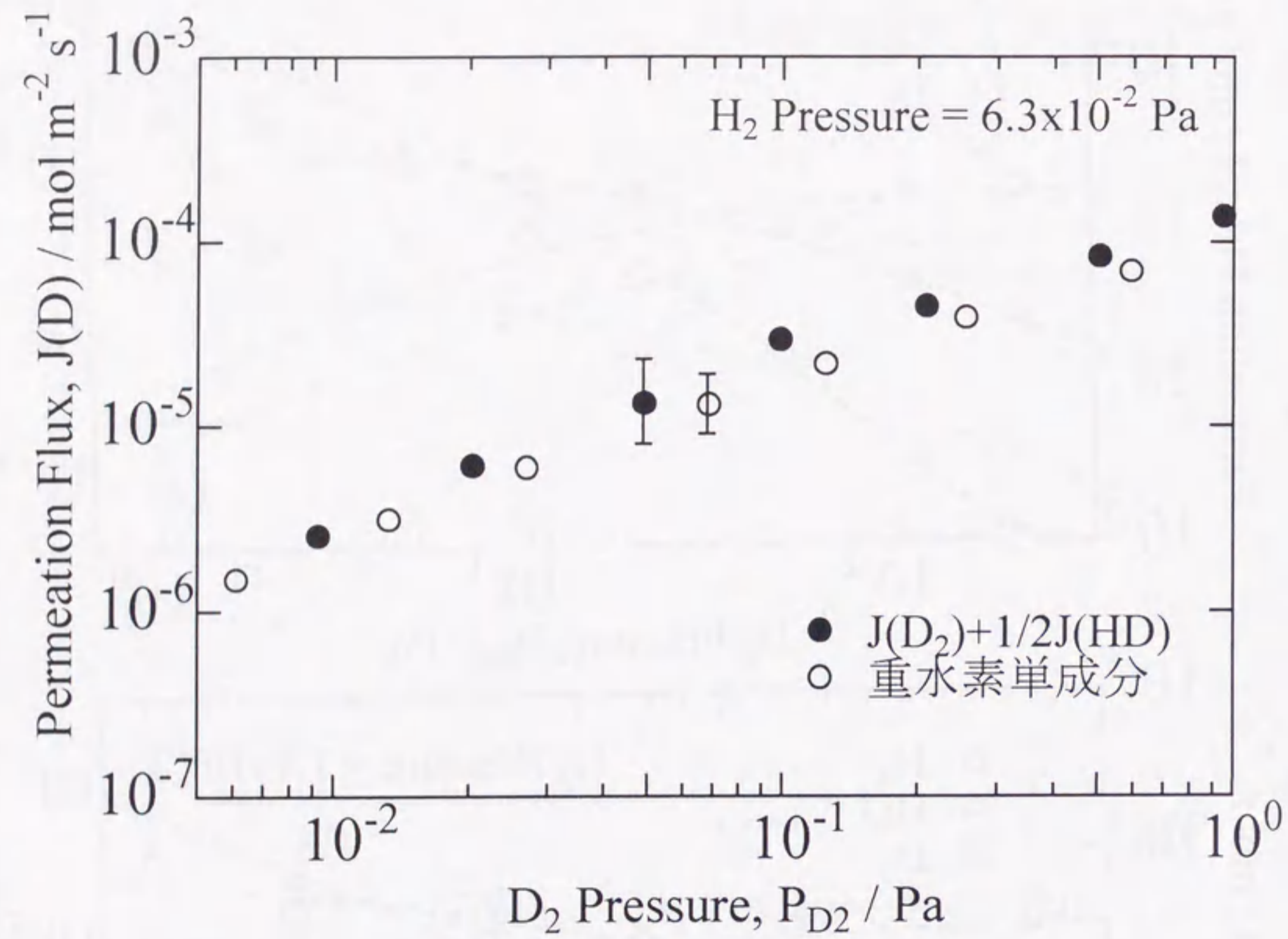


図5.6 単成分での重水素透過フラックスの圧力依存性(白丸)と、2成分での正味の重水素透過フラックス(黒丸)との関係.

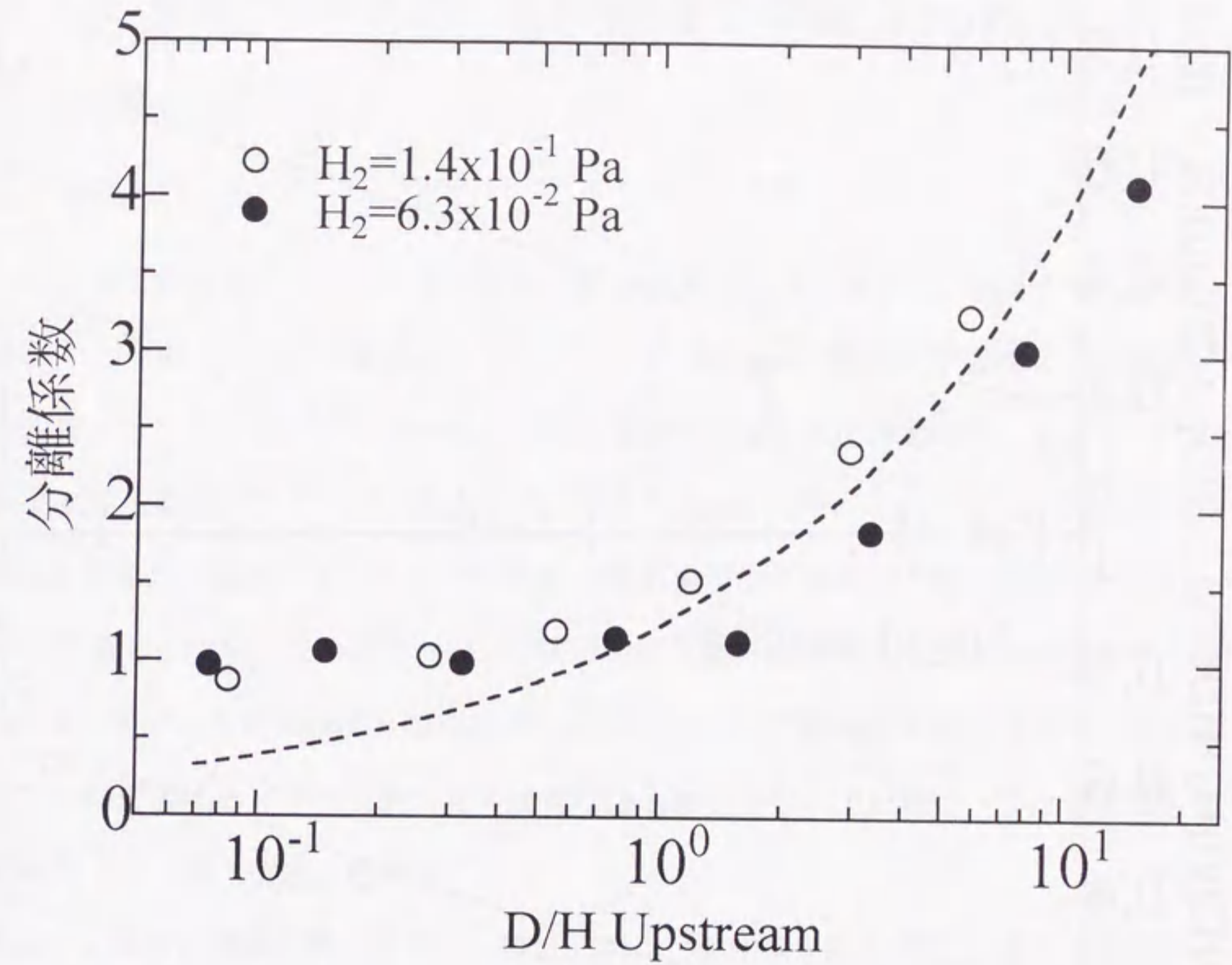


図5.7 上流側真空容器に導入した軽水素が 1.4×10^{-1} Pa(白丸)の時と 6.3×10^{-2} Pa(黒丸)の時の分離係数. 破線は, モデルから予想される値を示している.

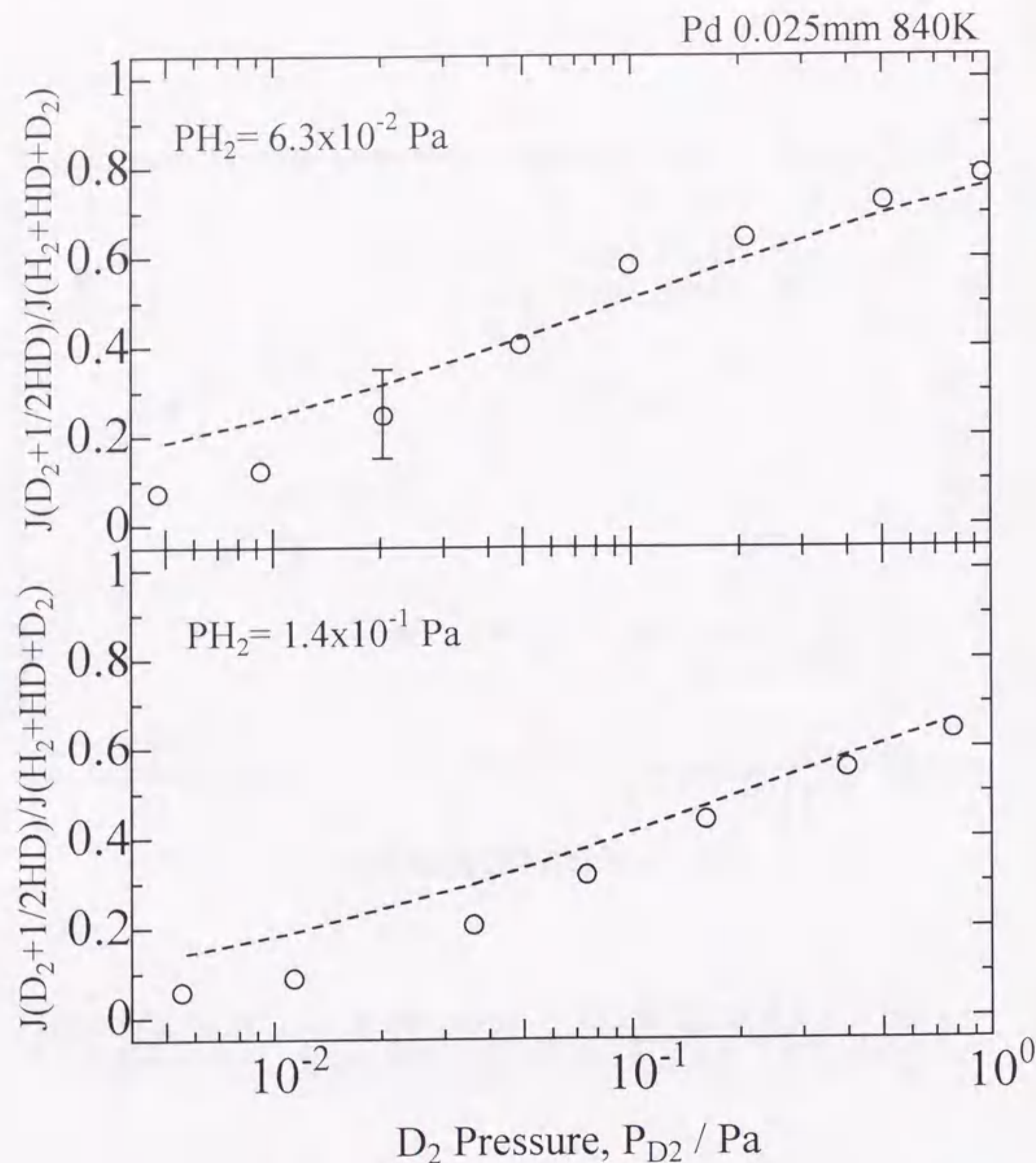


図5.8 全水素同位体の透過フラックスに対する重水素の透過フラックスの比の重水素圧力依存性. (a) 6.3×10^{-2} Pa (b) 1.4×10^{-1} Paの軽水素圧力の時の実験値. 破線は, Sieverts' lawをもちいてあらわした全水素同位体濃度に対する重水素濃度の比をしめしている.

第6章 金属中の軽水素・重水素の相互透過

6.1 序論

これまでは金属を介して片側の真空容器に水素同位体を導入し, 透過する水素同位体分子の透過フラックスを測定してきた. しかしながら, 核融合炉を想定した場合, 重水素・トリチウムがプラズマ側から冷却水側へ透過するだけでなく, 冷却水中に存在する軽水素がプラズマ側へ透過することも考えられる⁽¹⁾. それにもかかわらず, 今現在, 核融合炉環境において, どの程度の軽水素が冷却水側で, 壁に蓄積されるかという見積もりはおこなわれていない. 核分裂炉の燃料被覆材と冷却水の相互作用の研究⁽²⁾が利用できる可能性はあるものの, 金属を介して2種類の水素同位体がそれぞれ逆方向に透過するような実験系での研究は過去おこなわれていない. このような系を本研究では「相互透過」と呼ぶ.

図6.1が相互透過の概念図である. ここでは, 重水素と軽水素の2成分の水素同位体での相互透過を示している. 相互透過の場合, 例えば重水素にとっての透過側金属表面において, 軽水素ガス相と金属表面軽水素の間に動的平衡が成り立っている. このような時, 重水素の裏面での再結合である透過が軽水素の存在により, 単成分透過や同方向透過の場合と異なってくる事が考えられる.

過去, 相互透過の研究はおこなわれていなかったので, 相互透過における透過フラックスを予測する透過モデルは存在しない. そこで, 既存の透過モデルをもちいて相互透過の場合の透過フラックスを表現することを試みる. 相互透過を記述するモデルとして, 2つのモデルが考えられる. 1つは相互透過の場合においてもおのおのの粒子は独立に振る舞い, 単成分の透過とまったく同じであるという仮定である. このときそれぞれの透過フラックスは, (2.15)あるいは, (2.21)であらわすことができ, 透過

フラックスは変化しない。2 つめのモデルとして、単成分の水素透過における下流側真空容器での水素の圧力が無視できない場合に帰着できるという仮定である。例えば、上流側の水素の圧力が P_1 、下流側の水素の圧力が P_2 であり、 $P_1 > P_2$ とする。このとき上流側および下流側の表面付近の水素濃度を C_1 あるいは C_2 とすると、拡散過程律速であるならば透過フラックスは(2.15)より、

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{L} = \frac{DS}{L}(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) \quad (6.1)$$

となる。また表面過程律速であるならば(2.21)式より、

$$J = KrS(P_1 - P_2) \quad (6.2)$$

と表現できる。

本研究では金属中を軽水素と重水素がおのおの逆方向に拡散・透過する実験系を作成し、金属中の軽水素・重水素相互透過に関する研究をおこなった。実験は、単成分透過・同方向透過において、透過が表面過程に律速されるような圧力・温度の条件でおこなった。

6.2 金属中の軽水素・重水素の相互透過実験

相互透過の実験時においては、重水素にとっての下流側に軽水素ガスを導入できるような実験系を作成した(図 3.2 参照)。金属試料薄板として、厚さ 0.05 mm および 0.025 mm のパラジウムおよび、厚さ 0.01 mm のニッケルをもちいて実験をおこなった。

相互透過の実験は以下のような手順でおこなった。

- (i) 重水素にとっての下流側真空容器に軽水素ガスを一定圧力導入し、上流側真空容器への定常状態の透過を達成する。
- (ii) 上流側真空容器に重水素ガスを導入し下流側への重水素の透過を四重極型質量分析計で測定する。

(iii) 下流側の軽水素ガスの圧力を一定に保ったまま、上流側の重水素ガスの圧力を徐々に上げていき、下流側への重水素透過フラックスの変化を測定した。

相互透過においては、透過した重水素原子は軽水素原子(分子)と金属表面で金属と同じ温度になったのちに、 $D_2(m/e=4)$ あるいは $HD(m/e=3)$ として表面から放出される。そこで、四重極型質量分析計をもちいて m/e が 3 のシグナルと 4 のシグナルを同時に測定する必要がある。しかしながら本研究の実験条件では、下流側真空容器中の重水素ガスの圧力を直接求めることはできなかった。なぜなら、下流側真空容器に先に導入する軽水素ガスの圧力は H_2 分子($m/e=3$)を四重極型質量分析計のフィラメントで形成するのに十分大きく、これは、観測されるであろう HD 分子より数桁大きかったからである。 H_2 シグナルは H_2 シグナルより 3-4 桁小さいが、透過する HD の透過フラックスの測定を妨げるのに十分なほど大きかった。それゆえ、下流側真空容器の重水素ガス分圧は D_2 シグナルのみを測定し、それを較正することで、全重水素圧力を導出した。そのためにあらかじめ四重極型質量分析計を較正した。まず、実験時は下流側の真空容器内で透過した H_2 、 HD そして D_2 が同位体平衡にあると仮定して、同位体の平衡が達成されるような条件で真空容器に既知の $D_2 + H_2$ ガスを導入し、シグナルのデータベースを作成した。これは同方向透過実験の H_2 、 HD そして D_2 の透過フラックスの関係が、平衡と扱えることに基づいている(図 5.3 参照)。これらの較正プロセスは重水素ガスの圧力が最小となる点で最大約 50%の誤差を生むと見積もられた。

6.3 結果と考察

まず最初に、厚さ 0.05 mm のパラジウム試料を 820 K に加熱して相互透過実験をおこなった。重水素にとっての下流側真空容器に導入する軽水素の圧力は 2.7×10^{-2} Pa とした。その時の重水素の透過フラックスは下流側真空容器に軽水素を導入しない、いわゆる単成分での重水素透過実験の時の透過フラックスと比較して減少することが

見出された。その時の重水素透過フラックスの上流側重水素圧力依存性を示したものが図 6.2 である。白丸は単成分での重水素透過フラックスを、黒丸は下流側に軽水素を 2.7×10^{-2} Pa 導入した相互透過の時の重水素透過フラックスを示している。これより、上流側の重水素の圧力が低いほど、単成分の時の値に比べ透過フラックスが減少していることがわかる。これより、相互透過の時の各水素同位体の透過フラックスは、単成分の時のように独立に扱うことができず、軽水素の存在が、重水素の透過を減少させると考えることができる。そこで、単成分透過の時の下流側水素圧力が無視できないモデルを以下のように適用することを試みた。まず重水素および軽水素はそれぞれの導入側試料表面において水素同位体の濃度と水素ガスとの間で Sieverts' law (式(2.3))が満足されていると仮定する。すると、軽水素濃度(C_H)と重水素濃度(C_D)は式(2.3)より、

$$C_D = S_D \sqrt{P_{D_2}} \quad (6.3)$$

$$C_H = S_H \sqrt{P_{H_2}} \quad (6.4)$$

とあらわすことができる。ここで、 P_{D_2} は上流側真空容器に導入した重水素の圧力であり、 P_{H_2} は重水素にとっての下流側真空容器に導入した軽水素の圧力を示している。この時、先に述べたような下流側真空容器に導入した軽水素が無視できないモデルを適応すれば、式(6.1)、(6.2)をもちいて拡散過程律速および表面過程律速の時の重水素の透過フラックスはそれぞれ、

$$J(D) = \frac{DS}{L} (\sqrt{P_{D_2}} - \sqrt{P_{H_2}}) \quad (6.5)$$

$$J(D) = KrS(P_{D_2} - P_{H_2}) \quad (6.6)$$

とあらわすことができると考えられる。ここでは簡単な比較のため、拡散係数(D)および溶解度(S)そして再結合定数(Kr)は軽水素と重水素とで同じであるとした。そして、これらをもちいて実験値との比較を試みた。図 6.3 は、図 6.2 の重水素透過フラックスの上流側重水素圧力依存性を別の形であらわしたものである。縦軸は相互透過の重

水素透過フラックス($J(D)$)を単成分の時の重水素透過フラックス($J_0(D)$)で規格化したもの($J(D) / J_0(D)$)とした。単成分透過の時の下流側水素圧力が無視できないモデルを同様に規格化すると、拡散過程律速の時は、式(2.15)と式(6.5)をもちいて、

$$\frac{J(D)}{J_0(D)} = \frac{\sqrt{P_{D_2}} - \sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{D_2}}} \quad (6.7)$$

となる。このモデルから計算される値を破線で図 6.3 中に示した。一方、表面過程律速の時は、式(2.21)と式(6.6)をもちいて、

$$\frac{J(D)}{J_0(D)} = \frac{P_{D_2} - P_{H_2}}{P_{D_2}} \quad (6.8)$$

と表現できる。そして、このモデルから計算される値も図 6.3 中に一点鎖線で示した。図からわかるように、単純に単成分透過の時の下流側水素圧力が無視できないモデルを相互透過に適用することはできないことがわかった。特に、相互透過の実験値を見ると重水素の圧力が下流側に入れた軽水素の圧力より低い条件($P_{D_2} < P_{H_2}$)からすでに重水素の透過が観測されており、モデルの拡張が必要となる。

そこで、下流側に一定圧力導入する軽水素の圧力や試料の厚さを変えて実験をおこなった。それらの結果を図 6.4 に示した。先におこなった、パラジウム試料の厚さが 0.05 mm ($T = 820$ K)のものをもちいて下流側に軽水素を 2.7×10^{-2} Pa 導入して実験をおこなった時の値を黒丸であらわした。そして、試料の厚さが 0.025 mm ($T = 840$ K)をもちいて、下流側に一定圧力導入する軽水素の圧力を 2.7×10^{-2} Pa および 6.7×10^{-2} Pa に変えた時の実験値を白丸そして白四角でプロットした。これより、下流側に軽水素を導入すると重水素の透過フラックスが減少するだけでなく軽水素の圧力が高いほどさらに重水素の透過フラックスは減少することが見出された。また、試料パラジウムの厚さが 0.05 mm のときと 0.025 mm の時で、厚さ依存が見られなかったことから単成分の時と同様に相互透過においても試料内部の重水素および軽水素の濃度勾配は無視できる表面過程に律速された透過であることがわかった。これは逆にいえば、軽水素の存在による重水素透過フラックスの減少は表面での何らかの効果に起因し

ており、バルクの効果ではないということがわかる。また、すべての実験条件において重水素の圧力が軽水素の圧力より低くても ($P_{D_2} < P_{H_2}$)、重水素の透過が観察されている。

このような相互透過における重水素透過フラックスの減少が発熱水素吸蔵金属であるパラジウムに特有のものかを調べるために吸熱水素吸蔵金属であるニッケル薄板をもちいて同様の実験をおこなった。ニッケル薄板は厚さ 0.01 mm で 950 K に昇温した。その結果が図 6.5 に示されている。単成分の透過実験で示したようにニッケル中の透過フラックスはパラジウムと比較して小さいために、バックグラウンドの影響が大きくデータはばらついたものになっている。しかしながら、ニッケルにおいてもパラジウムと同様の傾向が得られ、ニッケルにおいてもパラジウムと同様に相互透過の時に重水素の透過は軽水素の存在により減少することがわかった。

以上の結果より、次にさまざまな仮定をもちいたシンプルなモデルを作成した。まず、パラジウムにおいて重水素の透過フラックスが厚さに依存しなかったことから、試料内部で軽水素・重水素の濃度の勾配は共に無視できるほど小さいと仮定した。これはつまり拡散過程が律速になっていないということである。次に、金属中の重水素・軽水素の濃度はそれぞれの水素同位体の Sieverts' law の足し合わせで表現できるとした。つまり、式(6.3)、(6.4)が成り立つ。最後に重水素の透過フラックスは透過側表面での重水素の存在比 ($C_D / (C_D + C_H)$) に比例すると仮定した。これらより、相互透過の時の重水素の透過フラックスは、

$$J(D) = \frac{C_D}{C_D + C_H} \cdot J_0(D) \quad (6.9)$$

となる。そこで、規格化された重水素透過フラックスは、

$$\frac{J(D)}{J_0(D)} = \frac{C_D}{C_D + C_H} = \frac{\sqrt{P_{D_2}}}{\sqrt{P_{D_2}} + S_H/S_D \sqrt{P_{H_2}}} \quad (6.10)$$

と表現できる。これをもちいて、実験値とシンプルなモデルとの比較を試みた。その結果が、図 6.6 (パラジウム 0.05 mm)、図 6.7 (パラジウム 0.025 mm) そして図 6.8 (ニッ

ケル 0.01 mm) である。なお、軽水素と重水素の溶解度の比 (S_H / S_D) はパラジウムの場合は Lacher⁽³⁾ の値を、そしてニッケルの場合は Hawkins⁽⁴⁾ の実験値より導出した式(4.3)より計算した。これらより、式(6.10)であらわされるシンプルなモデルで実験値をうまくあらわすことができることがわかった。これは、透過側表面での重水素の再結合と導入側表面での重水素の溶解が軽水素によって押さえられたことを意味している。ただし、このモデルでは、透過が表面過程に律速されていること、試料金属中に軽水素・重水素共に濃度勾配がほとんどないことを仮定している。しかしながら、さらに水素同位体の濃度が高くなるにつれて、透過は拡散過程に律速されるようになる。そして、バルク中においても重水素と軽水素がお互いに溶解サイトをブロックしあい、本研究のモデルよりさらに重水素の透過は減少すると考えられる。

先に述べたように本研究の実験手法では、重水素全体の透過フラックスを見積もることはできるが、HD と D₂ のフラックスを別々に導出することはできない。そこで、式(6.10)を 2 成分に分解することを試みた。

$$\frac{J(D)}{J_0(D)} = \frac{C_D}{C_D + C_H} = \frac{C_D^2}{(C_D + C_H)^2} + \frac{C_D \times C_H}{(C_D + C_H)^2} \quad (6.11)$$

式(6.11)の第 1 項目は D₂ としての再結合確率を、そして第 2 項目は HD としての再結合確率をあらわす式の形になっている。これが、本研究の D₂ と HD の透過フラックスに対応していると仮定して、パラジウムの結果と共に図 6.9 に示した。図 6.9 中の黒丸および白丸はそれぞれ厚さが 0.05 mm および 0.025 mm の試料をもちいて重水素にとっての下流側真空容器に軽水素を 2.7×10^{-2} Pa 導入した時の実験値を示しており、一点鎖線および点線は式(6.11)の 1 項目および 2 項目を示している。これより、重水素の圧力が軽水素の圧力より低い領域では 2 項目の寄与が主流となり、重水素の圧力が軽水素の圧力より低い領域では 1 項目の寄与が主流となることがわかる。これは、重水素の圧力が軽水素の圧力より低い時に HD として放出されるフラックスのほうが大きくなるという同方向透過の結果(図 5.2 参照)とも一致している。また、図 6.9 中の

0.05 mm の実験結果と 0.025 mm の実験結果は軽水素と重水素の圧力が同程度になる領域でステップ状になっていることがわかる。本研究のモデルでは、先に述べたように重水素の透過フラックスは HD そして D_2 独立に導出していないので、式(6.10)において、HD と D_2 の再結合定数 K_{HD} および K_{DD} は同じものとして扱っている。しかしながら、 K_{HD} が K_{DD} より大きければ式(6.11)の二項目の寄与はさらに大きくなり、一項目の寄与は小さくなる。そうであるならば、パラジウムの実験結果のステップ状の形状も、HD の寄与の増加と一致している可能性がある。本研究の実験値は誤差が 50% 程度であるので、この 2 つの実験値の形状を詳細に議論することは現段階では難しく、今後の研究が必要である。

以上の結果より、表面近傍の水素同位体原子の濃度を見積もることが可能であるならば、このモデル(式(6.10))はエネルギーを持ったトリチウムや重水素を注入した場合、たとえば、イオン注入透過(ion driven permeation; IDP)やプラズマ注入透過(plasma driven permeation; PDP)の場合にも適応可能である。ここで、軽水素の逆方向からの透過は透過側表面にガス状水素をさらすことにより引き起こされると仮定する。エネルギーを持ったトリチウムそして重水素は表面に吸着する過程を踏まず直接バルク中に注入されるので軽水素の存在は影響しない。しかしながら、トリチウムと重水素の透過側表面での再放出である透過は本研究の場合と同じように軽水素により抑えられる。フラックスのバランスを考えると、結果として、トリチウムと重水素の注入側への再放出が高められることになる。これは、核融合炉において水素のリサイクリングが増加することを意味しており、プラズマに影響がおよぶ可能性を持っている。もちろん、このような効果はどれだけの軽水素が透過側表面から蓄積されるかによる。それゆえ、実際の核融合炉の環境を考えた時、壁の水腐食による水素の蓄積の研究が非常に重要となる。逆にこの軽水素の効果が大きいのであれば、冷却水中に積極的に軽水素ガスを導入して放射性同位元素であるトリチウムの環境への透過を抑えるという工学的概念も成立する。

6.4 結論

重水素と軽水素がそれぞれ逆方向に拡散・透過する実験系を作成し、過去報告例がないパラジウムあるいはニッケル薄板を通しての相互透過実験をおこなった。実験は単成分の透過実験においては表面過程に律速される透過が観測されるような温度・圧力条件でおこなった。

重水素の透過フラックスは軽水素の逆方向への透過(下流側真空容器に導入する軽水素の圧力)が増加するにしたがって減少した。しかしながら、上流側真空容器に導入した重水素の圧力が、下流側に導入した軽水素の圧力より低くても重水素の透過は観測された。この結果は発熱水素吸蔵金属であるパラジウムにおいても吸熱水素吸蔵金属であるニッケルにおいても同様に観測された。本研究の実験条件では、相互透過においても透過が表面過程に律速されていること、試料金属中に軽水素・重水素共に濃度勾配がほとんどないことがわかった。これより、試料表面において重水素の透過は軽水素により抑えられていることがわかった。また、重水素透過フラックスの重水素および軽水素の圧力依存性は、透過側表面付近の重水素の存在比に比例するというシンプルなモデルで表現できることが見出された。

このシンプルなモデルはもし表面付近の水素同位体濃度を見積もることができれば、ガス状の水素同位体だけでなく、トリチウムや重水素をイオン注入した場合にも適応できる。そして、もし下流側表面での軽水素の溶解が、トリチウムや重水素の注入量と同程度であれば、上流側からのトリチウムと重水素の再放出が増加することになる。それゆえ、核融合炉環境を考えた時冷却水サイドからの水腐食による軽水素の蓄積を見積もることは今後重要になるといえる。

参考文献

- (1) T. Tanabe, Fusion Technol. **28** (1995) 1278.
- (2) M. S. Veshchunov and A. V. Berdyshev, J. Nucl. Mater. **255** (1998) 250
- (3) J. R. Lacher, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **161** (1937) 525
- (4) N. J. Hawkins, USAEC Report KAPL-868, Knolls Atomic Power Laboratory, Apr. 13, (1953)

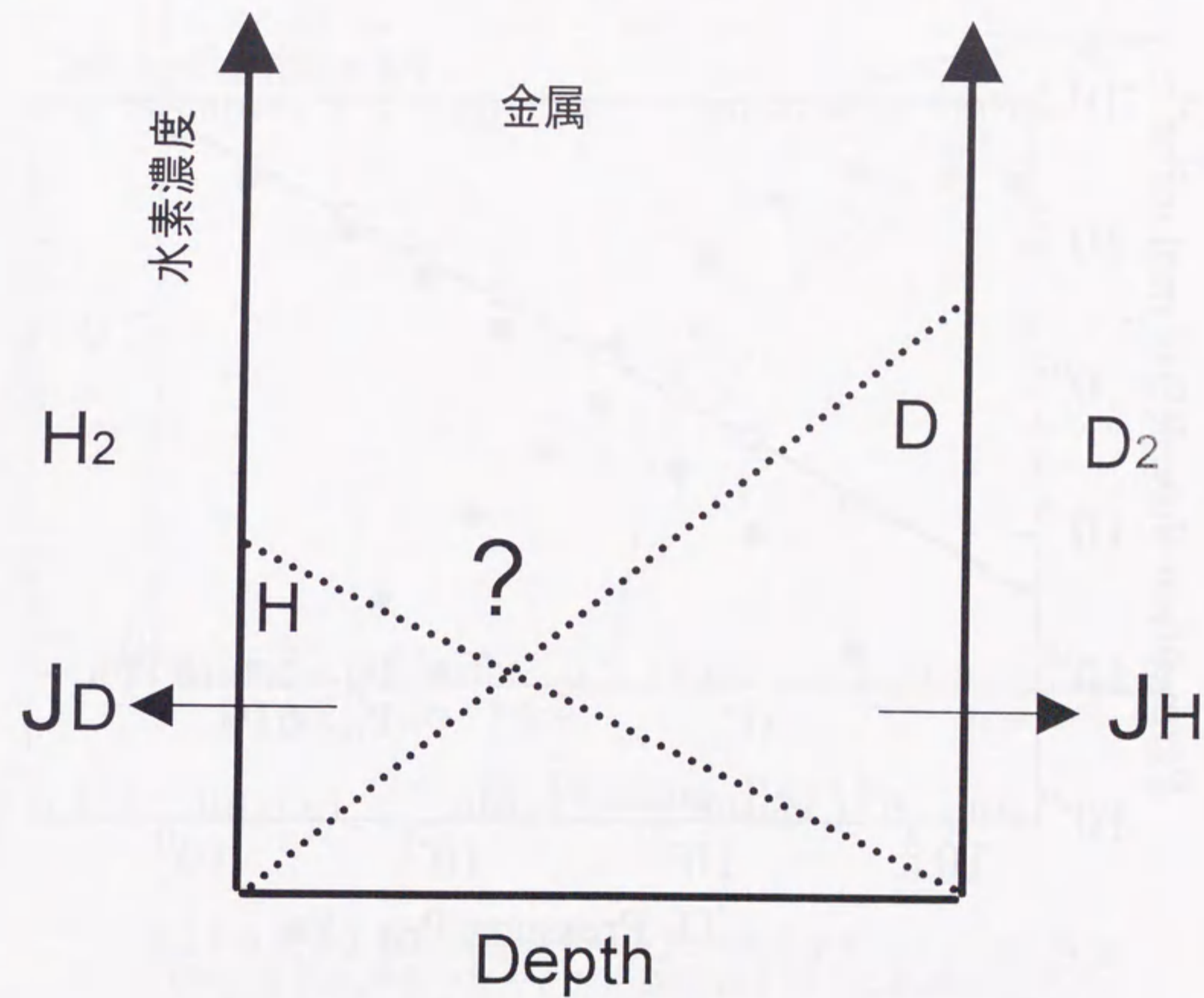


図6.1 軽水素と重水素をもちいた相互透過の概念図.

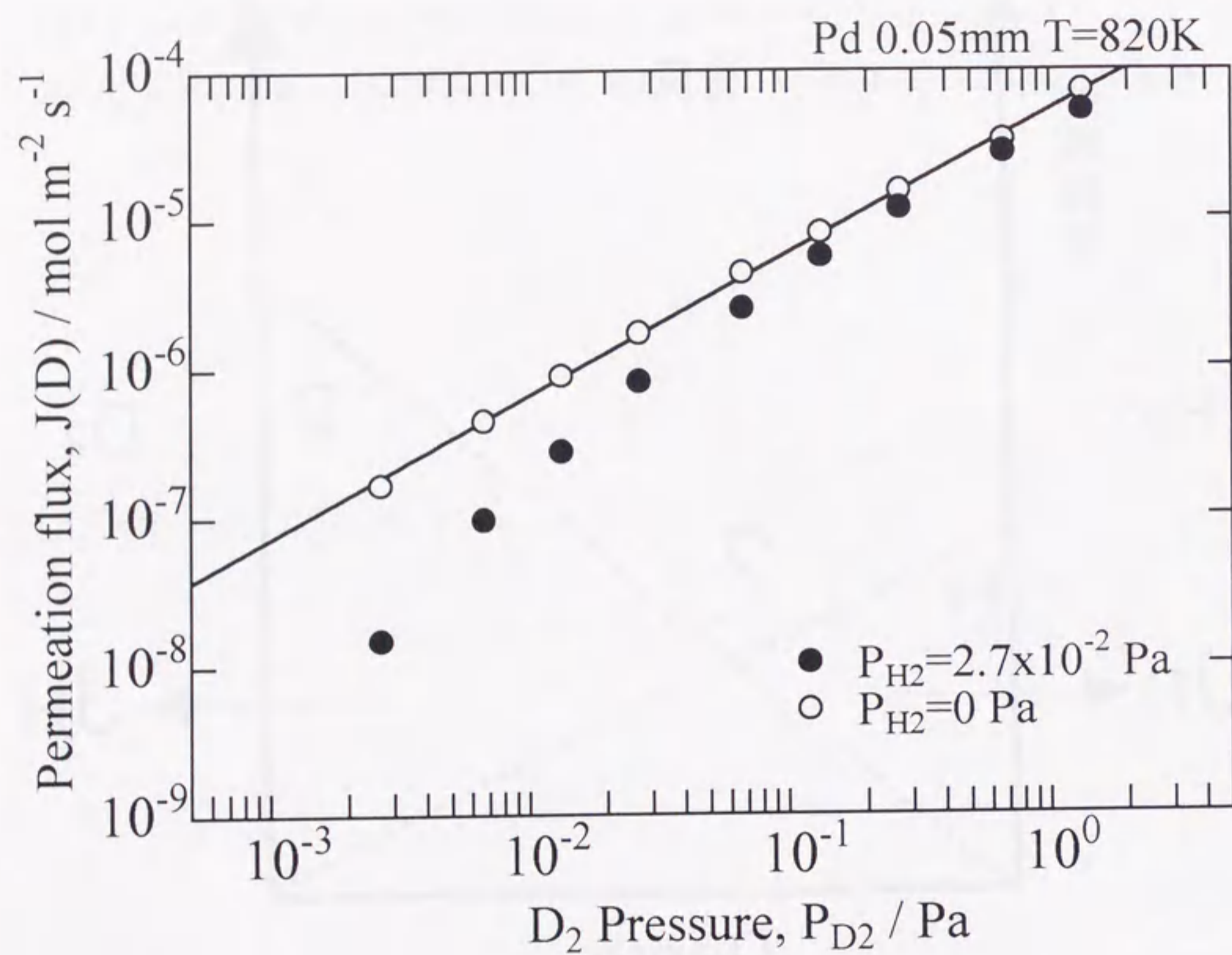


図6.2 厚さ0.05 mm, 温度820 Kのパラジウムをもちいた相互透過実験の結果. 白丸は, 重水素にとっての下流側に軽水素を導入しなかった場合, そして黒丸は, 下流側に軽水素を $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 導入した場合の重水素の透過フラックスの実験値を示している.

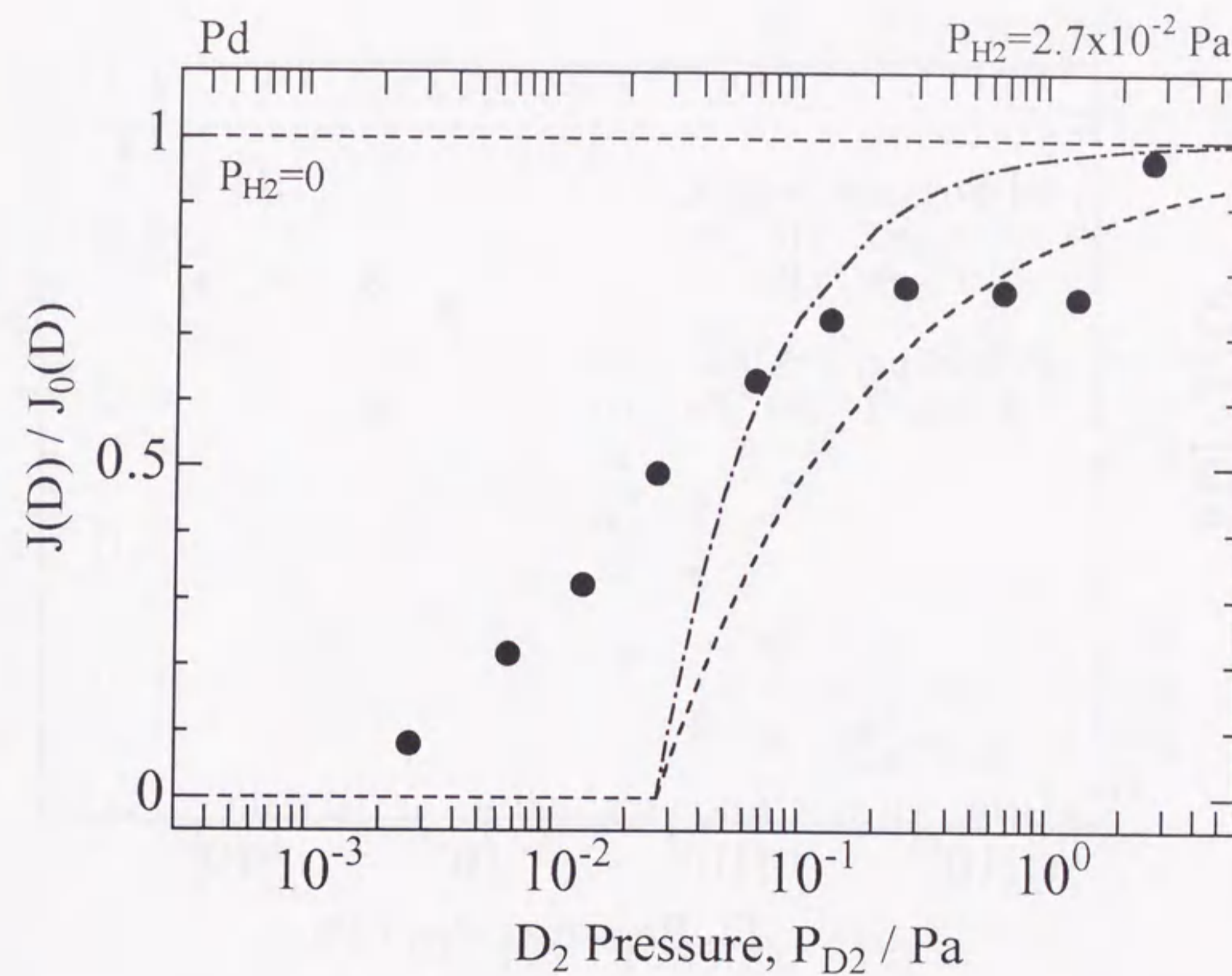


図6.3 単成分の時の透過フラックスで規格化された, 相互透過の時の重水素透過フラックス. 破線および一点鎖線はそれぞれ拡散律速そして表面律速のときのモデルから予想される値を示している.

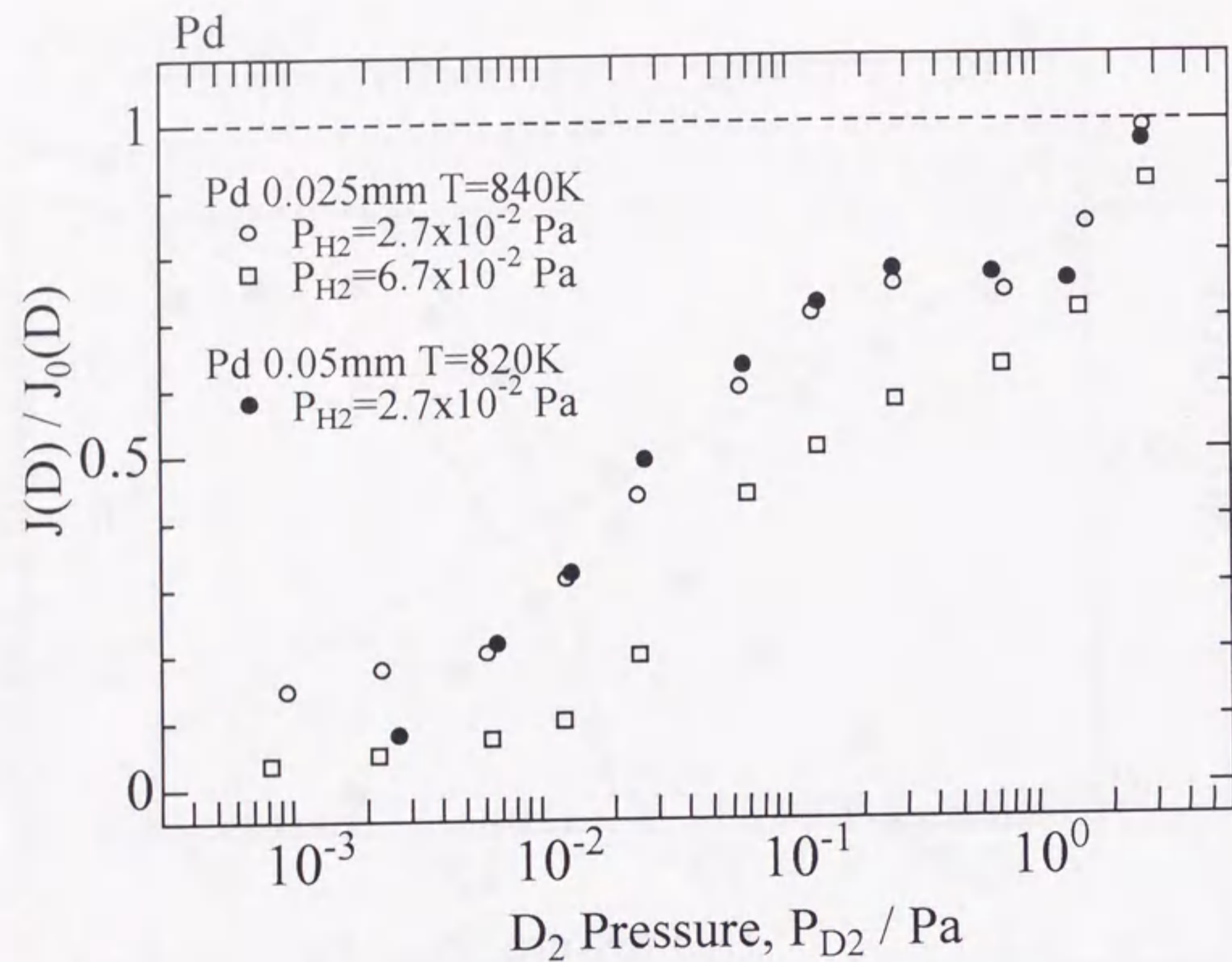


図6.4 規格化された相互透過の重水素透過フラックスの試料の厚さおよび、下流側軽水素圧力依存性. 白丸および白四角は、0.025 mmのパラジウムの実験値で、下流側に導入した軽水素の圧力はそれぞれ 2.7×10^{-2} Pa, 6.7×10^{-2} Paである. 黒丸は0.05 mmのパラジウムを用いた時の実験値で、下流側に導入した軽水素の圧力は 2.7×10^{-2} Paである.

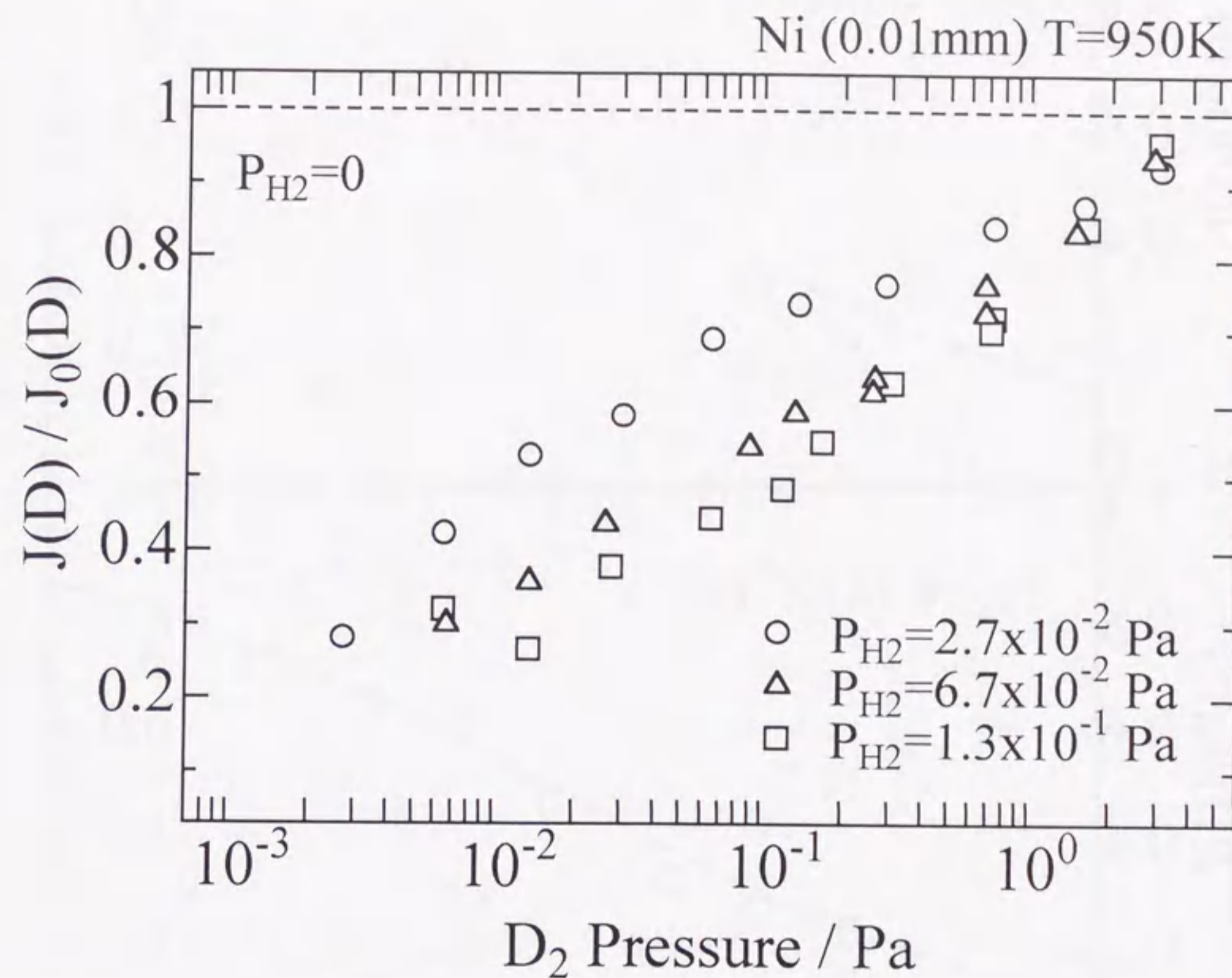


図6.5 厚さ0.01 mm, 温度950 Kをもちいた時の、規格化された重水素透過フラックス. 白丸, 白三角, 白四角は、それぞれ下流側に導入した軽水素の圧力が 2.7×10^{-2} Pa, 6.7×10^{-2} Pa, 1.3×10^{-1} Paの時の実験値を示している.

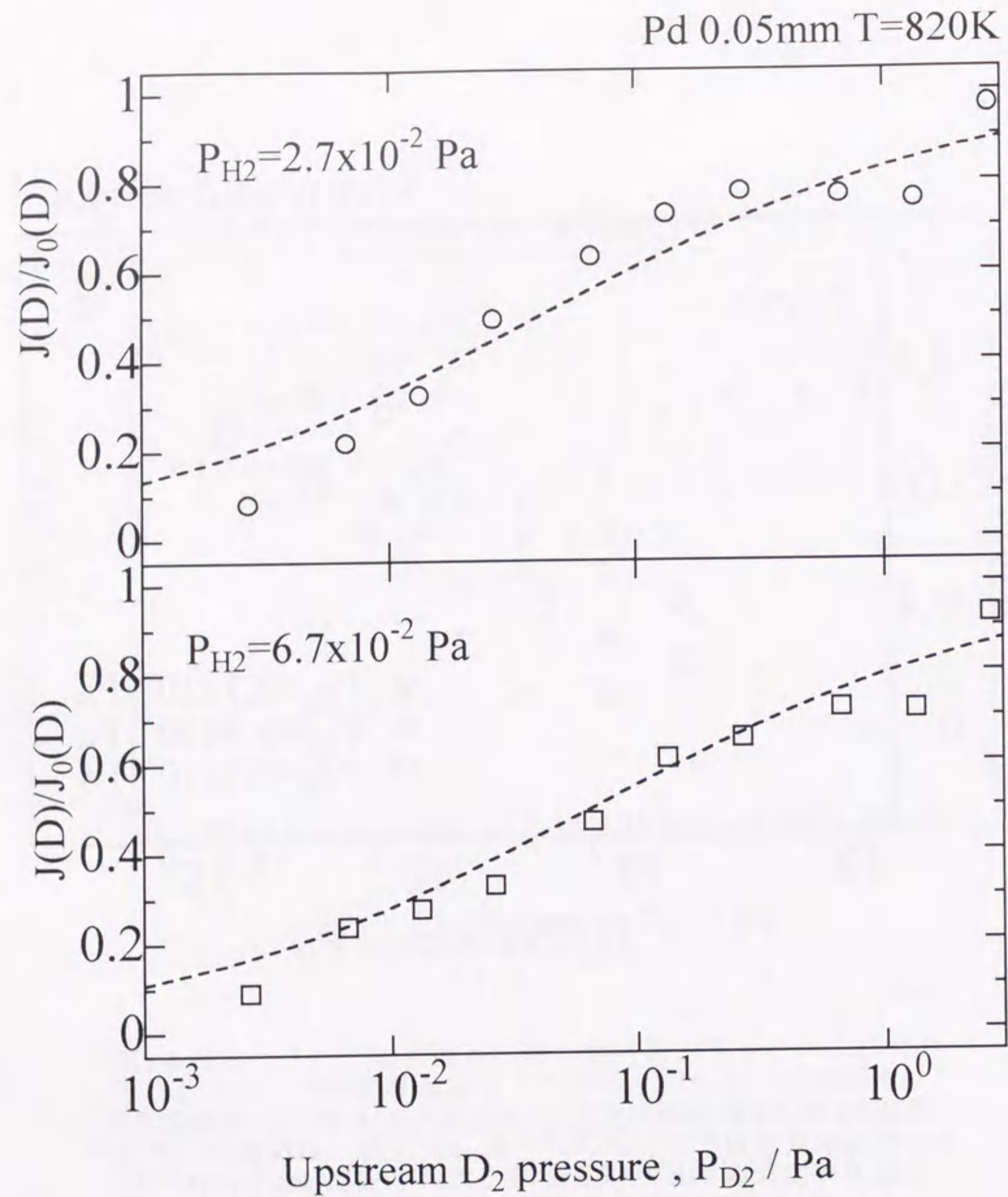


図6.6 厚さ0.05 mmのパラジウムをもちいた時の規格化された重水素透過フラックスとモデルとの比較.

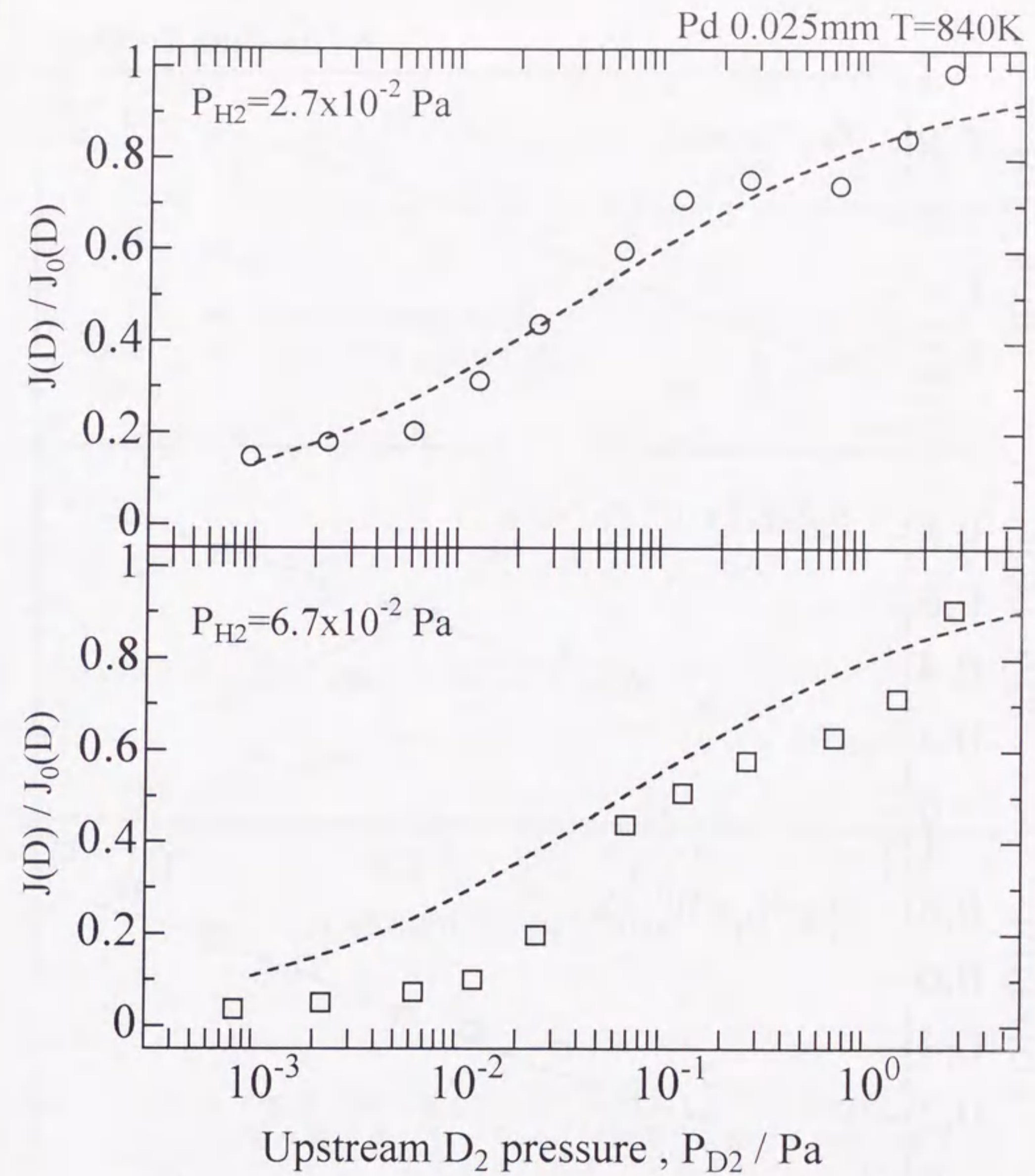


図6.7 厚さ0.025 mmのパラジウムをもちいた時の規格化された重水素透過フラックスとモデルとの比較.

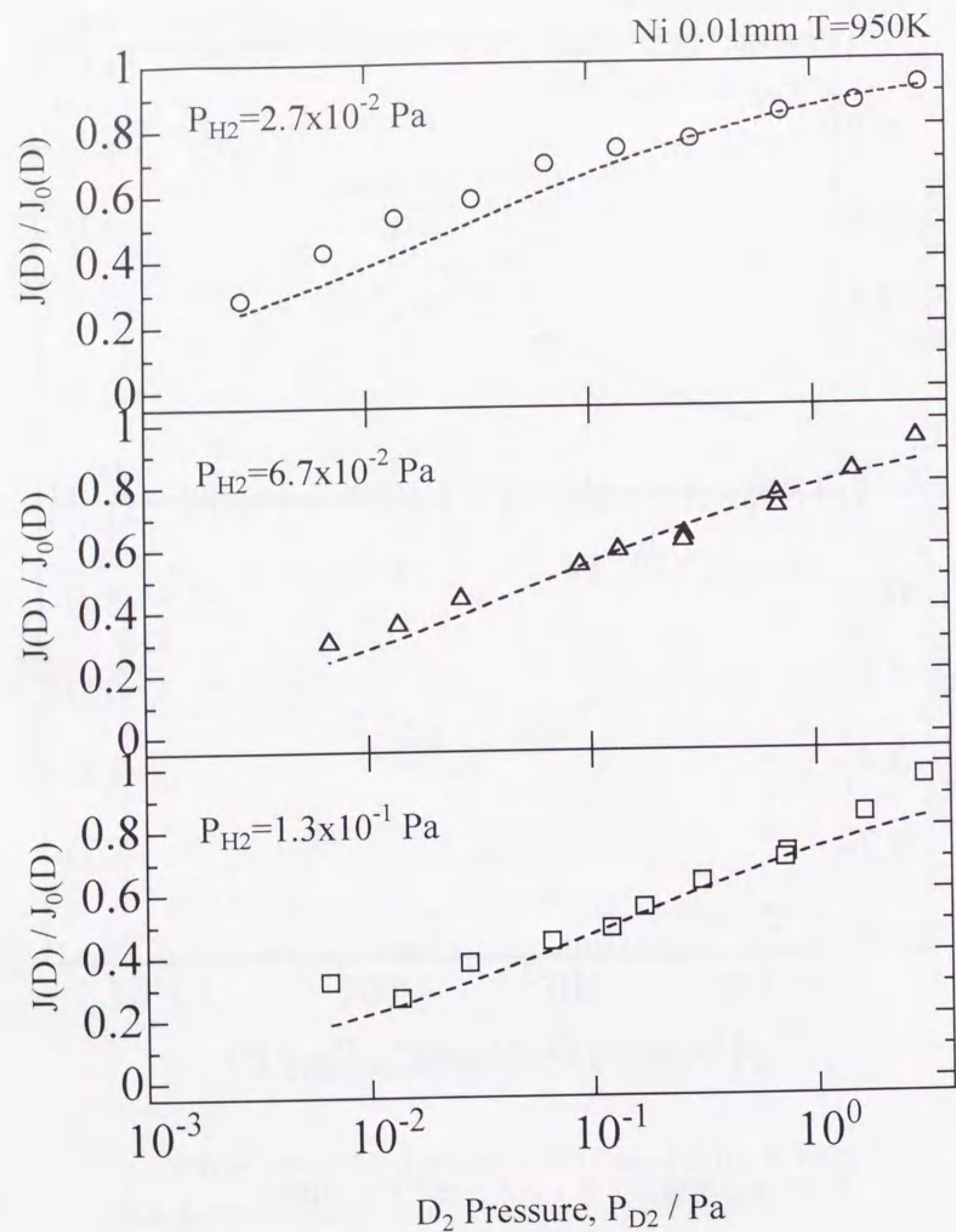


図6.8 厚さ0.01 mmのニッケルをもちいた時の規格化された重水素透過フラックスとモデルとの比較.

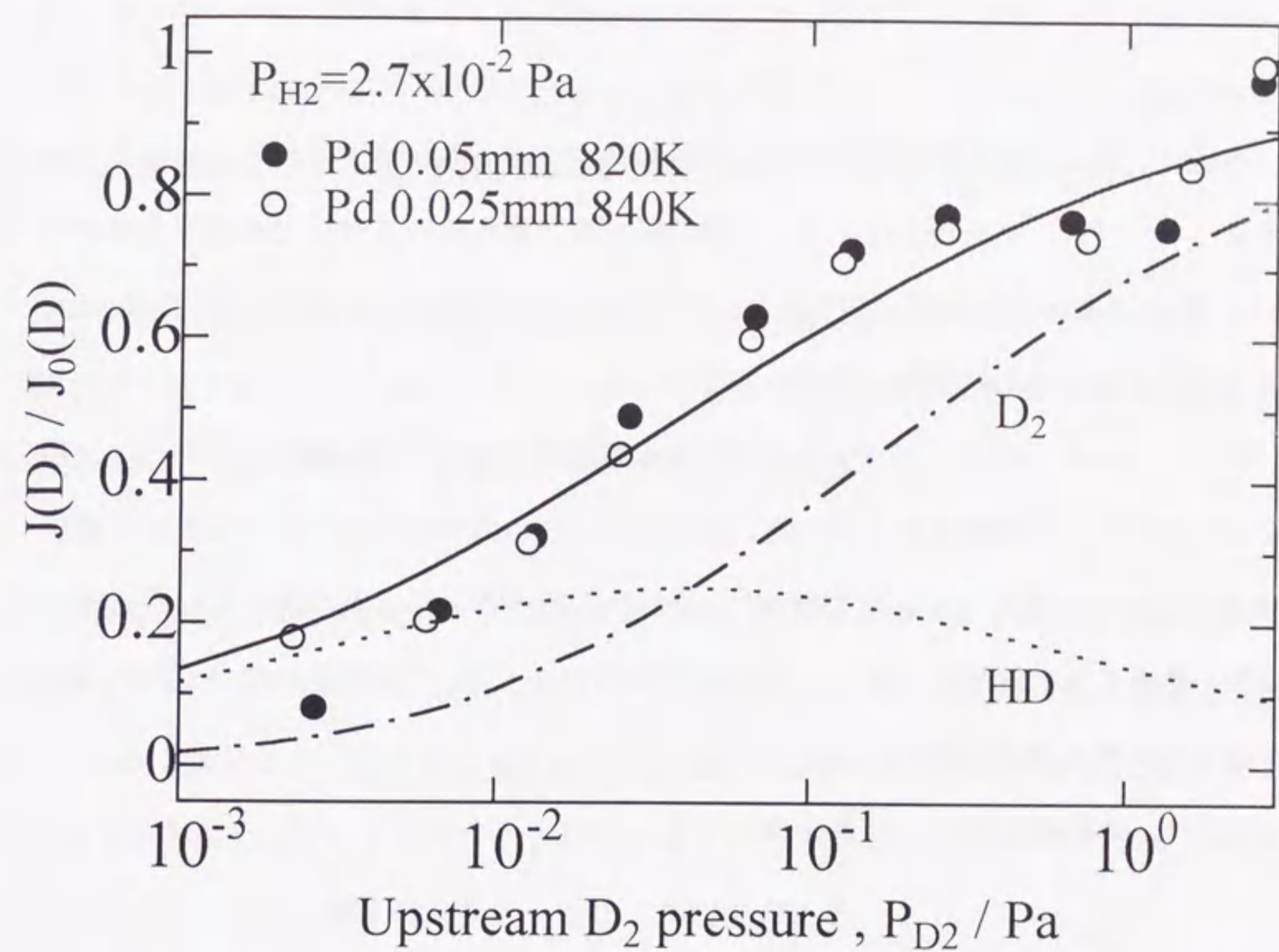


図6.9 下流側に軽水素を 2.7×10^{-2} Pa導入した時の規格化された重水素透過フラックスの実験値と2成分に分解されたモデルとの比較. 白丸および黒丸はそれぞれパラジウムの厚さが0.025 mmそして, 0.05 mmのときの実験値を示している. 破線および一点鎖線はそれぞれ, HDそしてD₂としての透過フラックスを示している.

第7章 結論

本研究では、核融合炉環境において材料が多成分の水素同位体にさらされることに着目して、パラジウムおよびニッケル中の軽水素と重水素の2成分での透過現象について、特に過去あまり研究がおこなわれていなかった1 Pa以下の低水素圧力領域における透過現象を中心に実験・考察をおこなった。

まず、ニッケルおよびパラジウム中の重水素単成分での透過実験をおこない、文献値との比較および考察をおこなった。次にパラジウム薄膜をもちいて、軽水素と重水素の同方向への透過実験をおこなった。それから重水素と軽水素がそれぞれ逆方向に拡散・透過する実験系を作成し、過去報告例がないパラジウムあるいはニッケル薄板を通しての相互透過実験をおこなった。

以下に、本研究における結果をまとめる。

(1) ニッケル中の重水素の単成分透過実験においては、試料の厚さ0.1 mm、試料温度800 Kの条件で、1 Pa以上の導入重水素圧力では透過は拡散過程に律速されていた。そして、その時の透過フラックスは重水素の溶解度および軽水素の拡散係数をもちいて計算された透過フラックスの値より小さかった。これは軽水素の拡散係数をもちいたためであると考えられ、重水素の拡散係数が軽水素の拡散係数より小さな値となることを示唆している。

(2) 試料の厚さが0.1 mm以下、試料温度が800 K以上の条件で1 Pa以下の導入水素圧力領域ではニッケル中の重水素透過は表面過程が無視できなくなることがわかった。これは、多成分の水素同位体が共存する条件でも同様であった。

(3) パラジウム中の水素同位体の透過は、試料厚さが0.05 mm以下で試料温度が820 K以上の条件では、軽水素でも重水素でもまた多成分系であっても導入圧力が10 Pa以下では透過は表面過程に律速されることが見出された。しかしながら、表面過程律速の透過現象であっても、試料内部に濃度勾配は存在することがわかった。

(4) 表面過程に律速された透過現象においては軽水素と重水素の単成分での透過フラックスは軽水素のほうが約1.5倍大きかった。これは溶解度の文献値をもちいて見積もられる軽水素と重水素の透過フラックスの比と同程度であった。

(5) 表面過程に律速されるような透過現象では、軽水素と重水素が十分に金属表面の温度と等しくなったのちに放出されるので、透過フラックスは表面の全水素濃度($C_H + C_D$)の2乗に比例する。このために、透過側真空容器において各水素同位体分子は平衡関係を満足していると扱うことができる。また、これより2成分系の表面過程律速の透過における分離係数を見積もることが可能である。

(6) 本研究の実験条件では、軽水素・重水素はお互いに独立に透過しており、溶解状態での水素と重水素との間に相互作用がほとんどないために、軽水素と重水素の溶解濃度はSieverts' lawをもちいて記述できることがわかった。

(7) 同方向透過において、重水素の圧力が軽水素に比べて小さい時に軽水素のほうが溶解の同位体効果以上に透過することが見出された。また、相互透過においても、重水素の透過フラックスは軽水素の逆方向への透過が増加するにしたがって減少した。

(8) 同位体間の相互作用が無いような希薄な水素同位体濃度での2成分水素の透過は、

透過方向に関係なく同方向透過・相互透過共に、透過フラックスは金属透過側表面における水素同位体濃度比に比例することが見出された。これより、表面付近の水素同位体濃度を見積もることができれば、ガス状の水素同位体だけでなく、トリチウムや重水素をイオン注入した場合にも適応できる。また、これより表面の水素同位体濃度がわかれば透過を見積もることが可能となる。

謝辞

本研究を遂行する上で、終始適切かつ有益なご指導を賜りました名古屋大学理工科学総合研究センターの田辺哲朗教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、有益なご助言およびご指導を賜りました名古屋大学工学研究科の森田健治教授、松井恒雄教授に心からの感謝の意をあらわします。

本研究の過程におきまして、討論およびご助言を賜りました名古屋大学工学研究科長崎正雅助教授、九州大学工学研究科の深田智助教授に心からの感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、さまざまな形でご協力いただきましたすべての皆様に心よりお礼申し上げます。

発表論文

I. 本研究に関連する発表論文

(1) Kaname Kizu, Tetsuo Tanabe and Keiji Miyazaki

“Hydrogen Permeation and Diffusion in Beryllium”

Fusion Technology, **Vol. 28**. (1995) 1205-1210.

(2) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Counter-diffusion and Counter-permeation of Deuterium and Hydrogen through Palladium”

Journal of Nuclear Materials **258-263** (1998) 1133-1137.

(3) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Deuterium Permeation through Metals under Hydrogen Counter Flow”

13th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices,

San Diego, May 18-22, 1998 (Journal of Nuclear Materials に掲載決定済).

(4) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Co- and Counter-permeation of Deuterium and Hydrogen through Metals”

Journal of Nuclear Materials に投稿中.

II. 国際会議およびワークショップ・シンポジウム等

(1) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Hydrogen Diffusion and Permeation in Beryllium”

Proceedings of 2nd International Workshop on Tritium Effects in Plasma Facing Components, Nagoya University, Symposium Hall, May 19-20, (1994) pp. 76-80.

(2) Kaname Kizu, Tetsuo Tanabe and Keiji Miyazaki

“Hydrogen Permeation and Diffusion in Beryllium”

Proceedings of Fifth Topical Meeting on Tritium Technology in Fission, Fusion, and Isotopic Applications, Belgirate, Italy, May 28- June 3, 1995.

(3) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Hydrogen Permeation and Diffusion in Tungsten”

Proceedings of Seventh International Conference on Fusion Reactor Materials, Obninsk, Russia, 1995/09.

(4) Kaname Kizu, Tetsuo Tanabe

“Hydrogen behavior in Beryllium”

Proceedings of 4th JAPAN-CIS Workshop on Interactions of Fuel Particles with Fusion Materials, Obninsk, Russia, 1995/09, pp. 67-76.

(5) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Hydrogen Behavior in Beryllium”

Proceedings of 4th International workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, Oct. 9-11, 1995, Kyoto, Japan, pp. 409-427.

(6) Kaname Kizu, Tetsuo Tanabe

“Counter-diffusion and Counter-permeation of Deuterium and Hydrogen through Metals”

Proceedings of 6th International workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, Mito, October 22-24, 1997, pp. 99-107.

(7) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Counter-diffusion and Counter-permeation of Deuterium and Hydrogen through Palladium”
Proceedings of 8th International Conference on Fusion Reactor Materials, October 26-31, 1997, Sendai, Japan.

(8) 木津要

“パラジウム中の軽水素・重水素相互透過”

弥生研究会：第8回「核融合炉燃料サイクルの基礎過程」研究会，共催；日本原子力学会「核融合燃料材料相関基礎」研究専門員会，東京大学，1998年2月，pp. 90-103.

(9) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Co- and Counter-permeation of Hydrogen and Deuterium in Metals”
Proceedings of 4th International Workshop on Tritium Effects in Plasma Facing Components, May 14-15, 1998, Santa Fe, New Mexico.

(10) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Deuterium Permeation through Metals under Hydrogen Counter Flow”
Proceedings of 13th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, May 18-22, 1998, San Diego, California.

(11) Kaname Kizu and Tetsuo Tanabe

“Counter-permeation of Hydrogen and Deuterium in Metals”
Proceedings of International Workshop on Hydrogen Recycle at Plasma Facing Materials, the University of Tokyo, Tokyo, Japan, October 15-16, 1998.

